

Perspectiva energética del hidrógeno

Manuel Montes

manuel.montes@cnehtpc.es

Centro Nacional de Experimentación en Tecnologías del Hidrógeno y las Pilas de Combustible, Puertollano, Ciudad Real, España.

1. Introducción

La profunda intensificación del uso de los combustibles fósiles ha conducido a un agotamiento de las reservas existentes y ponen al planeta en una situación que, sin ser similar a la que tenía antes del inicio de la era industrial de los combustibles fósiles, si puede ser motivo de un cambio de la cultura energética a partir del presente siglo XXI. Este cambio de cultura pasa, por un lado, por un cambio sensible de la utilización de los recursos energéticos y, por otro lado, por un cambio necesario de los propios recursos energéticos.

La aleatoriedad del consumo energético requiere una adecuada gestión de la energía que ineludiblemente pasa por adecuar la generación a la demanda de forma eficiente. Si el futuro se orientase a las energías renovables, la propia aleatoriedad en su generación complicaría adicionalmente este ajuste requiriendo el empleo de sistemas de almacenamiento energético más potentes y flexibles que los empleados en la actualidad. En el caso que se emplease la energía nuclear de forma masiva, es conveniente que la seguridad de estas instalaciones no aconseje la variación del régimen productivo lo que recomendaría utilizar igualmente sistemas de almacenamiento energético que permitiese emplear la energía no utilizada de la horas de consumo valle para incorporarla a la red en las horas de consumo pico.

Adicionalmente la desaparición del petróleo va a conducir a la desaparición de los portadores energéticos líquidos utilizados en el presente en el transporte y se tendrá que orientar la tecnología hacia nuevos sistemas de impulsión que utilicen otros portadores energéticos que lógicamente se tendrán que basar en los futuros recursos energéticos utilizados.

Con la electricidad va a suceder lo mismo que con la informática, que en un principio se pensó en potentes ordenadores centralizados, y la experiencia ha demostrado que lo mejor son ordenadores personales y unas potentes redes de comunicación. Así puede ser la electricidad del futuro, múltiples sistemas de generación individuales y unas redes que posibiliten el vertido de los excedentes y la recepción de las deficiencias. Es decir, se va hacia la autogeneración y la generación distribuida.

Sin alterar los recursos energéticos ni los usos dados a la energía en todas las facetas para las que la sociedad actual demanda, existe un portador hasta el momento no utilizado que podrá llegar a ser un perfecto acompañante de la electricidad facilitando el almacenamiento energético y al mismo tiempo sin introducir problemas medioambientales puede favorecer la flexibilidad del uso de la energía. Se trata del hidrógeno, que siendo abundante en la naturaleza su consumo sólo produciría agua, compuesto químico del que se sacaría. Para la producción del hidrógeno se necesitaría energía y en su reacción con el oxígeno liberaría la energía, por lo que su papel sería de portador energético lo mismo que la electricidad.

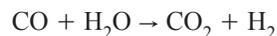
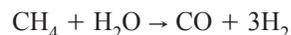
2. La producción

La producción de hidrógeno por vía electrolítica lo capacita para utilizarse como complemento a la electricidad, donde nace una de sus ventajas, la posibilidad de servir como **almacén de energía**, en este caso, eléctrica, pero a través de la electricidad de cualquier tipo de energía.

La producción por vía térmica exige altas temperaturas para romper la molécula de agua, pero esto se puede conseguir con la energía solar de alta temperatura dándole una utilidad más a esta energía solar.

La tercera vía es la vía química por gasificación del carbón, por oxidación parcial de hidrocarburos o por reformado del gas natural, aunque en estos casos las reacciones correspondientes producen CO₂, lo que no elimina el problema de producción de gases de efecto invernadero. Procesos equivalentes se pueden aplicar a la biomasa.

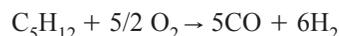
El gas natural liberado del azufre se convierte en hidrógeno y CO, en un reactor de reformado con vapor de agua, siendo la reacción genérica la siguiente:



Normalmente se emplea un *reformador externo* a las pilas de combustible, pero algunos diseños llevan un *reformador interno*, directo o indirecto. En el primero de los casos el catalizador está incluido en la cámara anódica, mientras que en el segundo caso, el catalizador se encuentra en placas reformadoras separadas adyacentes a las placas de las pilas de combustible y en buen contacto con su ánodo. El reformado interno aumenta la eficacia en comparación con el externo.

Los combustibles líquidos como destilados, nafta, gasoil y otros combustibles pesados pueden reformarse por oxidación parcial empleando reactores no catalíticos alimentados con oxígeno en presencia de vapor de agua con tempera-

turas de llama de 1300 a 1500°C. A título de ejemplo la reacción de oxidación parcial del pentano sería:



La reacción general es exotérmica y fuertemente independiente de la presión. El proceso generalmente se realiza a presiones de 20-40 atm. Con el fin de reducir el tamaño de los equipos.

