

10

HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE SINTÉTICO IDEAL

- Es el elemento más abundante de la naturaleza
- Almacena la mayor cantidad de energía por unidad de peso (142 MJ/kg \equiv 33.3 kWh/kg)
- Su conversión produce agua sea por medios electroquímicos o térmicos convencionales
- Fácilmente almacenable como gas a presión (180 atm), como líquido a bajas temperaturas (-253 °C) o en estructuras sólidas (hidruros, nanotubos de carbono)

10

HIDRÓGENO PROPIEDADES

- Fácilmente transportable por cañerías y uso directo en motores produciendo calor por combustión limpia, o conversión directa de su energía química en electricidad en celdas de combustible
- El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza. Se debe usar energía para producirlo.
- No es una fuente energética, sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde se lo utilice.

10

HIDRÓGENO PROPIEDADES

Desventajas frente a los combustibles fósiles :

- Baja densidad energética en base volumétrica. Se requieren tanques contenedores grandes y pesados.
- Transporte y almacenamiento costosos y de implementación compleja.
- Combustible secundario: se debe consumir energía para conseguirlo a partir de las distintas materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles), ya que no existe en estado elemental.

10

HIDRÓGENO PROPIEDADES

Ventajas frente a los combustibles fósiles :

- Alta densidad energética en base másica. Bajo peso de combustible en los tanques de almacenamiento.
- Alta disponibilidad. Se puede producir a partir de distintas materias primas.
- Elemento estable y no corrosivo.
- Combustible "limpio". La combustión del hidrógeno con oxígeno sólo produce agua.

10 Etapas en la Tecnología de Hidrógeno (rep.)

1) Producción del combustible

- a) Electrólisis del agua
- b) Reformado de hidrocarburos, biocombustibles, etc.

2) Almacenamiento y transporte

- a) Nanotubos estructurados de carbono
- b) Hidruros metálicos de litio y paladio
- c) Crialmacenamiento (ciclo Linde)
- d) Compresión a presiones mayores que 120 atm.

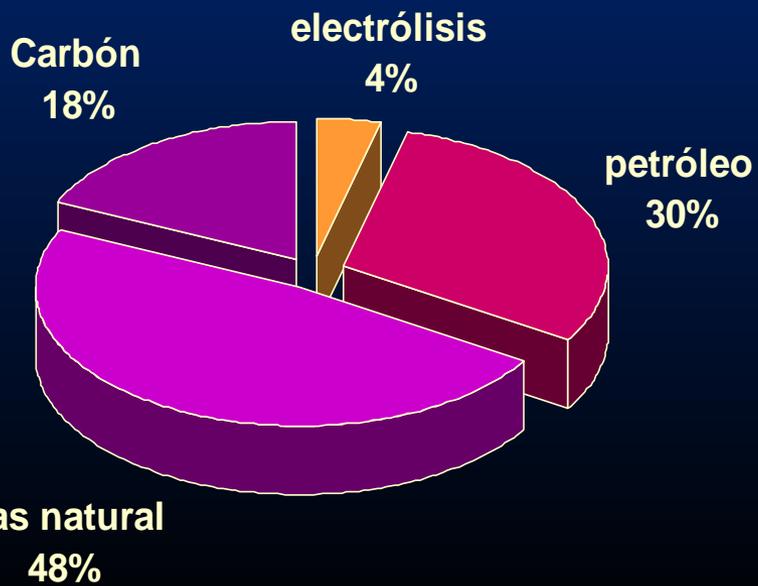
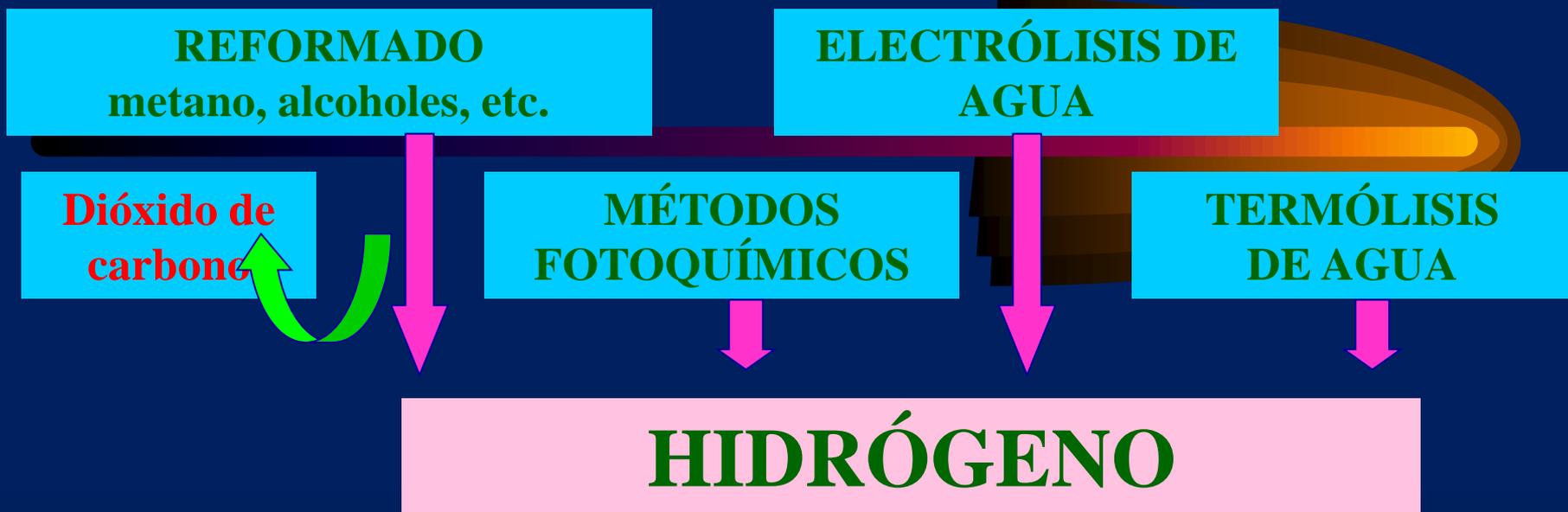
3) Conversión en energía eléctrica

- a) Electroquímica por pilas/baterías
- b) Convencional térmica

4) Recuperación para la sustentabilidad

- a) Retro-electrólisis en platino/paladio en álcalis
- b) Descomposición catalítica en óxidos de tierras raras.

10 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

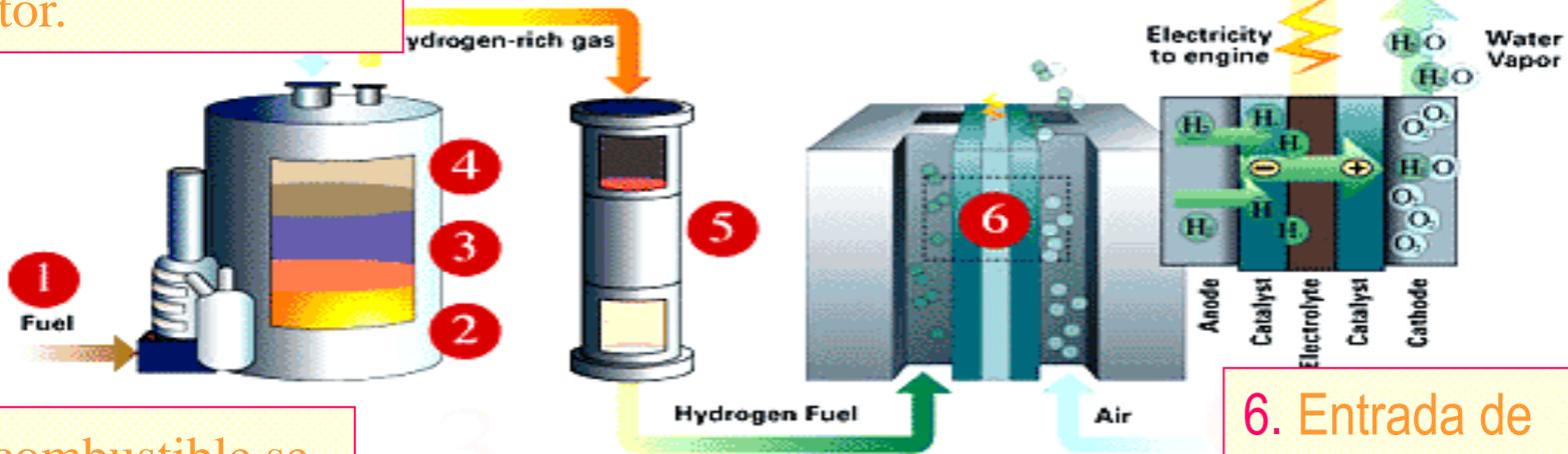


Actualmente aproximadamente el 96% del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles.

Reformado (rep)

2. El combustible vaporizado se fragmenta en unidades más pequeñas en un reactor.

4. En el reactor se elimina el exceso de monóxido de carbono con catalizadores.



1. El combustible se vaporiza con el exceso de calor proveniente de la pila de combustible o suministrado externamente

3. En el reactor se eliminan compuestos sulfurados.

5. En un reactor electroquímico se elimina el resto del monóxido (10 ppm)

6. Entrada de combustible refinado en la pila con producción de electricidad.

REFORMADO DE HIDROCARBUROS Y DERIVADOS CON VAPOR DE AGUA



Reformado con vapor

Fase 1



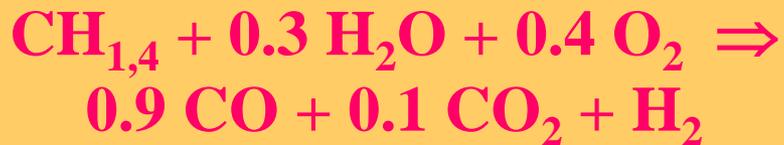
Fase 2 (Water gas shift reaction)



$$T \cong 700 - 1100 \text{ K}$$

65.7 % H_2 , 16.1 % CO_2

17.6 % H_2O , 0.4 % CO



$$T \cong 600 \text{ K}$$

64.4 % H_2

21.1 % CO_2

13.8 % H_2O

0.8 % CO

OTROS

* Etanol

* Naftas

* etc.

