Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Análisis comparativo entre el reformado de combustibles fósiles a partir de diésel y peróxido de hidrógeno

Autor: José Cordero García

Tutor: Manuel Felipe Rosas Iglesias

Dep. Ingeniería energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de La Energía

Análisis comparativo entre el reformado de combustibles fósiles a partir de diésel y peróxido de hidrógeno

Autor:
José Cordero García

Tutor:
Manuel Felipe Rosas Iglesias
Catedrático de la Universidad de Sevilla

Dep. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2018

Trabajo Fin de Grado: Análisis comparativo entre el reformado de combustibles fósiles a partir de diésel y peróxido de hidrógeno

Autor: José Cordero García

Tutor: Manuel Felipe Rosas Iglesias

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El Secretario del Tribunal

A aquellos profesores que animan a preguntar curiosidades y dudas, por estúpidas que puedan llegar a ser.

Agradecimientos

Una pequeña parte de lo que he aprendido hasta el día de hoy queda reflejado en este documento, y digo pequeña por no decir microscópica. Este periodo de aprendizaje en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla me ha brindado un amplio abanico de posibilidades, dudas, retos, experiencias, puntos de vista… Pero sobre todo me ha ayudado a responder la pregunta típica de niños de primaria que a edades tempranas carece de importancia, pero que es imprescindible planteársela de forma seria y trascendente de forma previa a la emancipación e inserción en el mercado laboral: ¿Yo de mayor que quiero ser?

A esta pregunta no vale una respuesta de una palabra, ni de una frase, ni si quiera de una página completa. Esta pregunta lleva intrínsecas muchas otras: ¿Qué tipo de persona quieres ser? ¿En qué ambiente quieres desarrollar tu vida? ¿A qué quieres dedicar tus esfuerzos? ¿Cuáles son tus metas laborales? ¿Cuáles las personales? ¿Cómo quieres que te vean en un futuro? ¿Cuáles son los puntos fuertes que debes explotar? ¿Cómo crees que puedes llegar a ser feliz?, etc.

Cada experiencia vivida, ya sea agradable o no, ayuda a enfocar las difusas respuestas a esta compleja pregunta, de modo que no queda más que dar gracias a todas esas personas que han sido detonantes directos o indirectos del esclarecimiento de cualquier parte de la respuesta a esta pregunta del millón. Concretando para el periodo en que mi vida ha girado en torno a la ETSI, he de dar gracias a aquellos profesores que suscitaron interés en mí, así como a aquellos que trataban de evitar que lo perdiera. Agradecer también a aquellos que no me llegaron a marcar o con quien tuve algún tipo de decepción académica, pues toda experiencia te va erosionando hasta darte la forma que tienes actualmente de ver el mundo. Más allá del profesorado, en esta etapa también hay mucho que agradecer a tu círculo más próximo de personas, aquellas que te han ayudado a levantarte cuando te caes y dudas incluso de ti mismo, véase familia, amigos, compañeros y pareja.

Sencillamente gracias a todos aquellos que me han ayudado a dibujar el camino que quiero seguir para llegar a ser aquello que deseo ser.

José Cordero García

Sevilla, 2018

Resumen

En la actualidad, el ser humano es consciente de que se avecinan grandes retos tecnológicos que marcarán el porvenir del planeta. Hasta ahora el mayor de esos retos es la sustitución completa de las fuentes de energía de origen fósil por motivos de contaminación y de existencias limitadas de dichas fuentes.

La solución está en el estudio y desarrollo de fuentes de energía alternativas y preferiblemente limpias o de bajas emisiones contaminantes. Hoy en día las fuentes de energía renovables están siendo el objeto de miles de millones de dólares de inversión en investigación y desarrollo/perfeccionamiento de procedimientos para la obtención de energía de maneras alternativas a las hoy implantadas.

Una pieza importante en la investigación de estas fuentes energéticas alternativas es el hidrógeno, cuya abundancia en el planeta en forma de compuestos hace que su explotación se pueda suponer ilimitada. En función de la materia prima elegida para la obtención del hidrógeno, se puede lograr que el proceso completo de obtención sea limpio, es decir, libre de emisiones contaminantes y gases de efecto invernadero.

Teniendo en cuenta la posibilidad de que su producción sea limpia, que es inagotable y que tecnológicamente se ha demostrado que puede llegar a sustituir a los derivados del petróleo en el ámbito del transporte, el hidrógeno puede convertirse en el vector energético más importante de un futuro próximo. Para hacer de esto una realidad es preciso que las investigaciones en torno a su producción, almacenamiento y transporte lleven a la tecnología hacia el camino de la viabilidad económica y la implantación definitiva en el mercado energético.

Por este motivo, este proyecto está destinado a recopilar y dar importancia a la investigación de nuevos métodos de obtención de hidrógeno y, en definitiva, a la búsqueda de nuevas perspectivas para el panorama energético actual.

Abstract

Nowadays, technology must face one of the most transcendent problems ever seen before: fossil fuels are about to disappear, and new sustainable ways to obtain energy must be found and developed before that happens.

Renewable energies are the answer to that problem, but most of them are weather-dependent production systems, so hydrogen, as energetic vector, could fit perfectly in an energetic plan sustained by other renewable energies as it can be stored easily.

It seems hydrogen will develop an important role in the future, so it is necessary to find out and analyze new energy production systems, more efficient and less pollutant, that is the main purpose of this project.

In this document, autothermal diesel reforming will be studied as hydrogen source for fuel cell applications.

Índice

Agradecimientos **ix**

Resumen **xi**

Abstract **xiii**

Índice **xv**

Índice de Tablas **xvii**

Índice de Figuras **xixx**

Notación **xxi**

1 Introducción: La situación energética actual **1**

2 Propiedades del hidrógeno **3**

2.1. Propiedades químicas *3*

2.2. Propiedades físicas *3*

2.2.1 Densidad 3

2.2.2 Temperatura de cambio de fase 4

2.3. Contenido energético *5*

2.4. Propiedades relacionadas con la seguridad *6*

2.4.1 Flash-point 6

2.4.2 Rango de inflamabilidad 6

2.4.3 Temperatura de autoignición 7

2.4.4 Energía de ignicion 7

2.4.6 Características de la llama 7

2.4.8 Toxicidad 8

3 Almacenamiento de hidrógeno **9**

3.1. Introducción *9*

3.2. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado *10*

3.3. Almacenamiento de hidrógeno líquido *12*

3.4. Almacenamiento de hidrógeno sólido *13*

3.5. Almacenamiento en nanoestructuras de carbono *13*

4 Pilas de combustible **14**

4.1. Introducción *14*

4.1.1. Funcionamiento 14

4.1.2. Elementos de una célula de combustible 15

4.2. Tipos de pilas *16*

4.2.1. Clasificación de las pilas de combustible 16

4.2.2. Pila PEMFC 17

4.2.3. Pila AFC 18

4.2.4. Pila PAFC 19

4.2.5. Pila MCFC 19

4.2.6. Pila SOFC 20

5 Producción de hidrógeno **22**

5.1. Introducción *22*

5.2. Procesos termoquímicos *24*
5.2.1. Reformado 24
5.2.2. Pirólisis 24
5.2.3. Gasificación 24
5.3. Procesos electrolíticos *26*
5.3.1. Electrolisis de baja temperatura 26
5.3.2. Electrolisis de alta temperatura 26
5.3.3. Electrolizadores 26
5.4. Procesos fotolíticos *28*
5.4.1. Biofotólisis 28
5.4.2. Fotoelectrolisis 28
5.5. Procesos termolíticos *28*

6 Proceso de reformado para la obtención de hidrógeno 29
6.1. Purificación del combustible *29*
6.2. Reformado catalítico *30*
6.2.1. Reformado con vapor de agua 30
6.2.2. Oxidación parcial 32
6.2.3. Reformado autotérmico 33
6.3. Purificación del reformado *34*
6.3.1. Desplazamiento del monóxido de carbono 34
6.3.2. Oxidación selectiva 35
6.3.3. Metanización 35
6.3.4. Adsorción/desorción por cambio de presión (PSA) 35
6.3.5. Membranas metálicas de separación 36

7 Reformado autotérmico de diésel para la obtención de hidrógeno 37
7.1. Introducción *37*
7.2. Principios *39*
7.2.1. Principios termodinámicos 39
7.2.2. Catalizadores 40
7.2.3. Reformadores 41
7.3. Resultados experimentales *42*
7.3.1. Escenario experimental 1 42
7.3.2. Escenario experimental 2 45
7.3.3. Escenario experimental 3 47

8 Reformado autotérmico de diésel con de peróxido de hidrógeno para la obtención de hidrógeno 57
8.1. Introducción *57*
8.2. Principios *58*
8.3. Resultados experimentales *59*
8.3.1. Escenario experimental 1 59
8.3.2. Escenario experimental 2 64

9 Análisis comparativo entre reformado autotérmico de diésel y reformado autotérmico de diésel con peróxido de hidrógeno 69
9.1. Comparación de la tecnología de procesamiento *69*
9.2. Comparación de resultados experimentales *70*
9.3. Comparación económica *71*
9.4. Comparación de campos de aplicación *72*

Referencias 73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Valores de densidad y parámetros derivados para el hidrógeno 4
Tabla 2-2 Valores de densidad de gas y líquidos para hidrógeno, metano y gasolina 4
Tabla 2-3. Temperaturas de fusión y ebullición del hidrógeno 4
Tabla 2-4. Comparación de PCI y PCS de comb. habituales 5
Tabla 2-5. Flash-point de comb. habituales 6
Tabla 2-6. Límites y rango de inflamabilidad de comb. habituales 6
Tabla 2-7. Temperaturas de autoignición de comb. habituales 7
Tabla 3-1. Peso de sistemas de almacenamiento de combustible para una misma cantidad de energía 10
Tabla 3-2. Eficiencia adiabática según el tipo de compresor 10
Tabla 4-1. Comparativa de tipos de pila de combustible 16
Tabla 7-1. Rangos de procesos para el estudio experimental 42
Tabla 7-2. Características de la pila PEMFC 43
Tabla 7-3 Características de elementos auxiliares 43
Tabla 7-4. Eficiencias global de proceso y neta eléctrica 44
Tabla 7-5. η de procesamiento de combustible, de pila de combustible, de auxiliares y eléctrico neto 44
Tabla 7-6. Datos termodinámicos calculados para ATR termoneutral de los combustibles a 700 ºC 46
Tabla 7-7. Selectividad del diésel y gasolina simulados para ATR con catalizador de NiO/Al_2O_3 46
Tabla 7-8. Comparación de productos según el ratio H_2O/C16 y método 54
Tabla 8-1. Diferentes condiciones de operación empleadas 60
Tabla 8-2. Conversión y eficiencia de reformado de n-dodecano, diesel sintético 2 y de diesel comercial 63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado diseñado por el grupo Faurecia 11
Figura 3-2. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido 12
Figura 4-1. Esquema básico de una pila de combustible 15
Figura 4-2. Esquema de funcionamiento de una celda PEMFC 17
Figura 4-3. Esquema de funcionamiento de una celda AFC 18
Figura 4-4. Esquema de funcionamiento de una celda MCFC 19
Figura 4-5. Esquema de funcionamiento de una celda SOFC 20
Figura 5-1. Clasificación de métodos de obtención de hidrógeno según su origen 23
Figura 5-2. Tipos de gasificadores 25
Figura 5-3. Esquema básico de una celda alcalina 27
Figura 5-4. Esquema básico de una celda de intercambio de protones 27
Figura 6-1. Etapa de purificación del combustible 30
Figura 6-2. Reformador catalítico 31
Figura 6-3. Esquema básico de reformado con vapor de agua para gas natural 32
Figura 6-4. Esquema básico del proceso de oxidación parcial 33
Figura 6-5. Esquema de proceso de reformado autotérmico para metano 33
Figura 6-6. Estructura básica de un reformador autotérmico 34
Figura 7-1. Diagrama del reformado y secciones de purificación 39
Figura 7-2. Reformador autotérmico de diésel y queroseno diseñado por el grupo Juelich 41
Figura 7-3. Composiciones de equilibrio termodinámico ($C_{16}H_{34}$, O_2/C = 0.5, H_2O/C = 1.25) 48
Figura 7-4. Eficiencia térmica en función de x 49
Figura 7-5. Efecto de H_2O/C16 en la formación de coque 50
Figura 7-6. Esquema del diseño experimental 50
Figura 7-7. Producción de H_2 en %mol para los distintos catalizadores a temperatura variable 51
Figura 7-8. Conversión del combustible en mol H_2/mol para los distintos catalizadores a Tª variable 51
Figura 7-9. Composición de los gases de producto en función de la temperatura 52
Figura 7-10. Efecto del ratio O_2/C16 en la conversión con un ratio de H_2O/C16=20 a 850 ºC 52
Figura 7-11. Efecto del ratio H_2O/C16 en la conversión con un ratio de O_2/C16 =12 a 850 ºC 53
Figura 7-12. Efecto de GHSV sobre los gases del producto para la reacción ATR del $C_{16}H_{34}$ 55
Figura 7-13. Resultados de la reacción de ATR para $C_{16}H_{34}$ y diésel a diversas temperaturas 56
Figura 8-1. Diagrama esquemático del sistema de microreactores diesel-H_2O_2 60
Figura 8-2. Eficiencia de reformado y límites operativos. 61
Figura 8-3. Distribución de productos y eficiencia del reformado de n-dodecano para O_2/C de 0,5 62
Figura 8-4. Distribución de productos y eficiencia del reformado de diésel sintético 2 para O_2/C de 0,5 62

Figura 8-5. Distrib. de productos y eficiencia del reformado de diésel comercial para O_2/C de 0,5 63
Figura 8-6. Disposición del sistema de procesado de diesel-peróxido de hidrógeno presurizado 64
Figura 8-7. Composición del equilibrio termodinámico del reformado ATR del sustituto de diesel 65
Figura 8-8. Composición con variación de presión a temperatura de 600 ºC 65
Figura 8-9. Composición con variación de presión a temperatura de 800 ºC 65
Figura 8-10. Distribución de productos según catalizadores y Tª. H_2, CO_2 y CO 66
Figura 8-11. Distribución de productos según catalizadores y Tª. Conversión de CH_4 66
Figura 8-12. Distribución de productos de WGS con cambio de presión y Tª. H_2, CO_2 y CO 66
Figura 8-13. Distribución de productos de WGS con cambio de presión y Tª. Conversión CH_4 66
Figura 8-14. Conversión de CO. WGS con cambio de presión y Tª 67
Figura 8-15. Conversión de CH_4. WGS con cambio de presión y Tª 67
Figura 8-16. Recuperación de hidrógeno en función de la temperatura. 68

Notación

H	Hidrógeno
H_2	Hidrógeno diatómico
H_2O	Agua
e^-	Electrón
H^+	Protón
OH^-	Ion hidróxido
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
O_2	Oxígeno diatómico
CH_4	Metano
$C_{16}H_{34}$	Dodecano
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno (agua oxigenada)
N_2	Nitrógeno diatómico
S	Azufre
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
uma	Unidad de masa atómica
CN	Condiciones normales
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico
AFC	Pila de combustible alcalina
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico
MCFC	Pila de combustible de carbonatos fundidos
SOFC	Pila de combustible de óxidos sólidos
GLPs	Gases licuados del petróleo
ΔH_r	Incremento energético de reacción
SR	Reformado con vapor de agua
POX	Oxidación parcial
ATR	Reformado autotérmico
PSA	Adsorción/desorción por cambio de presión
APU	Unidades de energía auxiliares móviles
CHP	Generación combinada de calor y energía estacionaria
GHSV	Velocidad espacial horaria del gas
LTS	Desplazamiento de baja temperatura
HTS	Desplazamiento de alta temperatura
PROX	Oxidación preferencial o selectiva
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno

O_2/C	Ratio oxígeno-combustible
H_2O/C	Ratio vapor-combustible
η_{FP}	Eficiencia de procesamiento de combustible
WGS	Reacción catalizada de agua-gas por desplazamiento
UUV	Vehículos subacuáticos no tripulados
AIP	Propulsión independiente de aire

1 INTRODUCCIÓN: LA SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

"Primero, fue necesario civilizar al hombre en su relación con el hombre. Ahora, es necesario civilizar al hombre en su relación con la naturaleza y los animales"

–Víctor Hugo–

En la actualidad, tanto el ser humano como la tecnología desarrollada por él, deben afrontar un reto de envergaduras tales que puede llegar a decidir el devenir de la especie. Este reto es ni más ni menos que la gestión energética a nivel mundial, algo que hasta ahora ha desatado conflictos políticos y armados y que se ha podido calificar de difícil, pero que en un futuro próximo tiene grandes posibilidades de llegar a convertirse en el principal problema del planeta por los siguientes motivos:

Crecimiento de la población: el crecimiento demográfico mundial ha experimentado un descenso considerable, desde un 2'1% de tasa de crecimiento anual que caracterizaba a la década de 1960 frente al 1'18% de tasa de crecimiento anual actual. Aun así, en una relación directa de consumo energético per cápita, ese crecimiento anual llegará a ser un problema de cuantioso consumo energético en pocas décadas sobre todo teniendo en cuenta que no se prevé ninguna bajada notable de esta tasa debido al aumento de la esperanza de vida media en el mundo.

Industrialización de economías emergentes: la economía emergente por excelencia es China, la cual ha multiplicado su consumo energético aproximadamente por siete en los últimos veinticinco años a causa de la industrialización y el aumento de nivel de vida. Este crecimiento no se prevé que cese, pues a pesar de todo lo ya logrado, en china el nivel de vida medio sigue siendo bajo y por tanto sigue teniendo mucho margen de crecimiento. China es la economía emergente cuyo proceso de crecimiento empezó antes y se está desarrollando más rápido, pero no es la única, y el crecimiento del consumo del resto de economías emergentes como la India o Brasil son equiparables al de China y no son nada despreciables en el cómputo del consumo energético mundial.

Calentamiento global: según los estudios que se siguen corroborando entre sí, el aumento de aproximadamente un grado centígrado que ha sufrido la temperatura media de la tierra en los últimos dos siglos (en especial en los últimos cincuenta años), ha sido influido por la acción del ser humano y en concreto por sus desmesuradas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Se prevé un aumento progresivo de la temperatura media del planeta de hasta dos grados más para 2050 si no se establecen unas pautas serias para evitarlo, llevando a catástrofes naturales como la fusión de los casquetes polares.

Extinción de los recursos fósiles: a pesar de las nuevas tecnologías desarrolladas para la extracción de estas materias primas (petróleo, gas natural y carbón) y del aumento de la eficiencia de los sistemas productores de energía que hacen de ellas su sustento, la proximidad de este catastrófico hecho está cada vez más cerca. Los avances tecnológicos, como por ejemplo para llegar a almacenamientos naturales a los que antes no se podía llegar, solamente postergan lo inevitable.

Este último hecho junto con los otros tres previos, suponen lo que actualmente se conoce como el problema energético actual, y representan un estímulo forzado para la investigación de nuevas fuentes energéticas limpias e inagotables como lo pueden ser las energías renovables. No obstante, las renovables hoy en día son vagamente eficientes y su principal problema es la dependencia meteorológica y la imprevisibilidad que ello conlleva, no haciéndolas aptas para sustentar un sistema energético completo.

Es por esto por lo que se investigan nuevos vectores energéticos que puedan dar forma a sistemas de almacenamiento eficientes entre otras muchas características, como puede ser que su origen pueda llegar a ser limpio, que la materia prima con que se obtenga sea prácticamente inagotable o que su obtención no sea tan complicada como para no ser rentable. Es aquí donde entra en juego el hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, no obstante, en la tierra es extremadamente inusual encontrarlo en estado libre. Esto hace que, a diferencia del carbón, el petróleo o el gas natural, el hidrógeno no sea un recurso natural, pues no se puede obtener de grandes reservas mediante minería o cualquier tipo de extracción.

Por ello, hidrógeno es un vector energético, es decir, un portador de energía, como lo puede ser la electricidad, que representa el ejemplo más tangible de similitud en la actualidad. Es necesario producirlo a partir de otras materias primas, normalmente estas materias primas son compuestos ricos en hidrógeno como bien pueden ser los hidrocarburos o el agua que recubre más de la tercera parte de la superficie del planeta.

Existe la posibilidad de obtener hidrógeno puramente a través de energías renovables como puede ser a través de electrolisis asociada a energía eólica. Esta característica, en conjunto con su abundancia, su almacenabilidad, su alta capacidad energética y su potencial de aplicación al sector del transporte, hacen del hidrógeno un posible protagonista en la economía de la energía de un futuro próximo, pudiendo llegar a ser el protagonista de la próxima gran revolución económica [1].

2 PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

"¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Si, amigos míos, creo que algún día se empleará agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor.

El agua será el carbón del futuro."

– Julio Verne – "La isla misteriosa (1875)"

Son algunas de sus propiedades las que hacen que el hidrógeno pueda llegar a ser un vector energético eficiente el día de mañana, no obstante, también son también otras de sus propiedades las que suponen dificultades y retos tecnológicos para su apropiada investigación, desarrollo e implantación en el mercado energético, bien sea por seguridad o por complicaciones tecnológicas para vencer a algunas propiedades características del hidrógeno que suponen una ineficiencia en su utilización.

2.1 Propiedades químicas

El hidrógeno (H) es el elemento más simple de la tabla periódica, en la cual ocupa el primer puesto. Un átomo de hidrógeno está únicamente formado por un protón en su núcleo y un electrón que neutraliza su carga. Esto hace que su número atómico sea 1, aunque su peso atómico es de 1,00794 uma (superior a 1 por la coexistencia de varios isótopos).

La disposición de un único electrón orbitando alrededor de un núcleo hace que el hidrógeno sea muy reactivo. Este es el motivo de que el hidrógeno se encuentre o bien en forma de compuestos o bien en forma de molécula diatómica (H_2). Esta es la molécula más pequeña y ligera existente en la naturaleza y se puede difundir a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases, no obstante, en caso de fuga el hidrógeno se dispersa rápidamente.

En hidrógeno no es tóxico ni contaminante en sí mismo, pero al ser altamente reactivo puede crear fácilmente compuestos que si pueden llegar a serlo. Es por ello por lo que su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes, pues los escapes de hidrógenos suponen un elevado riesgo de incendio cuando se mezcla con aire y, además, su detección se ha de llevar a cabo mediante detectores específicos pues es inodoro, incoloro y su llama en combinación con aire también es prácticamente invisible.

2.2 Propiedades físicas

2.2.1 Densidad

Dado que el hidrógeno es el elemento químico con menor peso atómico de todos, su densidad es muy baja tanto en estado gaseoso como en estado líquido. Los datos de densidad solo tienen significado a una determinada temperatura y presión, dado que ambos parámetros afectan la compactación de una disposición molecular, sobre todo de un gas. En la siguiente tabla se especifican valores de densidad y sus derivados característicos del hidrógeno.

Parámetro	Valor para el H_2
Densidad en estado líquido (a Tª de ebullición)	70,8 kg/m^3
Densidad en estado gaseoso (en CN)	0,0899 kg/m^3
Peso específico del gas (aire =1)	0,0696
Peso específico del líquido (agua =1)	0,0708

Tabla 2-1. Valores de densidad y parámetros derivados para el hidrógeno.

Los pesos específicos se utilizan en este caso para vislumbrar el orden de magnitud del valor de la densidad del hidrógeno frente a la densidad del agua (en estado líquido) y la del aire (en estado gaseoso). Todo valor que esté por debajo de 1 indica que el elemento es más ligero que el aire o el agua en función del estado en el que se esté comparando. En el caso del hidrógeno, en estado gaseoso es 14,3678 veces más ligero que el aire mientras que en estado líquido es 14,1243 veces más ligero que el agua. Si lo comparamos con otros combustibles, el resultado sería el de la siguiente tabla.

Compuesto	Densidad del gas (20ºC, 1atm)	Densidad del líquido (-253ºC, 1atm)
Hidrógeno	0,0899 kg/m^3	70,8 kg/m^3
Metano	0,65 kg/m^3	422,8 kg/m^3
Gasolina	4,4 kg/m^3	700 kg/m^3

Tabla 2-2 Valores de densidad de gas y líquidos para hidrógeno, metano y gasolina.

Como se puede ver en la tabla 2-2, si se compara en igualdad de condiciones la densidad en estado gaseoso del hidrógeno con la de otro combustible que habitualmente se encuentra en estado gaseoso como es el metano, se aprecia que el hidrógeno es 7,2302 veces más ligero. Realizando una comparación similar con un combustible habitualmente líquido, el resultado es que el hidrógeno es 9,8870 veces más ligero que la gasolina.

La baja densidad del hidrógeno es una de las principales limitaciones que ha de hacer frente la tecnología, pues a pesar de las buenas cualidades de que goza el hidrógeno como vector energético, el almacenamiento de cualquier elemento de baja densidad conlleva un voluptuoso sistema de almacenamiento, con presiones muy elevadas y sus consecuentes requisitos de seguridad y hermeticidad. [2]

2.2.2 Temperatura de cambio de fase

El hidrógeno es la segunda sustancia con puntos de ebullición y fusión más bajos, solamente por detrás del helio. Son los siguientes:

Temperatura de fusión (1 atm)	-259,20 ºC
Temperatura de ebullición (1 atm)	-252,77 ºC

Tabla 2-3. Temperaturas de fusión y ebullición del hidrógeno. [3]

En general, los combustibles líquidos ocupan menos espacio que los combustibles gaseosos y suelen ser más fáciles de transportar y manejar. Por este mismo motivo la temperatura de ebullición de un combustible es un parámetro crítico que determinará los niveles de enfriamiento a los que deberá ser sometido para su posterior transporte.

La temperatura de ebullición de una sustancia pura como es el hidrógeno aumenta con la presión aplicada hasta un determinado punto. Para el caso concreto del hidrógeno, la temperatura de ebullición se puede aumentar hasta un máximo de -240ºC aplicándole una presión de aproximadamente 13 bar. A partir de este punto, aunque se aumente la presión, el punto de ebullición permanecerá constante.

Analizando estos hechos, se deduce que la obtención de hidrógeno en estado líquido es un proceso complejo y de alto consumo energético. Además, por el mismo motivo, el hidrógeno líquido se evapora muy fácilmente por lo que los contenedores deben estar aislados a la perfección para evitar cualquier pérdida.

2.3 Contenido energético

El hidrógeno molecular posee una elevada capacidad energética que se puede apreciar en sus características específicas como son el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI). El PCS del hidrógeno en condiciones estándar es de 141,86 MJ/kg, mientras que el PCI es de aproximadamente 120 MJ/kg.

Para poder apreciar la magnitud de su potencial energético, es preciso realizar una comparación con otros combustibles de uso generalizado.

Combustible	PCI	PCS
Hidrógeno	119,86 MJ/kg	141,86 MJ/kg
Metano	55,53 MJ/kg	50,02 MJ/kg
Gasolina	44,5 MJ/kg	47,5 MJ/kg
Diesel	42,5 MJ/kg	44,8 MJ/kg

Tabla 2-4. Comparación de PCI y PCS de combustibles habituales [4]

De estos valores se pueden deducir las siguientes igualdades aproximadas a la composición media habitual de los combustibles:

Energía de 1 kg de H_2 = energía de 2,78 kg de gasolina = energía de 2,80 kg de diésel = energía de 2,40 kg de metano

El hidrógeno gaseoso es el combustible con mayor contenido de energía por unidad de masa, por ello resulta fácilmente apreciable el potencial energético del hidrógeno como combustible, no obstante, existen otros factores que influyen en su grado de aprovechamiento energético como puede ser su baja densidad. Si relacionamos esta con la capacidad energética para obtener la energía por unidad de volumen obtenemos los siguientes resultados:

Energía de 1 m^3 de hidrógeno a 700 bar = 0.71 veces la energía de 1 m^3 de metano a 200 bar = 0.156 veces la energía de 1 m^3 de gasolina líquida

Esto significa que, para una misma cantidad de energía obtenida, el hidrógeno necesita mayor volumen de almacenamiento que el resto de los hidrocarburos. [2]

2.4 Propiedades relacionadas con la seguridad

2.4.1 Flash-point

El flash-point o punto de inflamación se define como la temperatura mínima a la cual un líquido inflamable desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire disponible en su entorno. Si el combustible está a una temperatura inferior a su flash-point, no se produce vapor a la velocidad necesaria como para producir una explosión al entrar en contacto con una fuente de ignición.

La temperatura de flash-point es siempre inferior a la del punto de ebullición. Para combustibles que son líquidos en condiciones atmosféricas, el flash-point es el límite inferior de inflamabilidad. Para combustibles que en condiciones atmosféricas son gases, como el hidrógeno, el metano o el propano, el flash-point está muy por debajo de la temperatura ambiente y tiene escasa relevancia ya que el combustible suele encontrarse totalmente vaporizado.

Combustible	Flash-point
Hidrógeno	< -253 ºC
Metano	-188 ºC
Propano	-104 ºC
Gasolina	-43 ºC
Metanol	11 ºC

Tabla 2-5. Flash-point de comb. habituales. [2]

2.4.2 Rango de inflamabilidad

El potencial de inflamabilidad de un gas se define en términos de sus límites inferior y superior de inflamabilidad:

El límite inferior de inflamabilidad es la concentración mínima de vapor o gas en mezcla con el aire, por debajo del cual no existe propagación de la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición.

El límite superior de inflamabilidad es la concentración máxima de vapor o gas en mezcla con el aire, por encima del cual no tiene lugar la propagación de la llama al entrar en contacto con una fuente de ignición.

Entre ambos límites se encuentra el rango en el que gas y aire está en proporciones adecuadas para arder.

Combustible	Límite inferior de inflamabilidad	Límite superior de inflamabilidad	Rango de inflamabilidad
Hidrógeno	4%	75%	71%
Metano	5,3%	15%	9,7%
Gasolina	1%	7,6%	6,6%
Propano	2,2%	9,6%	7,4%

Tabla 2-6. Límites y rango de inflamabilidad de combustibles habituales. [2]

2.4.3 Temperatura de autoignición

La temperatura de autoignición es la temperatura mínima, a presión de 1 atm, a la que una sustancia en contacto con el aire arde espontáneamente sin necesidad de una fuente de ignición.

Cada combustible tiene una temperatura de autoignición única. En el caso del hidrógeno esta temperatura es 585 ºC, un valor alto en comparación con el resto de los combustibles (como se aprecia en la tabla 2-7) que hace que sea difícil de encender una mezcla de aire-hidrógeno solo mediante calentamiento y sin fuente de ignición adicional.