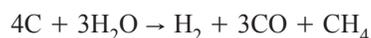
Hoy en día hay disponibles numerosos sistemas de gasificación del carbón. El calor necesario para la gasificación se suministra esencialmente por la oxidación parcial del carbón. En general la gasificación es exotérmica, lo que permite utilizar el calor residual en calderas. La temperatura y por lo tanto la composición del gas producido depende de la cantidad de oxidante y vapor que se alimenta, ya que la reacción fundamental de gasificación es:



Pudiéndose dar también la reacción:



En ausencia de oxígeno puede llegar a dar la reacción:



3. El almacenamiento

Aunque el hidrógeno posea todas las bazas para convertirse en un vector energético determinante, tiene que superar dos obstáculos que podrían frenar su utilización. Si bien es el más ligero de los átomos existentes, es también el más voluminoso en su estado gaseoso a temperatura y presión corrientes. Además, su capacidad de liberación de energía hace que sea un gas especialmente inflamable. Por lo tanto, antes de utilizarlo, habrá que resolver la compleja problemática de su almacenamiento y su distribución en las condiciones requeridas de volumen y de seguridad, así como del coste de sus operaciones.



Figura 1. Electrolizador de 485 Nm³/h de Statoil.

Los sistemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno pueden ser clasificados en función de su estado: gaseoso, líquido o sólido. Para llegar a emplear sistemas de distribución a gran escala la tecnología de tuberías subterráneas debe estar bien desarrollada y los costes económicos deben ser favorables de manera que sea más barato distribuir la energía bajo tierra que como electricidad mediante cables aéreos. Las opciones principales para el almacenamiento y transporte en cantidades apreciables son los gases comprimidos, los líquidos criogénicos y los hidruros metálicos, cada sistema tiene sus ventajas y sus desventajas en función de la aplicación deseada.

3.1. Almacenamiento gaseoso

Dado que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso en lugar de líquido o almacenado mediante combinación química y que el hidrógeno se emplea en su forma gaseosa, parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno en dicho estado.

La comparación frente a otros combustibles indica que el almacenamiento del hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no es competitivo. Esto es debido a la baja densidad del hidrógeno gaseoso y al alto coste de los recipientes a presión. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es voluminoso y/o pesado y el coste por unidad de energía es alto.

3.2. Almacenamiento líquido

El hidrógeno líquido es transparente, incoloro, inodoro e insípido. Las propiedades más importantes desde el punto de vista del almacenamiento y manipulación son su baja temperatura de ebullición, baja densidad y alta volatilidad. Para mantener el hidrógeno en estado líquido, es necesario almacenarlo en depósitos fuertemente aislados térmicamente. Tecnología de tanques criogénicos Los tanques que se emplean a bordo de los vehículos contienen una mezcla bifásica de hidrógeno que se mantiene a una presión entre 3 y 10 bares aproximadamente. Si la presión es demasiado baja, parte del hidrógeno se vaporiza por medio de una resistencia eléctrica o permitiendo el intercambio de calor con el exterior, y si la presión es demasiado alta, se expulsa parte del hidrógeno gaseoso. El aislamiento térmico es la parte fundamental de la tecnología de estos tanques y está formado por varias capas de vacío separadas por capas de fibras. Este aislamiento permite que los depósitos permanezcan hasta 10 días antes de que sea necesario expulsar hidrógeno al exterior y, una vez que se empiezan a producir expulsiones, el ritmo de pérdida diaria es aproximadamente un 1% de la capacidad del tanque.

3.3. Almacenamiento como hidruros metálicos

Una opción mucho más atractiva es almacenar hidrógeno en el interior de un compuesto sólido. Básicamente, se trata de introducirlo en el interior de un material sólido

a una temperatura y presión determinadas para luego, cuando sea necesario, extraerlo con otros valores de presión y temperaturas. Esta forma de almacenamiento permite acumular una mayor cantidad de hidrógeno en volúmenes de menores dimensiones que los del almacenamiento convencional.

Los depósitos de hidruros metálicos contienen compuestos metálicos (fundamentalmente metales de transición y tierras raras), que forman redes cristalinas con intersticios en los que bajo ciertas condiciones pueden quedar absorbidos átomos de hidrógeno. La capacidad de almacenamiento del metal viene determinada por sus curvas PCT (presión, concentración y temperatura) características. En condiciones catalíticas apropiadas y a través de una ligera calefacción (del orden de los 80°C, que podría ser obtenida por el propio calor emitido por la pila de combustible) un fenómeno de desorción libera después el hidrógeno haciendo posible su utilización como combustible.

3.4. Otros sistemas de almacenamiento

Recientes investigaciones pretenden encontrar materiales que podrían actuar como esponjas que absorben el hidrógeno y lo retienen hasta que vaya a ser utilizado. Pero hasta ahora no se había encontrado un material con la capacidad necesaria para almacenar hidrógeno bajo la necesaria presión y temperatura.

Estos materiales creados se componen de largas cadenas de carbón, unidas por átomos metálicos. Al cristalizarse, estas moléculas forman cavidades que miden menos de un nanómetro y que son conectados por “ventanas” que son todavía más pequeñas que una molécula de hidrógeno.

Mientras se llenan estas cavidades, el hidrógeno cabe por las ventanas, porque las cadenas de carbón son flexibles. Pero una vez llenas las cavidades, las cadenas pierden su flexibilidad, cerrando así las ventanas. Consecuentemente, se puede cargar el material de gas hidrógeno de alta presión, y cuando los niveles de presión se disminuyan, se forma una especie de cierre hermético tamaño molecular.