Mejoras en rendimiento y estabilidad de los catalizadores

Eliminación de monóxido de carbono

10

ELECTRÓLISIS

BAJA TEMPERATURA



$$T \cong 100^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} \cong 1.2 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} \cong 1.5 - 1.8 \text{ V}$$

Electrodos de platino-níquel

Cinética de reacción lenta

ALTA TEMPERATURA



$$T \cong 1000^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} \cong 0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} \cong 1.0 - 1.3 \text{ V}$$

Electrodos de óxidos DSA

Cinética de reacción rápida

COSTOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

- Reformado del gas natural u\$s 8/ GJ
- Biomasa u\$s 12/ GJ
- Gasificación de carbón u\$s 10/ GJ
- Nuclear u\$s 20/ GJ
- Nafta (u\$s 1.1/galón = 3.78 l) u\$s 7/ GJ
- H₂ electrolítico (u\$s 0.03/kWh) u\$s 13/ GJ
- H₂ electrolítico (solar) u\$s 28/ GJ
- H₂ electrolítico (eólico) u\$s 18/ GJ

- Costo adicional (compresión, almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno gaseoso) u\$s 6-8/ GJ

10

METODOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

A partir de biomasa:

- **Gasificación:** Combustión incompleta de la biomasa entre 700 y 1200°C.

Productos: H₂, CH₄, CO.

- **Pirólisis:** Combustión incompleta casi en ausencia de oxígeno, a unos 500 °C

Productos: H₂, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros.

Fotoelectrólisis:

- **Indirecta:** Paneles fotovoltaicos + radiación solar.
- **Directa:** Celdas fotoelectroquímicas (material semiconductor) + radiación solar.

10

METODOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Ciclos termoquímicos:

Consisten en una combinación de reacciones químicas a alta temperatura que producen la disociación de la molécula de agua. Se han alcanzado eficiencias del 40%.

Para realizar los ciclos termoquímicos se puede emplear energía nuclear o solar.

Por ejemplo el óxido de cinc en polvo en un reactor con concentrador solar a 1900°C establece:



10

METODOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Producción fotobiológica:

- Ciertas bacterias y algas verdes pueden producir hidrógeno, utilizando únicamente luz solar, agua y una enzima llamada hidrogenasa.

10 Producción de hidrógeno

Resumen

Electrólisis

Biomasa:

- Gasificación.
- Pirólisis.

Ciclos termoquímicos

Fotoelectrólisis:

- Directa.
- Indirecta.

Hidrógeno

Combustibles fósiles:

Hidrocarburos:

- Reformado
- Oxidación parcial

Carbón:

- Gasificación

Producción fotobiológica

Energía Nuclear

NO EXIT

© Andy Singer

THESE
HYDROGEN
FUEL CELL
CARS ARE
ENTIRELY
POLLUTION
FREE!

NUCLEAR

COAL



SINGER

10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

- El almacenamiento de hidrógeno puede realizarse por compresión del gas ($1 \text{ kg H}_2 \equiv 11 \text{ m}^3$, CNPT).
- El desafío es empaquetar átomos de hidrógeno tan cerca como sea posible para alcanzar una alta densidad de energía volumétrica en una mínima cantidad de metal.
- Para aumentar la densidad de energía se debe realizar trabajo para comprimir el gas, disminuir la temperatura ($<T_c$) o reducir la repulsión entre átomos de hidrógeno mediante su interacción con los metales.
- Reversibilidad de los procesos de absorción/desorción de hidrógeno de paladio y níquel/paladio.

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Almacenamiento en forma gaseosa:

- El hidrógeno se almacena a alta presión ($P > 20$ MPa).
- Requiere depósitos pesados y voluminosos.
- Plantea problemas de seguridad.
- No resulta competitivo debido a su elevado costo.

Almacenamiento en forma líquida:

- El hidrógeno se almacena en estado líquido en recipientes criogénicos.
- Requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21,2 K).
- Su costo es elevado. Indicado sólo para aplicaciones donde el almacenamiento no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales).

10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Combinación química (hidruros metálicos):

- Diversos metales de transición y sus aleaciones pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos.
- El principal inconveniente es el elevado peso del sistema de almacenamiento, como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen ($< 2\%$ a temperaturas inferiores a 423 K).

Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono):

- Se están desarrollando nanoestructuras de carbono (nanotubos, nanocilindros y fullerenos) con elevada superficie específica como medio de almacenamiento.
- Sería una forma segura y sencilla de almacenar el hidrógeno sin usar altas presiones.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

- **GAS:** a baja presión $P < 200$ atm (recipientes de acero)
0.6 kWh/l a 170 atm.
Recipientes de aluminio reforzados externamente con fibras de carbono. Mayor relación masa H_2 /peso recipiente (4 veces mayor que en recipientes de acero).
Alta $P \sim 450$ atm (recipientes de materiales de titanio compuestos reforzados con fibras de carbono).
- **LÍQUIDO:** a $T < -253^\circ C$. Proceso de licuado por ciclo Linde-Hampsen y su mantenimiento insume 35-40% del contenido energético del hidrógeno. 2.4 kWh/l
- **ESTRUCTURAS SÓLIDAS:** hidruros metálicos (lantánidos, niqueluros de magnesio) y nanoestructuras de carbono. 3.3 kWh/l ($LaNi_5$)

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

- ESTRUCTURAS SÓLIDAS

Mecanismo generalizado de Volmer-Tafel-Heyrovský

- Reacción de descarga electroquímica de Volmer:



- Reacción de recombinación de Tafel



- Reacción de recombinación electroquímica de Heyrovský



10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

- ESTRUCTURAS SÓLIDAS

Mecanismo generalizado de Volmer-Tafel-Heyrovský



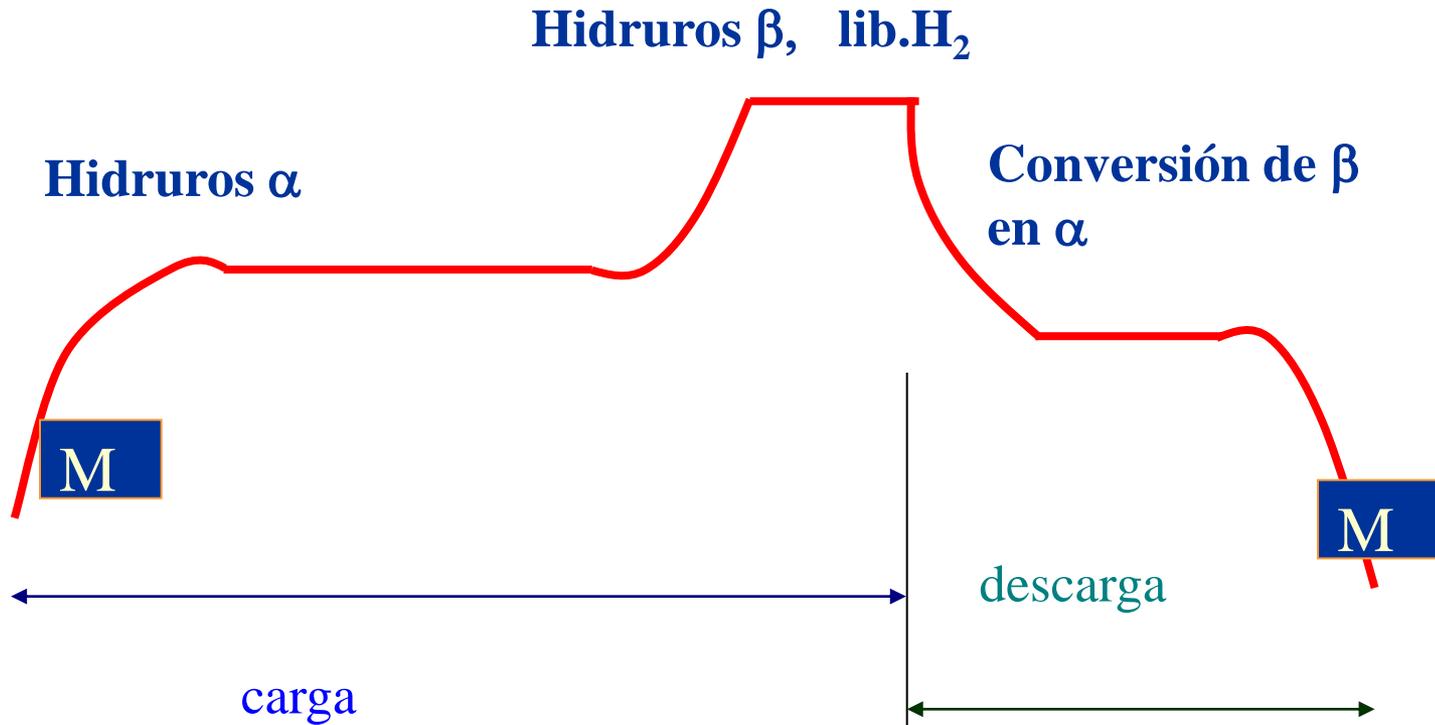
- $[MH]_{\text{ads}} = [MH]_{\text{abs}}$
- $[MH]_{\text{abs}} = \text{MH}(\text{hidruro})$ (hidruración química)
- $2 \text{MH}(\text{hidruro}) = 2 \text{M} + \text{H}_2$ (seno metálico)

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

• ESTRUCTURAS SÓLIDAS

E/V



t/s

10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

- ESTRUCTURAS SÓLIDAS Parámetros característicos j_0

Curvas de polarización

$$j_{\text{cin}} = \frac{j_0 F}{RT} \eta$$

$$j_{\text{cin}} = \frac{j_{\text{med}}}{(1 - j_{\text{med}} / j_{\text{lim}})^p}$$

Transitorios de corriente

$$I(t) = \frac{AF \sqrt{D_{\text{H}_2}}}{\sqrt{\pi t}} \left[C_{\text{H}_2}^{\circ} - C_{\text{H}_2}^* \right] - \frac{1}{a}$$

Seno de aleación

Superficie

A es el área superficial de las partículas en cm^2/g de radio promedio a

10

ESTRUCTURAS SÓLIDAS

- El hidruro de magnesio, MgH_2 , posee la más alta densidad de energía (9 MJ/kg de Mg) en condiciones de almacenamiento reversible. Su capacidad es cercana al 7.7 % en peso con el beneficio de un muy bajo costo del magnesio con alta reversibilidad.
- Las desventajas del MgH_2 son las altas temperaturas requeridas para la descarga de hidrógeno, lenta cinética de desorción y gran reactividad frente al oxígeno que lo hace sumamente inestable. Esa temperatura tan alta de descarga (300 °C para 1 bar de hidrógeno molecular) lo hace inapropiado para el uso de vehículos eléctricos además de la alta estabilidad termodinámica del hidruro.
- El Mg_2Ni preparado por aleado mecánico (buena homogeneización) es el mejor sustituto.