Combustible	Temperatura de autoignición
Hidrógeno	585 ºC
Metano	540 ºC
Propano	490 ºC
Gasolina	385 ºC
Metanol	230 a 480 ºC

Tabla 2-7. Temperaturas de autoignición de combustibles habituales. [5]

2.4.4 Energía de ignición

La energía de ignición es la cantidad de energía externa que debe aplicarse para encender una mezcla de combustible. La energía de una fuente externa debe ser mayor que la energía de ignición y ser suficiente de suficiente duración para calentar el vapor de combustible hasta su temperatura de ignición. Las fuentes de ignición más comunes son las llamas y las chispas.

Aunque el hidrógeno tiene una temperatura de autoignición mayor que la del resto del resto de combustibles, su energía de ignición (0,02 mJ) es un orden de magnitud menor y, por lo tanto, es incluso más fácil de encender. Una simple chispa invisible o una descarga de electricidad estática del cuerpo humano pueden llegar a tener energía suficiente como para causar la ignición.

Además, el hidrógeno cuenta con una baja conductividad eléctrica que ocasiona que la agitación pueda generar cargas electrostáticas que produzcan chispas, por ello cualquier equipo de almacenamiento de este combustible debe estar puesto a tierra apropiadamente.

2.4.5 Características de la llama

Las llamas de hidrógeno son de color azul claro y son prácticamente invisibles a la luz del día debido a la ausencia de hollín. La visibilidad se ve reforzada por la presencia de humedad o impurezas en el aire. Las llamas de hidrógeno son fácilmente apreciables con una luz tenue o en la oscuridad.

Un incendio de hidrógeno puede ser visible indirectamente a partir de las ondas de calor y la radiación térmica, particularmente en grandes incendios. En muchos casos, las llamas de un incendio de hidrógeno queman materiales circundantes que producen hollín y humo durante la combustión, lo que hace saltar las alarmas.

En la mayoría de los aspectos, el fuego del hidrógeno es menos peligroso que el de la gasolina. El hidrógeno gaseoso se eleva rápidamente debido a su baja densidad, por lo que las llamas de hidrógeno son muy localizadas y verticales mientras que la gasolina se expande horizontalmente y los vapores forman una nube persistente de forma que, al quemarse, la llama que produce es mucho más amplia y peligrosa.

El hidrógeno se quema más energéticamente que la gasolina, pero durante un tiempo más corto, del orden de entre 3 y 15 veces más rápido.

2.4.6 Toxicidad

El hidrógeno puro es inodoro, incoloro e insípido por lo que una fuga resulta prácticamente imperceptible a la luz del día. En el caso del gas natural, que es similar, se añaden compuestos como odorantes con azufre para hacerlo perceptible a los sentidos, pero esta opción nos es adecuada para el hidrógeno ya que el azufre podría envenenar las pilas de combustible.

Aunque el hidrógeno no es tóxico en sí, puede actuar como asfixiante desplazando el oxígeno en el aire. El aire que respiramos contiene aproximadamente un 21% de volumen en oxígeno. Por debajo del 19,5% se produce cierta inactividad biológica en los seres humanos que causa respiración rápida, disminución del estado de alerta, habla defectuosa o fatiga entre otros síntomas. Si la asfixia progresa puede acarrear vómitos, mareos, postración y pérdida del conocimiento. Una concentración de oxígeno por debajo al 12% provoca la pérdida inmediata del conocimiento sin ningún síntoma de aviso.

Por esta razón si en un lugar cerrado se produce una fuga de hidrógeno se pueden producir graves problemas debido a que el hidrógeno se difunde rápidamente desplazando el volumen que ocupa el oxígeno del aire.

3 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

"Poco conocimiento hace que las personas se sientan orgullosas. Mucho conocimiento, que se sientan humildes"

–Leonardo Da Vinci –

Uno de los mayores retos tecnológicos a los que se enfrenta el hidrógeno en su carrera de desarrollo es el almacenamiento. Como se ha visto con anterioridad, las propiedades del hidrógeno hacen que su almacenamiento sea una tarea muy costosa y de requisitos tecnológicos de una complejidad elevada para el cumplimiento estricto de la seguridad en cuanto a la utilización y transporte de un combustible tan inflamable como volátil.

3.1 Introducción

El hidrógeno, a pesar de tener una elevada densidad energética por unidad de masa, a causa de su baja densidad, posee una densidad energética por unidad de volumen considerablemente baja. Esto quiere decir que, para suministrar energía a grandes procesos mediante hidrógeno, se necesitan enormes volúmenes de este combustible.

Este problema es especialmente notorio en su aplicación al sector del transporte, ya que un mayor sistema de almacenamiento supone un mayor consumo, y un mayor consumo requiere un mayor sistema de almacenamiento a su vez.

Esto hace que en la actualidad se estén realizando grandes esfuerzos en materia de investigación sobre el almacenamiento de hidrógeno con el objetivo de encontrar sistemas que permitan almacenar la mayor cantidad de hidrógeno posible en el menor volumen.

Las tres soluciones que para ello se pueden proponer son comprimir el hidrógeno, transformar el hidrógeno a estado líquido y hacer que el hidrógeno forme parte de un compuesto sólido.

Independientemente del modo de almacenamiento del hidrógeno, un determinado volumen de hidrógeno va a seguir teniendo un volumen superior al de otros combustibles para adquirir una misma cantidad de energía. De modo que para satisfacer las necesidades energéticas de un vehículo de hidrógeno sería necesario contar con un depósito considerablemente mayor que uno de gasolina. Si el vehículo incorpora una pila de combustible con un rendimiento superior al de un motor de combustión interna, se necesitaría menos cantidad de hidrógeno, lo que compensaría ligeramente el incremento del tamaño del tanque.

Se podría afirmar que la alta densidad energética del hidrógeno por unidad de masa se ve gravemente eclipsada por el peso añadido por el tanque de almacenamiento y los sistemas que comprende.

Si se compara para diferentes formas de almacenamiento de energía la energía equivalente a 30 litros de gasolina con el peso conjunto del combustible y el contenedor del mismo, obtenemos la siguiente tabla comparativa (tabla 3-1).

Tipo de almacenamiento	Volumen del combustible	Peso del combustible	Peso del contenedor	Peso total
Gasolina	32 l	22 kg	kg	kg
Batería	-	-	-	1360 kg
Metanol	62 l	49 kg	8 kg	57 kg
Hidrógeno: Hidruro metálico	340 l	5,2 kg	766,8 kg	772 kg
Hidrógeno: Gas a 250 bar	479 l	8,9 kg	276,1 kg	285 kg
Hidrógeno: Gas a 350 bar	368 l	8,2 kg	196,8 kg	205 kg
Hidrógeno: Líquido	115 l	8,2 kg	64,8 kg	73 kg

Tabla 3-1. Peso de sistemas de almacenamiento de combustible para una misma cantidad de energía. [2]

3.2 Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado

El almacenamiento del hidrógeno en forma de gas presurizado es el método más habitual y el más desarrollado ya que aprovecha el efecto que su compresión tiene sobre el volumen del gas. No obstante, comprimir hidrógeno supone un considerable consumo de energía que aumenta a medida que mayor es la presión final. La energía necesaria para la compresión depende del tipo de proceso termodinámico de compresión, es decir, depende de la tecnología empleada.

La tabla 3-2 muestra la eficiencia adiabática de los compresores más habituales:

Tipo de compresor	Eficiencia adiabática
Desplazamiento positivo	75-82 %
Centrífugo	79-87 %
Axial	80-91 %

Tabla 3-2. Eficiencia adiabática según el tipo de compresor. [2]

Para comprimir 1 kg de hidrógeno desde la presión atmosférica con un compresor multietapa se requieren entre 10 y 17 MJ para elevar su presión a 200 y 800 bar, respectivamente. Equivale entre el 8 y el 13% del poder calorífico superior del hidrógeno. El metano, por ejemplo, se puede llegar a comprimir con un consumo nada menos que siete veces menor.

Una vez presurizado, el hidrógeno se almacena en depósitos cilíndricos similares a los utilizados con el gas natural comprimido (figura 3-1). La mayoría de estos depósitos constan de una estructura cilíndrica con casquetes esféricos en los extremos. En cada casquete hay aberturas que permiten el flujo saliente o entrante del gas y válvulas para el control de dicho flujo. En uno de los extremos se incorpora un dispositivo más sofisticado que incluye una válvula de solenoide, una válvula de exceso de flujo, una válvula de aislamiento manual, una válvula de verificación y un dispositivo de descompresión con orificio de venteo.

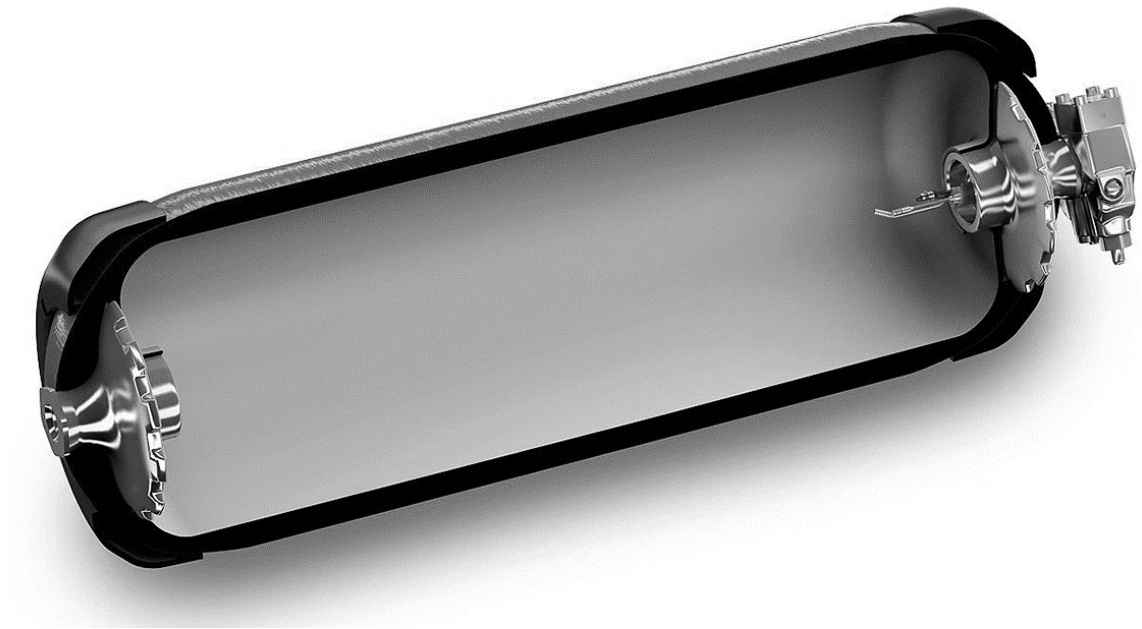


Figura 3-1. Depósito de almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado diseñado por el grupo Faurecia [6]

Estos depósitos se fabrican con materiales de alta resistencia para asegurar su durabilidad. Sin embargo, su diseño no está todavía optimizado, tienen un gran volumen y, aunque cada vez menos, siguen presentando problemas de seguridad. Dados los problemas que implica la utilización de hidrógeno a presiones tan elevadas, los requerimientos mecánicos de depósito deben ser muy estrictos. Los depósitos, por tanto, deben ser ligeros y muy resistentes, por ello los prototipos actuales se construyen con materiales compuestos de fibras de vidrio, carbono y aluminio.

La distribución de presiones que alcanzan a almacenar estos depósitos viene dada por su morfología y composición y comprenden rangos desde 200 bar hasta 700 bar e incluso más.

Las altas temperaturas del ambiente y de la compresión del repostaje pueden hacer que las presiones de almacenamiento aumenten hasta un 10% o incluso más. Cualquier gas almacenado a tan altas presiones es extremadamente peligroso y es capaz de liberar una corriente de gas con fuerza explosiva o impulsar pequeños proyectiles como si fueran balas. Un cilindro incontrolado puede convertirse en un cohete si el gas es repentinamente liberado a través de una abertura. A pesar de este tipo de peligro, los depósitos hasta ahora tienen un historial de seguridad excelente. Esto en parte es debido a que, durante su fabricación, cada cilindro es sometido a una serie de pruebas de hidroestaticidad y de fugas.

Como se deduce de los datos de la tabla 3-1, un sistema de almacenamiento de hidrógeno a 250 bar pesa casi cuatro veces y ocupa más de cuatro veces el espacio de un sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido. Si se compara con la gasolina en cambio, es diez veces mayor en peso y 15 veces mayor en cuanto a volumen se refiere.

Este exceso de volumen supone un gran inconveniente cuando el espacio disponible es limitado concretamente en aplicaciones móviles. Por ejemplo, para reemplazar el depósito diésel de un autobús, se necesitaría cubrir con tanques de hidrógeno aproximadamente el 50% del techo del vehículo.

En cuanto a ventajas de este tipo de dispositivos, destaca que el tiempo de recarga es relativamente corto, no obstante, debe ser controlado y regulado para evitar un posible aumento de la temperatura debido a un llenado demasiado rápido.

3.3 Almacenamiento de hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido presenta una densidad gravimétrica y energética muy superior a la del hidrógeno en estado gaseoso. Con la licuefacción del hidrógeno se logra una reducción del volumen mayor que en la compresión superándose la mayoría de los problemas relacionados con el peso y el tamaño de los sistemas de almacenamiento de gas.

El problema que este tipo de tecnologías comprende, es que no existe hidrógeno líquido por encima de temperaturas de -240 ºC y llegar a temperaturas criogénicas eleva enormemente la complejidad del proceso.

La energía consumida por el proceso de licuefacción ronda entre el 30 y el 40% del PCI del hidrógeno. Una vez en estado líquido, el hidrógeno tiene un manejo relativamente simple. Claramente, para optimizar la inversión de energía de la licuefacción, es prudente almacenar y utilizar el hidrógeno como un líquido siempre que sea posible.

El almacenamiento del hidrógeno líquido a tan bajas temperaturas se realiza en depósitos aislados mediante vacío llamados Dewar o bien en tanques de doble capa con otro fluido criogénico intermedio como puede ser nitrógeno líquido. En cualquier caso, se debe minimizar cualquier transferencia de calor realizada entre el hidrógeno líquido contenido y el entorno.

A menudo, los tanques para el almacenamiento de hidrógeno líquido son esféricos, ya que esta geometría es la que ofrece la mínima superficie para un volumen determinado y, por lo tanto, una menor área de transferencia de calor del entorno hacia el tanque de almacenamiento.

La figura 3-2 muestra un tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido con sus elementos más característicos.

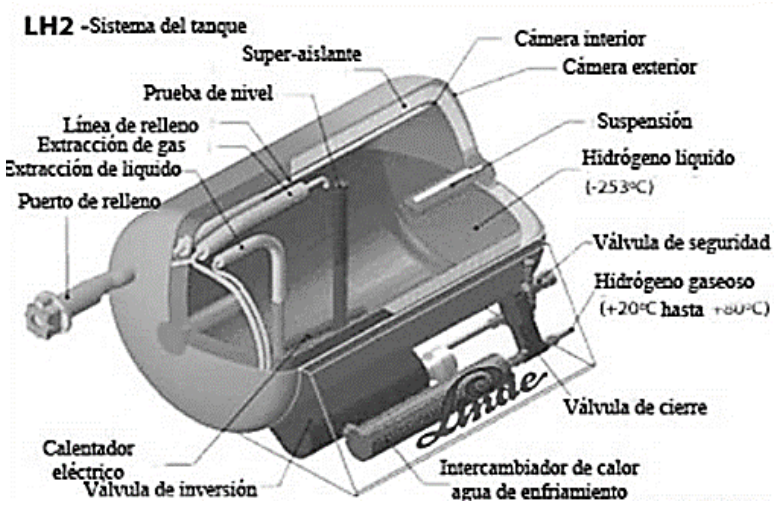


Figura 3-2. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido. [7]

El armazón es un cuerpo con más de 2 mm de espesor de acero inoxidable o de una aleación de aluminio de alta resistencia a la corrosión. Como aislamiento térmico existe una cámara en cuyo interior se disponen hojas de aluminio separadas por fibra de vidrio o polímeros a la que se le realiza el vacío a una presión por debajo de 0,01 Pa. En ocasiones, esta cámara está rellena de nitrógeno líquido. El interior está fabricado con materiales de baja conductividad térmica, como, por ejemplo, fibras de plástico reforzadas con carbono o vidrio.

No obstante, es imposible almacenar hidrógeno en forma líquida indefinidamente. Incluso el mejor aislamiento no impide que se transfiera algo de calor al interior del recipiente, provocando la evaporación de parte del hidrógeno y el aumento de la presión del tanque.

Los tanques tienen una capacidad máxima de sobrepresión de aproximadamente 5 bar de forma que si no se consume el hidrógeno tan rápido como vaporiza, la presión supera el nivel de seguridad abriéndose una válvula de alivio a través de la que se ventea. En general, los tanques están diseñados para unas tasas de ventilación en torno a un 3% por día. Esta situación no solo conduce a la pérdida directa de combustible utilizable, sino que además supone un riesgo por inflamabilidad si el escape se produce en un espacio cerrado. Por esta razón, los locales en los que se almacena hidrógeno deben estar provistos de sistemas de seguridad que impidan acumulaciones de gases, además de sistemas contraincendios.

Aunque los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido eliminan el peligro relacionado con las altas presiones del hidrógeno comprimido, conllevan ciertos riesgos relacionados con las temperaturas bajas. Uno de ellos es el riesgo de quemaduras por frío por contacto con el hidrógeno líquido, sus vapores y las superficies de los depósitos. Además, el acero al carbono, sometido a las temperaturas por debajo de -30ºC directa o indirectamente se fragiliza, siendo más sensible a las fracturas. Por último, si las superficies de tuberías y depósitos no están bien aisladas el aire del ambiente puede condensar sobre ellas generando una alta concentración de oxígeno que supone un elevado riesgo de incendio o explosión si cae sobre material combustible. [8]

3.4 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos

El almacenamiento en hidruros metálicos se realiza por medios químicos, estableciéndose un proceso de adsorción y otro de desorción. En el proceso de adsorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga del hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, para el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro.

Se habla de hidruros de alta temperatura cuando la desorción se realiza entre 150 y 300ºC. Por el contrario, en los hidruros de baja temperatura se realiza la desorción entre 30 y 55ºC. En cuanto a las presiones, la adsorción se lleva a cabo entre 30 y 55 bar, mientras que la desorción entre 0,7 y 10 bar.

Asumiendo que el calor necesario para la desorción procede de calores residuales (como pueden ser los de una pila de combustible) se estima que la energía consumida por este tipo de almacenamiento es del orden del 13% del PCI del hidrógeno, siendo por tanto comparable al hidrógeno comprimido a 700 bar.

La densidad volumétrica del almacenamiento de hidrógeno en diversos hidruros metálicos llega a ser el doble que, en estado líquido, si bien a temperatura ambiente la densidad en peso se sitúa por debajo del 2%. Así, utilizando por ejemplo el hidruro $LaNi_5H_6$ se consigue una densidad volumétrica de 115 kg/m^3, pero una densidad en peso de 1,4%. [8]

3.5 Almacenamiento en nanoestructuras de carbono

Los carbones activos y especialmente los nanotubos tienen capacidad para almacenar altas concentraciones de hidrógeno. Los nanotubos de carbón son tubos microscópicos de carbono, de dos nanómetros (billonésimas de metro) y el hidrógeno que pasa por ellos se almacena dentro de los poros microscópicos de los tubos y de la propia estructura del tubo. Tienen un mecanismo de actuación similar a los hidruros metálicos para almacenar y liberar el hidrógeno, siendo la ventaja de los nanotubos de carbono la mayor cantidad de hidrógeno que pueden almacenar. Los nanotubos de carbono son capaces de almacenar desde 4.2% hasta 6.5% su propio peso en hidrógeno. El Ministerio de los E.E.U.U. de Energía ha indicado que los materiales de carbono precisan disponer de una capacidad de absorción de hidrógeno de un 6.5% de su propio peso en hidrógeno para hacer las células de combustible prácticas en vehículos de automoción. Los vehículos provistos de células de combustible podían entonces ser operativos durante 300 millas, precisando en las paradas suministrar el combustible y almacenarse en los nanotubos. [9]

Los estudios sobre la capacidad de almacenamiento del hidrógeno en nanotubos de carbono todavía se encuentran en etapa de investigación y desarrollo. La investigación sobre esta tecnología prometedora se está centrando en mejorar las diversas técnicas de los procesos de fabricación, al objeto de reducir costes.

4 PILAS DE COMBUSTIBLE

"Haz las cosas lo más simple que puedas, pero no te límites a lo simple"

–Albert Einstein –

La célula de combustible (fuel cell), es un convertidor electroquímico directo de energía. Transforma la energía química de ciertos compuestos en energía eléctrica. Un inconveniente fundamental que presentan estos convertidores es su baja tensión, generalmente en torno a 1 V. Para conseguir tensiones más elevadas se deben unir varias células en serie que constituyen una unidad de orden superior llamada stack. Este elemento junto con el sistema de evacuación de gases, el de refrigeración, el de aporte de combustible y otros sistemas integrados conforman la unidad de la pila de combustible. [10]

.

4.1 Introducción

4.1.1 Funcionamiento

El principio de funcionamiento en el que se basan las pilas de combustible es el inverso al de la reacción electrolítica; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua, con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor. Se trata, por tanto, de una reacción limpia en la que el único subproducto es agua, que puede ser liberada sin ningún peligro para el medio ambiente.

Además del hidrógeno puro, se pueden emplear otros combustibles, como gasolina, gases licuados del petróleo, metanol, bioetanol, etc., que tan sólo precisarían de un tratamiento adecuado (reformado, purificación) para adaptarlos a los diferentes tipos de pilas de combustible. En este caso, si fuera necesario, estos métodos de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos o alcoholes pueden ser combinados con procesos de secuestro de CO_2 para garantizar una producción sostenible.

Una pila de combustible es un sistema abierto, que de manera continua consume un combustible y un comburente, produciendo un trabajo eléctrico. De hecho, la reacción global de la pila, considerando de manera conjunta los dos electrodos que posee, es la reacción de combustión del hidrógeno, aunque a diferencia de un proceso de combustión, en una pila esta reacción se verifica en condiciones relativamente cercanas a la reversibilidad pues el combustible y el comburente no entran en contacto dando lugar a una reacción de combustión, sino que lo hacen en forma de reacción electroquímica, presentando así irreversibilidades mucho menores.

En la figura 4-1 se aprecia un esquema básico del funcionamiento de una pila de combustible junto con sus elementos constituyentes más relevantes, que se definen a continuación en el siguiente subapartado del documento.

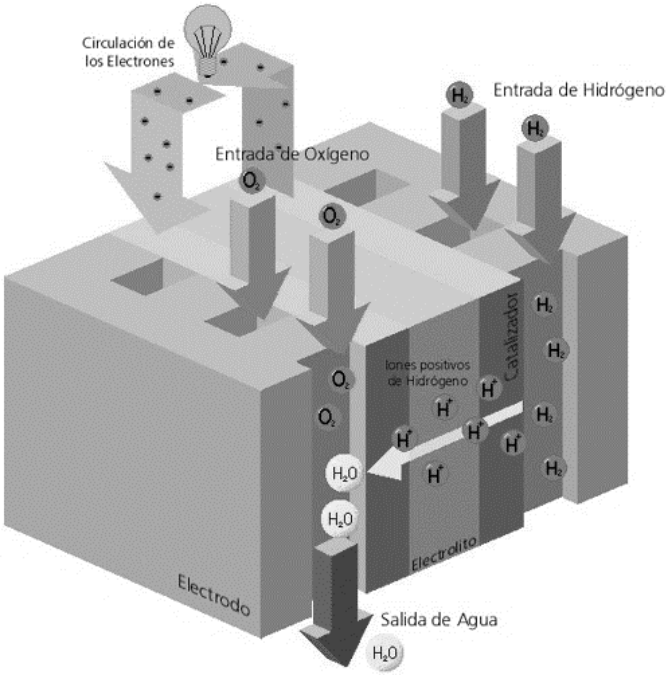


Figura 4-1. Esquema básico de una pila de combustible. [11]

4.1.2 Elementos de una célula de combustible

4.1.2.1 Electrodos

En los electrodos se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que permiten transformar la energía química en eléctrica. Cada electrodo es alimentado de forma continua por uno de los reactivos. El ánodo recibe el combustible y el cátodo recibe el comburente. De esta forma intercambian iones a través del electrolito y electrones a través del circuito externo con el otro electrodo.

En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del combustible (H_2), liberándose los electrones que fluyen al circuito externo según la ecuación 4-1.

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{4-1}$$

En el cátodo tiene lugar la reducción del comburente (aire u O_2), consumiendo los electrones que llegan por el circuito externo. En el caso de que el combustible sea H_2 la reacción catódica sería la ecuación 4-2. En este caso el cátodo también consume protones que son enviados desde el ánodo a través del electrolito.

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O \tag{4-2}$$

Para que el electrodo verifique reacciones en las que intervienen gases, soluciones acuosas y la propia superficie sólida del electrodo, es preciso que el electrodo tenga una elevada porosidad, permitiendo así suministrar una gran zona de reacción con un mínimo obstáculo para el acceso de reactivos y eliminación de los productos.

El electrodo también debe presentar elevada conductividad eléctrica, con objeto de permitir el intercambio de electrones con el circuito externo. En este elemento de la pila también se debe hallar presente el electrocatalizador, responsable de que se produzcan las reacciones redox de los electrodos. [8]

4.1.2.2 Electrolito

El electrolito es el medio encargado de transportar los iones de un electrodo a otro. Debe ser un material aislante con objeto de obligar a los electrones a pasar al circuito externo para poder extraer el trabajo de la pila, Como última misión del electrolito está el servir de separación entre el combustible y el comburente de modo que no se lleve a cabo una reacción de combustión sino de oxidación o reducción en el electrodo correspondiente.

4.1.2.3 Placas bipolares

Una celda tipo produce una diferencia de potencial pequeña entre los electrodos. Para obtener voltajes adecuados (diferentes para cada aplicación) se deben conectar muchas células en serie mediante placas bipolares. Las placas bipolares o separadoras son placas metálicas cuyas funciones son tanto conectar los electrodos de distinto signo y de diferentes celdas sobre toda su superficie para acumular los potenciales de cada célula individual, como conducir el combustible y el comburente a los respectivos electrodos gracias a unos canales que hay en ellas.

Las placas bipolares deben tener una alta conductividad eléctrica y térmica, una alta resistencia mecánica y a la corrosión, una baja permeabilidad para los gases y un coste razonable.

4.1.2.4 Pila

Aunque una pila está constituida por los elementos anteriormente citados, a esta asociación básica en este caso se la denomina celda o monocelda, reservando el termino pila para una asociación de celdas en serie para lograr la tensión de salida deseada (stack).

4.2 Tipos de pila de combustible

4.2.1 Clasificación de las pilas de combustible

Existen diversos criterios para clasificar las pilas de combustible. El más técnico atiende al tipo de electrolito empleado, según el cual las pilas más empleadas son:

Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Pilas alcalinas (AFC)

Pilas de ácido fosfórico (PAFC)

Pilas de carbonatos fundidos (MCFC)

Pilas de óxidos sólidos (SOFC)

En la siguiente tabla comparativa se reflejan las principales propiedades características de cada una de ellas:

Características	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Temperatura (ºC)	80	65-220	205	650	600-800	800-1000
Reformador externo (CH_4)	Sí	Sí	Sí	No	No	No
Tiempo de encendido (h)	< 0,1	<0,1	1-4	5-10	-	-
Densidad de potencia (mW/cm^2)	420	620	250	> 150	120	-
Eficiencia (% PCS)	> 50	>50	36-45	43-55	43-55	43-55

Tabla 4-1. Comparativa de tipos de pila de combustible. [8]

4.2.2 Pila PEMFC

Las pilas de combustible poliméricas se caracterizan por tener como electrolito una matriz polimérica conductora de protones, siendo por tanto una pila de tipo ácido. La estructura formada entre electrodos y electrolito es muy fina, y suelen estar conectadas mediante placas bipolares formando pilas compactas. Las PEMFC operan a temperaturas bajas (entre 40 y 80ºC), suficientes para mantener la humedad del electrolito.

En la figura 4-2 se puede apreciar el esquema básico del funcionamiento de una celda tipo PEMFC.

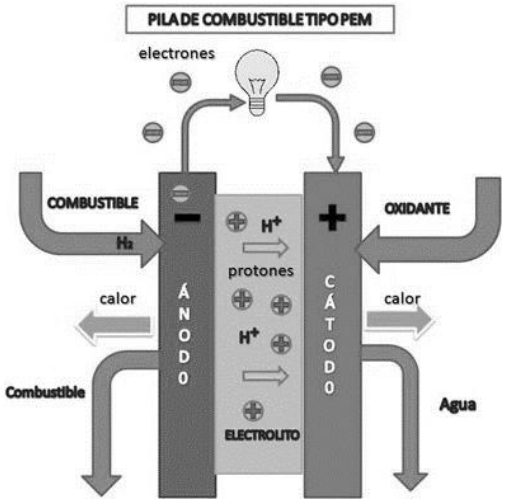


Figura 4-2. Esquema de funcionamiento de una celda PEMFC. [12]

Las reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones 4-3, 4-3 y 4-5 respectivamente.

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{4-3}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O \tag{4-4}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O \tag{4-5}$$

Las pilas de metanol directo son una variante de las PEMFC en las que el combustible es metanol. Se trata también de pilas ácidas en las que las reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones 4-6, 4-7 y 4-8 respectivamente.

$$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^- \tag{4-6}$$

$$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 3H_2O \tag{4-7}$$

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{4-8}$$

La principal ventaja de este tipo de pilas es su adaptabilidad a un gran número de aplicaciones, puede ser viable desde mW hasta kW de potencia y sirve tanto para aplicaciones portátiles como estacionarias, ya que la temperatura de funcionamiento no es un impedimento al ser relativamente baja. Por este mismo motivo su tiempo de encendido es bajo, además, puede trabajar en cualquier orientación y tiene altas densidades de potencia lo que las hace perfectas para aplicaciones en el transporte. [8]

4.2.3 Pila AFC

Las pilas de combustible de electrolito alcalino son pilas de baja temperatura que funcionan según los fundamentos de las pilas de combustible básicas o alcalinas, esto significa que la reacción se produce gracias a los grupos hidroxilos (que son los que se trasladan por el electrolito).

Al igual que en las pilas ácidas, aumentar la presión y la temperatura reduce las pérdidas de activación (aunque aumenta las fugas), aumentando el voltaje de una manera notable (aproximadamente 0,12 V si se aumenta la temperatura de 30 a 60 ºC). Por ello la temperatura mínima de trabajo de estas pilas se cifra en unos 60 ºC (ya que si se aumenta a más temperatura el incremento de voltaje es menor), dependiendo de la potencia de la célula, la presión de los reactivos y la concentración del electrolito.