4. Las pilas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química en electricidad y calor, consta de dos electrodos, el ánodo y el cátodo, separados por un electrolito en forma de sándwich. Los tipos de celdas de combustible se caracterizan típicamente, por su electrolito. En las celdas de combustible se combina el oxígeno del aire con el hidrógeno para generar la corriente eléctrica continua. El combustible oxidado en el ánodo, libera electrones que fluyen por el circuito externo hasta el cátodo. El circuito se completa con el flujo de iones en el electrolito, que además separa las dos corrientes de gases, combustible y oxidante. El calor generado puede emplearse directamente como un coproducto en el procesador del combustible o para producir residualmente más electricidad. Las celdas se apilan y se conectan en serie o en paralelo para suministrar el voltaje y potencias deseados, motivo por el cual se las conoce también con el nombre de **pilas de combustible**.

4.1. Fundamentos teóricos

En una celda de combustible se produce la reacción genérica de combustión de hidrógeno y la formación de agua por vía electroquímica (reacción inversa a la electrólisis del agua).

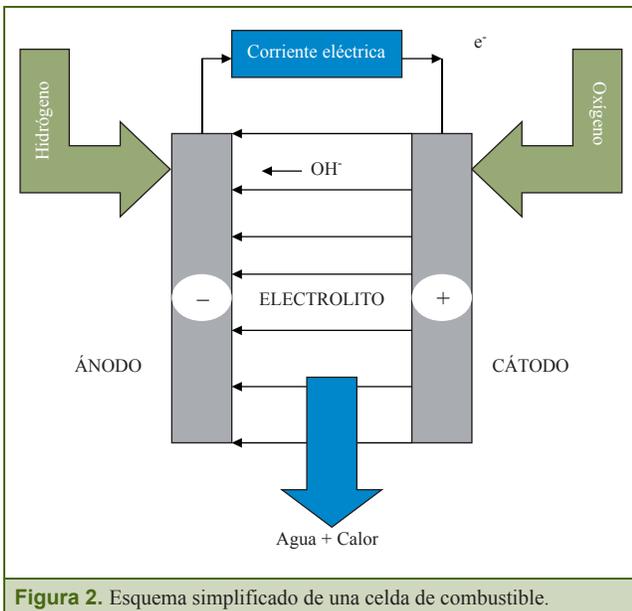
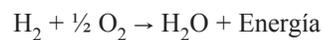


Figura 2. Esquema simplificado de una celda de combustible.

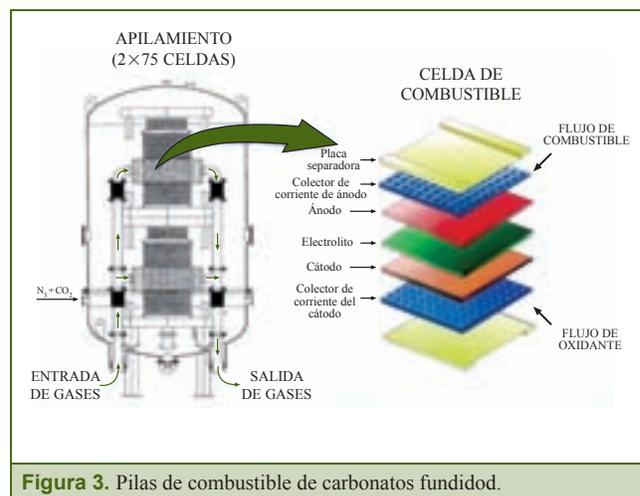


Figura 3. Pilas de combustible de carbonatos fundidos.

Como resultado del cálculo del potencial eléctrico a partir de la energía transportada en el movimiento de cargas de los iones en el electrolito se obtiene la ecuación de Nernst que rige el potencial en cada una de las células individuales.

$$E_{rev} = E_0 + RT/2F \ln(P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O})$$

Se observa la influencia que las condiciones de operación (presión y temperatura) tienen sobre el potencial y finalmente sobre la energía producida. Las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del oxígeno que tienen lugar respectivamente en el ánodo y cátodo, ambos de estructura porosa, vienen reguladas por los procesos de transporte, que son normalmente lentos. Se requiere un adecuado diseño de la estructura porosa de los electrodos para reducir la **polarización** asociada. En los poros de los electrodos coexisten una fase gaseosa de reactantes y productos de reacción con una fase líquida de electrolito íntimamente en contacto con la fase sólida electrocatalítica del electrodo, en cuya superficie se produce la reacción.

Las densidades de corriente más altas en células de combustible se consiguen con altas superficies específicas en los electrodos para que favorezcan las propiedades de transporte másico. El potencial de equilibrio o termodinámico reversible de la ecuación de Nernst se ve disminuido por las pérdidas irreversibles, a lo que se llama polarización. Hay tres clases de polarización:

- La **polarización óhmica**, debida a la resistencia eléctrica del electrolito al movimiento de los iones, que se reduce disminuyendo la separación entre electrodos y mejorando la conductividad iónica del electrolito. Como otras pérdidas óhmicas sus efectos son en forma de liberación de calor que se acumulará en el electrolito.
- La **polarización de concentración**, debida a los gradientes de concentración de reactantes que se establece como consecuencia de la difusión lenta de la fase gaseosa en el interior del material poroso, lo que obliga a trabajar con unas concentraciones de reactantes que permitan superar la corriente limitante.
- La **polarización de activación**, debida principalmente a la cinética de reacción electroquímica, que a su vez está íntimamente relacionada con los fenómenos de absorción y desorción, catálisis y transporte electrónico en la capa doble de la superficie de grano de los electrodos.

Las polarizaciones de concentración y activación existen en ambos electrodos, mientras que la polarización óhmica está únicamente relacionada con el electrolito y su geometría. Por ello el voltaje de célula será al final la contribución de los potenciales de electrodos y de todas las polarizaciones. La calidad de los diferentes tipos de células de combustible y de cada diseño viene referenciado por numerosos parámetros que coinciden en la utilización del término *eficiencia*,

algunos de ellos muy diferentes entre sí, pero que, en general, están relacionados.