10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

• ESTRUCTURAS SÓLIDAS

Uno de los compuestos más estudiados es LaNi_5H_6 y alانات AlH_4 .

Estos últimos establecen reversibilidad catalítica para la almacenar y ceder hidrógeno cuando se lo dopa con titanio.

TARGET 6 % en peso

El mecanismo es similar a:

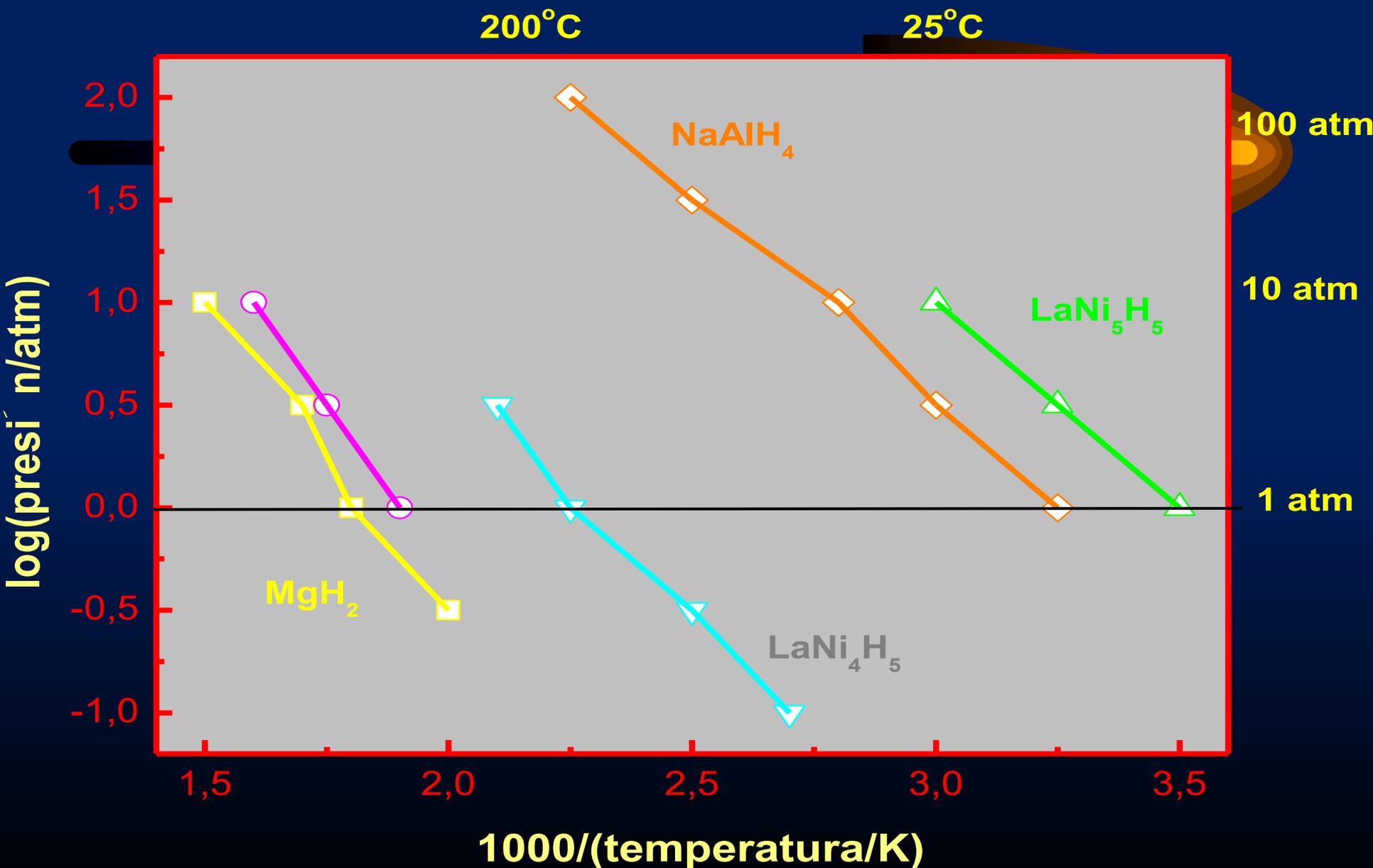


es favorable a $t > 33 \text{ C}$ cediendo casi un 4 % en peso



es favorable a $t > 110 \text{ C}$ cediendo casi un 2 % en peso

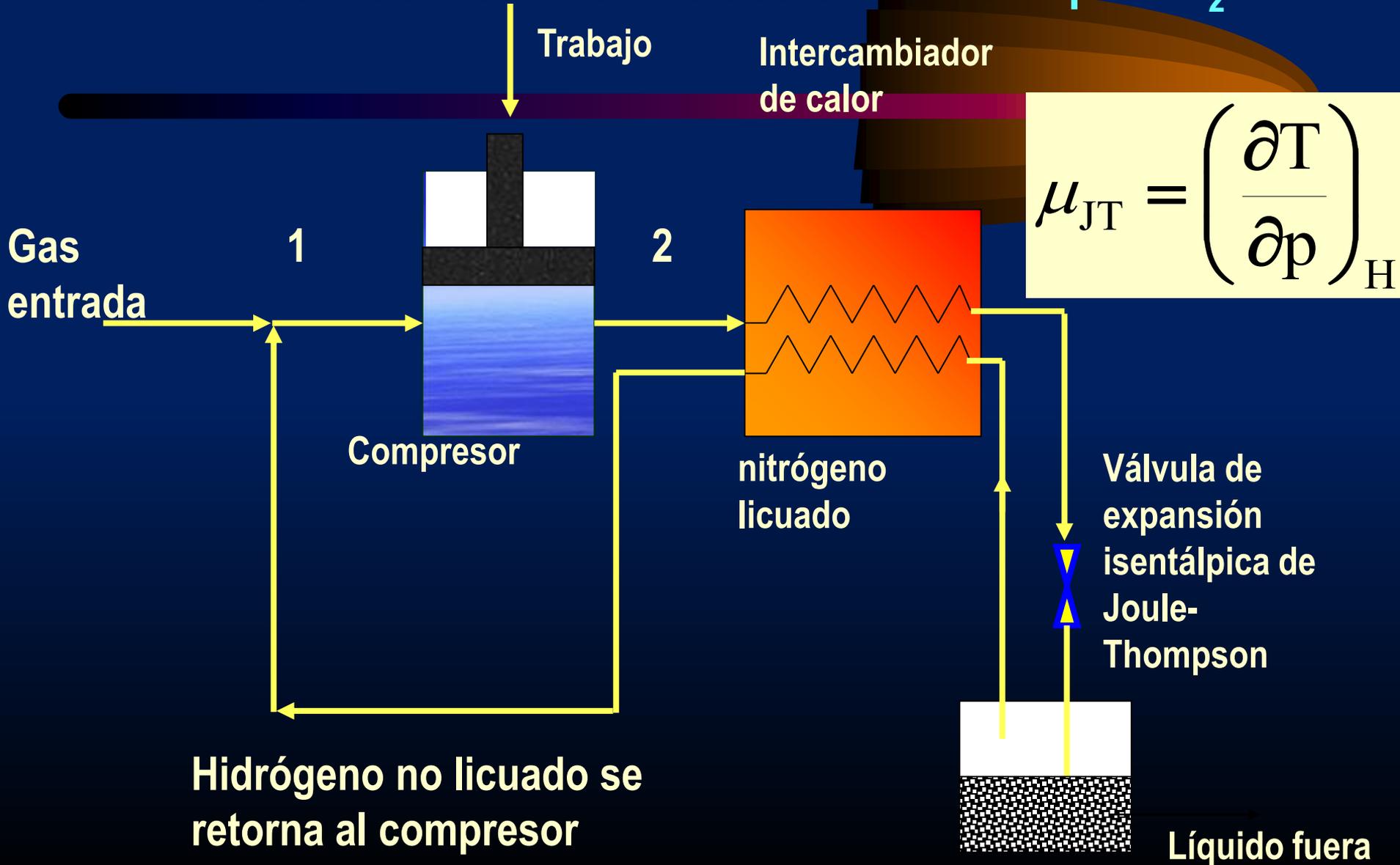
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO



10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

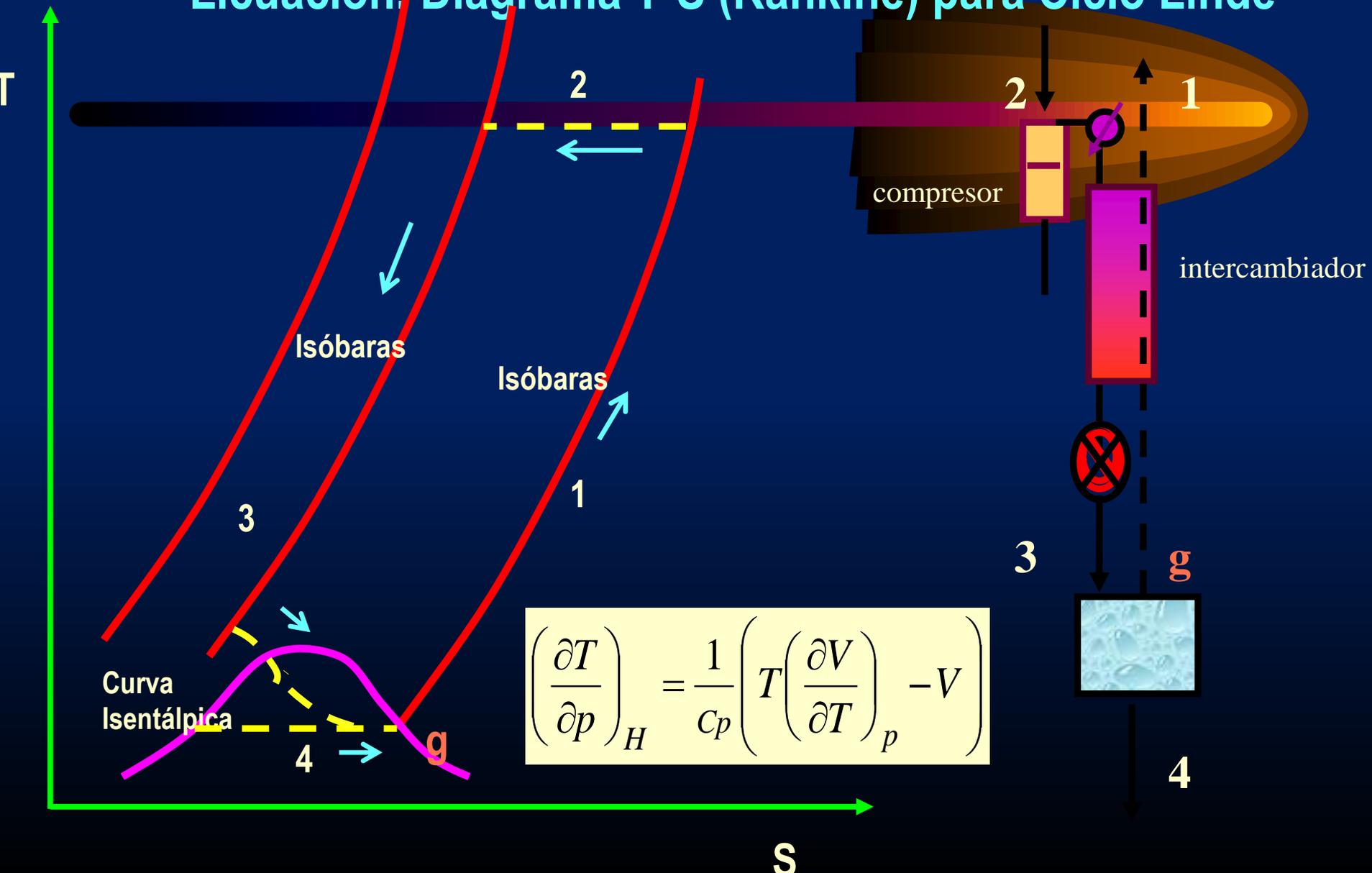
Ciclo de Licuación de Joule-Thomson para N₂



10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

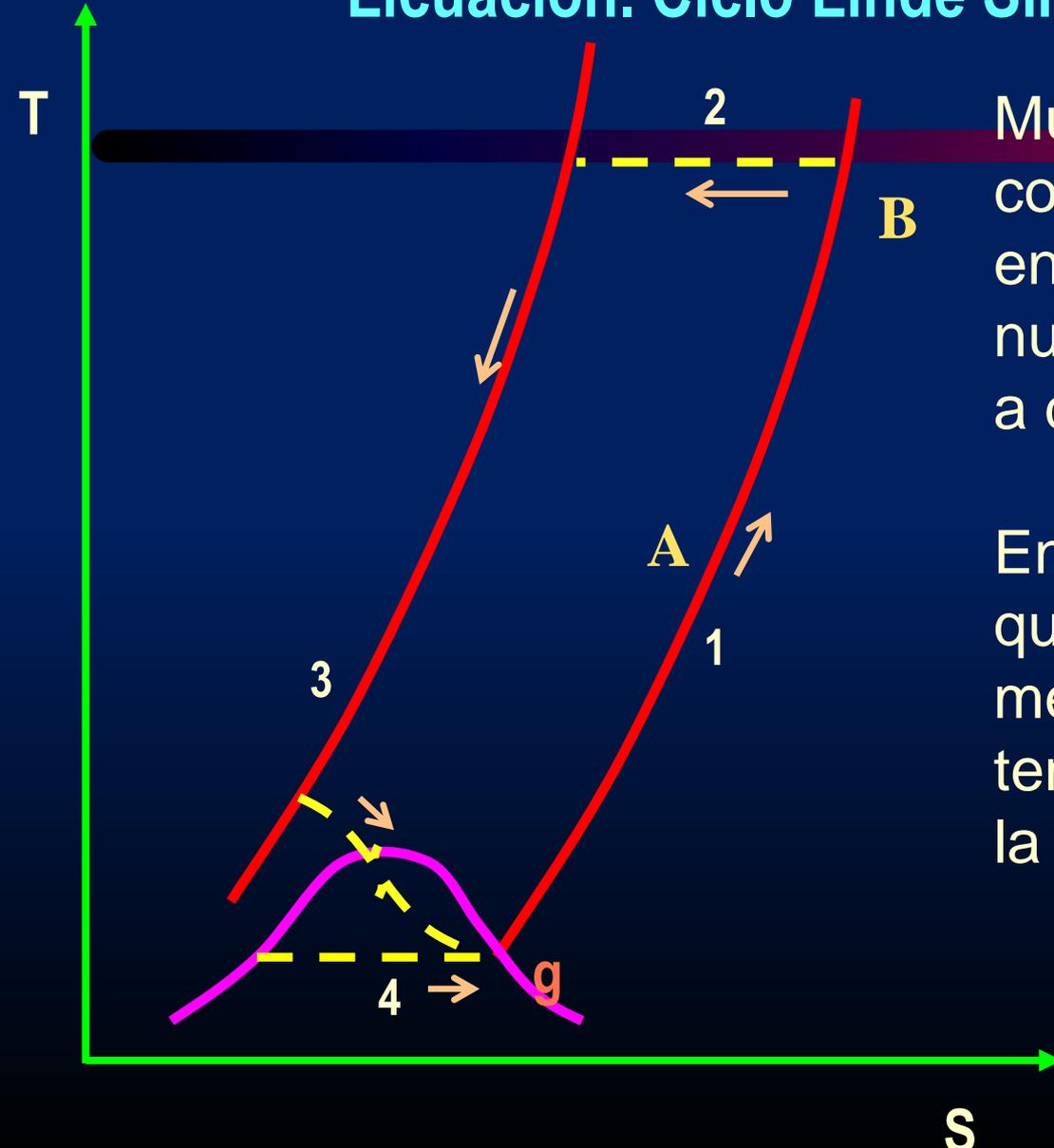
Licuación, Diagrama T-S (Rankine) para Ciclo Linde



10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Licuación. Ciclo Linde Simple



Muchas veces el proceso se completa haciendo entrar gas en (3) a alta presión saliendo nuevamente en la isóbara (1) a diferentes temperaturas.

En el ciclo Linde general lo que se hace es recircular una mezcla de gases a temperaturas entre A y B y a la misma presión.

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Diagrama Rankine, Ciclo Linde

- a) El gas de entrada g en condiciones isobáricas se calienta a contracorriente a lo largo de (1).
- b) Se lo comprime isotérmicamente hacia la isóbara (2).
- c) Se lo enfría desde (2) a (3) isobáricamente con un flujo a contracorriente.
- d) Luego es isentálpicamente expandido hasta (4) con la ayuda de nitrógeno líquido. Se separa la fracción licuada al tanque criogénico.
- e) La fracción gaseosa se hace circular a contracorriente para enfriar el gas g nuevamente lo más isotérmicamente posible.

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Debido a que el licuado de hidrógeno requiere alcanzar temperaturas inferiores a la de inversión se requiere el uso de nitrógeno líquido para alcanzar los 78 K (-319 oF) (temperatura de pre-enfriado). Este gas se recupera y se vuelve a licuar.

La temperatura de inversión es aquélla en la cual el coeficiente m_{JT} cambia de signo. Depende fuertemente de la presión, donde la interacción intermolecular permite que al expandirse se realice trabajo.