En la figura 4-3 se puede apreciar el esquema básico del funcionamiento de una celda tipo AFC.

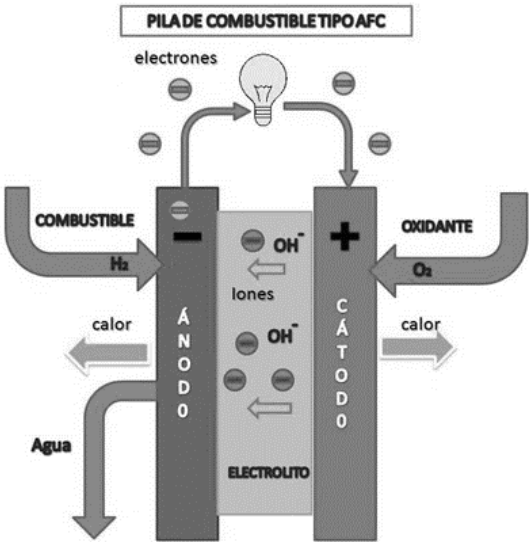


Figura 4-3. Esquema de funcionamiento de una celda AFC. [12]

Las reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones 4-9, 4-10 y 4-11 respectivamente.

$$H_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2H_2O + 2e^- \tag{4-9}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 2OH^- \tag{4-10}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O \tag{4-11}$$

Entre las principales ventajas de este tipo de pilas cabe destacar que las pérdidas de activación, al ser pilas básicas, son menores que en las pilas ácidas. Esto se debe a que cuenta con reacciones más favorables que le permiten trabajar con mayores voltajes. Por otra parte, presentan un menor coste y complejidad asociados al electrolito y electrodos, así como de catalizadores.

Sin embargo, este tipo de pilas cuenta con un inconveniente que oculta las grandes ventajas que posee. El electrolito reacciona con cierta facilidad con el dióxido de carbono, provocando pérdidas de efectividad y precipitados que aumentan las pérdidas de carga. [8]

4.2.4 Pila PAFC

En la pila de ácido fosfórico se producen las mismas reacciones de una manera similar a la pila de membrana, pero a una temperatura aproximada de 200ºC, es decir, es una pila de media temperatura. Es la pila más desarrollada hasta el momento por ser la primera en descubrirse.

La influencia de la presión, temperatura y presencia de CO y azufre de los gases es similar a las pilas de membrana, aunque el efecto de la falta de concentración de combustible no es muy notable por la poca irreversibilidad en el ánodo.

Su esquema de funcionamiento es similar al de la pila tipo PEMFC. (Figura 4-2).

Sus reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones anteriormente planteadas en la pila PEMFC (4-3, 4-4 y 4-5 respectivamente)

Entre las ventajas de este tipo de pila cabe destacar que el electrolito rechaza el CO_2 y que presentan un alto rendimiento para aplicaciones de cogeneración. No obstante, presenta problemas como la aglomeración del catalizador con el funcionamiento y la reacción del electrolito con el carbono del electrodo a voltajes sobre 0,8V.

4.2.5 Pila MCFC

La pila de carbonatos fundidos es una pila de alta temperatura que trabaja en torno a los 650 ºC. Su electrolito es una mezcla bifásica de carbonatos metálicos (como litio y potasio o litio y sodio) contenido en una matriz cerámica porosa de $LiAlO_2$. A altas temperaturas, se forma una sal fundida con excelentes propiedades conductoras para el paso de los carbonatos, aunque tiene un importante efecto en cuanto a pérdidas óhmicas.

En la figura 4-4 se puede apreciar el esquema básico del funcionamiento de una celda tipo MCFC.

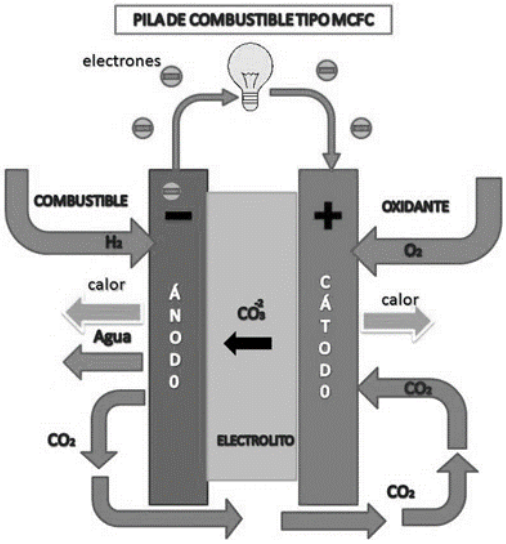


Figura 4-4. Esquema de funcionamiento de una celda MCFC. [12]

Las reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones 4-12, 4-13 y 4-14 respectivamente.

$$H_2 + CO_3^{-2} \leftrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^- \quad (4\text{-}12)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \leftrightarrow CO_3^{-2} \quad (4\text{-}13)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O \quad (4\text{-}14)$$

Otras reacciones anódica, catódica y global de la pila alternativas son las reflejadas en las ecuaciones 4-15, 4-16 y 4-17 respectivamente.

$$CO + CO_3^{-2} \leftrightarrow 2CO_2 + 2e^- \quad (4\text{-}15)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \leftrightarrow CO_3^{-2} \quad (4\text{-}16)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2 \quad (4\text{-}17)$$

La gran ventaja que presenta este tipo de pila es que la alta temperatura de operación le otorga una mayor flexibilidad de combustible, pudiendo reformar gas natural, alcoholes, gas de vertedero, carbón, biomasa y varios más. El reformado necesario para usar estos combustibles se puede llevar a cabo fuera de la pila (reformado externo) o dentro (reformado interno o directo) [8].

Este tipo de pilas también presenta una serie de desventajas que hay que solucionar antes de llegar a su comercialización, como la pérdida de electrolito a causa de reaccionar con los componentes del stack o la disolución del cátodo de NiO.

4.2.6 Pila SOFC

La pila de óxido sólido es un dispositivo que usa un material cerámico como electrolito debido a sus temperaturas de trabajo de hasta 1.100 ºC, lo que significa que es completamente sólido. Es por tanto más simple que otras pilas de media y alta temperatura descritas previamente. Por eso no ocurren los mismos problemas que con los electrolitos de las PAFC y MCFC (en los que hay que tener cuidado con los cambios de fase del electrolito para evitar dañar la estructura), y las altas temperaturas hacen que no se precisen metales preciosos como catalizadores.

En la figura 4-5 se puede apreciar el esquema básico del funcionamiento de una celda tipo SOFC.

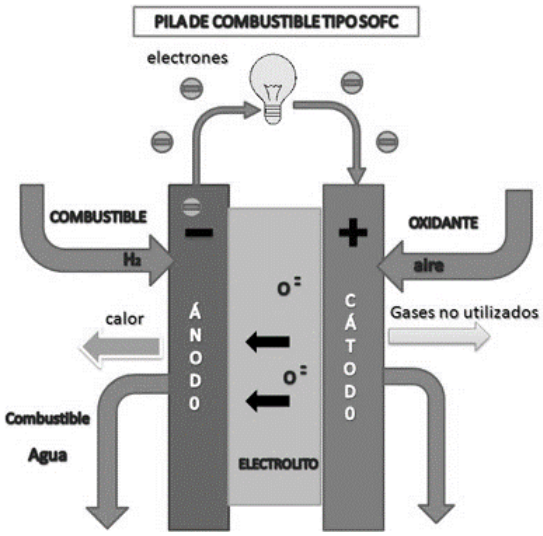


Figura 4-5. Esquema de funcionamiento de una celda SOFC. [12]

Las reacciones anódica, catódica y global de la pila vienen dadas por las ecuaciones 4-18, 4-19 y 4-20 respectivamente.

$$H_2 + O^{-2} \leftrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^- \quad (4\text{-}18)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{-2} \quad (4\text{-}19)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O \quad (4\text{-}20)$$

Otras reacciones anódica, catódica y global de la pila alternativas son las reflejadas en las ecuaciones 4-21, 4-22 y 4-23 respectivamente.

$$CO + O^{-2} \leftrightarrow CO_2 + 2e^- \quad (4\text{-}21)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{-2} \quad (4\text{-}22)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2 \quad (4\text{-}23)$$

Y como última alternativa tendríamos las reacciones anódica, catódica y global de la pila alternativas 4-24,4-25 y 4-26 respectivamente.

$$CH_4 + 4O^{-2} \leftrightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^- \quad (4\text{-}21)$$

$$2O_2 + 8e^- \leftrightarrow 4O^{-2} \quad (4\text{-}22)$$

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + CO_2 \quad (4\text{-}23)$$

Entre sus ventajas cabe destacar la alta calidad del calor disponible, que el CO puede usarse como combustible y que se obtienen elevados rendimientos de su utilización. Entre sus inconvenientes, la alta demanda de energía para lograr su funcionamiento [8].

5 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

"En la vida no existe nada que temer,
solo cosas que comprender"

–Marie Curie –

El hidrógeno solo se encuentra de forma natural en forma de compuesto. Esto hace que para su obtención en estado puro sea necesario descomponer la materia prima contenedora del mismo y existen una amplia variedad de métodos para lograrlo. El hidrógeno puede ser extraído de prácticamente todas las fuentes de energía primaria mediante el proceso pertinente, de modo que goza de una gran flexibilidad de producción, pudiendo así adaptarse al contexto y a las necesidades de las circunstancias que hacen necesaria su obtención.

Aunque existen métodos ya consolidados a través de los cuales se producen millones de toneladas al año en todo el mundo, la mayoría de estos procesos aún presentan un amplio rango de potencial de mejora y en su amplio conjunto se podría afirmar que la producción de hidrógeno se encuentra en fase de desarrollo e investigación, pues el objetivo de hacer de éste un recurso rentable, a pesar de que se han logrado enormes avances, continúa siendo un reto.

5.1 Introducción

En general cualquier sustancia en cuya composición aparezca el hidrógeno puede servir como una posible fuente para su obtención. Se puede producir hidrógeno a partir del agua o de los hidrocarburos, así como de materia orgánica de origen vegetal o animal.

El reformado es el proceso más habitual y desarrollado para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos como el etanol, el gas natural, los destilados de petróleo, entre otros, y de combustibles sólidos previamente gasificados o pirolizados. También puede obtenerse hidrógeno de recursos biomásicos como el gas de vertedero o el gas que se produce en los digestores de una depuradora de aguas residuales, o de compuestos de hidrógeno que no contienen carbono como el amoniaco o el hidruro de boro.

El hidrógeno es también el principal producto de la electrolisis del agua, siendo indiferente el origen de la electricidad empleada para provocar la ruptura de la molécula de agua durante el proceso.

En cualquier escenario, obtener hidrógeno, supone extraerlo de otras moléculas para lo que se necesitan grandes aportes energéticos. La extracción es más asequible si la fuente es un compuesto que se encuentra en estado energético alto, como es el caso de los combustibles fósiles, dado que en el propio proceso se produce parte de la energía necesaria, al contrario de lo que ocurre con compuestos en estados inferiores como el agua, que requiere grandes cantidades de energía para su disociación.

Los diferentes métodos de obtención de hidrógeno se podrían clasificar según su fuente y el resultado sería el reflejado en el esquema de la figura 5-1.

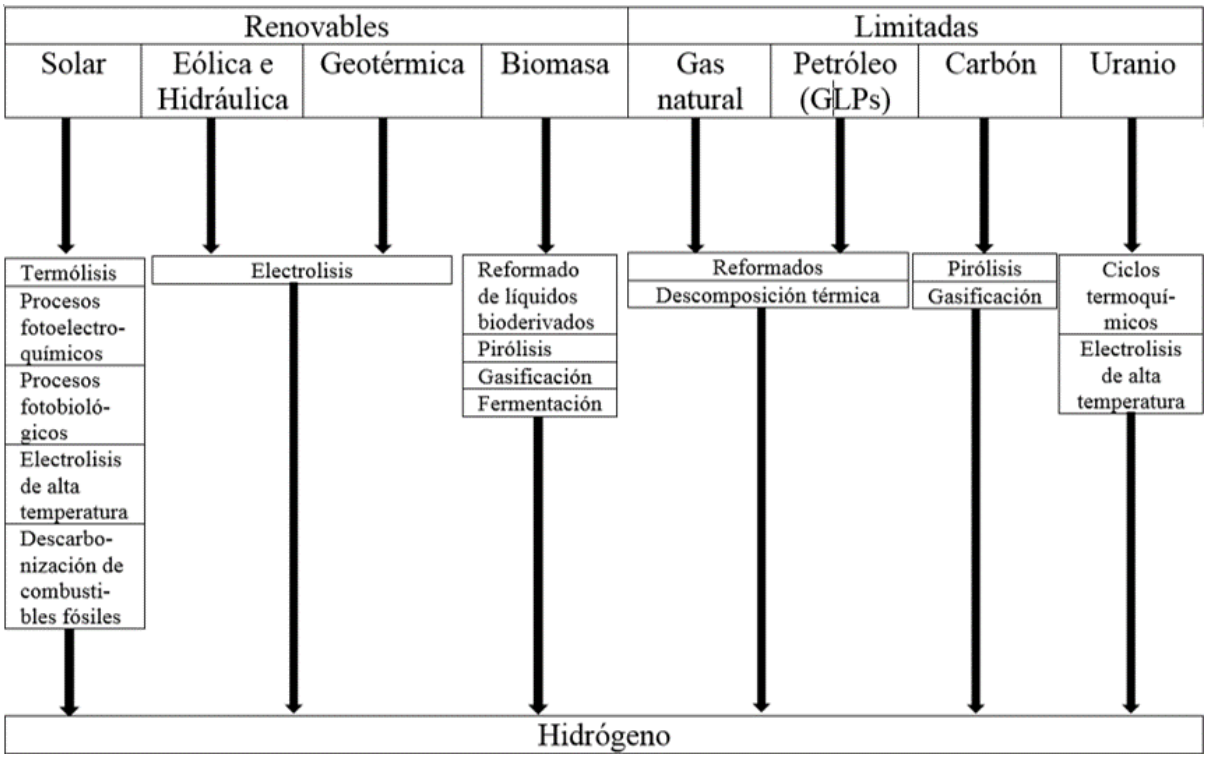


Figura 5-1. Clasificación de métodos de obtención de hidrógeno según su origen.

En la actualidad, el reformado de hidrocarburos, en especial del metano contenido en el gas natural, es el proceso más utilizado y el de menor coste de producción. El principal inconveniente son sus altas emisiones de CO_2. Por esa razón, el reformado de productos obtenidos a partir de la biomasa es una interesante opción que se beneficia de la madurez de esta tecnología ya consolidada y de la considerable reducción de emisiones contaminantes debida al cambio de materia prima.

En principio, la electrolisis del agua no genera contaminantes, pero demanda grandes cantidades de energía eléctrica, de modo que, en función de la obtención de esta energía eléctrica, su rango de contaminación es muy amplio y abarca desde cero emisiones (electricidad eólica o hidráulica) hasta niveles superiores a los del reformado si para la obtención de energía eléctrica se emplean hidrocarburos, pues hay que tener en cuenta los rendimientos de conversión a energía eléctrica.

Según la índole del proceso de obtención de hidrógeno, se pueden clasificar en:

- Procesos termoquímicos: utilizan la propia energía del combustible para elevar la temperatura en el reactor y promover reacciones para la liberación del hidrógeno que corma parte de su composición. Los más conocidos son el reformado, la pirólisis y la gasificación.

- Procesos electrolíticos: producción de hidrógeno mediante la descomposición de la materia prima (agua) al hacer pasar corriente eléctrica a través de ella. Se puede considerar como una manera de almacenar energía eléctrica en forma de gas para su posterior utilización, de manera similar a la carga de una batería.

- Procesos fotolíticos: utilizan la radiación solar para provocar la hidrólisis del agua, bien mediante biofotólisis o bien mediante la fotoelectrolisis.

- Procesos termolíticos: La termólisis implica la disociación de la molécula de agua mediante la aplicación de calor procedente de una fuente externa a temperaturas elevadas, como pueden ser la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura.

5.2 Procesos termoquímicos

5.2.1 Reformado

Aproximadamente la mitad de todo el hidrógeno que se produce en todo el mundo se obtiene a partir del reformado de gas natural.

Aunque este método de obtención de hidrógeno no tiene cabida en un escenario sostenible en el que se busca reducir la dependencia de los combustibles fósiles, se trata de una tecnología madura que puede aplicarse a otros combustibles de origen renovable. Así el reformado es un proceso adecuado para producir hidrógeno a partir del producto de la digestión anaerobia (biogás) o de alcoholes obtenidos por fermentación de la biomasa (bioetanol) o fabricados a partir del gas de síntesis obtenido mediante su gasificación y pirólisis (metanol). Además, el reformado de alcoholes abre la posibilidad de producir hidrógeno a bordo de los vehículos.

Se trata de los mismos procesos empleados en la producción del gas de síntesis, la mezcla de CO e hidrógeno utilizada históricamente como materia prima de la industria química para la obtención de amoniaco, naftas y metanol, entre otros.

Un proceso de reformado estándar consta de cuatro etapas, que son la purificación del combustible, el reformado catalítico, el desplazamiento y la depuración. Estos dos últimos se pueden englobas en lo que se denominaría proceso de purificación del reformado.

Los procesos de reformado se desarrollarán en profundidad en el siguiente capítulo del proyecto.

5.2.2 Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor (normalmente a unos 450 ºC para la biomasa y 1200 ºC para el carbón) en ausencia de un medio oxidante.

Los productos finales pueden ser gases, líquidos o sólidos. Las fracciones líquidas o bioaceites son los productos más prometedores para la producción de hidrógeno mediante posterior reformado.

Por ejemplo, la pirólisis de residuos sólidos orgánicos produce líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtener hidrógeno.

La proporción en que se obtienen cada uno de los productos básicos de la pirólisis depende de la tecnología empleada, la temperatura del reactor y el tiempo de resistencia fundamentalmente.

5.2.3 Gasificación

La gasificación es una reacción de combustión incompleta (con defecto de oxígeno) a partir de la que, como producto principal, se obtiene un gas combustible mezcla de CO, CO_2, H_2 y CH_4, en proporción variable según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso.

La reacción global:

$$C(s) + H_2O\ (g) \rightarrow\ 2H_2(g) + CO_2\ (g) \quad \Delta H_r = +88{,}7\ kJ/mol \tag{5-1}$$

Es el resultado de las siguientes reacciones parciales:

$$C(s) + H_2O\ (g)(1000ºC) \rightarrow\ CO(g) + H_2(g)\ \ \Delta H_r = +130\ kJ/mol \tag{5-2}$$

$$CO(g) + H_2O\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + H_2(g)\ \ \Delta H_r = -41{,}2\ kJ/mol \tag{5-3}$$

El oxígeno se limita entre el 10 y el 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700 y 1500 ºC.

El tipo de agente gasificante determina la composición del producto de la reacción.

Si se gasifica con aire se obtiene un gas pobre que en el caso de proceder de cartón o coque contiene 25-30% de CO, 65-70% de N_2 y algo de O_2 y CO_2. Para obtener hidrógeno sería absolutamente necesario incorporar una etapa de desplazamiento.

Utilizando oxígeno y vapor de agua se obtiene gas de síntesis (CO e hidrógeno) que puede ser empleado para obtener combustibles líquidos como metanol o gasolina. Este tipo de proceso de gasificación sería más apropiado de cara a la obtención de hidrógeno.

La temperatura y la composición del producto gaseoso depende de la cantidad de oxidante, vapor y diseño del gasificador empleado. Hay tres tipos de gasificadores a destacar, son los gasificadores de lecho fijo, de lecho fluido y de lecho de arrastre. En la figura 5-2 se aprecia un esquema básico estos tipos de gasificadores.

La temperatura y, en consecuencia, la composición del producto gaseoso depende de la cantidad de oxidante y vapor de agua y oxígeno puro, ya sean a partir de carbón o biomasa.

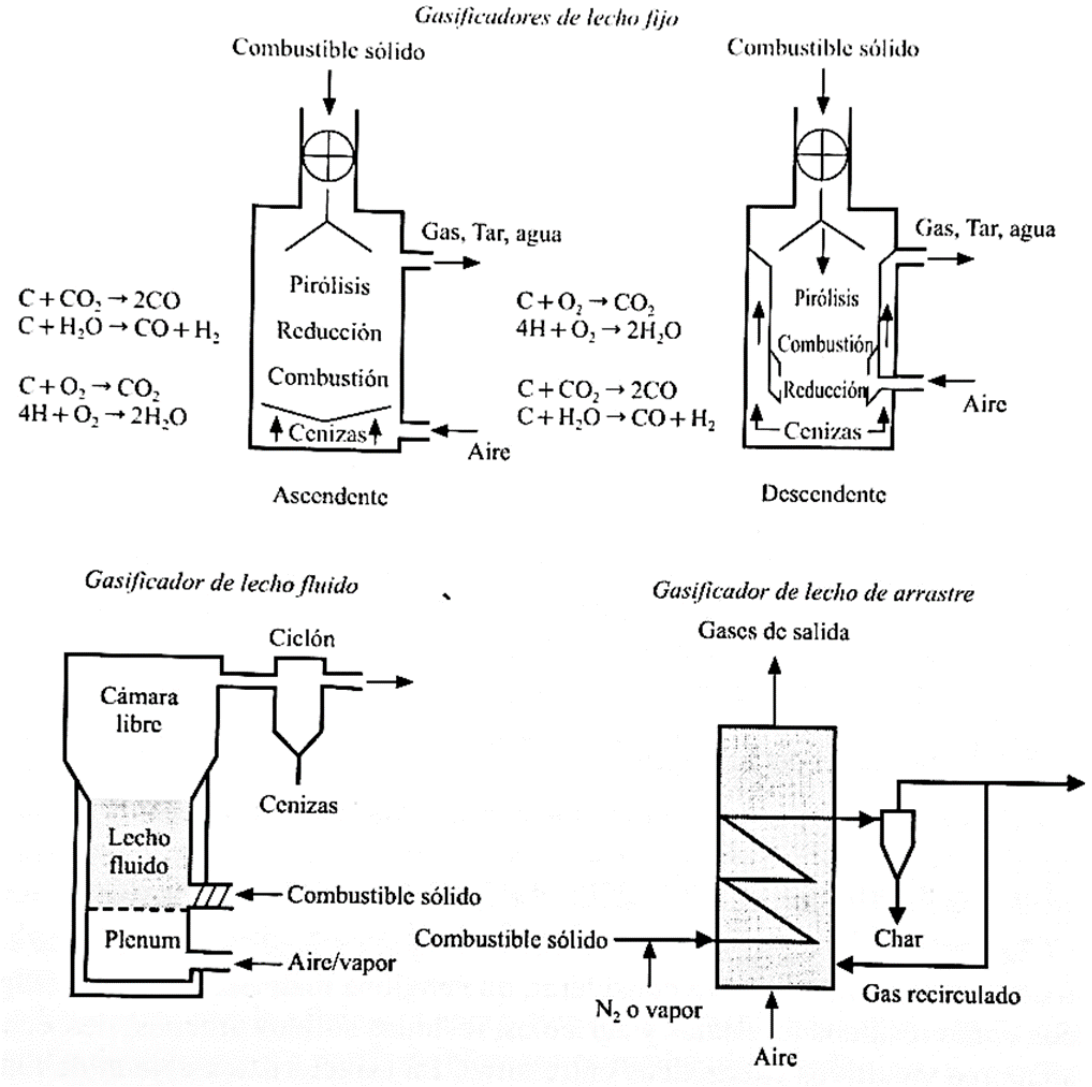


Figura 5-2. Tipos de gasificadores [2].

5.3 Procesos electrolíticos

La electrolisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Cuando ocurre en condiciones ambiente (25 ºC y 1 atm) resulta un proceso poco rentable, ya que si realizamos un balance energético sobre la ecuación global de la reacción (5-4), vemos que para disociar 1 mol de H2O en estado líquido a 25º C y 1 atm se consumen 237,75 kJ eléctricos mientras que el PCI del hidrógeno es de 241,82 kJ. Esto significa que, por cada 1 kJ de energía eléctrica suministrada, se obtienen 1,02 kJ de energía en forma de hidrógeno gaseoso.

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (5\text{-}4)$$

La obtención de un beneficio del 2% en energía no es rentable, ya que posteriormente se consumirá un porcentaje bastante mayor de energía para, por ejemplo, su almacenamiento. No obstante, la energía necesaria para la disociación de la molécula de agua disminuye a medida que aumenta la temperatura del proceso. Esto quiere decir que, si en lugar de agua líquida a temperatura ambiente se utiliza vapor de agua a una temperatura mucho más elevada, el rendimiento de la reacción será mucho más favorable.

Esto nos hace poder diferir entre dos formas de llevar a cabo la electrolisis: a baja temperatura y a alta temperatura.

5.3.1 Electrolisis de baja temperatura

El consumo eléctrico es muy elevado, prácticamente del mismo orden que la energía contenida en el hidrógeno producido. Si ese hidrógeno se utilizase para producir electricidad con un rendimiento dentro de lo habitual, resultaría un balance energético deficitario en electricidad. Este procedimiento, por tanto, sólo se justifica para obtener hidrógeno in situ en pequeñas cantidades y en ausencia de otro tipo de suministros.

Otra alternativa puede ser la integración con energías renovables (principalmente eólica) como método de almacenamiento de excedente de energía eléctrica producida. La temperatura de operación puede llegar hasta 80 ºC en electrolizadores alcalinos o de membrana de intercambio protónico.

5.3.2 Electrolisis de alta temperatura

El consume de electricidad, a pesar de seguir siendo alto, comienza a resultar asumible. Para esta operación se precisa disponer de vapor de agua de una fuente térmica de elevada temperatura, que puede ser energía solar concentrada o energía nuclear de reactores avanzados. Los electrolizadores deben también ser modificados, pasando a ser de óxidos sólidos. Los rangos de operación de este proceso están comprendidos entre los 700 y 1000 ºC.

5.3.3 Electrolizadores

El proceso de electrolisis se lleva a cabo en celdas unitarias con un voltaje bajo de funcionamiento, por ello se agrupan en stacks (conjunto de celdas unitarias en serie), que representa el núcleo en el que tienen lugar las reacciones electroquímicas, pero no son el único elemento que compone un electrolizador.

Los electrolizadores también están provistos de sistemas de control de potencia, control de flujo de reactivos y productos y elementos de seguridad.

Se distingue entre electrolizadores de baja temperatura (con temperaturas de operación inferiores a 150 ºC) y electrolizadores de alta temperatura (operan entre 700 y 1000 ºC)

Dentro de los diferentes tipos de electrolizadores, los más relevantes son los electrolizadores alcalinos, los de intercambio protónico y los de óxido sólido.

Las figuras 5-3 y 5-4 hacen referencia a las dos celdas más empleadas en la actualidad (alcalinas e intercambio protónico respectivamente)

En la actualidad, la electrolisis se utiliza además de para la obtención de hidrógeno u otros elementos, para la purificación de metales como puede ser el cobre y para la galvanotecnia, que consiste en recubrir la superficie de un metal con otro metal diferente.

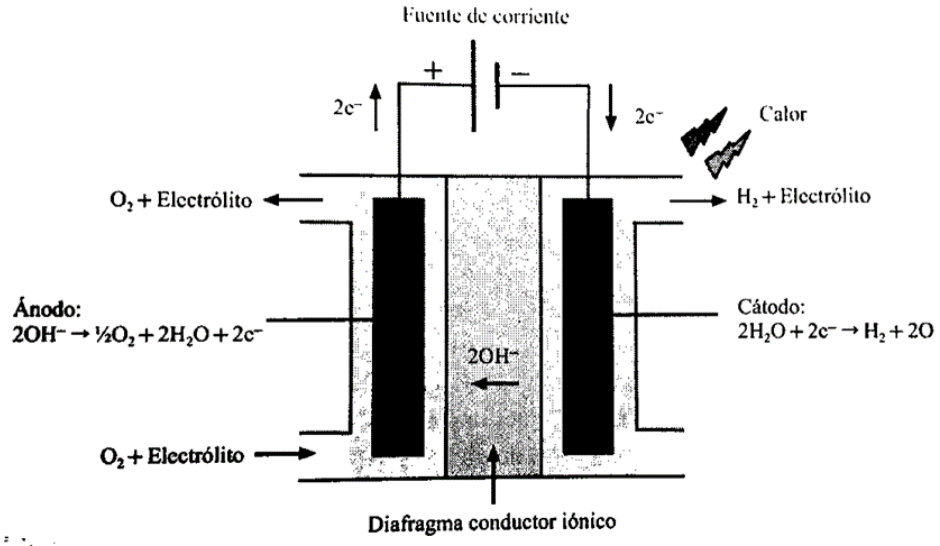


Figura 5-3. Esquema básico de una celda alcalina [2].

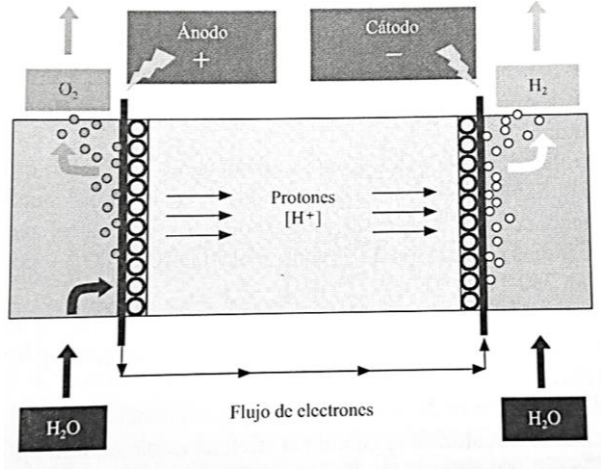


Figura 5-4. Esquema básico de una celda de intercambio de protones [2].

5.4 Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos hacen uso de la radiación solar incidente para provocar la hidrólisis del agua, es decir, la ruptura de la molécula para su separación en hidrógeno y oxígeno.

Existen principalmente dos procesos fotolíticos que se encuentran en fase de investigación y se contemplan más como posibles métodos funcionales a largo plazo: la biofotólisis y la fotoelectrolisis.

5.4.1 Biofotólisis

En la biofotólisis se extrae hidrógeno del agua mediante la luz solar y microorganismos especializados que realizan estas reacciones químicas, como son las algas verdes y las cianobacterias. Al igual que las plantas producen oxígeno durante la fotosíntesis, estos microorganismos consumen agua y producen hidrógeno como subproducto de sus procesos metabólicos naturales. Actualmente, los microorganismos hidrolizan el agua a una velocidad demasiado baja para la producción comercial del hidrógeno y a eficiencias de conversión muy discretas (10% en el caso de algas verdes y 6% en el caso de las bacterias fotosintéticas). Se está investigando cómo modificar estos microorganismos y en identificar otros microorganismos naturales que puedan desentrañar el mismo papel a niveles superiores de eficiencia.