Los procesos de transporte en las pilas de combustible son:

1. Transporte de reactantes a la interfase gas/electrolito.
2. Disolución del reactante en el electrolito.
3. Transporte del reactante en el electrolito hasta la superficie del electrodo.
4. Reacción pre-electroquímica homogénea o heterogénea.
5. Adsorción de especies electro-activas en el electrodo.
6. Migración superficial de especies adsorbidas.
7. Reacción electroquímica con especies cargadas eléctricamente.
8. Migración superficial post-electroquímica.
9. Desorción de productos.
10. Reacción post-electroquímica.
11. Transporte de productos desde la superficie del electrodo al electrolito.
12. Evolución de los productos desde el electrolito.
13. Transporte de productos gaseosos desde la interfase electrolito/gas.

4.2. Funcionamiento

Los elementos estructurales de las pilas de combustible son:

- Electrodos.
- Electrolito.
- Placas separadoras.
- Conectores de corriente.
- Refrigerante.
- Circuito de electrolito.
- Entrada de combustible.
- Entrada de oxidante.
- Salida de gases anódicos.
- Salida de gases catódicos.

Según sea el electrolito utilizado así serán los electrodos que se empleen y las condiciones de operación de las celdas. Con independencia de las características particulares de cada caso, la separación entre electrodos, y su superficie van a determinar el voltaje de celda y la energía producida. La estructura íntima de los electrodos, el electrolito, las dimensiones geométricas, las condiciones termodinámicas de operación y las características de los reactantes van a influir en el proceso.

Los gases alimentados deberán distribuirse adecuadamente en toda la superficie de los electrodos para garantizar al máximo la eficacia de reacción. Esto se consigue con un diseño adecuado de las placas separadoras que deben llevar

acanaladuras que permitan conducir el gas desde el exterior a todos los puntos de la superficie de electrodos de forma equivalente para garantizar una distribución homogénea de la reacción electroquímica. Al mismo tiempo, esta alimentación de gases tiene que distribuirse adecuadamente entre todas las celdas, por lo que se requiere un sistema de distribución de gases entre celdas que puede ir dentro del recinto que contenga el conjunto de celdas o fuera de él. El electrolito deberá mojar de forma uniforme los electrodos y tener las condiciones mínimas necesarias para garantizar la mejor conductividad iónica y una fluidez adecuada para permitir a los gases reactantes y productos difundirse con facilidad hacia la superficie de los electrodos y desde ella hacia el exterior.

El calor generado en la reacción electroquímica así como el liberado por efecto Joule por el movimiento de los iones en el electrolito debe extraerse con sistemas complementarios a la salida de gases, por lo que las celdas deben llevar incorporado un sistema de refrigeración, que normalmente se instala cada cierto número de ellas.

Lo mismo que en la entrada de gases, la salida de gases debe permitir un flujo perfectamente distribuido desde todas las celdas hacia el exterior y por separado entre ambos compartimentos electródicos.

Adicionalmente tiene que facilitarse la conexión eléctrica de los electrodos, garantizando la continuidad de celda a celda y el adecuado aislamiento entre ambas conexiones electródicas. Hay que resaltar el papel importante que tienen las placas separadoras, por lo que supone de influencia en la distribución de gases y en la separación de compartimentos, al mismo tiempo que tiene que garantizarse el adecuado cierre para evitar la comunicación de ambas corrientes y por otro lado las fugas al exterior.

Un sistema de generación basado en pilas de combustible consta genéricamente de un procesador de combustible que permite obtener el hidrógeno necesario como combustible principal. Este procesador sería innecesario en el caso de las pilas de combustible de hidrógeno o de metanol directo. A continuación se acopla la sección de generación eléctrica, formada por las pilas de combustible y los dispositivos de alimentación, recirculación, extracción del calor, de la corriente eléctrica y de los productos de reacción. Finalmente es necesario un sistema de acondicionamiento eléctrico para la conversión de la corriente continua producida en la corriente alterna necesaria para su acoplamiento a la red. Complementariamente integrado al sistema de extracción de calor o a la salida de los gases de reacción pueden ir sistemas de cogeneración dependiendo del tipo de pilas de combustible.

En general el sistema de generación eléctrica es un sistema complejo en el que se integran la salida de corriente eléctrica, las entradas y salidas de gases, la refrigeración del propio sistema, el aislamiento eléctrico entre células, el cierre estanco de compartimentos electródicos, resultando en conjunto una completa obra de ingeniería en espacios

francamente reducidos y empleando materiales en la mayoría de los casos muy específicos y de alto coste.

El sistema de generación lo constituyen las pilas de combustible y todo su proceso, por ello dispone de varios subsistemas dependientes del tipo de pila pero que en general sus funciones son:

- a. Presurización.
- b. Temperatura.
- c. Sistema de recirculación de combustible y oxidante.
- d. Recuperación del calor.
- e. Otros sistemas.
- f. Acondicionamiento eléctrico.