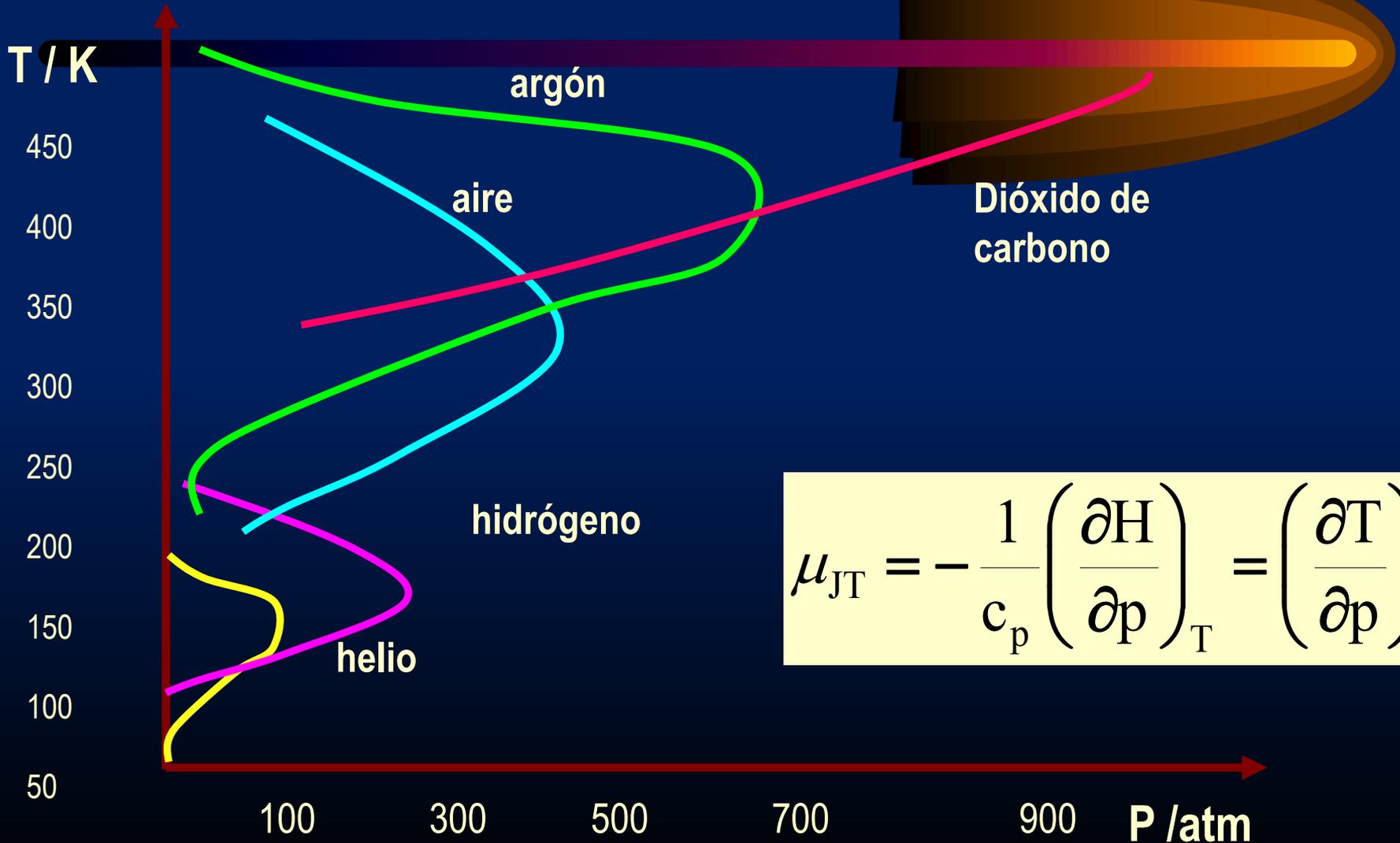
$$T_{invJT} = V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

El trabajo ideal de licuado con nitrógeno es 0.207 kWh/kg y para el hidrógeno es 3.228 kWh/kg

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Curvas de Inversión de Joule-Thomson



$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

• Curvas de Inversión de Joule-Thomson

Las curvas de inversión para los gases puros dan información acerca de la temperatura de inversión T_{J-T} .

El máximo valor de temperatura para iniciar el licuado de hidrógeno es 202 K a 0 atm.

Como el proceso de expansión debe comenzar a presiones ampliamente superiores se comienza generalmente cerca de 100 K.

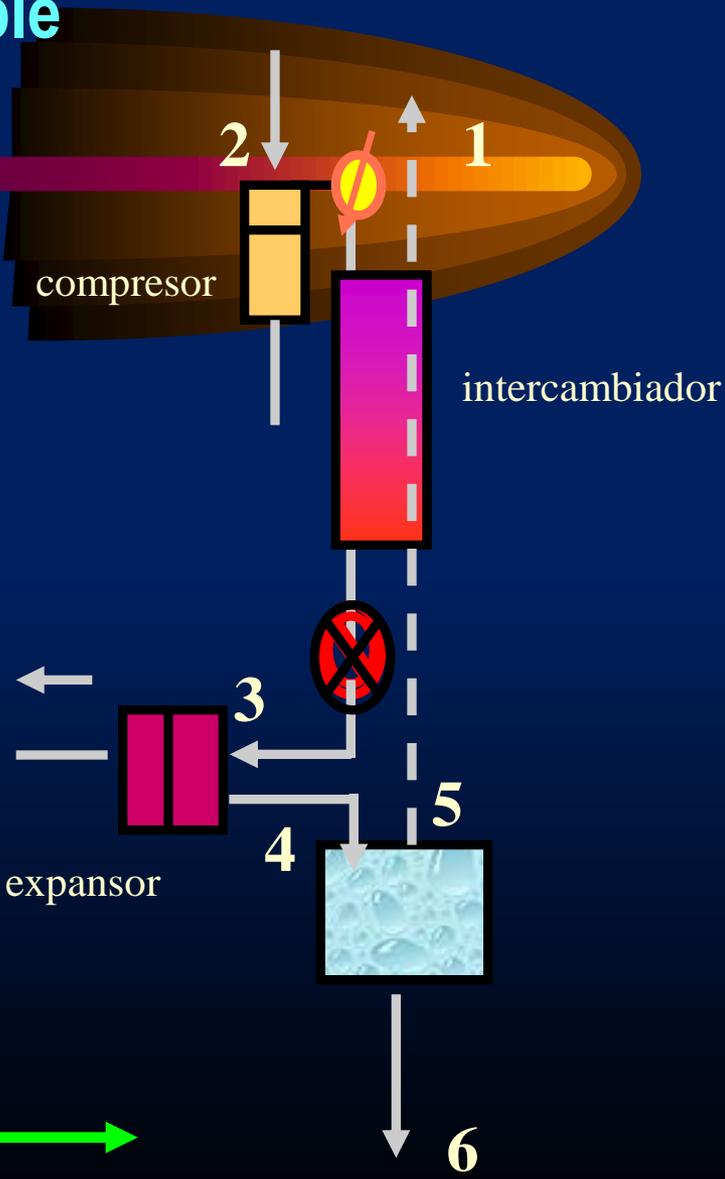
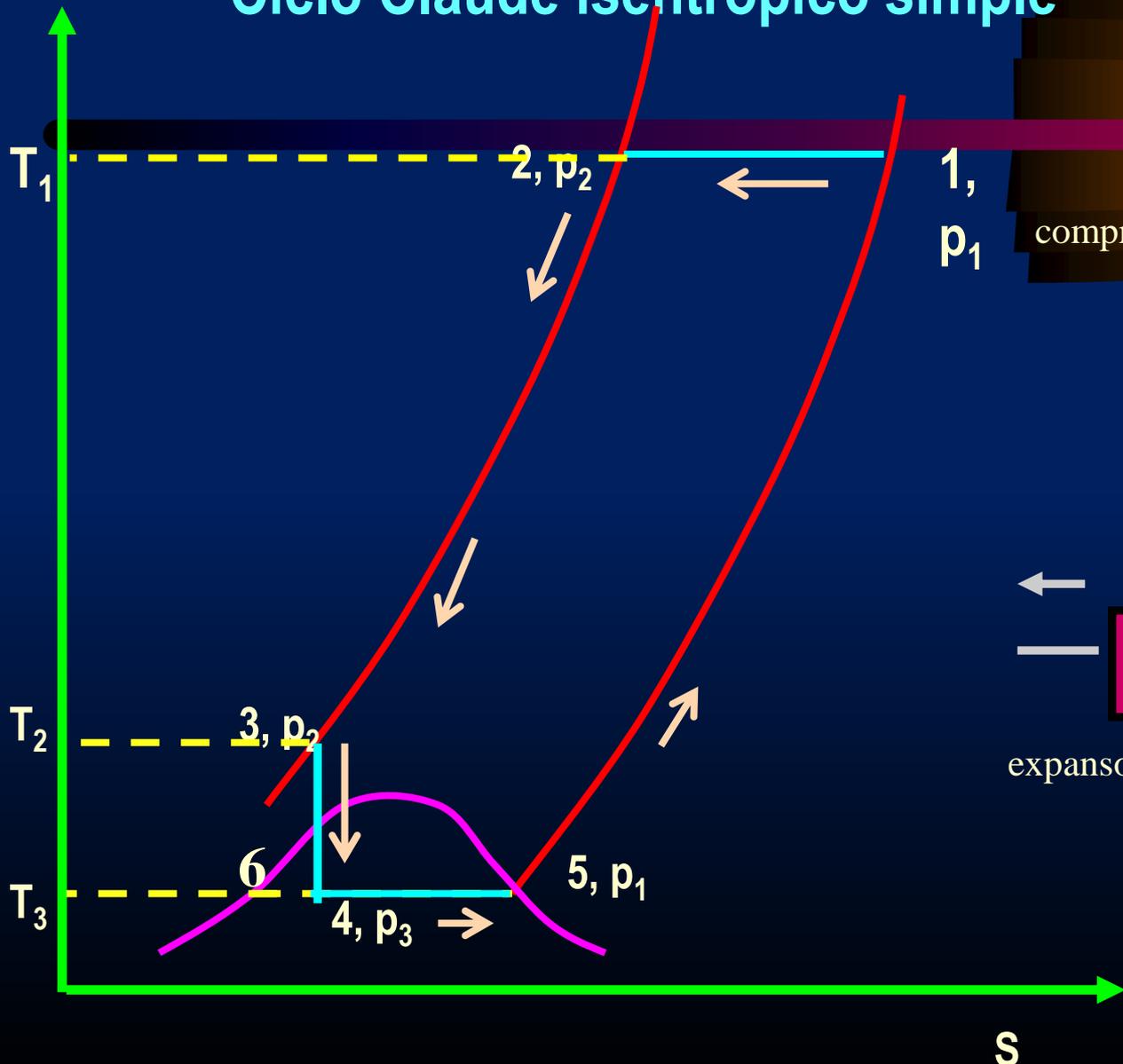
Las curvas integrales de inversión de Joule-Thomson (**JT**) son aquellas que conectan puntos de $\mu_{JT} = 0$. Esto significa que la caída de presión es finita en el estrangulador.