5.4.2 Fotoelectrolisis

En la fotoelectrolisis la diferencia de potencial generada por la radiación solar en unos electrodos fabricados con ciertos semiconductores específicos, provoca la electrolisis del agua. Cada semiconductor opera de forma óptima con una longitud de onda, por lo que la investigación se está centrando en seleccionar aquellos que disocien el agua y sean estables en ella. Lo atractivo de este procedimiento es que ofrece gran potencial de reducción de costes, presenta una eficiencia un 30% mayor que la electrolisis realizada con células fotovoltaicas y se están obteniendo eficiencias de conversión de energía solar a hidrógeno de hasta 16% en laboratorio.

5.5 Procesos termolíticos

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor a altas temperaturas por medio de una fuente externa como puede ser la energía solar de concentración o la energía nuclear de alta temperatura.

Los principales tipos de procesos termolíticos se pueden agrupar en función de la temperatura de operación en tres clases de procesos. El proceso que mayor temperatura requiere (clase III) es la termólisis directa del agua, que se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 2225 ºC y por tanto resulta prácticamente inabordable. A temperaturas intermedias (clase II) se tienen los procesos de descarbonización (pirólisis, gasificación y reformado) situados todos alrededor de los 850 ºC, que ya se trataron en el apartado de procesos termoquímicos, pero también pertenecen a este. La diferencia entre los tres procesos de un apartado y del otro es que la fuente de calor en el caso de los procesos termolíticos es externa. También pertenece a esta clase la reducción de óxidos metálicos, que se lleva a cabo a temperaturas más elevadas, a niveles cercanos de los de clase III (en torno a unos 2000 ºC). Por último, relativamente baja temperatura (entre 650 y 750 ºC) se llevan a cabo los procesos de clase I, de los que el de yodo-azufre es el más prometedor.

6 PROCESO DE REFORMADO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

"Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos es el océano"

– Isaac Newton –

Un proceso de reformado estándar consta de cuatro etapas, que son la purificación del combustible, el reformado catalítico, el desplazamiento y la depuración. Estos dos últimos se pueden englobas en lo que se denominaría proceso de purificación del reformado.

La función principal de la purificación del combustible es evitar que los catalizadores del reformador se vean perjudicados con ciertos venenos presentes en trazas en el combustible, para ello, este debe someterse a una etapa de purificación por absorción selectiva antes de ser introducido en el reformador.

En la segunda parte del proceso, es decir, el reformado catalítico del combustible, es donde se lleva a cabo la transformación deseada y las tres principales reacciones son el reformado con vapor de agua, la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

Esta parte del proceso consiste principalmente en transformar dos reactivos (el hidrocarburo y bien agua o bien oxígeno en función del tipo de reformado que se lleve a cabo) en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno puro.

La última etapa del proceso consistiría en la purificación del reformado. El motivo de su necesidad viene dado porque en la reacción de reformado todo el carbono que contiene el combustible se transforma en monóxido de carbono y, de pendiendo de la materia prima, el producto también puede incluir compuestos de azufre y otros contaminantes debido a reacciones parásitas durante el proceso de reformado.

6.1 Purificación del combustible

El azufre es el veneno más habitual en los combustibles y su naturaleza y nivel de presencia dependen del tipo de hidrocarburo y tratamiento previo al que haya sido sometido. El cloro suele estar también presente en los gases de vertedero mientras que en las fracciones pesadas del petróleo y sus derivados suelen aparecer trazas de compuestos metálicos.

También se da la existencia de compuestos orgánicos perjudiciales para el proceso, pero éstos no se absorben con facilidad, de modo que previamente hay que transformarlos en inorgánicos mediante una reacción de hidrogenación con catalizadores específicos.

La siguiente figura (6-1) representa el esquema básico de un proceso de purificación.

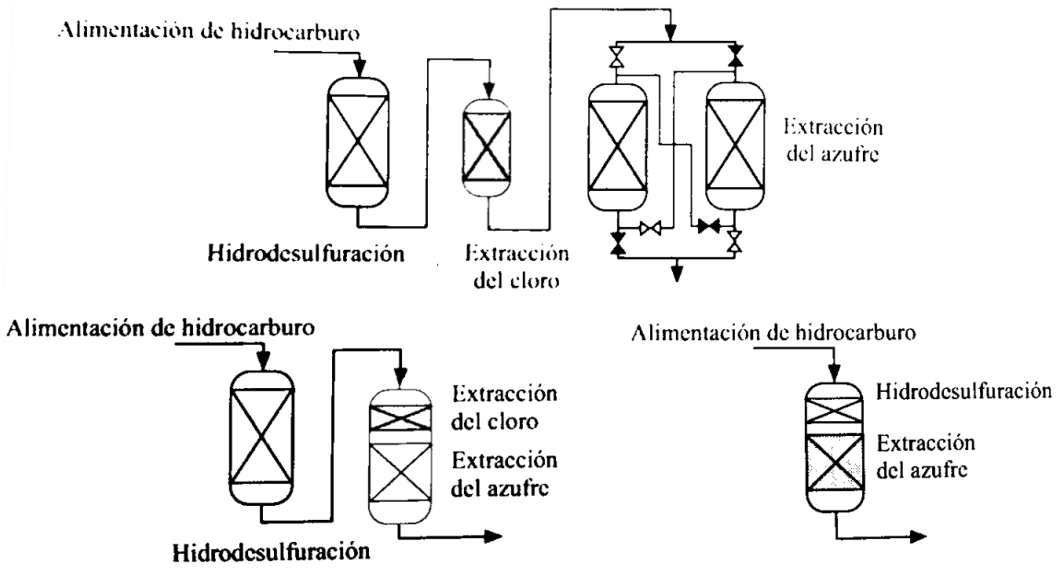


Figura 6-1. Etapa de purificación del combustible [2].

6.2 Reformado catalítico

Los procesos de reformado son los más habituales hoy día para la obtención de hidrógeno. Desde un punto de vista termodinámico se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren aporte de calor desde una fuente externa, como en el reformado con vapor de agua. Los segundos liberan calor en la reacción, siendo el caso de la oxidación parcial. En el reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo.

6.2.1 Reformado con vapor de agua (SMR)

El reformado con vapor de agua es un proceso aplicable a la mayoría de los hidrocarburos gaseosos y líquidos (gas natural, GLPs, biogás, líquidos obtenidos a partir de biomasa, etc.) y a los alcoholes.

Consiste en poner en contacto el hidrocarburo con vapor de agua a altas temperaturas en presencia de un catalizador. El proceso tiene lugar a temperaturas en torno a 840-950 ºC y presiones moderadas, comprendidas entre 20 y 30 bar.

La composición del producto de reacción o reformado depende esencialmente del combustible procesado y contiene hidrógeno, CO, CO_2 y combustible sin reaccionar. La etapa de reformado de vapor con agua se basa en la siguiente reacción endotérmica:

$$C_nH_m + n\,H_2O + Calor \rightarrow n\,CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 \qquad (6\text{-}1)$$

En general el rendimiento del proceso se calcula como la relación entre la energía que contiene el hidrógeno existente en los productos de la reacción y la que ha entrado con el combustible

El combustible más habitual utilizado para este tipo de reformado es el metano (CH_4), y su reacción es claramente endotérmica ya que se requieren 206,14 kJ por cada mol de metano para que se lleve a cabo. Su forma es la siguiente:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H_r = +206{,}14\ kJ/mol \tag{6-2}$$

El rendimiento de dicho proceso se sitúa alrededor del 80% si se mide respecto al PCI del hidrógeno producido y del gas natural consumido. Este alto rendimiento es principalmente debido a que el gas natural contiene más del 90% de metano, que es el gas con mayor proporción de átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono en una molécula.

La eficiencia de la conversión del hidrocarburo se puede ver favorecida por el aumento de la cantidad de vapor, pero supone un incremento en el coste del proceso. Una relación típica es de 2,8-3,2 partes de vapor por cada parte de carbono.

La proporción del combustible respecto al agua desempeña un papel importante en la formación de hidrógeno mientras se suprimen las reacciones no deseadas. El agua debe proceder de una fuente externa o, en el caso de que el reformador esté próximo a una pila de combustible, puede utilizarse el agua que se produce en el interior de la pila.

El hidrocarburo y el vapor de agua se ponen en contacto en el interior de unos tubos de catalizador a base de Ni y alúmina.

El calor necesario para que la reacción tenga lugar y se mantenga se obtiene quemando parte del combustible alimentado situados en el techo del reactor. También se puede utilizar como combustible el producto que sale de la unidad de purificación del hidrógeno, una fracción de reformado o, si el reformador está vinculado a una pila, el flujo de escape del ánodo. El principal problema de este proceso es la formación de NO_x y otros contaminantes si las temperaturas del quemador no alcanzan los 1480 ºC.

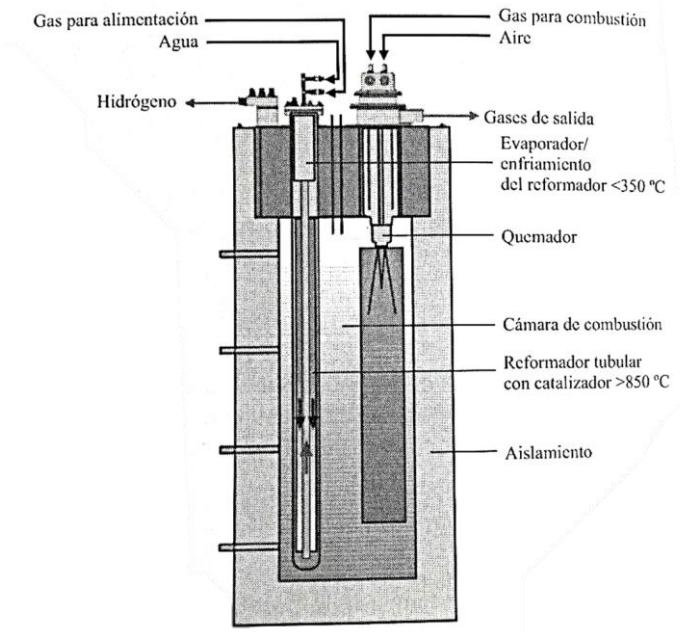


Figura 6-2. Reformador catalítico [2].

Los gases a la salida del reformado se enfrían en la zona de convección de una caldera de vapor con el fin de recuperar parte del calor e incrementar el rendimiento global del sistema.

A partir de este punto, el reformado entra en lo que previamente hemos denominado proceso de purificación del reformado, cuyo objetivo principal es extraer el hidrógeno con la máxima pureza posible y mínimo impacto ambiental.

En la figura 6-3 se puede apreciar el esquema básico de una planta de reformado con vapor de agua para el caso del gas natural como combustible.

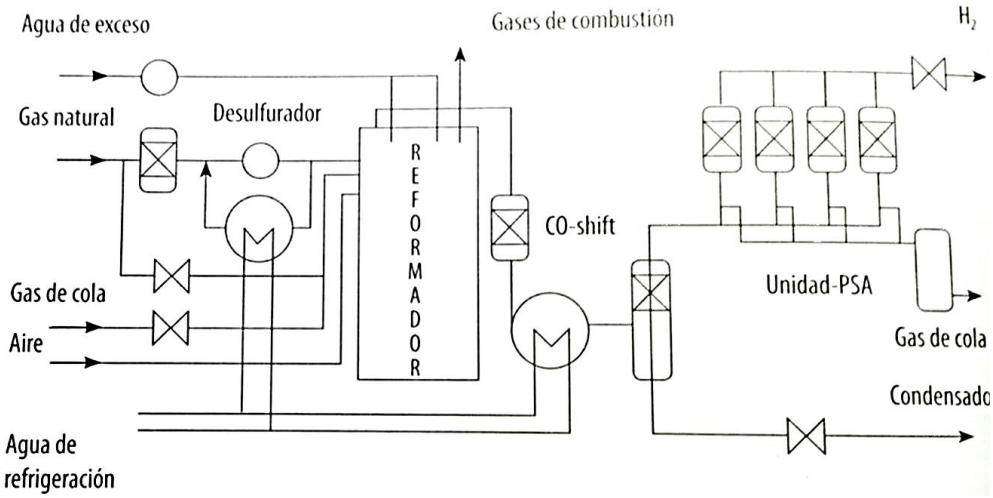


Figura 6-3. Esquema básico de reformado con vapor de agua para gas natural [13] [8].

6.2.2 Oxidación parcial (POX)

En este proceso se hace reaccionar el hidrocarburo con una cantidad de oxígeno por debajo de la estequiométrica en presencia de catalizadores de forma que el carbono se oxide parcialmente, dado este último hecho nombre al proceso.

En el caso del metano la reacción del proceso sería la 6-3.

$$2\,CH_4 + O_2 \rightarrow 2\,CO + 4\,H_2 \qquad \Delta H_r = -36\,kJ/mol \tag{6-3}$$

El agente oxidante puede ser oxígeno puro o aire (dado su alto contenido en O_2) y la reacción transcurre a temperaturas por encima de 800 ºC. A pesar de la necesidad de altas temperaturas, la oxidación parcial es un proceso exotérmico, es decir, libera calor, por lo que en este caso se puede prescindir de quemadores externos que mantengan esas temperaturas.

El proceso es generalmente más rápido que el de reformado con vapor y los reactores suelen tener un tamaño considerablemente menor. Como se puede ver comparando ambas reacciones para el caso del metano (6-2 y 6-3), con la oxidación parcial se produce inicialmente menos cantidad de hidrógeno por unidad de combustible suministrada que mediante el proceso de reformado con vapor.

Los productos de la reacción contienen principalmente hidrógeno y monóxido de carbono (además de nitrógeno en el caso de que la reacción tenga lugar con aire en vez de oxígeno puro) y una cantidad relativamente pequeña de dióxido de carbono y otros compuestos.

El rendimiento de este proceso llega a ser de aproximadamente 70% para grandes producciones a nivel industrial.

El hecho de que la reacción sea exotérmica y se active con facilidad presenta una interesante vía de aplicación para la producción de hidrógeno a bordo de vehículos, aprovechando así la experiencia ya existente heredada de los vehículos alimentados con gas natural.

En la figura 6-4 se puede apreciar el esquema básico de un proceso de oxidación parcial.

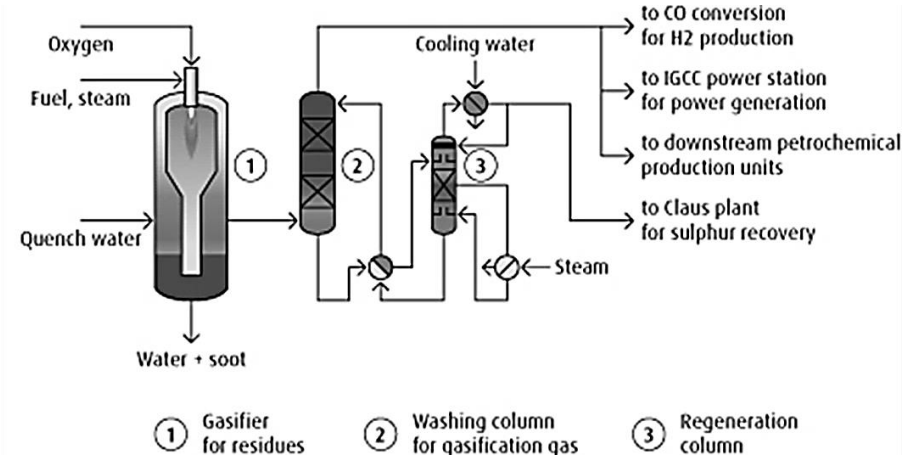


Figura 6-4. Esquema básico del proceso de oxidación parcial. [7]

6.2.3 Reformado autotérmico (ATR)

El reformado autotérmico es un proceso ya desarrollado y aplicado actualmente a grandes unidades de procesamiento centralizadas. No obstante, se está trasladando también esta tecnología a pequeños equipos.

El reformado autotérmico reúne la compacidad y la capacidad de operar a diferentes cargas de los reactores de oxidación parcial con la eficiencia de los reformadores de vapor mediante la combinación de los dos tipos de reactores en una sola unidad.

Las reacciones globales de este proceso para un hidrocarburo genérico son las siguientes:

$$C_nH_m + n/2\ O_2 \rightarrow n\ CO + \frac{m}{2} H_2 + Calor \tag{6-4}$$

$$C_nH_m + n\ H_2O + Calor \rightarrow n\ CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 \tag{6-1}$$

En un reformador autotérmico los reactivos (en este caso combustible, vapor y oxígeno o aire) se introducen en un lecho mixto de catalizador. Por medio del calor liberado en la reacción de oxidación se aprovecha la de reformado por vapor, dando lugar a un balance neto de energía nulo y eliminando la necesidad de una fuente externa de calor. Este proceso requiere una cuidadosa integración térmica y estrictos controles para garantizar el equilibrio de calor y el ajuste de la temperatura de ambas reacciones.

En la figura 6-5 se aprecia un esquema del proceso de reformado autotérmico para el caso específico del metano y en la figura 6-6 la estructura básica de un reformador autotérmico.

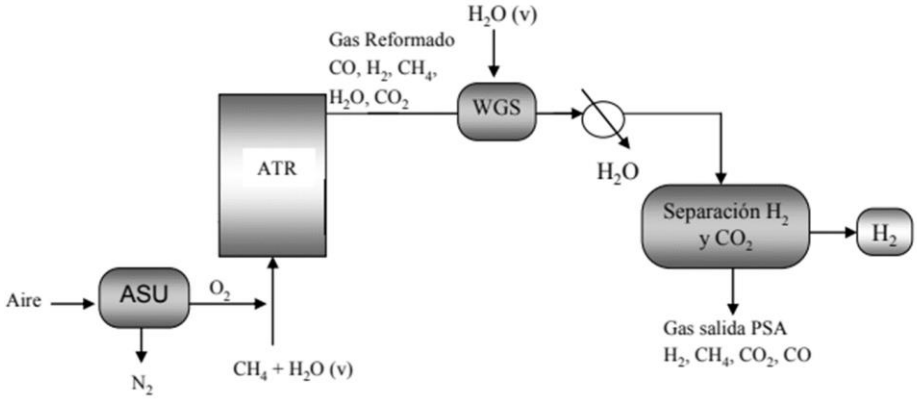


Figura 6-5. Esquema de proceso de reformado autotérmico para metano. [14]

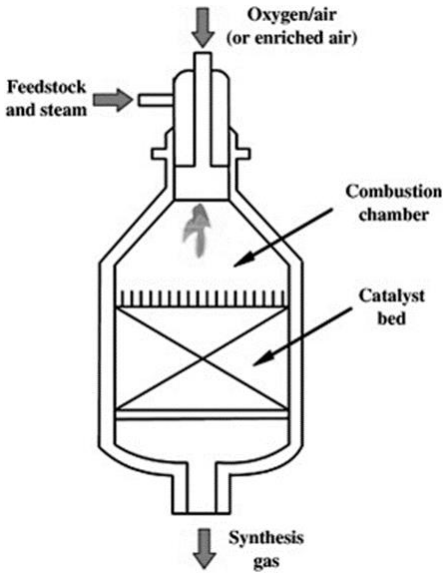


Figura 6-6. Estructura básica de un reformador autotérmico [13].

6.3 Purificación del reformado

La purificación del reformado es un proceso dividido en dos etapas que son la eliminación del monóxido de carbono y la extracción del hidrógeno. En la primera etapa el monóxido de carbono se transforma en dióxido de carbono mediante una reacción de desplazamiento. Posteriormente, la oxidación y la metanización consiguen incrementar dicha conversión. En la segunda etapa se extrae de la corriente del reformado mediante un proceso de desorción con membranas.

6.3.1 Desplazamiento del monóxido de carbono

El monóxido de carbono está presente en el reformado en una proporción de entre el 15 y el 60%, dependiendo de la alimentación y de la reacción.

A la salida del reformador, el gas normalmente fluye a una temperatura de entre 700 y 1400 ºC y se somete a una reacción de desplazamiento cuyo fin es convertir la mayor parte del CO presente en el gas de síntesis en CO_2 mediante la siguiente reacción:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_r = -41{,}17\ kJ/mol \tag{6-5}$$

Se observa que la reacción, además de eliminar CO, produce hidrógeno, que es el propósito principal del proceso conjunto. Para incrementar esta conversión de CO en CO_2, se emplean catalizadores y el vapor en exceso de la etapa anterior.

Un reactor de desplazamiento habitual de una sola etapa convierte entre el 80 y el 95% del CO. No obstante, el hidrógeno se suele demandar en estados muy altos de pureza del orden del 99,999% de modo que la conversión se suele realizar en dos o más etapas.

Puesto que, como apreciamos en la ecuación 6-5, la reacción es exotérmica, el calor liberado en el desplazamiento se aprovecha para precalentar la alimentación a la entrada del reformador para mejorar así el rendimiento global del proceso.

El gas de reformado en este punto puede llegar a contener entre el 16 y el 20% de dióxido de carbono que en procesos posteriores habrá que separar adecuadamente.

6.3.2 Oxidación selectiva

Otro método para reducir la cantidad de CO presente en el reformado es mediante la oxidación selectiva. Este proceso consiste en introducir el reformado en un lecho catalítico al que se inyecta también oxígeno o aire, lo que facilita las dos siguientes reacciones:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + calor \tag{6-6}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + calor \tag{6-7}$$

Como se puede apreciar, la reacción 6-7 es contraproducente al objetivo de nuestro proceso, de modo que para favorecer la primera reacción en lugar de la segunda se controla el nivel de temperatura en el reactor. Temperaturas demasiado elevadas favorecen la producción de agua mientras que temperaturas demasiado bajas favorecen su condensación.

La oxidación selectiva es el método de purificación más compacto y es capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono a niveles muy bajos, de 5 a 10 ppm. El principal inconveniente es que requiere complejos sistemas de control, especialmente para mantener los niveles de monóxido de carbono bajos durante los transitorios de carga.

6.3.3 Metanización

La metanización es la reacción del monóxido de carbono y dióxido de carbono con el hidrógeno para producir metano y agua según las siguientes reacciones:

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + calor \tag{6-8}$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O + calor \tag{6-9}$$

Como se puede observar, estas reacciones son contrarias a las del reformado del metano y, por lo tanto, cambian el sentido de la producción de hidrógeno realizada inicialmente. Si este proceso se realiza directamente sobre el flujo del reformado, prácticamente todo el hidrógeno producido podría ser consumido sin obtener producción neta de hidrógeno. Sin embargo, si se elimina el dióxido de carbono antes de la metanización utilizando otros medios (como la adsorción), el monóxido de carbono restante puede reducirse exitosamente hasta niveles muy bajos con pocas pérdidas en el rendimiento global de producción de hidrógeno.

6.3.4 Adsorción/desorción por cambio de presión (PSA)

El gas finalmente obtenido, rico en hidrógeno y dióxido de carbono, pero con restos de agua, monóxido de carbono y combustible se hace pasar por un condensador en el que se la retira el vapor de agua.

La corriente gaseosa resultante del proceso anterior se depura en un sistema de adsorción-desorción por cambio de presión. Con este proceso se recupera hasta el 85% del hidrógeno del reformado obteniéndose a la salida hidrógeno con una pureza del 99,999%.

Los procesos de PSA están basados en la capacidad que tienen algunos sólidos para adsorber gases a presión. A mayor presión, mayor cantidad de gas adsorbida. Cuando la presión se reduce, el gas se desorbe y se libera de nuevo.

Los adsorbentes de los sistemas PSA son materiales muy porosos y con mucha área superficial, que son capaces de discriminar entre los diferentes gases. Los más típicos son el carbón activo, el sílica gel, la alúmina y las zeolitas.

Las instalaciones convencionales de PSA utilizan lechos estacionarios rellenos de una mezcla de cristales de zeolita y arcillas. El diámetro típico de estas partículas es de 2 o 3 mm y esta configuración ofrece una gran área superficial, pero provoca una alta caída de presión, que, de no tenerse en cuenta en el diseño y la operación de la instalación, puede producir la fluidización del lecho y el desgaste de las partículas.

La mayor limitación de utilizar este proceso de purificación con las pilas de combustible es que los gases que entrar en contacto con las zeolitas deben estar completamente secos. En el caso contrario, el agua se adsorbería sobre las superficie de las zeolitas reduciendo su eficiencia e impidiendo el proceso PSA. Estos enlaces (adsorción química) o se rompen con las variaciones de flujo y presión, por lo que para recuperar la actividad del adsorbente debe aportarse calor. Este fenómeno puede evitarse utilizando un desecante que absorba la humedad del gas a la entrada.

6.3.5 Membranas metálicas de separación

Las membranas metálicas de separación ofrecen una barrera física a todos los gases excepto al hidrógeno. Por el contrario, el reformado se ve sometido a una considerable caída de presión. Mediante este método se puede separar más de un 99% del hidrógeno con una pureza del 99,9999%.

Las instalaciones son compactas, sencillas y fiables, pero presentan altos costes de construcción debido a que las membranas se fabrican con aleaciones, frecuentemente plata-paladio.

Otras desventajas de las membranas de la separación de metal incluyen la necesidad de volver a humidificar el hidrógeno antes de su uso en las pilas de combustible y que el reformador debe estar a presión. El uso de un reformador presurizado resulta en un aumento del peso y tamaño de la instalación de producción de hidrógeno, que puede verse levemente compensado por la sencillez de las membranas con respecto a otros equipos de purificación.

Los gases que quedan absorbidos en los sistemas de depuración constituyen el llamado gas de cola que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador para proporcionar parte del calor necesario para el proceso.

7 REFORMADO AUTOTÉRMICO DE DIÉSEL PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

"Hay, en verdad, dos cosas diferentes: saber y creer que se sabe. La ciencia consiste en saber; en creer que se sabe está la ignorancia"

– Hipócrates –

Los sistemas de movilidad y transporte en la actualidad están extensamente dominados por los motores de combustión interna y, en consecuencia, por el consumo de hidrocarburos con sus correspondientes grados de contaminación y emisión de gases de efecto invernadero que contribuyen severamente al calentamiento global.

Con la introducción de la pila de combustible como método auxiliar de producción de energía para sistemas móviles y de transporte estas consecuencias se pueden aminorar de sobremanera. Aunque en el caso del reformado de hidrocarburos también se produzcan emisiones de gases de efecto invernadero, su tratamiento a la salida de la pila de combustible es relativamente asumible, de modo que la reducción de la contaminación sería apreciable.

7.1 Introducción

Las celdas de combustible se consideran como uno de los dispositivos de energía más limpia para la generación de energía para aplicaciones domésticas y de propulsión. Las dos pilas de combustible más prometedoras, las pilas PEMFC y las pilas SOFC, están ampliamente investigadas. Las PEMFC son una opción prometedora para las unidades de energía auxiliares móviles (APU) para aplicaciones de propulsión, mientras que las SOFC se consideran principalmente para la generación combinada de calor y energía estacionaria (CHP).

Los combustibles derivados de biomasa se pueden utilizar en las células de combustibles y de ese modo ayudan a reducir el costo de operación. Las PEMFC utilizan gas hidrógeno de alta pureza como combustible, mientras que las SOFC prefieren el gas de síntesis rico en hidrógeno. Desde las últimas 6 a 7 décadas, el hidrógeno a escala industrial se ha producido principalmente mediante el proceso de reforma del metano con vapor (SMR). El hidrógeno producido por SMR se utiliza principalmente en refinerías y plantas de fertilizantes. Se utiliza en hidrotratamiento, hidrodesulfuración y muchos otros procesos de refinería para la producción de combustibles como gasolina, diésel y otros productos. En las plantas de fertilizantes se utiliza para la fabricación de amoníaco, metanol y otros productos químicos derivados como la urea, el ácido nítrico y el nitrato de amonio.

La mayoría de los reformadores de vapor industriales utilizan catalizadores de Ni soportados sobre un soporte de cerámica, que operan a temperaturas de 700 a 950 ºC, con presiones que van desde 15 a 30 atm. Las altas temperaturas favorecen termodinámicamente la reacción de reformado con vapor (SR) en oposición a las altas presiones. En la industria, es necesario operar de 15 a 30 atm debido a las economías de escala, al permitir mayores flujos de producción en plantas más pequeñas. [15]

La principal desventaja del proceso de reformado con vapor es su endotermia, lo que significa que debe proporcionarse una fuente significativa de calor, que varía según la naturaleza del combustible. A diferencia del reformado con vapor, la producción de hidrógeno por oxidación parcial (PO) es exotérmica, lo que significa que es energéticamente autosuficiente. Pero dado que implica el uso de un oxidante como oxígeno o aire, el rendimiento de hidrógeno es menor en comparación con reformado con vapor, ya que carece de la contribución del hidrógeno producido a partir de vapor.

A diferencia del reformado con vapor, la oxidación parcial no requiere una fuente de calor externa para desplazar el equilibrio a la derecha de la ecuación de la reacción general del proceso como resultado del calor de reacción exotérmico. El uso de aire u oxígeno da como resultado la oxidación del combustible para producir el calor necesario, lo que reduce el rendimiento de hidrógeno. Para resolver el problema de menor rendimiento de hidrógeno en caso de la oxidación parcial y del calor de reacción endotérmico en el caso del reformado con vapor, se ha desarrollado una combinación de ambos procesos denominada reformado autotérmico (ATR). Esta combinación se considera una de las opciones más atractivas para el reformado a bordo de hidrocarburos complejos como el queroseno y el diésel para la generación de hidrógeno para las pilas de combustible. El reformado a bordo se refiere a la producción de hidrógeno en un vehículo alimentado por pila de combustible.

Sus principales características son: un bajo requerimiento de energía (debido a las reacciones complementarias SR y PO), bajo consumo de energía, alta velocidad espacial del gas (GSV) [15], al menos un orden de magnitud mayor que el reformado con vapor tradicional y una relación H_2 / CO preestablecida fácilmente regulada por las relaciones de reactivo de entrada y el reciclado de CO_2. [15]

El diésel es uno de los mejores sistemas de almacenamiento de hidrógeno debido a su gran densidad volumétrica de hidrógeno (100 kg H_2/m^3) y a su importante densidad gravimétrica (15% H_2). Este es el principal motivo de las investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la generación de hidrógeno utilizando diésel como materia prima en las reacciones de producción, con la utilización de diversos catalizadores para evaluar los rendimientos, las ventajas y las desventajas de esta nueva metodología de producción de hidrógeno. [16]

Se pueden utilizar varias tecnologías de pilas de combustible en APU, la celda de combustible de membrana de intercambio de protones a baja temperatura (PEMFC) es la más utilizada para aplicaciones de transporte debido a su alta densidad de potencia y baja temperatura de operación. Estas propiedades son relevantes para un arranque en frío rápido y compacidad para restricciones de espacio en aplicaciones de vehículos.