Los diferentes tipos de células de combustible comparten propiedades y características constructivas comunes, como son:

- a. **Modularidad.** Las unidades pueden construirse tan pequeñas como se quiera y el sistema puede ensamblarse hasta el tamaño deseado a base de estas unidades.
- b. **Tiempo de construcción.** Esta ligado a la modularidad, ya que los grandes componentes de un sistema de células de combustible llegarían al lugar de la instalación previamente ensamblados.
- c. **Factor de carga.** Con las células de combustible se pueden esperar factores de carga alrededor del 90%.
- d. **Generación de corriente continua.**
- e. **Ausencia de ruido.**
- f. **Sistemas híbridos.**

4.3. Tipos de Pilas de Combustible

Aunque la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno para la producción de electricidad es conocida desde que en 1839 Grove consiguió demostrar el proceso, su puesta en práctica no ha llegado hasta la década de los 60, debido a la gran dificultad existente para encontrar unos sistemas que garantizaran el proceso con una cierta viabilidad técnica y económica. Como fruto de este desarrollo se han promovido varios tipos de pilas de combustible, que en el momento presente pueden ofrecer distintas opciones comerciales. Las diferencias esenciales entre los distintos tipos se deben al electrolito empleado, según el cual obliga a diferentes materiales para los electrodos y por supuesto diferentes condiciones de operación, lo que finalmente se traduce en diferentes posibilidades de utilización.

a. Alcalinas

Emplean como electrolito hidróxido potásico 6-12N. Necesitan como combustible hidrógeno muy puro, lo mismo que el oxidante, que es oxígeno de alto grado de pureza, con niveles de CO₂ inferiores a 50 ppm para evitar la carbonatación del electrolito. Emplean electrodos diversos a base

de materiales nobles fundamentalmente, Las existentes en la actualidad operan entre 25-120°C a baja y media presión, consiguiéndose densidades de energía muy altas 0,08 kW/Kg, pudiendo incluso llegar a 6 kW/Kg y se emplean en aplicaciones militares de ultra corta duración. Las reacciones que tienen lugar se incluyen en la tabla 1.

b. Acido fosfórico

Se escoge el ácido fosfórico por su baja presión de vapor a la temperatura de operación de 190°C. Esta célula de combustible es un ensamblaje de electrodos de carbón poroso, dopado con platino como catalizador con capas de electrolito interpuestas y una placa bipolar de grafito que une el cátodo con el ánodo de la célula adyacente. Las reacciones en los electrodos están incluidas en la tabla 1. Se requiere el catalizador de platino para mejorar la cinética de la reacción que es baja a la temperatura de operación. La carga de platino es de 5 kg/Mwe, con el objetivo de reducirse en el futuro. El ácido fosfórico del electrolito está contenido en una matriz de carburo de silicio teflonada. Las pérdidas de electrolito pueden ser un factor limitante de la vida de la célula, por lo que se debe incorporar un recipiente para reponerlo. Para la disipación del calor se dispone de un sistema de refrigeración con canales de refrigeración incorporados en la estructura apilada de electrodos con agua tratada como refrigerante. Este calor liberado puede ser empleado como subproducto del proceso.

c. Carbonatos fundidos

A partir de los 490°C los carbonatos funden, por lo que se emplea como electrolito una mezcla de carbonato de litio y carbonato potásico, a veces con adiciones de carbonato sódico y de metales alcalinotérreos. Este electrolito se inmoviliza en

un polvo cerámico en forma de baldosas o matriz de aluminato de litio. Las cantidades relativas de carbonato y aluminato dan firmeza y rigidez a la estructura de la celda. El carbonato se mantiene en estado fundido por la acción de la capilaridad en los huecos entre partículas cerámicas, de esta forma proporciona una capa rígida pero deformable entre los electrodos porosos, que es impermeable al gas. El material del cátodo es un óxido de níquel litiado de 0,4-0,8mm de espesor. El níquel poroso se oxida “in situ” y se litia durante la operación inicial por contacto con el carbonato de litio fundido, que lo moja completamente. Como ánodo se emplea polvo de níquel sintetizado, con un porcentaje pequeño de cromo o aluminio, el espesor típico es de 0,8-1,0mm. La placa separadora es de acero inoxidable de 0,4-0,6mm. Se emplean cintas fundidas para fabricar electrodos y electrolito. Las reacciones en los electrodos se reflejan en la tabla 1. El último requerimiento que caracteriza estas pilas es la necesidad de recirculación del gas anódico para reponer los carbonatos consumidos mediante el CO₂ formado.

La temperatura de operación óptima es de 650°C y la presión es una variable de diseño, dependiendo la densidad energética fuertemente de ella, pero a medida que aumenta la densidad energética se pierde eficacia. La densidad de corriente es baja, del orden de 0,17A/cm², se podría llegar hasta 250-300 mA/cm² reduciendo drásticamente las pérdidas óhmicas y de polarización. La velocidad de degradación varía entre 3,1 y 8 mV/1000h.

d. Óxidos sólidos

El electrolito es un óxido de circonio sólido estabilizado con ytria que conduce aniones oxígeno a altas temperaturas. El ánodo es un material compuesto (cerámico-metálico)

Tabla 1. Reacciones electrónicas en cada una de las pilas de combustible.

Tipo de célula	Reacción Anódica	Reacción Catódica	Temperatura de operación
Alcalinas	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	25-120°C
Ácido Fosfórico	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	190°C
Carbonatos Fundidos	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	650°C
Óxidos Sólidos	$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	1000°C
Membrana Polímero Sólido	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	<100°C
Metanol Directo	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	<130°C

poroso de óxido de níquel y circonio, estabilizado con ytria, mientras que el cátodo es un manganito de lantano dopado con estroncio. Se necesita una capa bipolar separadora de cromito de lantano dopado. Es decir son todos ellos componentes sólidos de pequeños espesores. Las reacciones en los electrodos se reflejan en la tabla 1.