$$\Delta T = -\frac{\Delta W_p}{C_V} - \frac{\Delta(pV)}{C_V}$$

10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

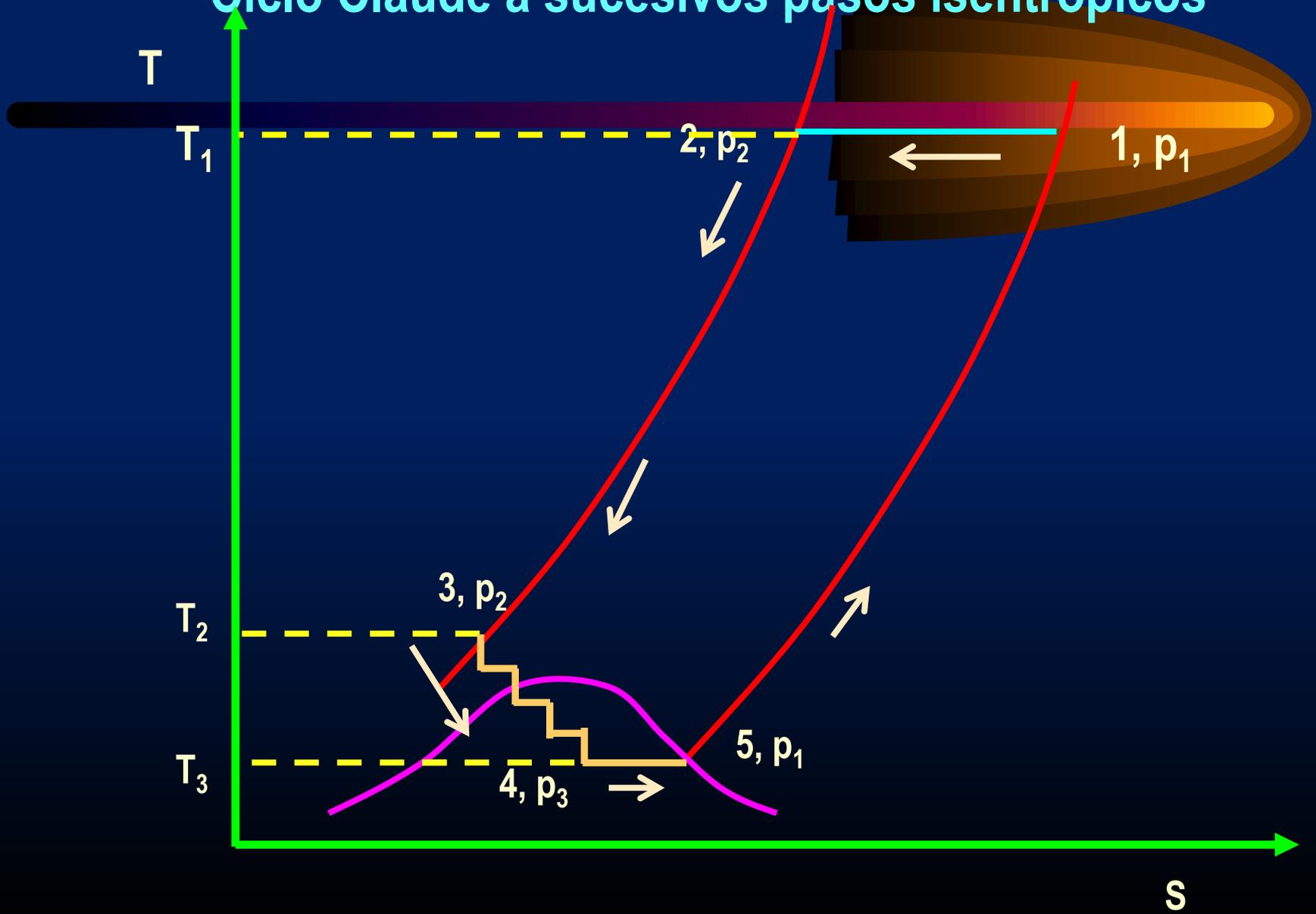
Ciclo Claude isentrópico simple



10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Ciclo Claude a sucesivos pasos isentrópicos



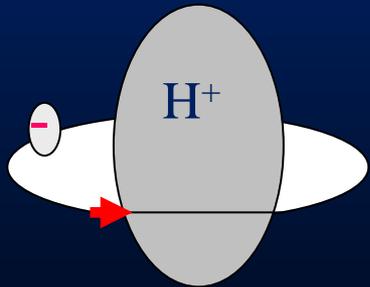
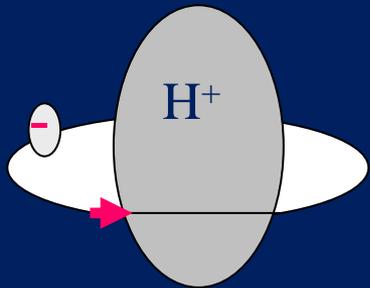
- **Ciclo Claude está formado por expansiones no-ideales isentrópicas e isentálpicas**

- a) Un gas precalentado es isotérmicamente comprimido a $T_1 \approx 300$ K desde p_1 a la isóbara p_2
- b) Luego se enfría isobáricamente hasta una temperatura $T_2 \approx 80$ K
- c) En una máquina de expansión con un gas pre-enfriado nos ayuda para que el H_2 acceda por debajo del punto (3)
- d) Una expansión isentrópica hace que el gas pre-enfriado acceda al punto (4) a una temperatura aún menor $T_3 \approx 30$ K pero a una p_3 menor que p_2 .
- e) Finalmente una expansión isotérmica produce el gas licuado a la temperatura inicial T_1 en sucesivos pasos no ideales.

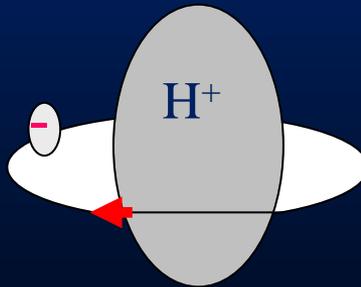
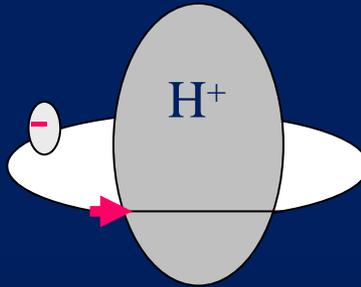
10

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

En el PE = 20 K(-423°F), la concentración de equilibrio es favorable al para-hidrógeno. A temperatura ambiente tenemos un 25 % de para-hidrógeno



Ortho-
hydrogen



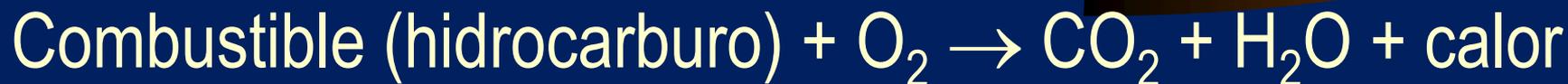
Para-
hydrogen

La conversión de hidrógeno de ortho a para-hidrógeno cede una cantidad importante de calor (527 kJ/kg), pudiendo vaporizar algo de hidrógeno.

11

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD

- Combustión térmica convencional



Combustión \rightarrow calor \rightarrow trabajo mecánico \rightarrow electricidad

$$\varepsilon_T = (T_1 - T_2)/T_1 \text{ con } T_1 \text{ y } T_2$$

fuelle caliente y fría, respectivamente

11

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD

- Combustión electroquímica

Combustible (hidrocarburo) \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor} +$
electrones

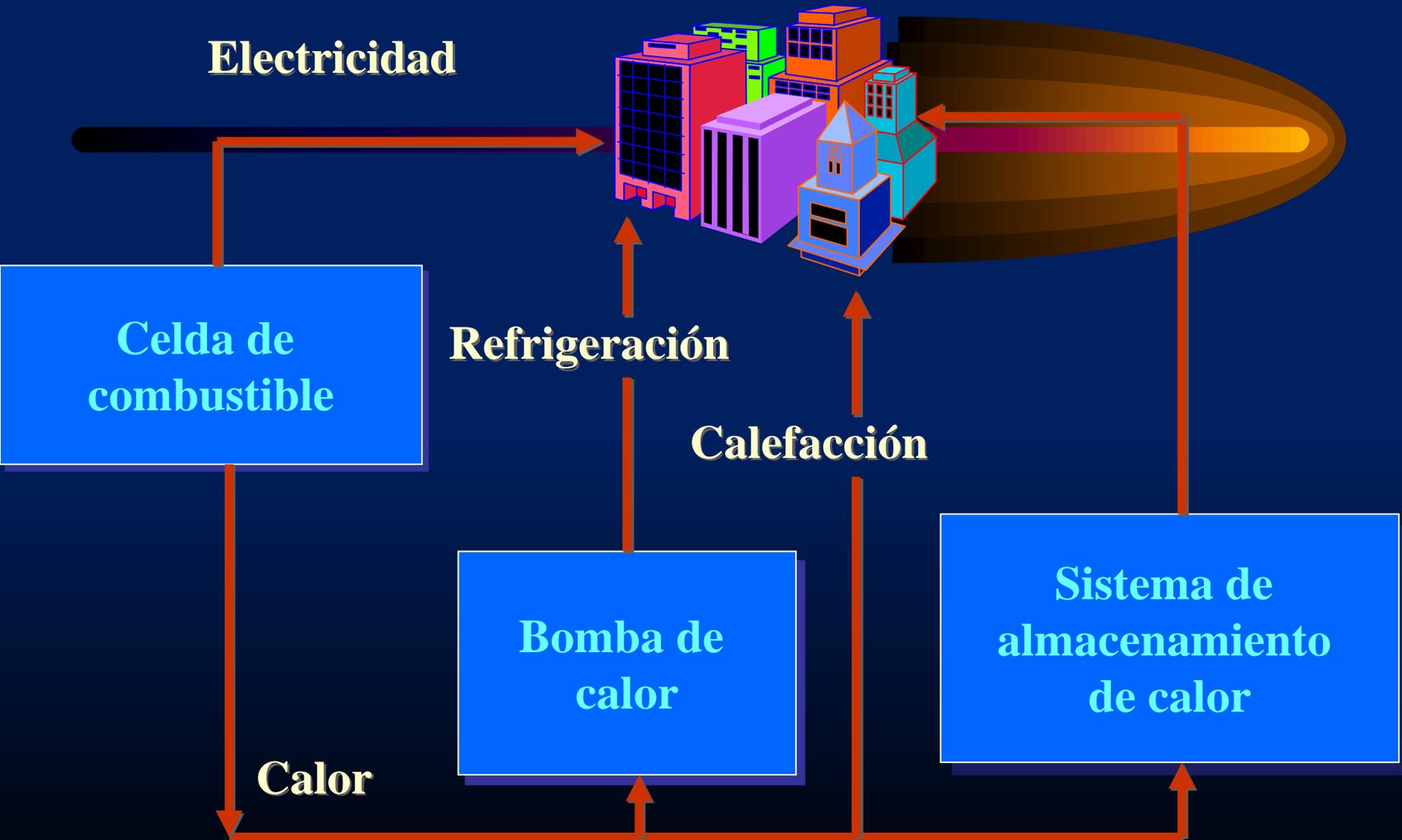
$\text{O}_2 + \text{electrones} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{calor}$