El reformado autotérmico de diésel resulta un ámbito de estudio de interés debido a su potencial de aplicación en el campo de la generación de hidrógeno a bordo previamente comentada para pilas tipo PEMFC. Como ya se ha expuesto con anterioridad, el almacenamiento en forma de hidrógeno puro (ya sea líquido o gaseoso) para sistemas móviles y aplicación al transporte, es bastante complejo y costoso debido a las características que deben tener los sistemas de almacenamiento (altas presiones, temperaturas criogénicas, grandes volúmenes, grandes requisitos de hermeticidad, sistemas avanzados de seguridad, etc.), de modo que el hecho de poder transportarlo en forma de un compuesto rico en hidrógeno para su posterior extracción in situ, proporciona grandes perspectivas de mejoría para esta tecnología.

A lo largo de los últimos quince años, se han llevado a cabo diversos estudios en relación con el reformado autotérmico del diésel y la gasolina para la producción de hidrógeno, haciendo uso de sustitutos de estos hidrocarburos en forma de combinaciones simples de otros hidrocarburos que en conjunto poseen características similares. Es el caso, por ejemplo, del hexadecano [16] y de una mezcla en porcentajes de 70% de n-dodecano y 30% de tolueno [17], ambos para el caso de estudio del diésel como fuente de hidrógeno.

En estos estudios a menudo se comparan las tecnologías de reformado autotérmico de la gasolina y el diésel con las tecnologías actuales de producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural con vapor de agua, pues actualmente es la que ostenta el mejor rendimiento de producción de hidrógeno a gran escala. Los resultados revelan que los rendimientos de esta nueva tecnología no son tan altos como los del reformado de gas natural con vapor de agua, pero que a pesar de ello son admisibles y en función del ámbito en el que se desee implantar pueden resultar incluso más interesantes debido a una serie de características específicas que se expondrán más adelante.

7.2 Principios

El procesamiento del combustible consiste en las secciones de reformado y limpieza (figura 7-1). La sección de reformado contiene los reactores de reformado: un reactor autotérmico (ATR) o dos unidades de reformado de vapor o un reactor de oxidación parcial (POX). En este caso nos centraremos exclusivamente en el caso del reactor ATR. La sección de limpieza y purificación está formada principalmente por reactores de desplazamiento a alta y baja temperatura (HTS y LTS) y el reactor de oxidación preferencial o selectiva (PROX). Además de estos tres últimos reactores, en función del tipo de purificación demandada, se pueden añadir más etapas de purificación ya mencionadas anteriormente como pueden ser la de metanización, la de adsorción/desorción por cambio de presión y la de membranas metálicas de separación. Con todas las etapas mencionadas se podría llegar a alcanzar una pureza superior al 99,9999% en el hidrógeno producido. [18]

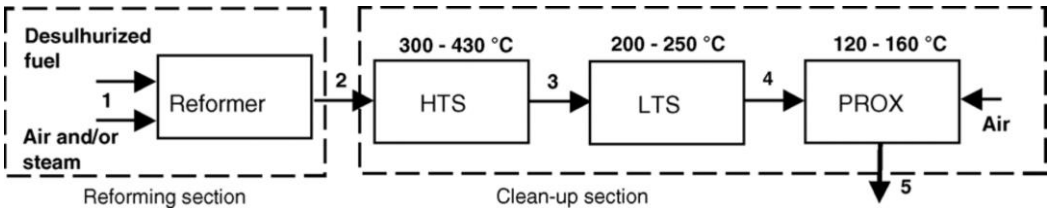


Figura 7-1. Diagrama del reformado y secciones de purificación. [18]

7.2.1 Principios termodinámicos del ATR para diésel

La composición del gas de los productos del reformado autotérmico de diésel puede ser calculada termodinámicamente como función de la temperatura basándose en el principio de minimización de energía libre de Gibbs.

En el caso del estudio llevado a cabo por *Inyong Kang* y *Joongmyeon Bae* en 2006 [16] sobre el reformado autotérmico de diésel para la aplicación a células de combustible, para realizar estos cálculos se emplea el hexadecano ($C_{16}H_{34}$) previamente nombrado, como sustituto del diésel durante el estudio, debido a la variabilidad de la composición del diésel y a su similitud en comportamiento químico, brindando así las siguientes reacciones generales para los distintos tipos de reformado:

- Reformado con vapor:

$$C_{16}H_{34} + 32H_2O \rightarrow 49H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = 2336\ kJ/mol \tag{7-1}$$

- Oxidación parcial:

$$C_{16}H_{34} + 16O_2 \rightarrow 17H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = -5694\ kJ/mol \tag{7-2}$$

- Reformado autotérmico:

$$C_{16}H_{34} + 16H_2O + 8O_2 \rightarrow 33H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = -1739\ kJ/mol \tag{7-3}$$

Una reacción genérica de ATR para hidrocarburos puede expresarse de la siguiente manera. (Se supone que los productos contienen solo H_2 y CO_2).

$$C_nH_mO_p + x(O_2 + 3{,}76N_2) + (2n - 2x - p)H_2O \rightarrow nCO_2 + \left(2n - 2x - p + \frac{m}{2}\right)H_2 + 3{,}76xN_2 \quad (7\text{-}4)$$

Siendo x la proporción molar de combustible para el O_2.

En la ecuación 7-4, la cantidad requerida de agua reactiva cambia dependiendo de la cantidad de O_2. A medida que x disminuye, se requiere más H_2O. Si x es 0, el proceso de reformado autotérmico se convertiría en un proceso de reformado con vapor de agua (de ATR a SR) [16]. Para la ecuación 7-4, el calor de la reacción puede ser descrito por la siguiente ecuación, en la que ΔHr representa el calor de la reacción.

$$\Delta Hr = n\Delta H_{f,CO_2} - (2n - 2x - p)\Delta H_{f,H_2O} + \Delta H_{f,fuel} \quad (7\text{-}5)$$

Existe un valor $\mathbf{x_o}$ de $\mathbf{x}$ comprendido entre 0 y n para el cual la reacción es termoneutral, es decir, un valor de x para el cual la reacción no es ni endotérmica ni exotérmica.

$$x = x_o,\ \Delta H_{r,298K} = 0 \qquad \textit{Siendo } 0 < x < n \quad (7\text{-}6)$$

Por debajo de dicho valor, la reacción es endotérmica mientras que por encima es exotérmica. A medida que la variable x aumenta en la ecuación, mayor es la exotermicidad de la reacción. En el caso de que x sea superior a n, se produce agua. [16]

La estequiometría de H_2O se calcula simplemente usando la ecuación 7-4 para $x = x_o$. Sin embargo, cuando se determina la cantidad de agua a suministrar, se debe considerar la posibilidad de formación de coque. Hay que calcular un valor mínimo de H_2O / C_n que inhibirá la formación de coque.

A medida que aumenta el valor de la relación H_2O / C_n, disminuye la temperatura mínima necesaria para inhibir la formación de coque.

7.2.2 Catalizadores

Una parte importante en todo proceso de reformado son los catalizadores, siendo los catalizadores basados en metales nobles los más utilizados (Rh y Pt principalmente) debido a su alta resistencia al coque y a su alto rendimiento de H_2. La influencia de las interacciones estructurales y electrónicas entre promotores y soportes es bien conocida por mejorar la actividad catalítica. Particularmente, se ha estudiado la actividad catalítica intrínseca de ciertos materiales tales como Gd_2O_3, CeO_2, ZrO_2, MgO y óxidos mixtos para condiciones de reacción particulares, especialmente para el postratamiento del gas de escape [19].

Esto último se debe a su capacidad de retener y liberar oxígeno, conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), que mejora las interacciones redox con metales nobles, promoviendo reacciones de oxidación. En cuanto a soportes, los de alúmina se han utilizado ampliamente por su gran superficie y estabilidad térmica. Los de alúmina delta y gamma son los más utilizados para reformar catalizadores debido a su gran área de superficie.

Mawdsley y Krause, en 2006 [20] estudiaron el uso de un 2% en peso de catalizador Rh / La-Al2O3 en un reactor ATR con gasolina libre de azufre (S) y posteriormente con 34 ppm de S en el rango de temperatura de 700 a 800ºC. Los autores demostraron que la actividad del catalizador se ve afectada por el contenido de S en el combustible que depende de la temperatura (una recuperación de la actividad del catalizador al 50% a 700ºC y una recuperación completa a 800ºC cuando se cambió el S que contenía gasolina por gasolina libre de S.

En comparación con Rh, los catalizadores de Pt soportados con alúmina han mostrado una mayor tendencia a la formación de coque, lo que representa un reto para el reformado autotérmico del diésel y otros combustibles líquidos que compartan cierto grado de similitud con él.

7.2.3 Reformadores

Un proceso de reformado autotérmico no requiere una fuente externa de calor para desplazar la reacción de equilibrio hacia un grado de conversión más alta, pero la principal desventaja del proceso es la disipación del calor de reacción exotérmico y los efectos de la temperatura en el catalizador y el reformador. Por supuesto, la reducción de tamaño es también uno de los aspectos importantes que se investigan para aplicaciones más limitadas en cuanto a requisitos de espacio y movilidad, como por ejemplo la generación de energía automotriz utilizando celdas de combustible. [15]

En la actualidad se siguen diseñando y patentando reformadores autotérmicos para combustibles líquidos como la gasolina, el diésel o el queroseno. En la figura 7-2 se puede apreciar el esquema de uno de esos diseños, en el que se aprecian los componentes más relevantes y las secciones más básicas, que son comunes a prácticamente todos ellos.

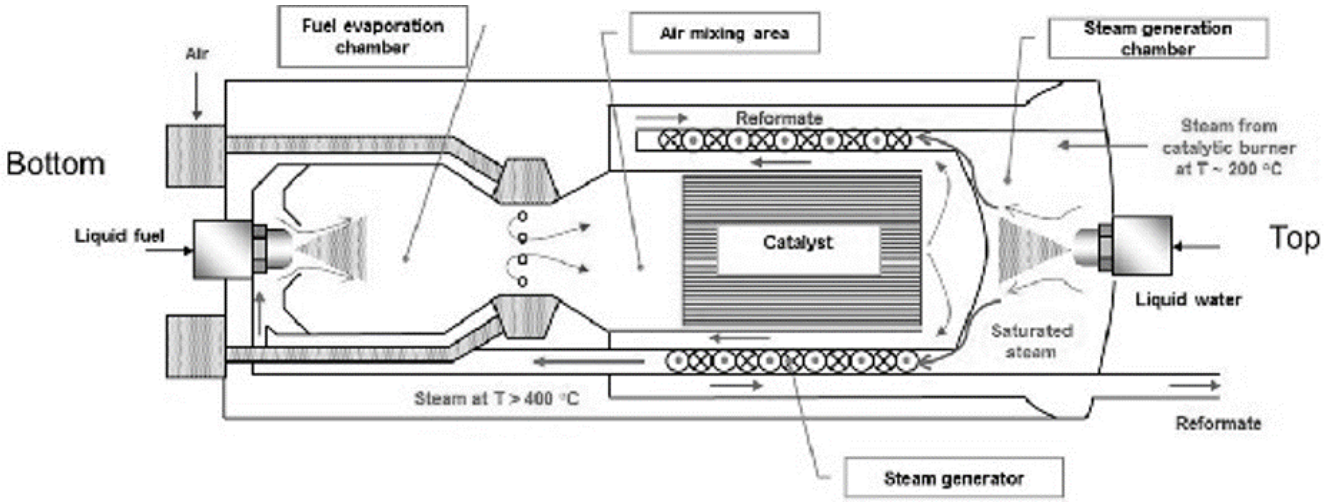


Figura 7-2. Reformador autotérmico de diésel y queroseno diseñado por el grupo Juelich. [21]

En la figura 7-2 resultan fácilmente apreciables los elementos que componen el reformador autotérmico y su localización (la localización puede variar de un modelo a otro). En el funcionamiento del reformador, cada una de las secciones posee una función concreta a lo largo del proceso, que sería el siguiente para el caso de la figura 7-2:

En estado estable, el combustible líquido se inyecta a temperatura ambiente en la cámara de evaporación. Allí, el combustible se evapora completamente utilizando el flujo de entalpía de una mezcla de vapor y aire (como gas portador), que ingresa a la cámara de evaporación (fuel evaporation chamber) a una temperatura elevada en el rango de 420 ºC a 460 ºC. El vapor a estas temperaturas se proporciona alimentando una corriente de agua fría y aire a través del generador de vapor interno (steam generator) del ATR y luego pasando la mezcla de vapor y aire a través de un cartucho de calentamiento externo.

Se inyecta un flujo adicional de aire detrás de la cámara de evaporación de combustible, en la denominada zona de mezcla (air mixing area). La mezcla resultante, que consiste en vapor, aire y combustible evaporado entra en el catalizador (catalyst) donde tienen lugar las reacciones de reformado autotérmicas. El calor residual de estas reacciones se usa en el generador de vapor interno como se mencionó anteriormente.

7.3 Resultados experimentales

En el estudio llevado a cabo por *Inyong Kang* y *Joongmyeon Bae* [16], del que previamente se mencionó que utilizaron hexadecano como sustituto del diésel para llevar a cabo los cálculos teóricos de la investigación, se extraen una serie de resultados que, junto con otros estudios como el de *R.K. Kaila y A.O.I. Krause* [17] o el de *Atilla Ersoz, Hayati Olgun y Sibel Ozdoganb* [18] nos llevan a esclarecer las propiedades tangibles del proceso de reformado autotérmico de diésel de cara a la obtención de hidrógeno.

7.3.1 Escenario experimental 1

El primer caso experimental que se va a proceder a analizar es el de *Atilla Ersoz, Hayati Olgun y Sibel Ozdoganb* [18]. Su objetivo es la comparación entre los diferentes tipos de reformado para la obtención de hidrógeno de cara a la utilización en pilas de combustible tipo PEMFC.

7.3.1.1 Metodología

Se analizan diferentes tipos de reformados para el gas natural, la gasolina y el diésel con objeto de lograr el mayor grado de conversión de combustible posible, es decir, la mayor producción de hidrógeno para una misma cantidad de combustible.

Para ello se establecen valores medios y características habituales de los diferentes combustibles, procesos y elementos que tienen función alguna en el camino que va desde el reformado hasta la utilización del hidrógeno en la pila de combustible tipo PEMFC.

En la tabla 7-1 se exponen los valores funcionales para cada proceso, en la tabla 7-2, las características de la célula PEM utilizadas para llevar a cabo el estudio, y en la 7-3, las características de los componentes auxiliares.

Proceso	Temperatura (ºC)	Presión (bar)	H_2O/C	O_2/C
ATR	600-900	3	2,0-3,5	0,25-2,0
PRE-SR	500-550	3	2,0-3,5	-
SR	700-850	3	2,0-3,5	0,25-2,0
POX	800-1100	3	-	-

Tabla 7-1. Rangos de procesos para el estudio experimental [18]

Reacción anódica	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	Área activa	0.04 m^2
Reacción catódica	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	Refrigerante	Agua
Utilización del combustible	80%	Utilización de aire	50%
Tª a la salida	70 ºC	Densidad de corriente	249 mA/cm^2
Presión (bar)	3	Potencia DC de salida	100kW
Voltaje aprox. de la célula	750 mV	Número de celdas individuales	1250

Tabla 7-2. Características de la pila PEMFC [18]

Componente	Parámetro	Valor
Bomba de combustible	Eficiencia adiabática (%)	65
Bomba de agua	Eficiencia adiabática (%)	75
Bomba de agua (refrigerante)	Eficiencia adiabática (%)	75
Compresor	Eficiencia adiabática (%)	70
Expansor	Eficiencia adiabática (%)	75
Intercambiadores de calor	Temperatura mínima de acercamiento (ºC)	25
Quemador	Temperatura de salida (ºC)	650
Expulsión	Temperatura de salida (ºC)	155
Conversor DC/AC	Eficiencia de conversión (%)	98

Tabla 7-3 Características de elementos auxiliares [18]

7.3.1.2 Resultados

En la tabla 7-4 se aprecian los resultados de los diferentes valores de rendimiento para los diferentes procesos y combustibles. Observamos que el gas natural mediante el reformado con vapor de agua es el que, a igualdad de condiciones, presenta un mejor rendimiento de conversión del combustible, así como también un mejor rendimiento eléctrico neto.

Observamos también que para los procesos de ATR y SR del diésel y gasolina, los valores de conversión son considerablemente aproximados. El SR es un proceso que requiere grandes aportes energéticos, mientras que en el caso del ATR, la reacción de oxidación parcial genera el aporte energético necesario para la SR, anulando la necesidad de aporte energético externo.

Combustible	Proceso	Eficiencia	Con integración de calor	Sin integración de calor
Gas natural	SR (H_2O/C =3,5)	η_{FP}	98	89
		$\eta_{net,el}$	48	39
Gasolina/Diesel	SR (H_2O/C =3,5)	η_{FP}	86	-
		$\eta_{net,el}$	42	-
	ATR (H_2O/C =3,5 O_2/C =0,5))	η_{FP}	86	-
		$\eta_{net,el}$	37	-
	POX	η_{FP}	74	-
		$\eta_{net,el}$	31	-

Tabla 7-4. Eficiencias global de proceso y neta eléctrica. [18]

Combustible	η_{FP}	η_{FC}	η_{Aux}	$\eta_{net,el}$
Gas natural	98,1	50,6	97,0	48,2
Gasolina	85,5	50,6	95,1	41,1
Diesel	86,3	50,6	97,1	42,4

Tabla 7-5. η de procesamiento de combustible (η_{FP}), de pila de combustible (η_{FC}), de auxiliares (η_{Aux}) y eléctrico neto ($\eta_{net,el}$). [18]

El resultado del estudio concluye que el mejor rendimiento de procesamiento de combustible viene dado por parte del reformado de gas natural con vapor de agua con un margen apreciable de diferencia respecto a la gasolina y el diésel. No obstante, no es la eficiencia el único factor que determina la viabilidad de un proceso. El reformado de gas natural con vapor de agua presenta una serie de inconvenientes que lo hacen no ser la primera opción en determinados contextos.

El SR de gas natural es un proceso cuyos reactores son en la actualidad demasiado grandes como para tener cabida en el entorno de la producción de hidrógeno a bordo de vehículos. También requiere más espacio de almacenamiento que la gasolina y que el diésel, además, al ser un gas, requiere sistemas de seguridad más avanzados que los combustibles líquidos.

Por otra parte, realizando una comparación entre gasolina y diésel, observamos que, aunque la diferencia no sea excesivamente grande, la eficiencia del diésel supera a la de la gasolina. Si, además, a este hecho se le añade que el diésel posee mayor cantidad de hidrógeno por unidad de peso que la gasolina, llegamos a la conclusión de que, para la producción de hidrógeno en aplicaciones relacionadas con el transporte y la propulsión, la elección principal podría ser en un principio el diésel.

7.3.2 Escenario experimental 2

Se procede ahora a analizar el estudio llevado a cabo por *R.K. Kaila y A.O.I. Krause* [17] sobre el reformado autotérmico de gasolina y diésel como combustibles simulados.

7.3.2.1 Metodología

La simulación de los combustibles consistió en realizar mezclas de n-heptano, n-dodecano, tolueno y metilciclohexano (MCH) según las concentraciones molares siguientes: Para el caso del diésel la mezcla consistió en un ratio de 30/70 molar de tolueno y n-dodecano respectivamente, mientras que para la simulación de gasolina se empleó una mezcla de ratios 20/30/50 en concentración molar de tolueno, n-heptano y MCH respectivamente.

La termodinámica de las reacciones de ATR de n-heptano, n-dodecano y tolueno se calcularon con HSC Chemistry versión 5.11. para determinar las condiciones de reacción bajo las cuales podría lograrse una reacción total térmicamente neutra en ATR.

Se prepararon dos catalizadores de metales nobles, 0,5% en peso de Rh / ZrO_2 y 0,5% en peso de Pt / ZrO_2 mediante impregnación en seco usando una solución al 10% en peso de Rh $(NO_3)_3$ en ácido nítrico diluido (5% en peso) y una solución de Pt $(NH_4)_4$ $(NO_3)_2$. El soporte de ZrO_2 se molió a un tamaño de partícula de 0,25-0,3 mm y se calcinó a 900 ° C durante 16 h. Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a temperatura ambiente durante 4 h y a 100 ◦ C durante la noche, seguidos de calcinación a 700 ◦C durante 1 h (velocidad de calentamiento 80 ◦ C / h). Se usó un catalizador comercial de 15% en peso de NiO / Al_2O_3 (0,2-0,3 mm) para comparación.

La temperatura de la celda de muestra se ajustó a 230 ºC para mantener los hidrocarburos superiores en la fase gaseosa. Se supuso que se consumía todo el oxígeno, ya que la relación de alimentación de O_2/C era menor que la relación estequiométrica de las reacciones de POX. La cantidad de hidrógeno formado se calculó a partir de los balances de masa sobre la base del caudal de gas seco medido. La selectividad se calculó con la ecuación 7-7, donde n_i es la cantidad molar de producto i.

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \tag{7-7}$$

7.3.2.2 Resultados

El valor absoluto de las entalpias de reacción de SR y POX aumenta notablemente con la longitud de cadena del hidrocarburo (tabla 7-6). Dado que el SR es altamente endotérmico, el reactor debe calentarse sustancialmente, especialmente cuando el agua se alimenta en exceso (H_2O/C > 1 mol / mol). Sin embargo, cuando se agrega oxígeno (ATR), el sistema total se puede conducir a condiciones térmicamente neutras.

Las relaciones óptimas de alimentación de O_2/C y las conversiones SR y POX en ATR termoneutral a 700 ◦C se presentan en la tabla 7-6.

Hidrocarburo	$\Delta H_{r,700K}$ (kJ/mol)		O_2/C óptimo (mol/mol)	Conversión en ATR termoneutral (mol%)		H_2/CO en productos (mol/mol)		
	SR	POX		SR	POX	SR	POX	ATR
Tolueno	925	-808	0,27	46,6	53,4	1,57	0,57	1,05
MCH	1145	-592	0,33	34,2	65,8	2,00	1,00	1,48
n-Heptano	1180	-592	0,34	31,9	68,1	2,14	1,14	1,48
n-Dodecano	2122	-849	0,36	28,6	71,4	2,08	1,08	1,38

Tabla 7-6. Datos termodinámicos calculados para ATR termoneutral de los combustibles a 700 ºC [17].

En la tabla 7-7 se refleja el resultado del ATR para los combustibles simulados haciendo uso del mismo tipo de catalizador. En la tabla se comparan sus rendimientos (selectividades) que, en resumidas cuentas, es lo que nos interesa de cara a la producción de hidrógeno.

Combustible simulado	Composición				Selectividad del producto (%mol)			
	Tolueno	n-Heptano	n-Dodecano	MCH	H_2	CO	CO_2	Etano
Diesel (800 ºC)	30	0	70	0	61,7	14,8	20,5	1,4
Gasolina (900 ºC)	20	30	0	50	54,9	27,3	13,5	0,4
Gasolina (700 ºC)	20	30	0	50	56,3	23,7	19,3	0,0

Tabla 7-7. Selectividad del diésel y gasolina simulados para ATR con catalizador de NiO/Al_2O_3 [17].

En la tabla 7-7 se aprecia que la selectividad del ATR de diésel simulado con catalizador de NiO/Al_2O_3 a 800 ºC es apreciablemente más favorable de cara a la producción de hidrógeno que la reacción equivalente de gasolina simulada a 900 ºC. Bien es verdad que, como se aprecia en la tabla 7-7, la selectividad del proceso aumenta al disminuir la temperatura. Aun así, la selectividad del ATR de diésel simulado a 800 ºC es notoriamente mejor que la del ATR de gasolina simulada a 700 ºC, por lo que se puede deducir que a igualdad de temperaturas de ATR e igualdad de catalizador, la selectividad del diésel simulado por lo general va a resultar más favorable.

Entrando ya en el análisis de los catalizadores empleados, se aprecia que, en el ATR de gasolina y diésel simulados, se lograron altas selectividades de hidrógeno y una conversión casi completa de hidrocarburos en catalizadores Rh/ZrO_2 y NiO/Al_2O_3 en todo el rango de temperatura estudiado, y prácticamente no se formaron productos secundarios. En el catalizador de Pt/ZrO_2, por otro lado, las conversiones de hidrocarburos y las selectividades del producto para el hidrógeno y el monóxido de carbono fueron menores, y tuvo lugar craqueo térmico. Sin embargo, se lograron selectividades de producto similares a las de los catalizadores de rodio y níquel en el catalizador de platino cuando la temperatura se elevó hasta 850-900 ºC.

La conversión de agua y la selectividad al dióxido de carbono disminuyeron con el aumento de la temperatura, lo que probablemente se debió al equilibrio del WGS que se desplazó hacia el monóxido de carbono y el agua. Esto afectó también la relación molar H_2/CO del producto, que disminuyó cuando se elevó la temperatura.

En los experimentos de ATR de combustibles simulados, se acumuló muy poco coque en ambos catalizadores de metales nobles, a diferencia de los experimentos de níquel donde la caída de presión sobre el reactor aumentó ligeramente con el tiempo. Sin embargo, se notó una leve desactivación durante los experimentos de ATR en los catalizadores de níquel y rodio, y la desactivación fue más fuerte en ATR de la gasolina simulada que en ATR del diésel simulado. Por otra parte, las partículas de catalizador de níquel exhibieron algunos desmoronamientos durante el experimento, tal vez debido a la formación de carbón bajo los átomos de níquel activos.

Los catalizadores de metales nobles soportados por zirconia fueron, por lo tanto, considerablemente más estables frente a la formación de coque que el catalizador de níquel. Sin embargo, en ATR de gasolina simulada en el catalizador de rodio, se notó una disminución significativa en las conversiones de hidrocarburos y la selectividad de hidrógeno durante el segundo ciclo de ATR. De hecho, ya se observó cierta disminución en la conversión de tolueno a temperaturas más bajas (750 ◦ C) durante el primer ciclo de ATR. Sin embargo, las conversiones de hidrocarburos y las selectividades a los productos principales estuvieron en el segundo ciclo de ATR aún más altas que en las reacciones de ATR en el soporte de ZrO_2 puro. Por lo tanto, también se dejó algo de actividad durante el segundo ciclo de ATR, incluso aunque el contenido de Rh medido del catalizador se redujo sustancialmente. Probablemente, se formaron compuestos de rodio volátiles en las condiciones de reformado oxidativo, y estos se evaporaron de la superficie del catalizador a altas temperaturas (850-900 ◦C). Consecuentemente, la estabilidad térmica del catalizador de Rh / ZrO_2 necesita mejorarse antes de que se pueda explotar su alta actividad y selectividad en aplicaciones comerciales a alta temperatura.

El ATR de hidrocarburos superiores puede operarse termoneutralmente, lo cual es importante cuando se diseñan aplicaciones a gran escala. Además, la acumulación de coque en el catalizador disminuye en comparación con el SR. Como los aromáticos son hidrocarburos más estables que los alifáticos, la temperatura de reacción de la ATR debe aumentar cuando se utilizan combustibles simulados como materia prima. Sin embargo, el craqueo térmico se acelera con la temperatura y tiene lugar especialmente cuando la conversión de hidrocarburos alifáticos es incompleta. Por lo tanto, el craqueo térmico estará presente también en el ATR de los combustibles comerciales si la actividad del catalizador no es lo suficientemente alta y las reacciones no pueden operarse a temperaturas más bajas.

7.3.3 Escenario experimental 3

El tercer y último escenario que se va a analizar hace referencia al estudio llevado a cabo por *Inyong Kang y Joongmyeon Bae* [16] sobre el reformado autotérmico de diésel para aplicaciones de pilas de combustible. Este estudio, a diferencia de los dos previos, se centra en analizar el proceso de ATR exclusivamente para el diésel (mediante el empleo de un sustituto cercano en composición y comportamiento: el hexadecano).

7.3.3.1 Metodología

Para poder llevar a cabo los cálculos termodinámicos del proceso de ATR para diésel, se ha empleado como sustituto el hexadecano ($C_{16}H_{34}$) brindando así las siguientes reacciones generales (previamente citadas como ejemplo de reformado autotérmico de diésel) para los distintos tipos de reformado:

- Reformado con vapor:

$$C_{16}H_{34} + 32H_2O \rightarrow 49H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = 2336\ kJ/mol \tag{7-7}$$

- Oxidación parcial:

$$C_{16}H_{34} + 16O_2 \rightarrow 17H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = -5694\ kJ/mol \tag{7-8}$$

- Reformado autotérmico:

$$C_{16}H_{34} + 16H_2O + 8O_2 \rightarrow 33H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta H_r = -1739\ kJ/mol \qquad (7\text{-}9)$$

La figura 7-3 muestra que la concentración más alta de hidrógeno se puede obtener a aproximadamente 750 ◦C. A esa temperatura, las concentraciones de H_2, CO y CO_2 son del 57%, 29% y 13%, respectivamente. El hidrógeno y el CO aumentan constantemente hasta 700 ° C, y luego la línea H_2 se aplana; sin embargo, el CO continúa aumentando, incluso a temperaturas superiores a 700 ◦C. [16]

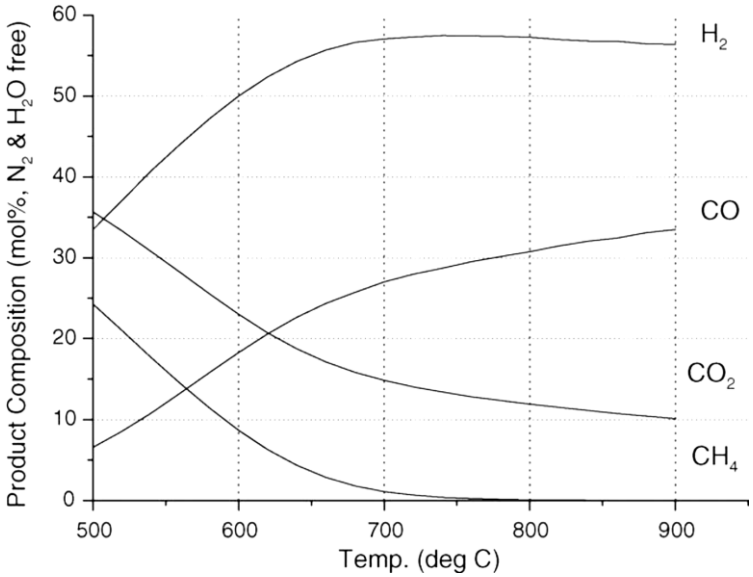


Figura 7-3. Composiciones de equilibrio termodinámico ($C_{16}H_{34}$, O_2 / C = 0.5, H_2O / C = 1.25). [16]

Una reacción genérica de ATR para hidrocarburos puede expresarse de la siguiente manera. (Se supone que los productos contienen solo H_2 y CO_2).

$$C_nH_mO_p + x(O_2 + 3{,}76N_2) + (2n - 2x - p)H_2O \rightarrow nCO_2 + \left(2n - 2x - p + \frac{m}{2}\right)H_2 + 3{,}76xN_2 \quad (7\text{-}10)$$

Siendo x la proporción molar de combustible para el O_2.