Hasta el momento hay tres tipos de diseños de celdas: tubular, monolíticas y planas, aunque el más conocido sea el diseño tubular, en el que cada unidad consta de un tubo soporte cerámico poroso dentro del cual hay capas delgadas de cátodo, ánodo, electrolito e interconectores, todos ellos depositados en varias etapas empleando procesos CVD y EVD (descomposición química o electroquímica en fase vapor). Su fabricación encierra dieciocho operaciones separadas. El diseño plano estándar se caracteriza por que los electrodos delgados se depositan sobre una placa soporte, y el ánodo y cátodo de celdas adyacentes se conectan en paralelo por la placa de interconexión que tiene nerviaciones para permitir el paso de combustible y oxidante. Este diseño es más adecuado que el tubular para producción másica. El tercer tipo de diseño monolítico todos los componentes se ensamblan juntos, por lo que su fabricación es más simple y ofrece potencialmente la mayor densidad de energía, aunque presenta problemas de compatibilidad de materiales por cuestiones químicas y térmicas.

Estas células son las de mayor eficacia energética 50% y hasta 60% en ciclos combinados con densidades de energía de 16 kW/cm^2 y operan a altas temperaturas $850\text{-}1000^\circ\text{C}$. El empleo del electrolito en estado sólido elimina los problemas de corrosión y pérdidas de electrolito y el sellado del gas se alcanza con facilidad.

e. Membrana de polímero sólido

También se las conoce como células de Membrana de intercambio protónico y son las que tienen mayor densidad de energía de todas. Dado que la membrana es relativamente inestable al calor, la temperatura de operación debe mantenerse por debajo de 100°C y consecuentemente necesitan buenas propiedades catalíticas en los electrodos que son generalmente de metales preciosos. Al mismo tiempo la membrana pierde su conductividad si se seca, lo que restringe también su temperatura y hace necesaria una hidratación regular mediante un dispositivo externo que añada vapor de agua a la entrada de los gases. El contenido en agua del material polimérico es de 28%.

Los electrodos están separados por un electrolito de ácido sulfónico fluorado que se incorpora en una membrana polimérica conductora de iones hidrógeno para formar un electrolito sólido. Las reacciones en los electrodos son las mismas que en el caso de las de ácido fosfórico como se observa en la tabla 1.

De estas reacciones se deduce que deben mantenerse en activo tres procesos para que se obtenga una eficacia máxima: adecuada difusión del gas en la estructura, suficiente

superficie catalítica y adecuado transporte protónico en la membrana. Para ello se emplea un carbón poroso en el que se dispersa el catalizador, seguido por la impregnación con materiales de la membrana solubilizados. El platino se dispersa bien en partículas de carbón negro que se pueden agarrar al soporte o directamente al polímero. Puesto que el catalizador es un metal con base de platino que es muy caro deben conseguirse áreas superficiales altas por unidad de peso, para conseguir una distribución uniforme del metal en dimensiones muy pequeñas. La superficie activa del carbón debe ser resistente al agua para prevenir inundaciones. Se requiere una adecuada ingeniería de celda, calor y manejo del agua. La placa bipolar que se emplea es de grafito.

El hecho de tener una temperatura de operación inferior a los 100°C ofrece una esperanza de vida alta, que depende sobre todo de la vida de la membrana. Estas células operan a presión para disminuir la densidad energética.

f. Metanol directo

Este tipo de células está sufriendo un renacimiento como consecuencia de las mejoras considerables en los últimos años de su densidad de corriente. Son células de baja temperatura hasta 130°C que emplean metanol líquido o gaseoso según la temperatura y que trabajan a presiones relativamente bajas. Históricamente han empleado como electrolito ácido sulfúrico pero que en la actualidad se están orientando a electrolitos poliméricos y por lo tanto a temperaturas más bajas, lo que conduce a mejoras de comportamiento. La diferencia fundamental con las de membrana protónica es la omisión del reformador por aceptar la alimentación directa del metanol a la célula. Las reacciones que tienen lugar en sus electrodos se presentan en la tabla 1.

Se emplea un catalizador de alta carga de platino en el ánodo para alcanzar densidades de potencia relativamente bajas. En el cátodo el material más común es platino negro. La mayor problemática es la presencia de metanol en el cátodo. En el presente se emplean membranas. Los desarrollos actuales se alimentan con una mezcla líquida de metanol y agua, donde el agua, además de servir para transportar el metanol permite la extracción del calor.

4.4. Sus aplicaciones

a. Plantas para generación centralizada de electricidad

Con este fin se emplean pilas de combustible de alta temperatura para aprovechar el calor residual en ciclos de vapor complementarios y los gases excedentes para ciclos de gas, de esta forma se puede llegar a un sistema de tres ciclos contando con el electroquímico. Para estas plantas se cuenta con combustibles fósiles que por gasificación, oxidación parcial o reformado, según se trate de carbón o combustibles sólidos, derivados líquidos del petróleo o gas natural.

Estas plantas están constituidas por una primera sección de producción, depuración y acondicionamiento del combustible, que va a depender del sistema electroquímico propio de las pilas de combustible que se emplee.