Combustión electroquímica \rightarrow calor + electricidad

$$\epsilon_E = E_{\text{rev}} / E_{\text{tn}} = \Delta G / \Delta H$$

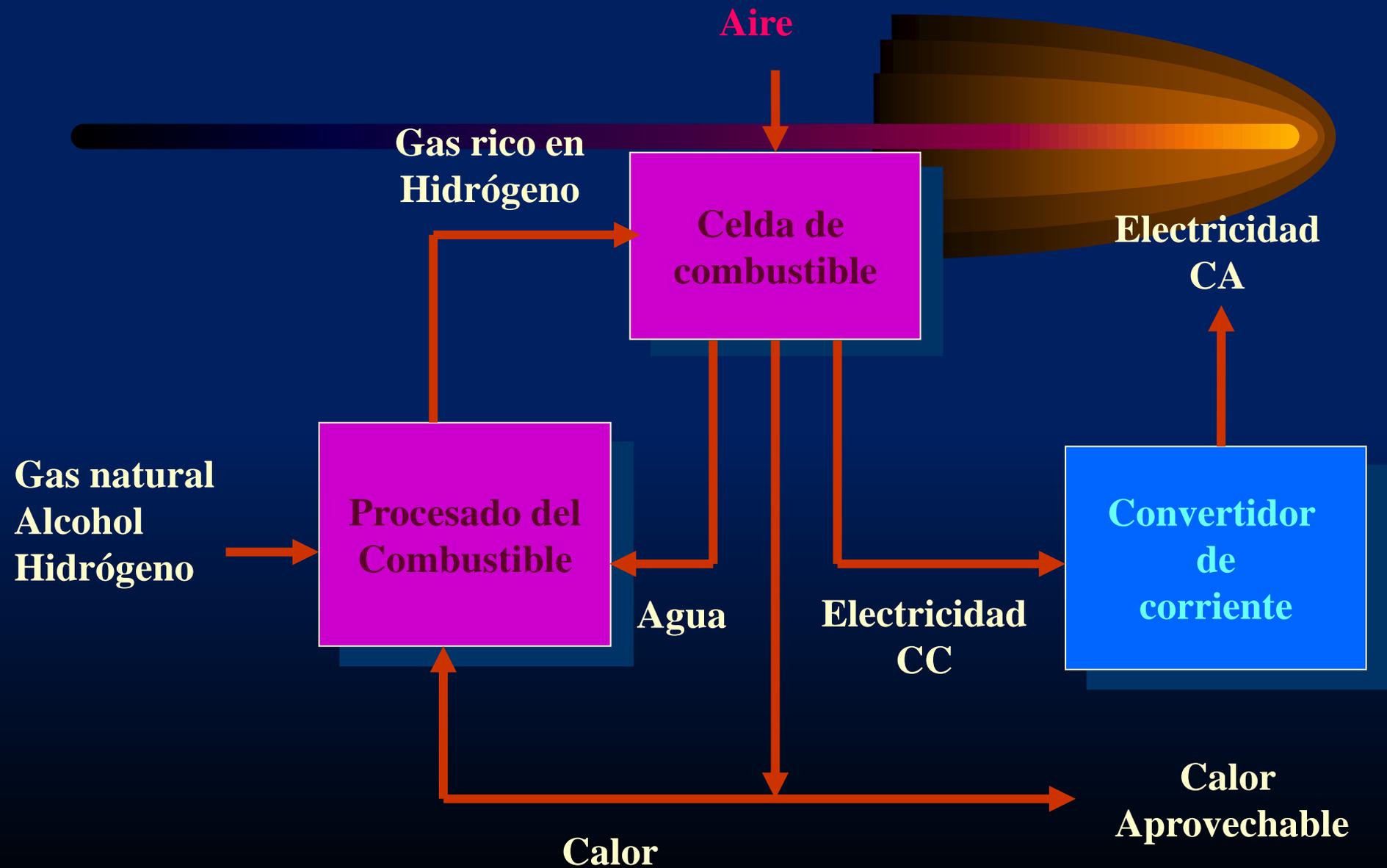
$$E_{\text{tn}} = \frac{\Delta H^\circ}{nF} + \frac{1}{nF} \int_{T_0}^T \bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}) dT$$

SISTEMA DE ENERGIA GENERACIÓN DISTRIBUIDA



11

PLANTA DE CELDA DE COMBUSTIBLE



11

DIAGRAMA DE RAGONE

El diagrama o mapa de **Ragone** es una representación que se usa para comparar el desempeño de varios elementos convertidores o almacenadores de energía.

Los valores de la **densidad de energía** (en kWh/kg) son graficados en función de la **densidad de potencia** (en kW/kg). Ambos ejes son logarítmicos, lo cual permite comparar el desempeño de dispositivos muy diferentes entre sí.

Estos diagramas fueron primariamente usados para comparar baterías y almacenadores, pero también se pueden usar en forma comparativa con celdas de combustible y motores de combustión interna.

11

DIAGRAMA DE RAGONE

Conceptualmente, el eje vertical describe la cantidad de energía que se encuentra disponible, mientras que el eje horizontal muestra cuán rápido la energía puede ser entregada o almacenada o consumida.

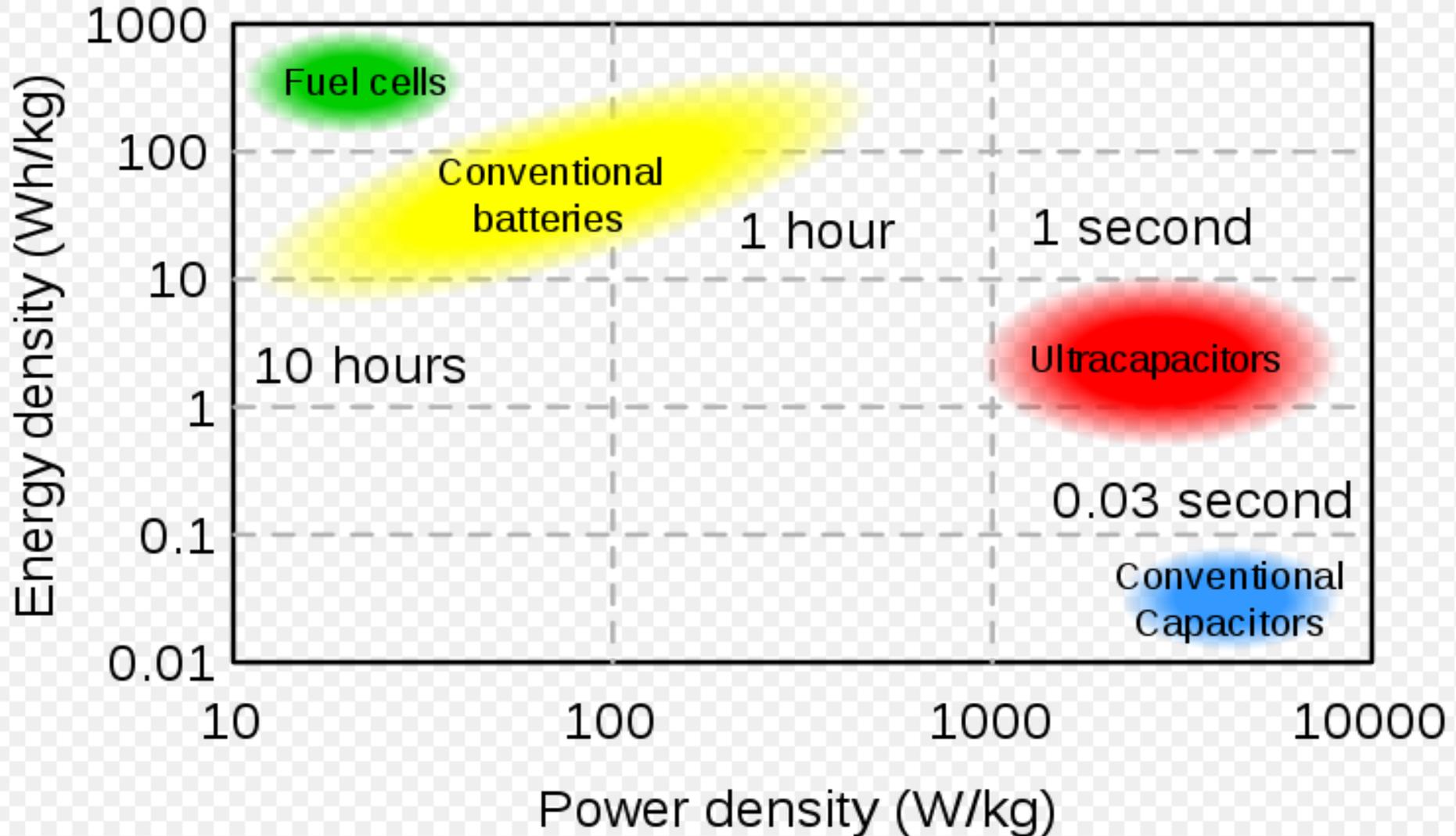
Por ejemplo, el encendido de una lámpara de luz requiere poca cantidad de potencia, pero la misma debe ser entregada lo suficientemente lenta como para la luz eléctrica pueda por minutos, horas o días seguidos.