En la ecuación 7-10, la cantidad requerida de agua reactiva cambia dependiendo de la cantidad de O_2. A medida que x disminuye, se requiere más H_2O. Si x es 0, el proceso de reformado autotérmico se convertiría en un proceso de reformado con vapor de agua (de ATR a SR) [16]. Para la ecuación 7-10, el calor de la reacción puede ser descrito por la siguiente ecuación, en la que ΔHr representa el calor de la reacción.

$$\Delta Hr = n\Delta H_{f,CO_2} - (2n - 2x - p)\Delta H_{f,H_2O} + \Delta H_{f,fuel} \qquad (7\text{-}11)$$

Para el caso del hexadecano, ΔHr a una temperatura de 25 ºC se puede calcular de la siguiente manera:

$$\Delta H_{r,298K} = 16(-94051) - (32 - 2x)(-68318) - (-108871) = 790231 - 136636x \qquad (7\text{-}12)$$

$$(0 \leq x \leq 16)$$

$$(Si\ x = x_o = 5{,}78, \Delta H_{r,298K} = 0)$$

En la ecuación 7-12 la variable x representa un valor entre 0 y 16. Cuando $x = x_o = 5{,}78$ la reacción no produce ni consume energía. Por debajo de dicho valor, la reacción es endotérmica mientras que por encima es exotérmica. A medida que la variable x aumenta en la ecuación 7-12, mayor es la exotermicidad de la reacción. En el caso de que x sea superior a 16, se produce agua. [16]

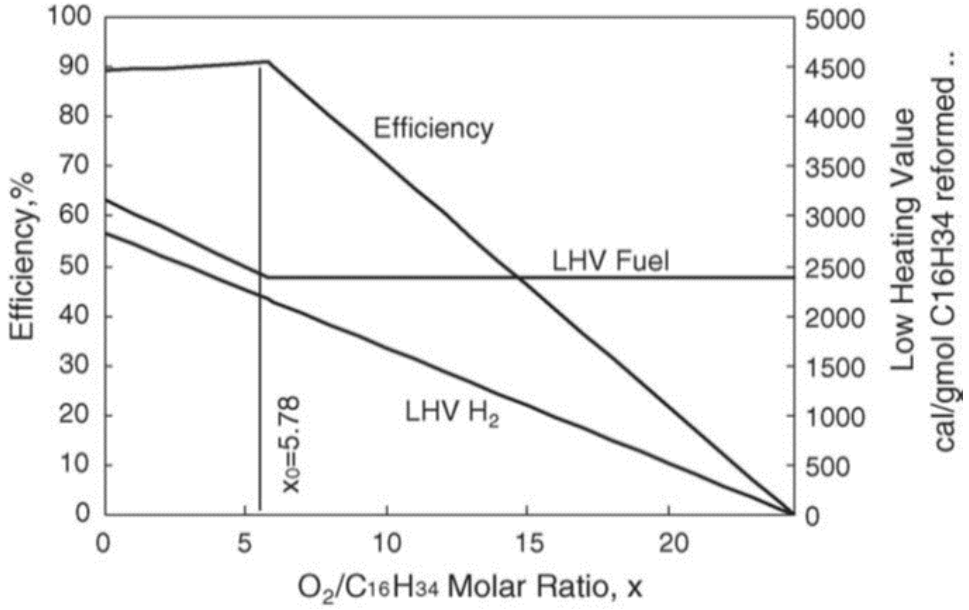


Figura 7-4. Eficiencia térmica en función de x. [16]

La figura 7-4 muestra la eficiencia térmica del reformador de combustible. A medida que x aumenta, el H_2 disminuye linealmente. En la región de $x < x_o$, se requiere calor adicional ya que se trataría de una reacción endotérmica. Sin embargo, en el rango exotérmico de $x \geq x_o$, el PCI (low heating value) del combustible es paralelo al eje x, porque no hay demanda de calor adicional. La eficiencia alcanza un máximo del 91% a x = 5,78. A efectos prácticos, sin embargo, es mejor hacer de ATR una reacción ligeramente exotérmica para permitir una operación autosuficiente. Por lo tanto, es apropiado que un O_2/C16 final tenga un valor mayor que x_0 (= 5,78). [16]

La estequiometría de H_2O (= 20.44) se calcula simplemente usando la ecuación 7-10 para x = 5.78. Sin embargo, cuando se determina la cantidad de agua a suministrar, se debe considerar la posibilidad de formación de coque. Hay que calcular un valor mínimo de H_2O/C16 que inhibirá la formación de coque. La figura 7-5 muestra el rango libre de H_2O/C16 para la formación de coque bajo la condición de un O_2/C16 fijo.

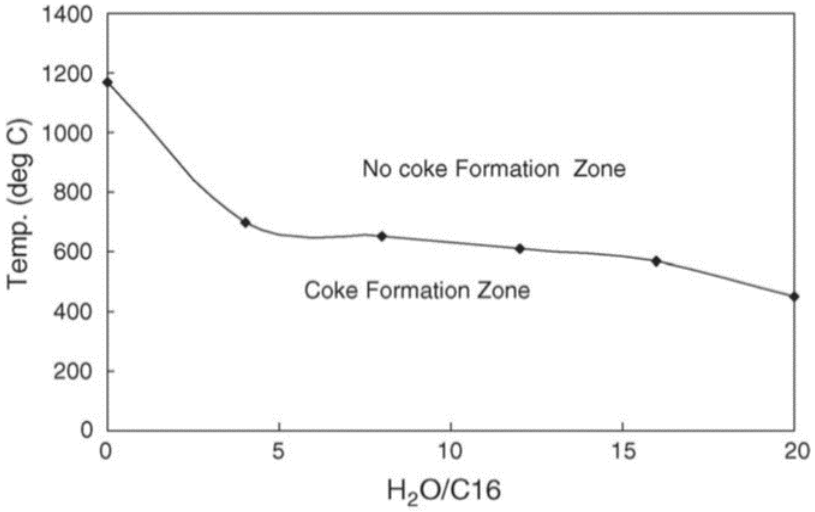


Figura 7-5. Efecto de H_2O / C_{16} en la formación de coque. [16]

A medida que aumenta el valor de la relación H_2O / C16, disminuye la temperatura mínima necesaria para inhibir la formación de coque. Para un experimento a aproximadamente 700 ◦C, el valor requerido de H_2O / C16 necesario para inhibir la formación de coque es aproximadamente 5, como se ve en la figura 7-5.

7.3.3.2 Resultados

Para la realización del experimento se emplearon tanto diésel comercial como el hexadecano utilizado para los cálculos teóricos, para así poder realizar comparaciones y obtener un orden de magnitud de la desviación de los cálculos.

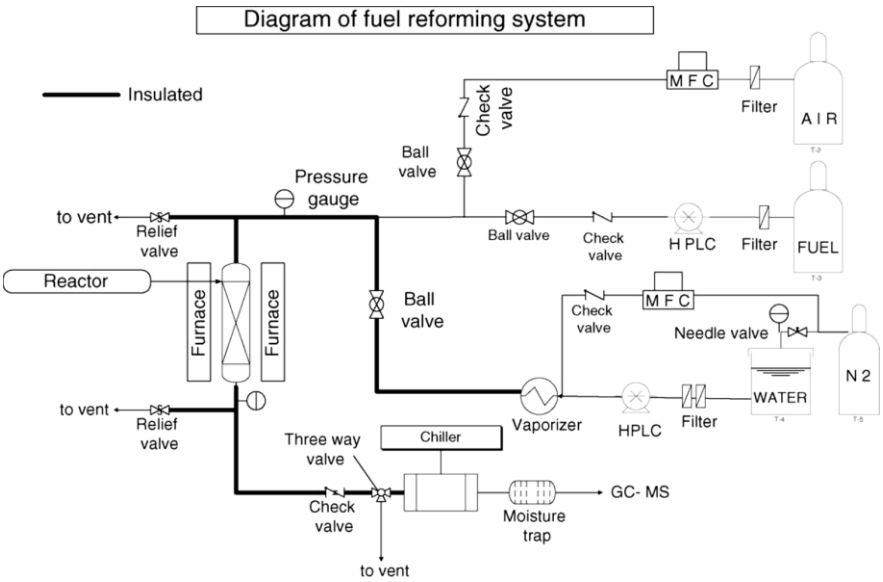


Figura 7-6. Esquema del diseño experimental. [16]

La composición de los gases resultantes de la reacción depende de una serie de factores como son la temperatura de la reacción, el catalizador empleado o los ratios de concentración de O_2/C16 y H_2O/C16.

Comenzaremos analizando los efectos de los diferentes catalizadores empleados en el estudio. Se seleccionaron tres catalizadores de metales nobles (Pt, Rh, Ru) en CeO_2 dopado para reformar el diésel (abreviados como NECS-1, NECS-2 y NECS-3, respectivamente). Los polvos finos de los catalizadores se prepararon usando un método de combustión. Después prensar los catalizadores hasta el tamaño granos, se trituraron en gránulos con un tamaño regular (250-710 μm). Para estimar el rendimiento de estos catalizadores, se comparan con catalizadores comerciales (FCR-HC14 y FCR-HC35).

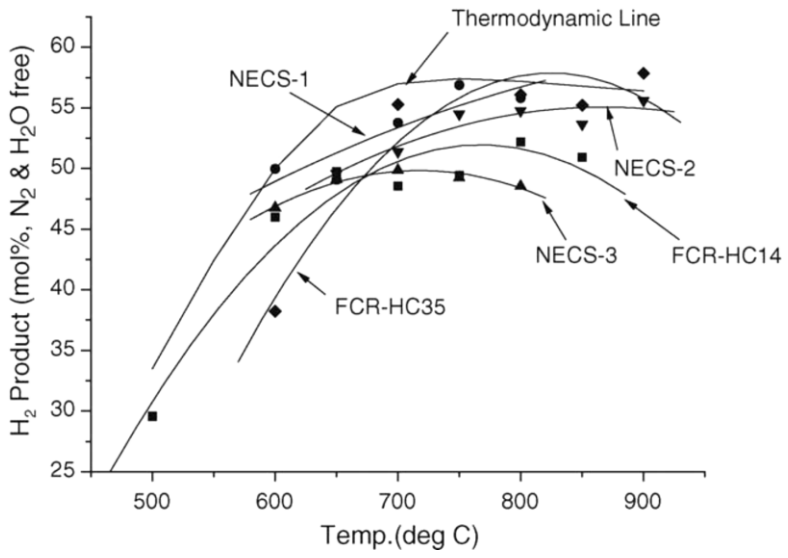


Figura 7-7. Comparación de producción de H2 en %mol para los distintos catalizadores a temperatura variable. [16]

La figura 7-7 muestra que la concentración máxima termodinámica de hidrógeno en el producto alcanza el 57% a 800 ºC. El H_2 de NECS-1, NECS-2, NECS-3, FCR HC14 y FCR-HC35 son 56%, 55%, 49%, 52% y 56% a 800 ºC, respectivamente. Las relaciones de concentración absoluta de los respectivos productos para 1 mol de alimentación de $C_{16}H_{34}$ se presentan en la figura 7-8.

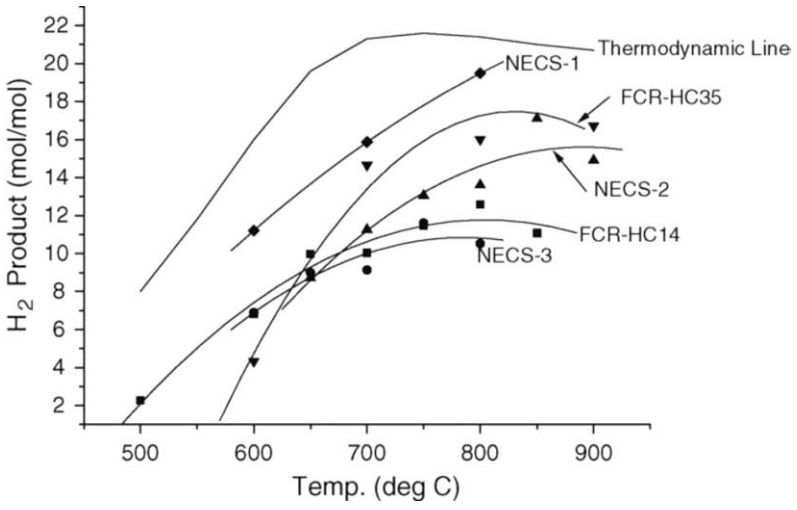


Figura 7-8. Comparación de conversión del combustible en mol H_2/mol para los distintos catalizadores a temperatura variable. [16]

La figura ilustra que NECS-1 es superior a los otros catalizadores. Por lo tanto, se eligió NECS-1 como catalizador utilizado para estudios posteriores. Después de seleccionar un catalizador, se investigaron los efectos de la temperatura, la relación de oxígeno a carbono (O_2 / C16) y la relación de vapor a carbono (H_2O / C16) en las composiciones del producto y las conversiones de combustible.

El efecto de la temperatura en la composición del producto se muestra en la figura 7-9. A medida que la temperatura aumenta, el H_2 y el CO aumentan simultáneamente. A 850 ºC, la composición de H_2 se maximiza. Esta es una temperatura más alta que la calculada termodinámicamente 750 ºC para maximizar la producción de H_2. Se observó una pobre conversión de combustible a temperaturas inferiores a 750 ºC, como se ve en la figura 7-9.

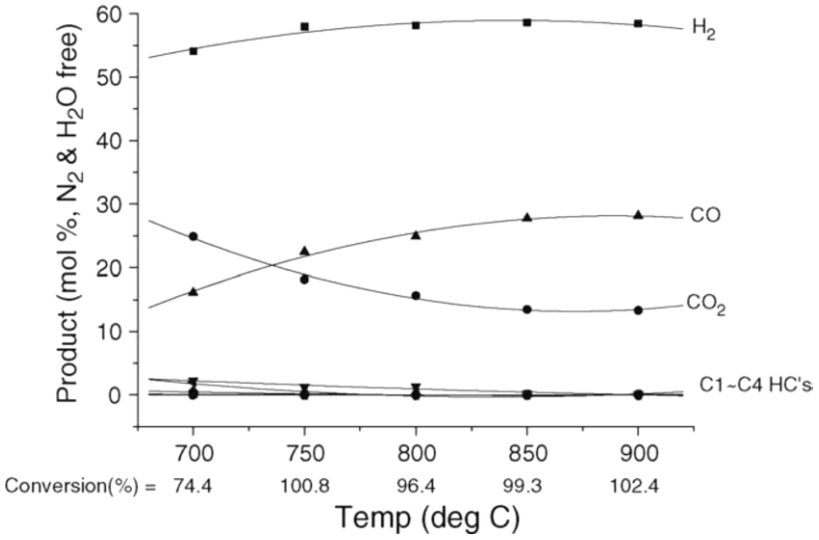


Figura 7-9. Composición de los gases de producto en función de la temperatura. [16].

Posteriormente se investigan los efectos de O_2/C16 y H_2O/C16 en las composiciones del producto con más detalle a 850 ◦C, donde se obtuvo el máximo de H2. Figs. 8 y 9 muestran los efectos O_2/C16 y H_2O/C16, respectivamente. Las concentraciones de H_2 y CO disminuyeron a una relación O_2/C16 más alta debido a la oxidación. Además, la relación O_2/C16 afecta en gran medida la temperatura del reactor debido a una mayor exotermicidad y, posteriormente, la conversión de combustible, la formación de coque y el autoconsumo de un reactor.

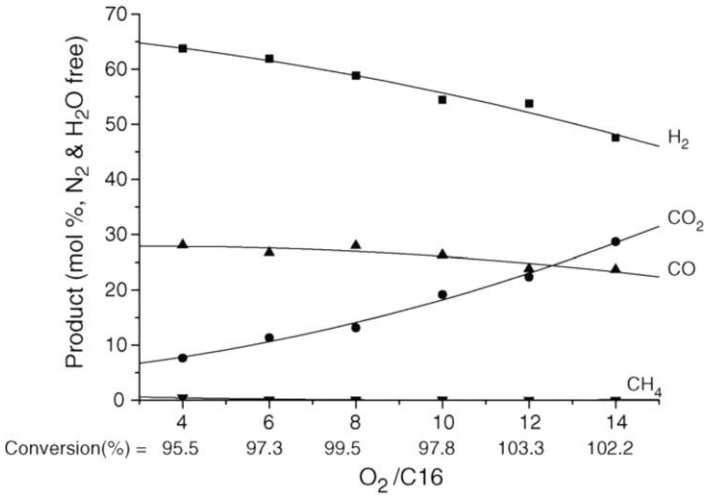


Figura 7-10. Efecto del ratio O_2/C16 en la conversión con un ratio de H_2O/C16=20 a 850 ºC [16].

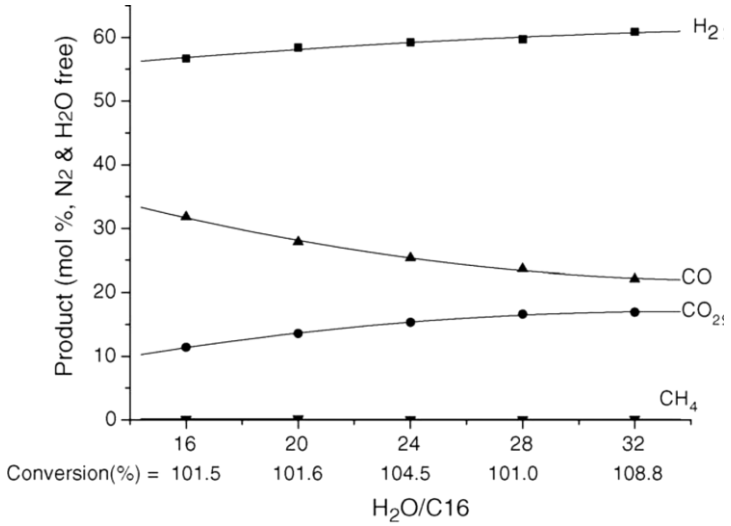


Figura 7-11. Efecto del ratio $H_2O/C16$ en la conversión con un ratio de $O_2/C16$ =12 a 850 ºC [16].

Por lo tanto, un valor apropiado de O_2/C16 debe determinarse considerando no solo la concentración de H_2 sino también otros factores, como la conversión de combustible y la formación de coque. Para la eficiencia térmica O_2/C16 = 5.78 (al calor de la reacción, ΔHr = 0) sería preferible. Sin embargo, un valor mayor de O_2/C16 que 5.78 es necesario por razones prácticas, tales como el autosostenimiento de un reactor. La figura 7-10 muestra los efectos de H_2O/C16 en la reacción de ATR a una relación fija de O_2/C16. A medida que aumenta la relación H_2O/C16, aumentan las concentraciones de H_2 y CO_2, mientras que la de CO disminuye. Estos resultados fueron causados por la reacción catalizada de agua-gas por desplazamiento o *water gas shift* (WGS) de oxidación de CO por H_2O.

Reacción catalizada de agua-gas por desplazamiento:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \tag{7-13}$$

Cuando la relación H_2O/C16 aumenta, se puede predecir que la producción de H_2 aumentará y que la temperatura del lecho de catalizador disminuirá debido a la endotermicidad de la reacción de SR. Sin embargo, este fenómeno no se observó en el experimento. Las temperaturas medidas del lecho del catalizador apenas mostraron cambios para diferentes relaciones H_2O/C16. Una relación H_2O/C16 de 16 es suficiente para reformar el diésel. Cuando se aplica una proporción más alta de H_2O/C16, el agua adicional no participa en la reacción de SR, sino que participa en la reacción de WGS. Para confirmar esto, las concentraciones de H_2 y CO_2 después de la reacción de WGS se estimaron para H_2O/C16=16 y 28.

Los gases producto de la reacción se pueden expresar como:

$$xH_2 + yCO + zCO_2 + wH_2O \tag{7-14}$$

El CO se reduce hasta en y por la reacción de WGS, entonces puede ocurrir la siguiente reacción:

$$\Delta yH_2 + \Delta yCO \rightarrow \Delta yCO_2 + \Delta yH_2O \tag{7-15}$$

Como resultado de la combinación de 7-14 y 7-15 se obtiene:

$$(x + \Delta y)H_2 \ + (y - \Delta y)CO + (z + \Delta y)CO_2 + (w - \Delta y)H_2O \tag{7-16}$$

En base seca $x + y + z = 100$

Tras una reacción WGS, la concentración de H_2 se puede calcular como:

$$H_2 = \frac{(x+\Delta y)}{(x+\Delta y) \ +(y-\Delta y)+(z+\Delta y)} = \frac{(x+\Delta y)}{(100+\Delta y)} \tag{7-17}$$

Para el CO_2 se puede realizar el mismo procedimiento:

$$CO_2 = \frac{(z+\Delta y)}{(100+\Delta y)} \tag{7-18}$$

Los resultados experimentales muestran que x, y z son 56.7, 31.8 y 11.4, respectivamente, en H_2O/C16 = 16. El CO se reduce hasta en 8.2 cuando la relación H_2O/C16 cambia de 16 a 28 (por lo tanto, y = 8.2).

De las ecuaciones 7-17 y 7-18:

$$H_2 \text{ tras la reacción de WGS} = \frac{(56{,}7 + 8{,}2)}{(100+8{,}2)} = 59{,}98 \tag{7-19}$$

$$\text{CO2 tras la reacción de WGS} = \frac{(11{,}4 + 8{,}2)}{(100+8{,}2)} = 18{,}1 \tag{7-20}$$

Los valores calculados de H_2 y CO_2 concuerdan con los datos experimentales que se resumen en la tabla 7-8. En consecuencia, es razonable considerar que el WGS ocurre cuando se proporciona agua adicional. El rango apropiado de la relación H_2O/C16 para una reacción de ATR puede determinarse de acuerdo con varias consideraciones tales como la composición del producto y la zona termodinámica de formación de coque.

H_2O/C16	H_2	CO	CO_2
16 (experimental)	56,7	31,8	11,4
28 (experimental)	59,7	23,6	16,6
28 (teórico)	59,98	23,6	18,11

Tabla 7-8. Comparación de productos según el ratio H_2O/C16 y método [16].

Se debe determinar un valor mínimo para la inhibición de la formación de coque. En la figura 7-5, ya se observa que, termodinámicamente, el $H_2O/C16$ necesita un valor de aproximadamente 5 a 700 ° C. Para determinar el valor máximo de $H_2O/C16$, necesitamos calcular la cantidad de agua estequiométrica necesaria para transformar el combustible en H_2 y CO_2 a un O_2/C fijo. Si usamos más agua que la demanda estequiométrica, entonces se utiliza agua adicional en la reacción de WGS como en el experimento antes mencionado.

De acuerdo con la ecuación 7-4, un valor de $H_2/C16$ para el cual $C_{16}H_{34}$ se convierte totalmente en H_2 y el CO_2 se puede determinar con un $O_2/C16$ dado (= 8, determinado experimentalmente). Por lo tanto, en términos de estequiometría para una reacción de ATR, es suficiente $H_2O/C16 = 16$. Sin embargo, se seleccionó una mayor cantidad de H_2O en este estudio por razones pragmáticas, como la supresión de la formación de coque. Finalmente, elegimos $H_2O/C16 = 20$, que es ligeramente más alta que la demanda estequiométrica en $O_2/C16=8$. Cabe señalar que un suministro de agua más grande también requiere más calor para evaporar el agua, y esto debe considerarse durante el diseño del sistema.

La composición del gas producto resultante para diversas posiciones del reactor se confirmó usando otro montaje experimental, que cambia la velocidad espacial horaria del gas (GHSV/h) cambiando la velocidad del flujo del reactivo y monitoriza las composiciones del gas del producto como se ve en la figura 7-11. Los dos resultados experimentales determinados de forma independiente mostraron un acuerdo razonablemente bueno.

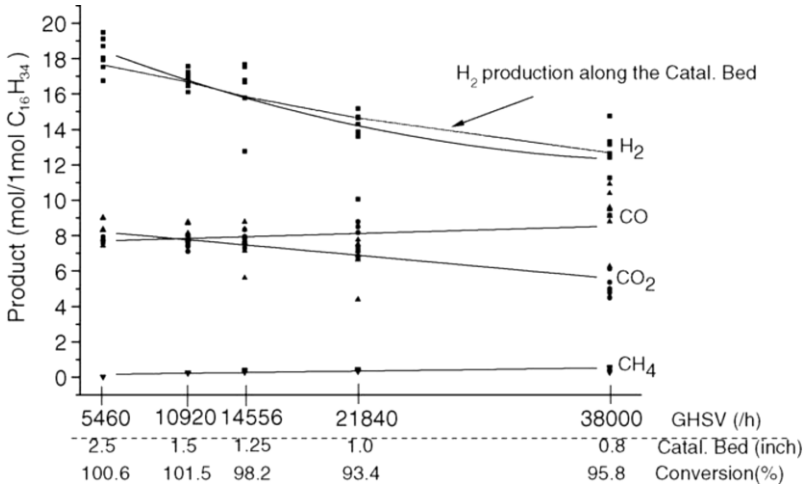


Figura 7-12. Efecto de GHSV sobre los gases del producto para la reacción ATR del $C_{16}H_{34}$ [16].

La figura 7-12 muestra los resultados del ATR para el sustituto $C_{16}H_{34}$ y del ATR para diésel comercial bajo las mismas condiciones. La relación $H_2O/C16$ y la relación $O_2/C16$ son 20 y 8, respectivamente. La concentración de H_2 del diésel comercial es mucho más baja que la del sustituto. Para el sustituto, la concentración de H_2 se maximizó a 750 ºC. En cambio, la concentración de H_2 del diésel alcanzó un máximo a 800 ºC. La concentración máxima de H_2 en el sustituto y el diésel son 59% y 53%, respectivamente. Los hidrocarburos no reaccionados del sustituto prácticamente desaparecen a partir de 750 ºC. Sin embargo, el producto de diésel comercial contiene un promedio de 3.2% de CH_4 para todos los rangos de temperaturas. Como resultado, el rendimiento ATR o diésel es inferior al sustituto $C_{16}H_{34}$.

En general, el diésel contiene numerosos componentes. Particularmente, los componentes que no son parafinas en el diésel, como los aromáticos, parecen dificultar la reforma del diésel. Los efectos de los componentes del diésel en la reacción de ATR se están estudiando actualmente y se dispondrá de resultados en un futuro próximo.

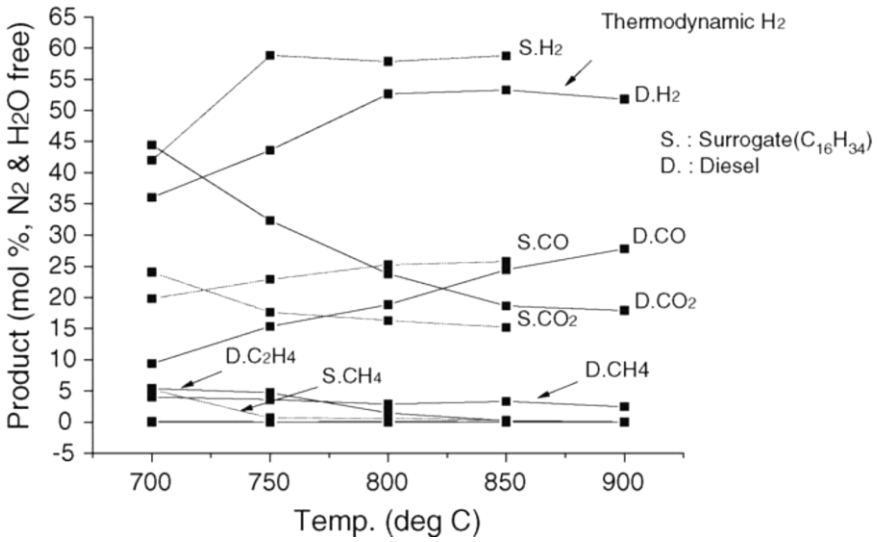


Figura 7-13. Resultados de la reacción de ATR para $C_{16}H_{34}$ y diésel a diversas temperaturas. [16].

Los resultados del estudio se pueden resumir en los siguientes hechos:

El catalizador de Pt sobre óxido de cerio dopado mostró un rendimiento excelente en comparación con los otros catalizadores en el estudio.

En el caso del sustituto $C_{16}H_{34}$, la concentración de H_2 se maximizó a 800 ºC. La conversión de combustible fue casi del 100% a temperaturas superiores a 750 ºC. En términos de eficiencia térmica, O_2/C16 = 5.78 mostró el mejor resultado; sin embargo, en una aplicación real, los valores de O_2/C16 ligeramente superiores a 5.78 se deben emplear para el autoconsumo de un reactor ATR. Si se utilizan valores de H_2O/C16 superiores a 16 con un O_2/C16 fijo (= 8), el H_2O adicional no participa en la reacción de SR, sino que participa en la reacción de WGS.

Utilizando el perfil de temperatura, se demostró claramente que un reactor de ATR comprende una reacción exotérmica severa en la parte delantera del lecho de catalizador y una posterior reacción endotérmica intensa en la parte posterior del lecho de catalizador debido a diferentes cinéticas en POX y SR.

La mayor parte de H_2 se produce a partir de la reacción endotérmica, la zona SR. La energía térmica del POX conduce al SR sin fuente de calor externa. La transferencia de calor entre el POX y la zona SR será un problema de ingeniería clave, así como la entrega de combustible. Fue más difícil reformar el diésel que el sustituto $C_{16}H_{34}$. Esto parece deberse a los componentes existentes en el diésel que no son parafinas.