La segunda sección es la correspondiente al proceso electroquímico, que para este fin se recomienda que se empleen diseños de alta temperatura como son las pilas de carbonatos fundidos y las de óxidos sólidos. Podrían utilizarse también las de ácido fosfórico pero su temperatura relativamente baja reduciría considerablemente la eficiencia total del proceso. La selección entre ambas tecnologías va a depender sobre todo de su coste, siendo en el momento la más desarrollada la de carbonatos fundidos.

La tercera sección de las plantas corresponde a los ciclos complementarios. La optimización del proceso electroquímico recomienda una utilización parcial del combustible con el fin de aumentar el rendimiento del sistema. Como consecuencia de ello se va a producir una liberación de gases con un alto contenido calorífico basándose en hidrógeno y monóxido de carbono. Este gas combustible unido a los productos de reacción anódicos puede alimentarse a una turbina de gas o a cualquier sistema de combustión, aprovechando, en el primer caso, la energía térmica directamente, y en el segundo, para generación del vapor. El calor liberado en el sistema que acompaña a los gases producidos en ambos compartimentos y el extraído a través del sistema de refrigeración pueden emplearse para producir vapor que se alimentaría a una turbina de vapor. Con ambas turbinas se generaría electricidad complementaria que servirá para aumentar la eficiencia global del sistema.

Estas plantas formadas por los tres ciclos, el electroquímico, el de vapor y el de gas presentarían una opción competitiva tecnológicamente con las tecnologías avanzadas y mejoraría bastante el aspecto medioambiental, por su mayor eficiencia, lo que redundaría en una disminución de emisiones de CO₂.

b. Sistemas de cogeneración de tamaño intermedio

En este tamaño las pilas de ácido fosfórico presentan fuertes ventajas. En el presente se emplean motores diesel y turbinas de combustión por encima de 1 Mwe, aunque la eficiencia es baja. Incluso las pilas de carbonatos fundidos podían ser de interés en estos niveles. Así como la demostración de plantas de generación eléctrica centralizada se ha retrasado hasta el momento, en el caso de las plantas distribuidas para cogeneración de electricidad y agua caliente y o vapor, hay un amplio plan de instalaciones de demostración que cubren las tres tecnologías de ácido fosfórico, carbonatos fundidos y óxidos sólidos. El rango de capacidad de estas plantas se encuentra entre los 200 kW y 1 MW y los usuarios más frecuentes son las compañías de gas y sus clientes más importantes debido a su alta eficiencia llegando a un 80% con respecto al poder calorífico superior. El calor liberado se emplea para agua caliente sanitaria, calor ambiental, vapor de baja presión y posiblemente para refrigeración por absorción.

En cualquiera de los casos su utilidad es importante cuando se trata de suministrar corriente continua como es el caso de instalaciones con alto contenido electrónico, por eliminarse el inversor de corriente y con ello reducir el coste de la instalación. También se están haciendo pruebas de utilización de las pilas de membrana polimérica para uso estacionario empleando hidrocarburos reformados y sobre todo gas natural.

La próxima aplicación de las pilas de combustible como generadores dispersos es en la misma industria eléctrica funcionando con líneas de gas natural pero en unas dimensiones superiores a las empleadas en cogeneración, del orden de 2-20 MW.

En ambos casos, bien en la cogeneración o bien en generación distribuida, se han identificado ciertos valores importantes para facilitar su entrada en el mercado, como son su aplicación en áreas medio ambientalmente restringidas, en subestaciones como unidades dispersas o distribuidas y en aquellos casos en los que se disponga de gases residuales a bajo precio.

c. Sistemas de apoyo a las energías renovables en la generación distribuida

La alternancia productiva de las energías renovables y su dispersión recomiendan la utilización de almacenes energéticos que permitan adaptar las curvas de generación a las curvas de consumo. Para estos almacenes energéticos se está contando con el hidrógeno y las pilas de combustibles como sistema de generación eléctrica complementaria. Estas pequeñas redes eléctricas funcionarían de forma aislada o conectadas a otras redes mayores de forma similar a como funcionan actualmente los sistemas informáticos.

d. Sistemas de baja potencia para uso doméstico o transporte

En el párrafo anterior se mencionaba la introducción de unidades de pilas de membrana polimérica en usos de cogeneración, pero dado el avance que se está consiguiendo como consecuencia de la modularidad de esta tecnología son muy atractivas para el uso en unidades móviles en tamaños entre los 5-200 kW en transporte terrestre. En Estados Unidos, la Asociación para la Nueva Generación de Vehículos han identificado las pilas de combustible como uno de los tres sistemas de propulsión primarios que son capaces de triplicar la eficiencia de los sistemas actualmente en uso. Las pilas de combustible tienen varias ventajas que las hacen atractivas para la propulsión de vehículos: Su eficiencia puede llegar hasta 50-55%, frente al 23% de los vehículos convencionales de hoy, tienen menor nivel de ruidos y vibraciones y producen emisiones extremadamente bajas o casi nulas cuando se llegue a utilizar directamente el hidrógeno. Además presentan un alto grado de flexibilidad de combustibles, pueden operar con hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y combustible a base de hidrocarburos más altos. La utilización de las tecnologías de membrana polimérica o de metanol directo van a depender de la infraestructura que se disponga para entrar a sustituir al sistema actual de motores

de combustión interna, y habrá una evolución que podrá ir en dos líneas diferenciadas: Por un lado su penetración en el mercado puede hacerse al amparo de los vehículos eléctricos, empezando por situaciones híbridas con una combinación de batería y motor de combustión interna, dando paso cada vez más al vehículo totalmente eléctrico, sustituyendo el motor de combustión interna por el eléctrico alimentado por pilas de combustible. En paralelo a la electrificación de los vehículos pueden introducirse las pilas de combustible, que pueden llegar a ofrecer mayor autonomía y mejores prestaciones dinámicas que las baterías, considerando que los vehículos con pilas de combustible irán apoyados por baterías.