Contrariamente, un *switcher* de alta velocidad en computadoras requiere muy pequeña cantidad de energía para activarse; pero entregada suficientemente rápido para que funcione en microsegundos.

El resultado será que ambos dispositivos se encontrarán en rincones opuestos del Diagrama.

11

DIAGRAMA DE RAGONE PARA CONVERTIDORES DE ENERGIA



11

DIAGRAMA DE RAGONE

1. El Mapa de Ragone muestra el desempeño relativo de cada fuente de potencia desde la nuclear a las baterías.
 2. Los datos los obtiene de las curvas de descarga.
 3. El método permite desplegar el desempeño relativo de muchas celdas en un mapa solamente.
4. El procedimiento considera el peso del “combustible” por eso trabaja con valores específicos.
5. Con experiencia previa, el Mapa de Ragone puede ser usado para calcular el tiempo de corrida como $\text{Watt-hora Kg}^{-1} / \text{Watt Kg}^{-1}$.
6. Las líneas de tiempo de corrida constante evolucionan hacia arriba y a la derecha.
7. Cuando las celdas se emparalelan, el peso va hacia arriba en ambas escalas, pero también el costo.
8. Una celda de peso ligero exhibe una buena densidad de energía siempre que la corriente de descarga se mantenga baja.

11

DIAGRAMA DE RAGONE

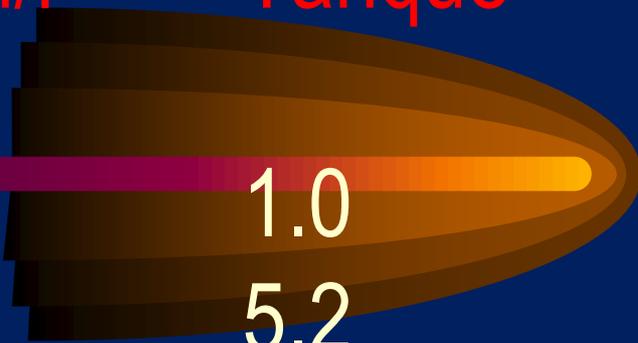
RAGONE PLOT



- ◆ KOK 3200
- KOK 2000/15C
- ▲ Tp2100 2ND GEN
- * TANIC 2200/10C
- ◆ KOK 3270/5C
- ◆ KOK 1500/10C
- Gp 3300 Ni MH

DENSIDAD DE ENERGÍA DE COMBUSTIBLES

Combustible kWh/kg kWh/l Tanque



Nafta	12.7	8.8	1.0
Metano (gas 170 atm)	13.8	1.7	5.2
Metanol	6.3	4.4	2.0
H ₂ (liq)	33.3	2.4	3.7
H ₂ (gas, 170 atm)	33.3	0.6	14.6
Hidruro _(FeTi)	0.6	3.2	2.8
Hidruro _(LaNi5)	0.4	3.3	2.7

1 l nafta \equiv 2.86 m³ Hidrógeno_(g) CNPT \equiv 3.58 l Hidrógeno_(l)
0.333 m³ Hidrógeno_(g) CNPT \equiv 1 kWh ($\varepsilon = 100\%$)

11

Celdas de combustible para uso vehicular

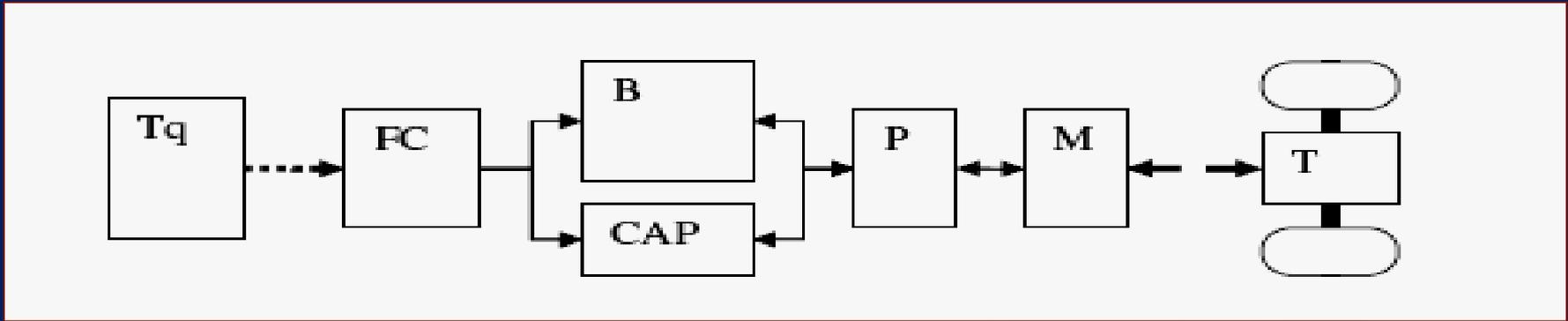
No solamente las aplicaciones surgen en el uso estático de las celdas de combustible sino que también en el transporte y la generación de alto porte.

Desde 1990 varias compañías de Japón, Estados Unidos y Alemania disponen de programas de celdas de combustible para uso en transporte público.

El 17 de marzo de 1999 Daimler-Chrysler desarrolló el motor de hidrógeno (NECAR) en celda de combustible para incorporarlo a su línea hidrógeno de combustión interna. Se llegó a una autonomía de 70 km a 60 km/hora con un tanque de 40 litros de hidrógeno líquido. Estos valores están ahora ampliamente superados llegándose a autonomías 10 veces mayores a velocidades cercanas a los 120 km/hora.

11

Función vehicular con celdas de combustible

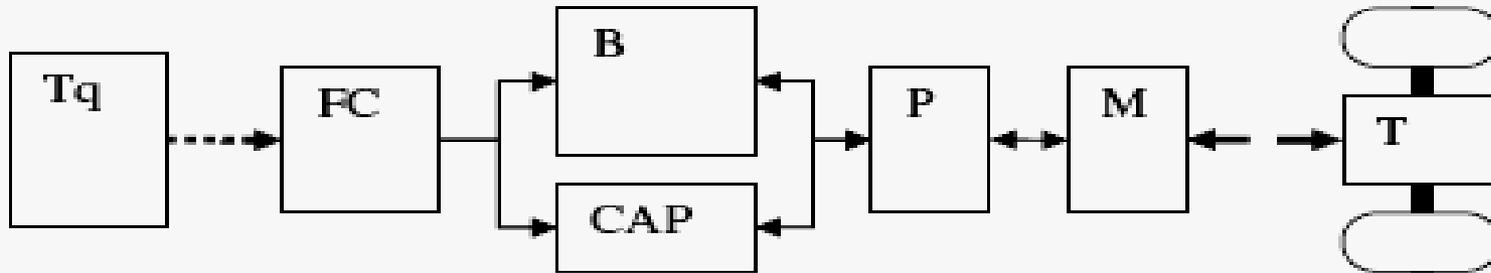


La tecnología de los vehículos eléctricos incluye una serie de componentes propios:

- **Motor eléctrico, M**, que es la máquina que nos permite convertir la energía eléctrica en energía mecánica.
- **Convertor de electrónica de potencia P**, el cual convierte directamente energía eléctrica desde la celda de combustible en una energía de frecuencia modulada para el motor. La energía mecánica en exceso se transforma en electricidad para recargar las baterías durante el frenado.
- **Transmisión mecánica, T**, con diferenciales, cajas de cambio, etc.

11

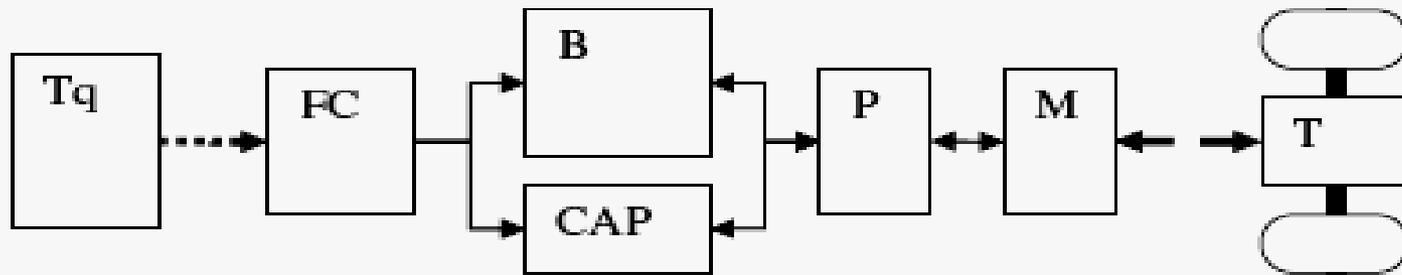
Función vehicular con celdas de combustible



- **Baterías B**, son las usadas directamente para almacenar energía. La estabilidad durante cada ciclo de carga es el principal factor para la selección.
- **Celdas de combustible FC**, son las usadas para la propia conversión de energía desde el combustible químico a electricidad.
- **Tanques de combustible, Tq**, son los *containers* para almacenar el hidrógeno, gas o metanol.

11

Función vehicular con celdas de combustible



- **Ultracapacitores, CAP**, actúan como elementos alternativos a las baterías para almacenar energía durante períodos pequeños. Son útiles para las aceleraciones y arranques.

- **Sensores automáticos**, para el control de velocidad, corrientes y potenciales así como temperaturas.

- **Microcomputadoras on-board**, para el continuo control de la conversión adecuada de electricidad y el pasaje de la corriente necesaria por cada elemento del motor, los ciclos de carga/descarga, el uso de los capacitores para amortiguar el sistema, etc.