8 REFORMADO AUTOTÉRMICO DE DIÉSEL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

"No se puede enseñar nada a un hombre; sólo se le puede ayudar a encontrar la respuesta dentro de sí mismo"

–Galileo Galilei –

8.1 Introducción

La tecnología, en su búsqueda de nuevas metodologías de sustentación energética, está logrando grandes avances en el entorno relacionado con las pilas de combustible y se están comenzando a realizar estudios sobre sus aplicaciones concretas en contextos selectivos como puede ser la producción energética en sistemas de movilidad. Un claro ejemplo es el procesador compacto y altamente eficiente para celdas de combustible de tipo PEMFC de 200W que se ha desarrollado por *Samsung Digital & Display Interface (SDI) Co. Ltd*. La compañía pretende penetrar en el mercado de las caravanas, yates y barcos, pues estos medios de movilidad tienen un alto potencial de utilización para la celda de combustible portátil de 200W diseñada.

Las pilas de combustible tienen menos emisión de ruido y requieren un suministro de oxígeno menor que los sistemas de energía tradicionales basados en la combustión. Por lo tanto, ha habido también mucho interés en la aplicación de celdas de combustible a ambientes con poco oxígeno como submarinos, UUV (vehículos subacuáticos no tripulados) y otras aplicaciones en el mismo ámbito. Para aplicaciones submarinas en particular, las celdas de combustible pueden ser la opción más atractiva para APU (unidades de potencia auxiliar) o AIP (propulsión independiente da de aire) debido a sus características silenciosas y de menor consumo de oxígeno, así como a su alta eficiencia.

Para utilizar las celdas de combustible, se requiere un suministro continuo de hidrógeno. Los hidruros metálicos son actualmente la principal forma de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones submarinas. Sin embargo, los hidruros metálicos tienen una baja densidad de almacenamiento de hidrógeno y requieren un tiempo de recarga relativamente largo. Por lo tanto, el alcance de la misión y la duración bajo agua de los submarinos (o UUV) se ve limitado. Algunos estudios han tratado de aplicar el reformado de hidrocarburos para suministrar hidrógeno a las celdas de combustible de manera efectiva en ambientes con poco oxígeno.

En este contexto de propulsión y movilidad, existe una gran demanda creciente de energía eléctrica debido a la aplicación de dispositivos eléctricos y electrónicos a bordo. Para satisfacer esta demanda, el proceso de reformado que se pretende aplicar debe ser compacto, ligero, de puesta en marcha rápida y de alta eficiencia.

En busca de dichas cualidades se evalúan los diferentes procesos de reformado y se llega a la conclusión de que, en comparación con el ATR, el proceso de SR produce una mayor concentración de hidrógeno en el producto.

Sin embargo, para aplicaciones prácticas, los procesos de ATR son más atractivos porque pueden ser más eficientes en términos de energía y el equipo de procesamiento y almacenamiento puede ser más pequeño y liviano.

El aire, que generalmente se utiliza como oxidante para ATR, contiene una gran cantidad de nitrógeno, que puede causar baja presión parcial de hidrógeno, lo que causa a su vez una disminución en el rendimiento de la celda tipo PEMFC. Por lo tanto, se espera que el peróxido de hidrógeno, conocido también como agua oxigenada (H_2O_2), sea un oxidante alternativo libre de nitrógeno adecuado para el proceso de ATR, proporcionando hidrógeno concentrado. Además, la descomposición de H_2O_2 es altamente exotérmica (98,073 kJ / mol), lo que facilita una puesta en marcha más rápida y una posible fuente de calor para el proceso de ATR.

El proceso de ATR que utiliza H_2O_2 no requiere ningún actuador para premezclar el oxidante con el combustible líquido y reduce la posibilidad de necesitar una fuente de calor externa para la reacción, lo que da como resultado una mayor densidad de energía y un proceso de reformado más eficiente.

8.2 Principios

Los principios termodinámicos generales del ATR de diésel con H_2O_2 son prácticamente similares a los del ATR de diésel que utiliza O_2 como oxidante, con la diferencia de que el O_2 que utiliza (así como el agua o parte de ella) viene aportado por la reacción 8-1, que también tiene cierta relevancia en cuanto a termodinámica pues es exotérmica y su generación de calor puede ser aprovechada en el proceso.

$$H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(aq)} + \frac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H_{r,298K} = -98{,}1\ kJ/mol \tag{8-1}$$

El H_2O_2 tiene una densidad volumétrica de almacenamiento de oxígeno relativamente alta ya que el oxígeno se almacena químicamente como compuesto en forma de peróxido de hidrógeno. Dado que el H_2O_2 se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, a diferencia del oxígeno líquido, no hay necesidad de instalaciones adicionales para el aislamiento y la refrigeración, lo que puede mejorar la eficiencia de almacenamiento de oxígeno. Además, el H_2O_2 tiene la ventaja decisiva de poder suministrar tanto el agua como el oxígeno requeridos para la reacción de reformado autotérmico diésel, así como parte del calor a través de la reacción de descomposición como se muestra en la ecuación 8-1. Utilizando las ventajas del diésel y del peróxido de hidrógeno, se produce un gas rico en H_2 en ambientes con poco oxígeno de manera eficiente.

Si se desea aplicar un reformador ATR que emplee como combustible diésel y H_2O_2 como oxidante y fuente de H_2O a los módulos PEMFC, se deben introducir procesos adicionales para eliminar la fracción de CO en el gas reformado. En particular, para evitar el envenenamiento por CO en los ánodos basados en Pt de los módulos PEMFC, la fracción de CO del gas de entrada debe mantenerse en el orden de magnitud de ppm. El procesador de combustible para aplicaciones móviles de pilas PEMFC generalmente consta de las siguientes partes: un reformador de combustible ATR, reactores de desplazamiento de agua y gas en etapas múltiples (WGS) y un reactor de oxidación preferencial (PROX). Además, se debe instalar una trampa de azufre si se da el caso de que el combustible tenga trazas de este elemento. El reformador de combustible convierte el combustible en gases reformados ricos en hidrógeno, mientras que los reactores WGS y PROX convierten el CO en otro gas y depuran el H_2.

Las ecuaciones de reacción de WGS y PROX se muestran en las ecuaciones 8-2 y 8-3 respectivamente. En el reactor PROX, el CO se oxida selectivamente, al suministrar oxígeno adicional para reducir la fracción de CO a varias decenas de ppm. PROX requiere oxígeno durante la reacción, lo que es una desventaja en entornos pobres en oxígeno. Además, dado que la reacción PROX es fuertemente exotérmica ($\Delta H_{r,298K} = -283$ kJ/mol), se requiere una carga de enfriamiento para mantener una temperatura de reacción apropiada, aumentando así la complejidad del sistema.

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{r,298K} = -41{,}1\ kJ/mol \tag{8-2}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{r,298K} = -283\ kJ/mol \tag{8-3}$$

En algunos estudios se propone un concepto de procesamiento de combustible diésel con H2O2 que utiliza una membrana de separación de hidrógeno en lugar de un reactor PROX para resolver el problema de eliminación de CO que existe en los procesadores de combustible actuales.

La membrana de separación de hidrógeno puede transmitir selectivamente el hidrógeno sin consumir oxígeno durante la etapa final. Un aspecto importante de la separación de hidrógeno es la utilización de las condiciones de presión apropiadas. Cuando se usa un procesador de combustible convencional que requiere el suministro de reactivos gaseosos, se debe introducir un compresor para la presurización. Sin embargo, en el caso del combustible diésel líquido y el peróxido de hidrógeno, se logra una mejor eficiencia porque el uso de reactivos líquidos puede reducir significativamente el consumo de energía de la presurización (y las emisiones de ruido) por el hecho de no requerir un compresor. Por lo tanto, emplear una membrana de separación de hidrógeno, que requiere entornos presurizados, podría ser mucho más fácil en el sistema propuesto que en los sistemas convencionales de procesamiento de combustible diésel, que usan aire (u O2 puro) como oxidante. Además, el hidrógeno de alta pureza obtenido a partir de la separación de la membrana se puede usar en la propia pila PEMFC.

Se han realizado estudios en procesadores de combustible diésel que utilizan reactores ATR, WGS y PROX. Sin embargo, las membranas de separación de hidrógeno rara vez se han aplicado en los procesadores de combustible diésel porque requieren alta presión, lo que puede desembocar en efectos no deseados como la metanación y la potencia adicional necesaria para presurizar.

8.3 Resultados experimentales

En este apartado se analizarán los resultados de los dos estudios más relevantes llevados a cabo en la materia en hasta el momento, que son el estudio llevado a cabo por *Kwangho Lee, Gwangwoo Han y Joongmyeon Bae* en el *Korea Advanced Institute of Science and Technology* en 2015 [22] y el posterior estudio realizado por los mismos autores en asociación con *, Sungbaek Cho* (*Agency for Defense Development*) en 2018 [23].

8.3.1 Escenario experimental 1

Se procede a analizar el estudio llevado a cabo en 2015 por *Kwangho Lee, Gwangwoo Han y Joongmyeon Bae.* [22] El objetivo principal del proyecto es evaluar la viabilidad el reformado autotérmico de diésel con utilización de H_2O_2 para entornos pobres en oxígeno.

8.3.1.1 Metodología

Para los experimentos de comparación de diferentes oxidantes, se usó el catalizador para el reformado del ATR de platino (Pt) sobre CeO_2 impurificado con gadolinio (Gd), Pt (0,5% en peso) / CGO ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_3$ d). Para probar el rendimiento del reformado del diésel, se utilizó Ni-Ru (19,5 0,5% en peso) / CGO ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ d). Los catalizadores basados en CGO son generalmente altamente resistentes a la deposición de carbono.

En la figura 8-1 se muestra un diagrama esquemático del sistema de micro reactores diesel-H_2O_2. En esta sección, las características del peróxido de hidrógeno como oxidante en el reformado de diésel se compararon con las de oxidantes convencionales, agua y aire.

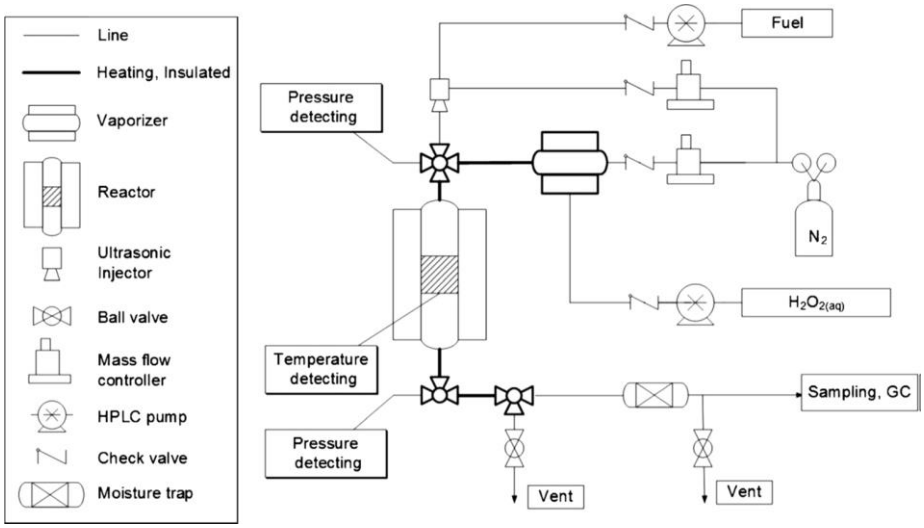


Figura 8-1. Diagrama esquemático del sistema de microreactores diesel-H_2O_2. [22]

La concentración de H_2O/C se fijó en 3,0 y se calculó el O_2/C. Cuando H_2O/C se fija a 3,0 a las condiciones de O_2/C de 0,2 y 0,5 se les asignan las concentraciones de 22,5% en peso y 48,6% en peso de $H_2O_{2(aq)}$ respectivamente. Los casos de O_2/C de 0,2 y 0,5 fueron seleccionados de forma representativa para los ensayos característicos de $H_2O_{2(aq)}$.

El n-dodecano y el diésel sintético 1 (una mezcla de 70% en peso de dodecano y 30% en peso de 1-metilnaftaleno), se usaron como combustibles diésel sustitutos. Las condiciones de operación detalladas se muestran en la Tabla 8-1.

Combustible	Temperatura (ºC)	$H_2O_{2(aq)}$ (% en agua)	O_2/C	H_2O/C	GSHV (/h)
n-Dodecano	800	22,5	0,2	3,0	11740
n-Dodecano	800	48,6	0,5	3,0	11740
Diésel sintético	800	22,5	0,2	3,0	11740

Tabla 8-1. Diferentes condiciones de operación empleadas [22]

En las pruebas de rendimiento catalítico, se usó catalizador de Ni Ru (19,5-0,5% en peso)/CGO en lugar de catalizadores de metales preciosos tales como Pt (0,5% en peso)/CGO. Los catalizadores de metales preciosos exhiben baja actividad por debajo de 700 ºC y baja estabilidad a bajo O_2/C. Para estas pruebas, n-dodecano, diésel sintético 2 (una mezcla de 80% en peso de n-dodecano y 20% en peso de 1-metilnaftaleno), diésel sintético 3 (una mezcla de n-dodecano y 1000 ppm en peso de dimetil-disulfuro), y el diésel comercial coreano se utilizaron como combustible para el ATR. Las condiciones de operación se fijaron en un H_2O/C de 3,0, O_2/C de 0,5 y GHSV de 5000 / h con variación de temperatura. El H_2O/C y el O_2/C corresponden al 48,6% en peso de $H_2O_{2(aq)}$.

8.3.1.2 Resultados

Las condiciones de operación para el reformado del diésel en ambientes con poco oxígeno se investigaron usando cálculos termodinámicos. El n-dodecano se usó como combustible sustitutivo para el diésel. La temperatura de entrada para H_2O y O_2 fue de 150 ºC para simular el suministro de pre-descomposición de $H_2O_{2(aq)}$, y la temperatura de entrada para el combustible se estableció en 25 ºC.

Los efectos de la temperatura y el O_2/C en la eficiencia de reformado se muestran en la figura 8-2. La temperatura se varió en el rango de 400 ºC a 800 ºC.

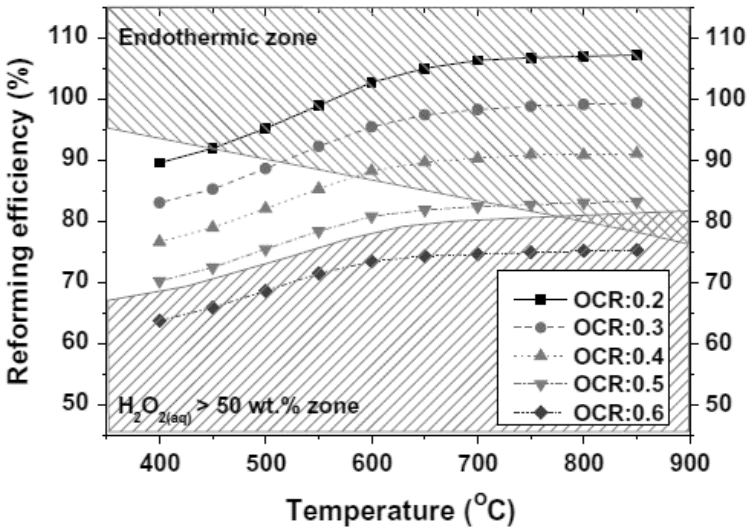


Figura 8-2. Eficiencia de reformado y límites operativos. [22]

H_2O/C y O_2/C se determinaron mediante la concentración de $H_2O_{2(aq)}$. En este estudio, H_2O/C se fijó en 3,0 y O_2/C varió (en el rango de 0,2-0,6) de acuerdo con la variación en la concentración de $H_2O_{2(aq)}$. Una H_2O/C superior a 3,0 se usa típicamente para suprimir la formación de coque en la reforma del diésel. La figura 8-2 demuestra que la eficacia del reformado tiene tendencia a aumentar con el crecimiento de la temperatura y la disminución de la O_2/C. Al no haberse considerado suministro de calor, como sería el caso de una reacción endotérmica, es posible una eficacia de reformado que sea superior al 100%, como en el caso de O_2/C de 0,2.

Para aplicar ATR diésel con $H_2O_{2(aq)}$ a ambientes con poco oxígeno, se deben cumplir dos restricciones: la concentración de $H_2O_{2(aq)}$ debe ser menor que 50% en peso, y la reacción de reformado debe ser exotérmica.

La figura 8-2 ilustra que la eficiencia de reformado según las condiciones de operación satisface estas dos limitaciones. Cuando el O_2/C es 0,3 el rango de temperatura para que la reacción sea posible está entre 400 ºC y 500 ºC, mientras que cuando O_2/C es 0,4 está entre 400 ºC y 550 ºC. Además, cuando el O_2/C es 0,5 el rango de temperatura posible puede extenderse de 400 ºC a 700 ºC. Sin embargo, la eficiencia de reformado máxima se reduce de 88% a 82% cuando el O_2/C aumenta de 0,3 a 0,5. Esto implica que un O_2/C bajo es favorable para la eficiencia de reformado. No obstante, para garantizar la estabilidad de los catalizadores, es mejor aumentar el O_2/C.

Las pruebas de actividad catalítica de Ni-Ru (19,5-0,5% en peso)/CGO para diésel ATR se realizaron utilizando n-dodecano, diésel sintético 2 y combustible diésel comercial coreano. En el caso del n-dodecano, la temperatura de reacción varió de 400 ºC a 700 ºC, mientras que para ATR usando diésel sintético 2 y combustible diésel comercial coreano, el rango de temperatura estuvo entre 450 ºC y 650 ºC. La distribución del producto y la eficiencia de reformado del n-dodecano se presentan en la figura 8-3.

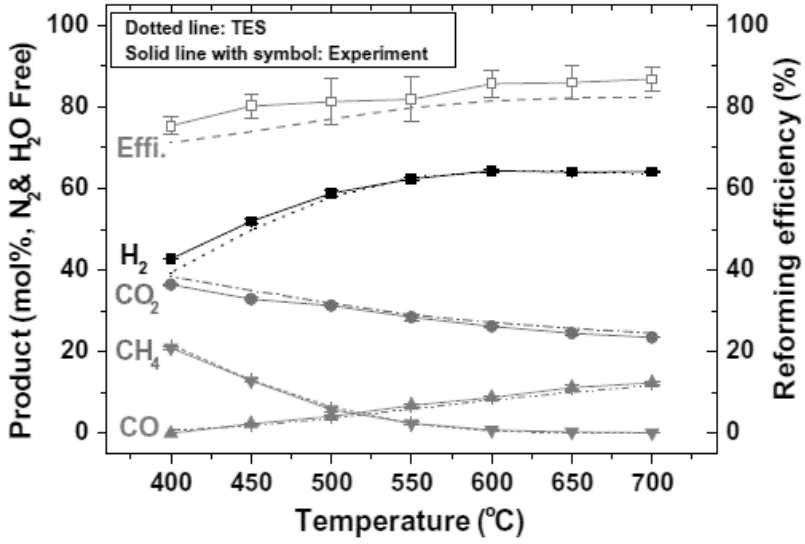


Figura 8-3. Distribución de productos y eficiencia del reformado de n-dodecano para O2/C de 0,5 [22].

Las líneas punteadas y las líneas continuas con símbolos indican los resultados de las predicciones del estado de equilibrio termodinámico y el experimento respectivamente. La figura 8-3 demuestra que los datos experimentales son consistentes con los resultados de las predicciones en todo el rango de temperatura probado. Además, en condiciones superiores a 600 ºC, la concentración de hidrógeno promedio era mayor que 64%, y la eficacia de reformado era mayor que 85%.

La conversión de combustible y la eficiencia de reformado de diésel sintético 2 y diésel comercial coreano se presentan en las figuras 8-4 y 8-5, respectivamente.

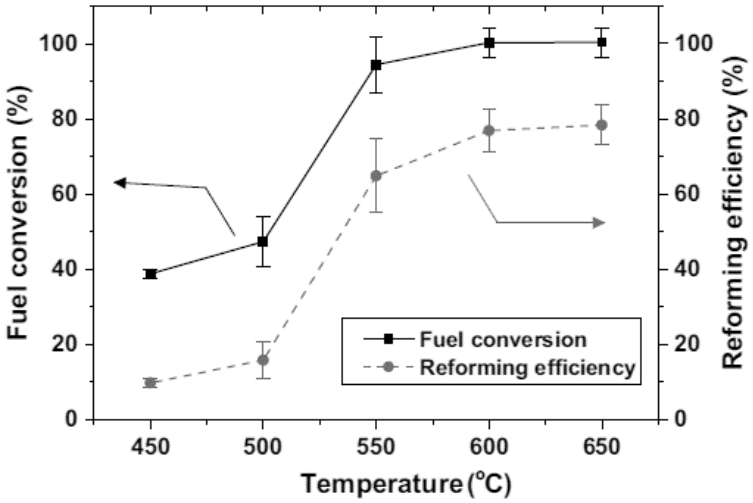


Figura 8-4. Distribución de productos y eficiencia del reformado de diésel sintético 2 para O2/C de 0,5 [22].

La figura 8-4 muestra que se alcanza aproximadamente el 100% de conversión de combustible por encima de 600 ºC. Sin embargo, la conversión de combustible disminuyó ligeramente a aproximadamente 94% a 550 ºC y disminuyó drásticamente a aproximadamente 47% a 500 ºC. Además, la eficiencia de reformado fue de aproximadamente 78% a 650 ºC y disminuyó drásticamente a aproximadamente 15% a 500 ºC.

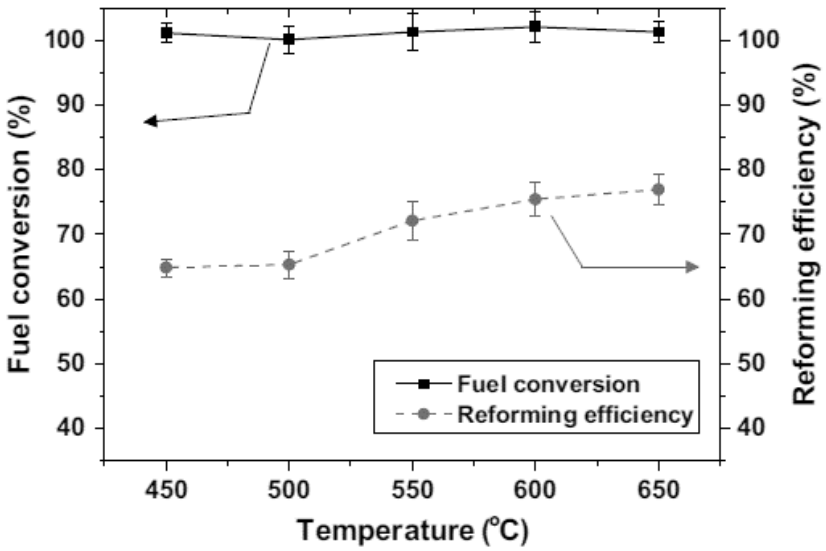


Figura 8-5. Distribución de productos y eficiencia del reformado de diésel comercial coreano para O2/C de 0,5 [22].

La figura 8-5 muestra aproximadamente el 100% de conversión de combustible en todo el rango de temperatura; además, la eficiencia de reformado estuvo entre 64% y 76% a temperaturas entre 450 ºC y 650 ºC.

La tabla 8-2 enumera la conversión de combustible y la eficiencia de reformado de cada combustible a diversas temperaturas. El diésel sintético 2 requirió una temperatura más alta que el n-dodecano o el diésel comercial para obtener una conversión de combustible superior al 90%; estos resultados ilustran el efecto de los compuestos aromáticos. El diésel comercial coreano tenía un contenido inferior de compuestos aromáticos totales en comparación con el diésel sintético 2.

Combustible	450 ºC		500 ºC		550 ºC		600 ºC		650 ºC	
	Conv.	Effic.	Conv.	Effic.	Conv.	Effic.	Conv.	Effic.	Conv.	Effic.
n-dodecano	100	80,1	100	81,2	100	81,8	100	85,6	100	85,9
Diésel sint. 2	38,7	9,8	47,3	15,8	94,4	64,8	100	76,8	100	78,3
Diésel comercial	100	64,8	100	65,3	100	72,1	100	75,4	100	76,9

Tabla 8-2. Conversión y eficiencia de reformado de n-dodecano, diésel sintético 2 y de diésel comercial coreano [22].

No hubo diferencias significativas en las tasas de conversión de combustible de n-dodecano y diésel comercial en todo el rango de temperatura. La eficiencia de reformado del n-dodecano fue superior a la del diésel comercial debido al contenido inicial de hidrógeno y carbono del combustible. Estos resultados indican que el diésel comercial tiene menos átomos de hidrógeno o de carbono que el n-dodecano.

8.3.2 Escenario experimental 2

En este apartado se va a analizar el estudio llevado a cabo por *Kwangho Lee, Gwangwoo Han, Joongmyeon Bae y Sungbaek Cho* en 2018 [23]. El objetivo de este proyecto es, al igual que en escenario previo, evaluar la viabilidad del reformado autotérmico de diésel con utilización de H_2O_2 para entornos pobres en oxígeno, con el matiz de que en este caso el diésel está presurizado con el objetivo de aumentar el rendimiento del proceso.

8.3.2.1 Metodología

La metodología en este estudio es prácticamente similar a la del primer escenario con una serie de diferencias que se resumen en:

- A diferencia del primer estudio, solamente se ha empleado n-dodecano para realizar tanto los cálculos termodinámicos como la experimentación.

- El proceso se ha llevado a cabo con aumento de presión según se ilustra en la figura 8-3.

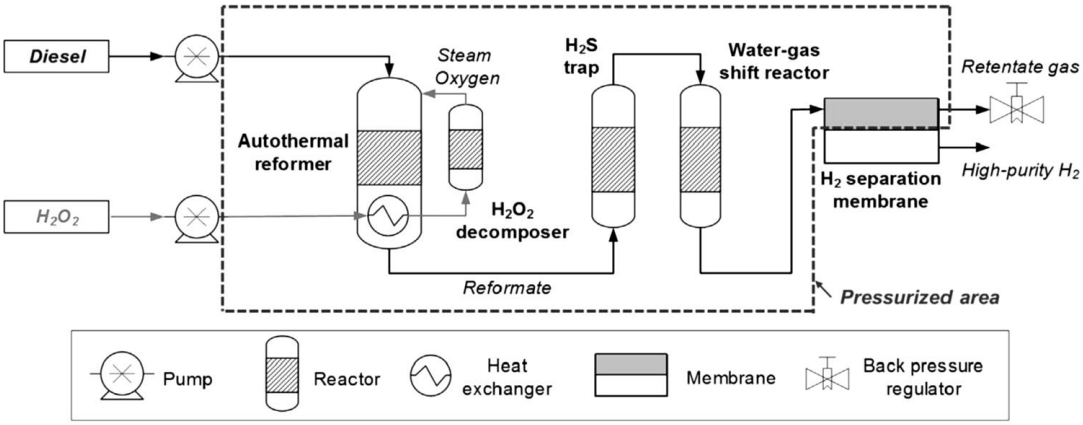


Figura 8-6. Disposición del sistema de procesado de diésel-peróxido de hidrógeno presurizado [23].

- Se evalúan las diferentes etapas y sus rendimientos haciendo variar la presión del proceso.

- Se añade una desulfuradora para el reformado, ya que el azufre perjudica los catalizadores del proceso y el diésel comercial suele contener trazas de este elemento.

- La membrana separadora de hidrógeno se diseña específicamente para este caso a partir de un disco comercial de Pd-Cu y un soporte de acero inoxidable poroso (por su resistencia a la presión).

8.3.2.2 Resultados

Antes de los experimentos con el ATR de diésel, se investigaron mediante cálculos termodinámicos los efectos de la temperatura y la presión sobre la composición del producto. Los valores de H_2O/C, O_2/C y GHSV se establecieron en 3,0 , 0,5 y 10.000 / h, respectivamente, que se derivaron de estudios previos de diésel ATR con una operación estable.

La figura 8-4 muestra la composición del producto en función de la temperatura a 1 bar y las condiciones operativas mencionadas anteriormente. De acuerdo con la figura 8-4, la concentración de hidrógeno más alta se dio a 600 ºC, y después de 600 ºC, disminuyó ligeramente en función del aumento de la temperatura. Este resultado se debe a que se suprimió la reacción exotérmica de WGS, que es favorable a baja temperatura.

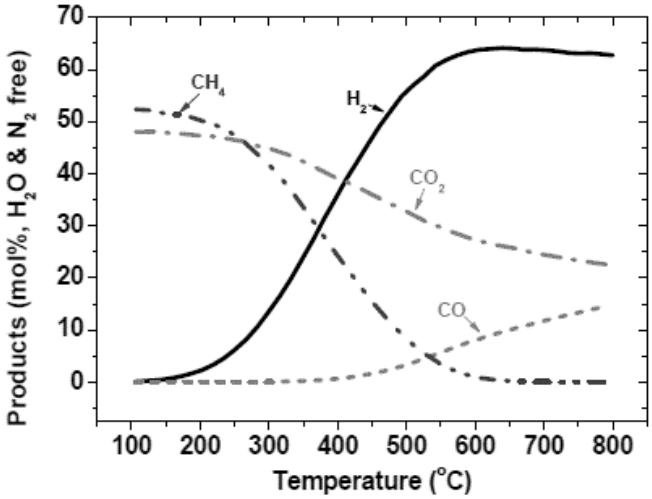
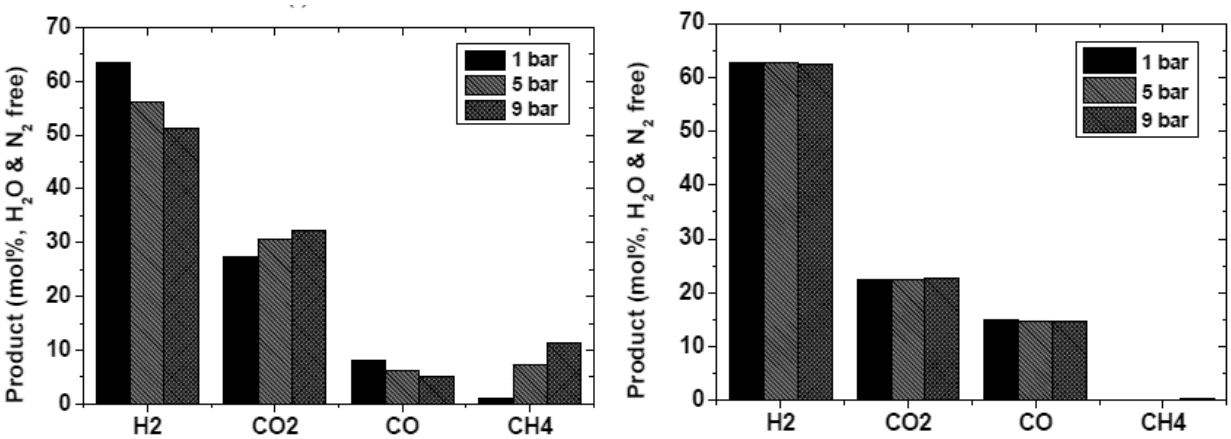


Figura 8-7. Composición del equilibrio termodinámico del reformado ATR del sustituto de diésel [23]

Posteriormente, se realizaron cálculos de variación de presión con dos casos a 600 ºC y 800 ºC, como se muestra en las figuras 8-5 y 8-6, respectivamente. En la figura 8-5, las concentraciones de hidrógeno y metano disminuyeron y aumentaron, respectivamente, dependiendo del aumento de presión de 1 a 9 bar a 600 ° C. En la figura 8-6, sin embargo, hubo un cambio insignificante en las concentraciones de hidrógeno y metano dependiendo de la presión a 800 ° C.