Por otro lado y en paralelo se encuentra la evolución de los combustibles, ya que cada vez es más cuestionada la influencia de la contaminación atmosférica producida por los motores de combustión interna y su fuerte influencia en los gases de invernadero como consecuencia de los bajos rendimientos de estos motores (<25%), el necesario paso a combustibles menos contaminantes y a motores de mayor eficiencia abre las puertas a la introducción en el mercado de otros combustibles y de otros sistemas de generación más eficientes. Por eso el empleo del metanol, o del propio gas natural y finalmente del hidrógeno será una evolución importante en el sector del transporte y las pilas de combustible pueden llegar a ocupar una posición significativa en pocos años.

5. Conclusiones

El consumo creciente de energía y en particular de electricidad, la preocupación mayor por el medio ambiente y la limitación de existencias de combustibles fósiles, recomiendan una evolución hacia las fuentes energéticas renovables. El aprovechamiento de las energías renovables es limitado como consecuencia de su variabilidad y se necesitan sistemas de almacenamiento que garanticen la adaptabilidad de la producción a la demanda. El hidrógeno es un elemento abundante en la naturaleza, constituyente molecular del agua, es un gas ligero y puede servir como almacén energético, produciéndose por electrólisis del agua con los excedentes energéticos y posteriormente puede liberar la energía almacenada por cualquier sistema de combustión o en las pilas de combustible. En ambos casos dará como único producto residual agua, es decir, que sería un sistema de almacenamiento completamente renovable.

Desde el sistema energético actual al futuro de las energías renovables, con el almacenamiento en forma de hidrógeno y el posterior uso de combustores, turbinas o pilas de combustible hay una evolución que sin duda pasa por la continuación en el uso cada vez menor de las fuentes energéticas fósiles o la energía nuclear, empleando soluciones intermedias con una incorporación paulatina de las nuevas tecnologías y estrategias de generación energética diferentes.

La generación dispersa mediante sistemas de cogeneración y autogeneración es una de las primeras vías en las que las pilas de combustible están haciendo sus más intensos esfuerzos para llegar a situarse en el mercado.

Los fabricantes de automóviles han visto en las pilas de combustible de baja temperatura con membranas poliméricas alimentadas con hidrógeno, o de momento con metanol, una opción alternativa al motor de combustión interna, con eficiencias energéticas que pueden llegar a triplicar la eficiencia de los motores actuales, con la correspondiente reducción del consumo de combustible, en unos momentos en los que los precios de estos tienden a subir progresivamente.

Es quizás en la generación centralizada donde existen menos expectativas a corto plazo, pero que ante su cualidad modular, las pilas de combustible se introducirán paulatinamente, como sistemas complementarios, aumentando la potencia de generación de algunas de las plantas actuales.

Por consiguiente el interés de las pilas de combustible ha llevado a los países tecnológicos a potenciar planes de investigación, desarrollo, demostración y comercialización intensos para los próximos años, conducentes a encontrar materiales más idóneos, sistemas más económicos y duraderos y la captación de usuarios específicos que permitan aumentar la producción de unidades y con ello reducir los costes de fabricación. Europa ha marcado desde sus programas de investigación una estrategia en esta dirección a la que se ha sumado España creando una Asociación de Interés Económico con este fin.

Referencias

- [1] MONTES, M. *Pilas de Combustible: el futuro energético*. Química e Industria, pág. 18-21, Marzo 1996.
- [2] MONTES, M. *Pilas de Combustible: Energía eficaz y limpia*. Tecnoambiente. Marzo 1996.
- [3] MONTES, M. *Energía: presente y futuro*. Forum Calidad nº 81, Mayo 1997 (Año IX) pp. 38-43.
- [4] MONTES, M. *Células de Combustible*. Capítulo 3.7. de la Monografía *Medio Ambiente y Electricidad. Consideraciones desde la ingeniería*. Editada por el Ministerio de Industria y Energía y el Instituto de la Ingeniería de España en diciembre 1999. 193-214.
- [5] MONTES PONCE DE LEÓN, M. (OCI-CIEMAT) *Situación actual y expectativas de los generadores electroquímicos*, Ingeniería Química, Mayo 2000. pp. 175-183.
- [6] MONTES, M. Y COL. *La economía del hidrógeno*. Energía. Enero/ febrero 2004. pp. 33-37
- [7] MONTES, M. Y COL. *El futuro energético. Eficiencia y generación distribuida*. Energía. Enero/ febrero 2004. pp. 49-54. en colaboración.
- [8] MONTES, M.; MORENO, R.; YAGÜE, R. *Hacia un nuevo sistema energético: la necesidad de una investigación integrada*. Energía 191. Mar/abril 2006. Año XXXII. pp. 39-55.
- [9] MONTES, M. *La I+D energética para el futuro*. Fuentes de energía para el futuro. Coord. Por Ignacio Guerra Plasencia, 2008, ISBN 978-84-369-4675, pp. 281-306.
- [10] MONTES, M. *Una instalación científico técnica singular para impulsar la economía del hidrógeno*. NUCLEAR ESPAÑA, enero 2010, 39-43.