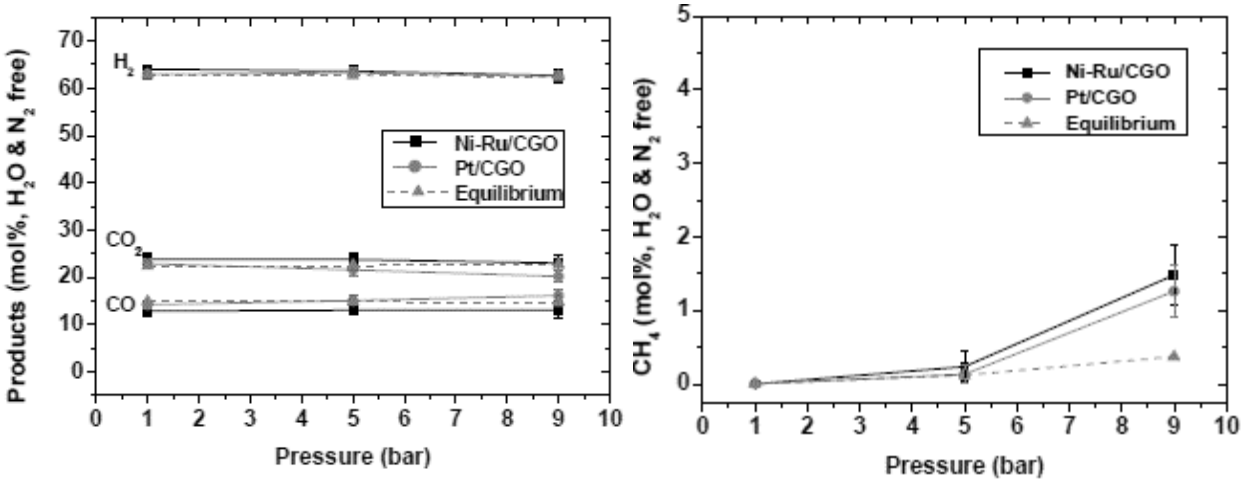
Figuras 8-8 y 8-9. Composición con variación de presión a temperaturas de 600 y 800 ºC respectivamente [23].

Estas tendencias se atribuyeron principalmente a la activación o desactivación de la reacción de metanación, que es la siguiente:

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{r,298K} = -206{,}1 \text{ kJ/mol} \tag{8-4}$$

Debido a que la reacción de metanación, que induce la formación de metano mediante el consumo de hidrógeno, es exotérmica, esta reacción se favorece a bajas temperaturas. En conclusión, cuando se presuriza el ATR diésel, la operación a 800 ºC es más favorable para producir altos niveles de hidrógeno.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la temperatura se fijó a 800 ºC. Las Figuras 8-7 y 8-8 muestran los resultados de los componentes del gas del producto después de usar los catalizadores Ni-Ru/CGO y Pt/CGO. Como se muestra en la figura 8-7, ambos catalizadores mostraron fracciones de H_2, CO_2 y CO que estaban cerca de los valores de equilibrio termodinámico. La conversión de combustible fue próxima al 100%.



Figuras 8-10 (izqda.) y 8-11(dcha.). Distribución de productos según catalizadores y Tª. H_2, CO_2, CO (8-10) y CH_4 (8-11) [23].

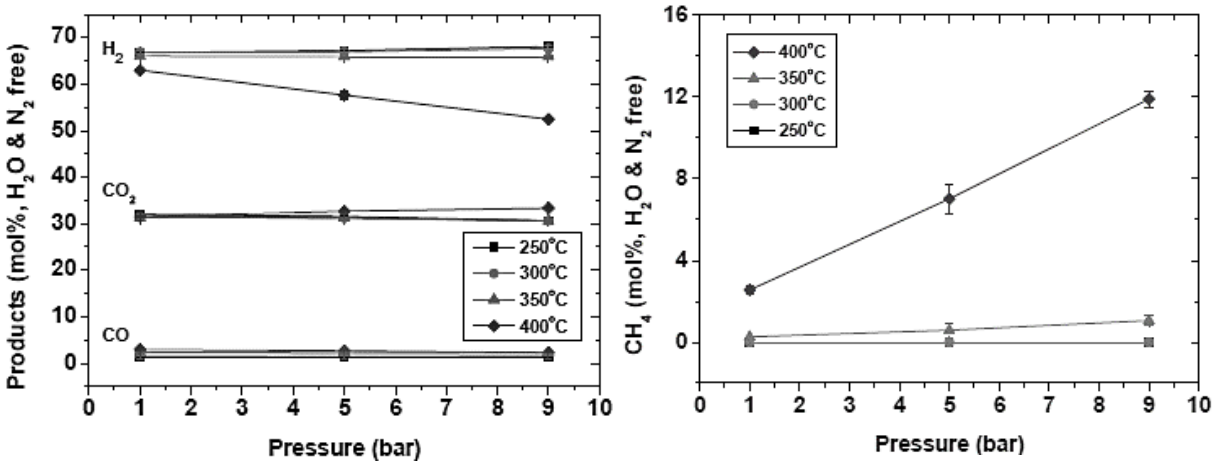
Sin embargo, como se muestra en la figura 8-8, la producción de metano aumentó al aumentar la presión en ambos catalizadores. En particular, la producción de metano fue similar al valor de equilibrio termodinámico de hasta 5 bar, pero se volvió más alto que el valor de equilibrio termodinámico a 9 bar.

De acuerdo con el *principio de Le-Chatelier*, la reacción de metanización se favorece en condiciones de presión más alta porque es una reacción de reducción de volumen. Como resultado, se puede considerar que la selectividad de la reacción de metanización se mejoró entre las reacciones catalíticas a medida que aumentaba la presión, especialmente a 9 bar.

De cara a maximizar la fracción de hidrógeno para aumentar la eficiencia del sistema, es necesario minimizar la reacción de metanación, que consume 3 moles de hidrógeno por reacción. Sin embargo, en la etapa final de la membrana de separación de H_2, la condición de alta presión es favorable para una alta recuperación de hidrógeno. Por lo tanto, la condición de presión apropiada debe establecerse en el punto de vista de la eficiencia total del sistema incluso si se produce una reacción de metanización en el reactor ATR.

En los experimentos de reacción de WGS, se usó la composición de gas reformado, que se produjo en la reacción ATR diésel a 800 ° C, 1 bar, $H_2O/C = 3{,}0$ y $O_2/C = 0{,}5$. La composición de gas reformado en estas condiciones fue 33,3% de H_2, 12,0% de CO_2, 7,6% de CO y 47,1% de H_2O. En este experimento, la composición del gas de entrada se fijó para determinar los efectos de la temperatura y la presión sobre la reacción catalítica de WGS. Además, los cambios en la composición se observaron a 250, 300, 350, 400 ºC y 1, 5 y 9 bar con un GHSV constante de 5000 / h.

Como se muestra en las figuras 8-9 y 8-10, la producción de metano (y su consecuente disminución de H_2) no fue apreciable hasta que la presión comenzó a aumentar estando a una temperatura de 300 ºC.

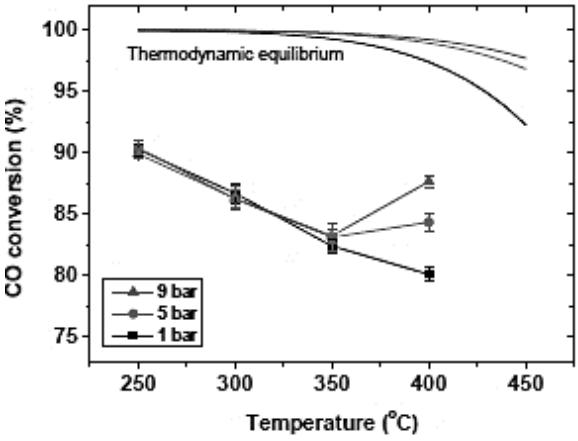


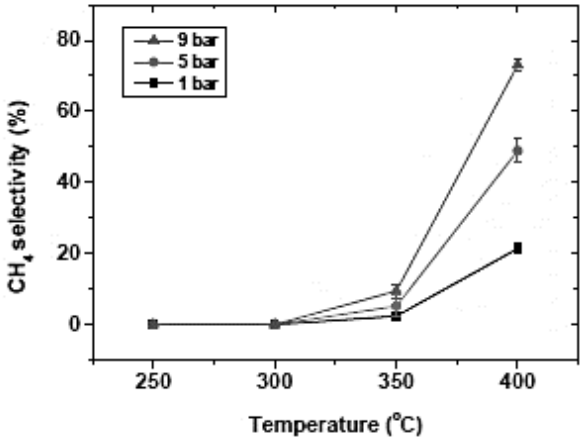
Figuras 8-12 (izqd.) y 8-13. Distribución de productos de WGS con cambio de presión y Tª. H_2, CO_2, CO (8-12) y CH_4 (8-13) [23]

De acuerdo con la reacción de WGS (vista anteriormente en ecuación 7-13), dado que 1 mol de CO y H_2O reaccionaron entre sí para producir 1 mol de CO_2 y H_2, respectivamente, el número de moles debería haber permanecido constante antes y después de la reacción. Por lo tanto, es razonable suponer que la reacción no dependió de la presión.

Sin embargo, la producción de metano aumentó a medida que la presión aumentaba a 350 ºC y 400 ºC. En particular, a 400 ºC, la producción de metano aumentó severamente al aumentar la presión. La composición de metano a 400 ºC y 1 bar fue 2,55% de metano, que aumentó a 11,9% a 9 bar. Este resultado indica que la reacción de metanización en el catalizador WGS se favorece por encima de 350 ºC.

La figura 8-11 muestra la conversión de CO según la temperatura y la presión. De 250 ºC a 350 ºC, la conversión de CO tiende a disminuir continuamente de 90% a 83% a medida que aumenta la temperatura. En este rango de temperatura, el efecto de la presión sobre la conversión de CO no fue significativo. Sin embargo, a 400 ºC, las tendencias resultantes fueron diferentes de las del rango de temperatura anterior. A 1 bar, la conversión de CO disminuyó continuadamente hasta 80%, pero aumentó a 84% y 87% a 5 bar y 9 bar respectivamente. Esta tendencia se puede explicar usando la figura 8-12.





Figuras 8-14 (izqda.) y 8-15 (dcha.). Conversión de CO (8-14) y CH_4 (8-15) WGS con cambio de presión y Tª [23].

La selectividad de CH_4 indica el grado de conversión de CO en CH_4. Cuando la selectividad de CH_4 es alta, una mayor cantidad del CO suministrado se convierte en CH_4 en lugar de CO_2. Como se muestra en la figura 8-12, la selectividad de CH_4 a 400 ºC aumenta significativamente con la presión creciente. Por lo tanto, por encima de 5 bar, a 400 ºC, una gran cantidad de CO se convirtió en metano a medida que la reacción de metanización progresaba. Como resultado, se midió que la conversión de CO era relativamente alta a 400 ºC para 5 y 9 bar, como se muestra en la figura 8-11. Suprimir la reacción de metanización es crucial para aumentar la eficacia del sistema. Para lograr este objetivo, es esencial establecer la temperatura WGS a 350 ºC o menos, ya que la reacción de metanación es irreversiblemente severa a una temperatura de 400 ºC.

La recuperación de hidrógeno de las membranas de separación de hidrógeno es un factor importante que afecta a la eficiencia general del sistema. El hidrógeno recuperado de alta pureza del lado permeable se utiliza como combustible de la pila PEMFC, y el hidrógeno del lado del producto retenido se descarga junto con CO, CO_2 y H_2O y se puede utilizar como fuente de calor para otros procesos. En una membrana de separación de hidrógeno con materiales fijos y una geometría fija, los factores importantes que afectan a la recuperación de hidrógeno incluyen la temperatura, la diferencia de presión y la presión parcial del hidrógeno en el gas de entrada.

Se investigó el efecto de la temperatura, el resultado se refleja en la figura 8-13, que muestra que la recuperación de hidrógeno tiende a aumentar con el aumento de presión en todas las condiciones de temperatura. La mayor recuperación de hidrógeno se dio a 350 ºC y 400 ºC. Bajo condiciones de alta temperatura, pueden ocurrir cambios de fase en la aleación, o fallos en el sellado que comprende el módulo de membrana, por lo tanto, seleccionar una temperatura baja puede ser ventajoso para el rendimiento a largo plazo.

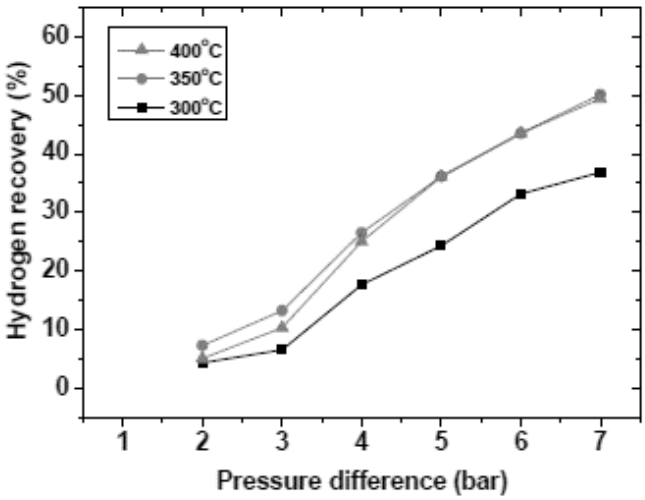


Figura 8-16. Recuperación de hidrógeno en función de la temperatura [23].

Para mejorar la cantidad final de hidrógeno producido, se dedujo que la reacción de metanización debería suprimirse durante las reacciones de ATR y WGS para maximizar la presión parcial de hidrógeno, y la presión debería establecerse lo más alta posible. En base a estos hechos, la eficiencia del procesador de combustible se calculó como 65,8% cuando la reacción ATR ocurrió a 800 ºC y 9 bar, la reacción WGS ocurrió a 300 ºC y 9 bar, y la membrana de separación de hidrógeno operaba a 350 ºC con una presión de 8 bar.

En este estudio, sin embargo, la eficiencia del procesador de combustible no se optimizó. Esto quiere decir que, de cara a investigaciones próximas, la eficiencia se puede mejorar notoriamente.

9 ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE REFORMADO AUTOTÉRMICO DE DIÉSEL Y REFORMADO AUTOTÉRMICO DE DIÉSEL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

"En algún lugar, alguna cosa increíble aguarda a ser descubierta"

– Carl Sagan –

La comparación entre el ATR de diésel estándar y el ATR de diésel con alimentación de H_2O_2 se puede llevar a cabo desde una amplia diversidad de puntos de vista. No obstante, para poder transmitir de forma global una idea de la comparativa entra ambos procedimientos, se han elegido para la comparación los siguientes ámbitos: tecnología del procesamiento, resultados experimentales, comparación económica y comparación en cuanto a campos de aplicación.

9.1 Comparación de la tecnología del procesamiento

Las etapas del proceso para el ATR de diésel (con o sin H_2O_2) se pueden dividir en tres: Purificación del combustible, reformado y purificación de productos del reformado.

Tanto para el ATR de diésel con H_2O_2 como para el proceso homólogo sin H_2O_2, la purificación del combustible previa al reformado autotérmico depende de la pureza del diésel de entrada, en especial a las posibles trazas de S que pueda contener. El S acostumbra a ser perjudicial para el reformador y los catalizadores, de modo que si el combustible contiene una concentración apreciable de S conviene realizar una desulfuración previa al proceso.

En cuanto a la etapa de reformado, el principal factor de diferenciación entre el ATR de diésel con H_2O_2 y sin H_2O_2 se aprecia en la ecuación general del reformado autotérmico para un hidrocarburo genérico (9-1):

$$C_nH_mO_p + x(O_2 + 3{,}76N_2) + (2n - 2x - p)H_2O \rightarrow nCO_2 + \left(2n - 2x - p + \frac{m}{2}\right)H_2 + 3{,}76xN_2 \quad (9\text{-}1)$$

La ecuación 9-1 sería la correspondiente a una reacción de ATR de un hidrocarburo genérico alimentado con aire como oxidante. Se puede apreciar que el nitrógeno juega un papel importante en volumen de la reacción (sus concentraciones molares son altas) y en ocasiones esto puede resultar perjudicial para el proceso, pues puede hacer disminuir la presión parcial del hidrógeno en los reactivos. La reacción general del ATR con H_2O_2 carece de nitrógeno, lo que resulta beneficioso por el hecho previamente mencionado y porque de esta forma se requiere circular un menor volumen de reactivos y productos que, además, se encuentran en estado gaseoso (suponen mayor complejidad tecnológica y costes más elevados).

Por otra parte, el H_2O_2 almacena el H_2O y el O_2 químicamente en forma de líquido, lo que hace que no se requieran voluptuosas estructuras de almacenamiento para gases, con los costes y requisitos de seguridad que ello conlleva. Como consecuencia, se puede afirmar que el proceso de ATR de diésel con H_2O_2 requiere un menor volumen para procesar una misma cantidad de combustible.

En el aspecto termodinámico de ambos procesos sólo hay una diferencia recalcable, y radica en que la reacción de descomposición del H_2O_2 es exotérmica, de modo que genera una cantidad de energía que puede ser reutilizada en otra etapa del proceso, aumentando así el rendimiento global del proceso.

Respecto a los reformadores no hay diferencias clave en cuanto a diseño más allá del tamaño requerido en función del volumen que se desee procesar (lo que implica que para procesos sin nitrógeno pueden ser más compactos).

En la etapa de purificación del hidrógeno y separación de los productos del reformado, tiene gran importancia el grado de pureza en el H_2 que se quiere obtener. Esto variará en función de la aplicación que vaya a tener el hidrógeno, por ejemplo, en el caso de querer aprovecharlo directamente en una pila tipo PEMFC deberá tener una pureza superior al 99,999%. Se ha observado que en esta etapa hay determinados procesos que pueden llegar a ser contraproducentes, como es el caso de la oxidación selectiva, que puede llegar a consumir H_2.

Para el caso del ATR de diésel con H_2O_2, se ha visto en los escenarios experimentales que es beneficioso para el rendimiento del proceso global el empleo de membranas metálicas de separación de hidrógeno, ya que, aunque necesitan presurización para desempeñar un buen rendimiento, esto no supone un problema para el ATR de diésel con H_2O_2 debido a que el oxidante no es gas y por lo tanto no necesita otro elevado gasto energético en sistemas de presurización.

9.2 Comparación de resultados experimentales

Si se reúnen los datos recabados en los estudios en los que se ha referenciado este documento, se pueden extraer una serie de conclusiones relevantes en cuanto a cifras características de los procesos se refiere.

Uno de los valores que más nos interesa analizar es el rendimiento de la producción de hidrógeno, que se calcula como el porcentaje del diésel que se ha transformado en H_2. También es importante tener en cuenta el grado de conversión del combustible, pues interesa que sea lo más cercano al 100%, ya que lo contrario implica que parte del combustible ha quedado sin procesar.

Para los casos estudiados de ATR de diésel sin H_2O_2 los valores de rendimiento de producción hidrógeno que se han obtenido han sido dentro del rango de 56-62%. El grado de conversión del combustible en los dos primeros escenarios experimentales no llegaba al 90% aunque en el tercero, empleando el dodecano como sustituto del diésel y temperaturas superiores a 800 ºC finalmente si llegó a un valor cercano al 100% (hay que tener en cuenta que el diésel no llegó a niveles idénticos al dodecano en los resultados, sino que quedó un poco por debajo en cuanto a rendimiento).

Por otro lado, para los estudios de ATR de diésel con H_2O_2 los valores del rendimiento de producción de hidrógeno son mayores, llegando a situarse en el rango entre 65 y 80%, con un grado de conversión del combustible cercano al 100%.

Es también relevante el ratio de monóxido de carbono producido, pues éste hace de veneno para los catalizadores y supone un mayor desgaste de la instalación y los componentes del proceso, de modo que se suele intentar que en los productos finales exista la menor cantidad posible de CO. Se suele inducir su transformación a CO_2. Se aprecia en los resultados de los escenarios experimentales del ATR de diésel sin H_2O_2 que el grado de conversión del CO varía entre 15 y 30%, mientras que en el ATR de diésel con H_2O_2 varía entre 10 y 20%.

9.3 Comparación económica

Al ser una tecnología que actualmente se encuentra en vías de investigación, es complejo realizar análisis económicos comparativos entre el ATR de diésel con H_2O_2 y el ATR de diésel si H_2O_2. Solamente se pueden realizar una serie de hipótesis basándose en una serie de fundamentos ya investigados en la economía del hidrógeno.

Para realizar una comparación a nivel económico en este caso, al no saberse el orden de magnitud del coste de un equipo completo de procesamiento de ninguna de las dos tecnologías, solo podemos basarnos en las diferencias entre ambos procesos para evaluar la diferencia de costes entre uno y otro.

Como punto de partida analizaremos las diferencias en las tecnologías de almacenamiento para ambos casos. Para el caso del ATR de diésel sin H_2O_2, los reactivos a almacenar son el combustible (igual para ambos casos) y el oxidante, que puede ser aire u oxígeno. El oxígeno puro, además de tener un coste por unidad de masa bastante más elevado que el de H_2O_2, requiere una mayor inversión en almacenamiento, pues solo puede llevarse a cabo tanques presurizados que además demandan sistemas relativamente complejos de seguridad. Otra forma de almacenar el oxígeno es en estado líquido, lo cual resulta aún más costoso pues en todo momento el sistema de almacenamiento necesita mantener temperaturas criogénicas. Por el contrario, el H_2O_2 es más barato y su almacenamiento es más simple, requiere menores medidas de seguridad y su coste es reducido.

Bien es verdad que el H_2O_2 requiere una etapa adicional en el proceso para su disociación en H_2O y O_2, lo que en parte aumentaría los costes de implantación, pero que a largo plazo se contrarrestaría con el hecho de que esta disociación es un proceso exotérmico que permite emplear la energía resultante en otra etapa del proceso, ahorrando así en precalentamiento.

En el caso de que se emplee aire como oxidante, no es necesario el almacenamiento, pero si lo es la instalación de una etapa de procesamiento y purificación adicional, así como sistemas de impulsión más potentes y un mayor dimensionamiento de la planta a causa del gran volumen del nitrógeno, que a pesar de ser inerte en las reacciones (generalmente) representa un elevado porcentaje del volumen del producto final. Aunque es verdad que emplear el aire como oxidante de la reacción de reformado reduce altamente el coste de la producción, es conveniente evaluar si económicamente sería rentable, pues los costes de implantación para un sistema de tales dimensiones podrían no llegar a resultar beneficiosos si se prevé que el equipo de procesamiento no vaya a tener una vida útil mayor que el periodo de payback.

Al tratarse de sistemas experimentales, no hay ningún reformador que se produzca a nivel industrial para ninguna de ambas tecnologías, de modo que no se pueden comparar sus costes. Del mismo modo, no se puede especular sobre el coste de los catalizadores con mejor rendimiento para ambos procesos, pues según hemos visto en los diferentes escenarios experimentales, los catalizadores que mejor resultado han dado resultan ser elaborados de manera exclusiva para la investigación del proceso. Bien es verdad que algunos de ellos emplean metales nobles, cuyo coste es muy superior a otros metales más habituales que se suelen utilizar en catalizadores. No obstante, ambas tecnologías emplean este tipo de metales en los catalizadores y hasta que no quede empíricamente probado qué catalizador es mejor para dos casos en los que las condiciones del proceso sean idénticas, pero uno emplee H_2O_2 y otro no, realizar una comparación en los costes de este elemento sería del todo impreciso.

Se ha mencionado con anterioridad que en el caso del ATR de diésel con H_2O_2, el proceso de purificación post-reformado se ve favorecido por el empleo de membranas metálicas de separación de hidrógeno. Como equipo que sustituye a otro proceso como puede ser la oxidación selectiva, no tiene por qué suponer un incremento del coste de inversión. No obstante, para que su rendimiento esté a la altura de los valores deseados, la membrana metálica de separación de hidrógeno debe estar presurizada, y por lo tanto una parte importante del proceso también debe estarlo, con el suplemento de coste de implantación y el mayor coste de operación y mantenimiento correspondiente.

9.4 Comparación de campos de aplicación

Tanto para el ATR de diésel con H_2O_2 como para el ATR de diésel sin H_2O_2, se puede afirmar que su investigación está en todo momento enfocada a su utilización como método de obtención de hidrógeno in-situ para alimentar pilas de combustible (principalmente de tipo PEMFC).

El ATR es, por lo general un proceso con menor eficiencia que el SR y más costoso, como ya se ha mostrado en los escenarios experimentales previamente referenciados. Sin embargo, el ATR puede llegar a ser una opción más atractiva que el SR en determinados contextos. El SR es un proceso que no se puede llevar a cabo en espacios limitados por el gran volumen de equipos necesarios y las altas temperaturas a las que se puede llegar en el proceso (en parte también por economías de escala). Esto hace que sea justamente en este tipo de ámbitos en los que el espacio disponible es limitado, en los que el ATR de hidrocarburos líquidos puede llegar a ser el protagonista.

El ámbito para el que se cree que pueden llegar a ser provechosos estos procedimientos es en el de los sistemas de generación eléctrica relacionados con la propulsión y la movilidad. Las pilas de combustible ya se han empleado en prototipos que han dado buen resultado teniendo en cuenta el grado relativamente bajo de investigación y desarrollo en el que todavía se encuentra la tecnología. Uno de los principales problemas que tiene es el volumen del almacenamiento, que compromete la autonomía del sistema de movilidad. Este es el motivo por el que se estudia el ATR de diésel, ya que transportar el hidrógeno en forma de compuesto líquido a temperatura ambiente reduce enormemente costes, volumen y complejidad de almacenamiento.

Como se ha comentado en el apartado anterior, el hecho de poder emplear aire como oxidante, hace que el ATR de diésel sin H_2O_2 sea probablemente el que menor coste de operación tenga, además de que, en caso de tratarse de un vehículo, contaría con la ventaja de tener que repostar solamente el diésel de forma regular, en lugar de diésel más el oxidante. Esto hace que desde un punto de vista práctico y de posible adaptación al mercado, en el campo de la movilidad y la propulsión en entornos en los que se pueda emplear directamente el aire exterior, el ATR de diésel sin H_2O_2 (empleando aire) resulte más eficiente.

Por otra parte, en entornos en los que no se puede emplear el aire del ambiente como oxidante, como es el caso de los submarinos y las vehículos subacuáticos no tripulados (UUV), la idea del ATR de diésel con H_2O_2 puede ser la opción más atractiva para APU (unidades de potencia auxiliar) o AIP (propulsión independiente da de aire), pues el volumen de almacenamiento del oxidante (al ser obligatorio almacenarlo en este caso) es menor si se almacena en estado de compuesto líquido a temperatura ambiente (H_2O_2) que en estado gaseoso (O_2) y, además produce agua, que también es necesaria en el proceso. El hecho de necesitar menor volumen de almacenamiento junto con el hecho de no consumir el oxígeno existente en el ambiente (esto es crucial en un submarino), hacen que el ATR de diésel con H_2O_2 sea el método preferible en este ámbito.

REFERENCIAS

[1] J. Rifkin, La economía del hidrógeno, 2007.

[2] E. M. Llera Sastresa y I. Zabalza Bribián, Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos, 2011.

[3] Lenntech, Propiedades químicas del Hidrógeno - Efectos del Hidrógeno sobre la salud - Efectos ambientales del Hidrógeno <www.lenntech.es>.

[4] A. Züttel, A. Borgschulte y L. Schlapbach, Hydrogen as a future energy carrier, 2007.

[5] J. L. V. Muñoz, «Parámetros de interés a efectos de incendio de las sustancias químicas más usuales.,» INSHT, 1983.

[6] Faurecia, Almacenamiento de hidrógeno <www.electrive.net>.

[7] Linde, «Linde group industrial gases <www.abellolinde.es>».

[8] J. I. Hurtado Linarres y B. Y. Moratilla Soria, El hidrógeno y la energía, 2007.

[9] J. Martín Gil y F. Martín Gil, «Sistemas de almacenamiento del hidrógeno en nanotubos de carbono: nuevos métodos de síntesis de nanotubos de carbono,» 2005.

[10] M. Ball y M. Wietschell, Hydrogen economy, Cambridge, 2009.

[11] G. Abengoa, Pilas de combustible <www.abengoa.es>, 2012.

[12] <www.energiasrenovablesinfo.com>, «Tipos de pilas de combustible,» 2014.

[13] M. Zahedi Nezhad, S. Rowshanzamir y M. H. Eikani, Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation, 2008.

[14] M. O. Navarro, «Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno.,» Disponible en <www.csic-primo.hosted.exlibrisgroup.com>, 2011.

[15] V. Dupont y G. Nahar, «Recent Advances in Hydrogen Production Via Autothermal Reforming Process (ATR): A Review of Patents and Research Articles,» 2012.

[16] I. Kang y . J. Bae, «Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application,» *Journal of Power Sources,* 2006.

[17] R. Kaila y . A. Krause, «Autothermal reforming of simulated gasoline and diesel fuels,» *International journal of hydrogen energy.*

[18] A. Ersoz , H. Olgun y . S. Ozdoganb, «Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells,» *journal of power sources,* 2005.

[19] A. V. González y L. J. Pettersson, «Full-scale autothermal reforming for transport applications: The effect of diesel fuel quality,» *Catalysis today,* 2013.

[20] F. M, M. J y K. T, «Effect of temperature, steam-to-carbon ratio, and alkali metal additives on improving the sulfurtolerance of a Rh/La–Al2O3 catalyst reforming gasoline for fuel cell applications,» 2008.

[21] F. J. Group, «A Novel Reactor Type for Autothermal Reforming of Diesel Fuel and Kerosene,» 2014.

[22] G. Han, S. Lee y J. Bae , «Diesel autothermal reforming with hydrogen peroxide for low-oxygen enviroments,» *Applied Energy,* 2015.

[23] K. Lee, G. Han, S. Chob y J. Bae, «Pressurized diesel fuel processing using hydrogen peroxide for the fuel cellpower unit in low-oxygen environments,» *Journal of Power Sources,* 2018.