



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería

**“Desempeño a altas presiones de generación de un
electrolizador del tipo ESP”**

TRABAJO MONOGRAFICO

Para obtener el Grado de

Ingeniero en Sistemas de Energía

PRESENTA

JULIO CESAR CRUZ ARGUELLO

SUPERVISORES DE MONOFRAFIA:

DR. LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO

M.E.S. ROBERTO ACOSTA OLEA

M.C. JUAN CARLOS AVILA REVELES

Chetumal, Quintana Roo, a Agosto de 2007





Universidad de Quintana Roo



**UNIVERSIDAD DE QUINTANA R
OO**
**División de Ciencias e Ingenierí
a**

Tesis elaborada bajo la supervisión del Comité de Asesoría y aprobada como requisito parcial, para obtener el grado de:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

COMITÉ

Director: Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado _____

Asesor: M.E.S. Roberto Acosta Olea _____

Asesor: M.C. Juan Carlos Ávila Reveles _____

Chetumal, Quintana Roo, Agosto de 2007

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



RESUMEN

Desde el punto de vista ambiental, el uso de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (principalmente el dióxido de carbono), responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Se han encontrado nuevas fuentes alternas de energía, en las que se encuentra el hidrógeno (H_2), la cual promete una evolución en la industria del energético.

Una manera de obtención del hidrógeno es por medio de procesos electroquímicos en tecnologías alcalinas y de membrana sólida polimérica, la cual es realizada a través de un proceso llamado “electrolisis”. Este proceso es llevado a cabo por una reacción química al paso de una corriente eléctrica provocando que el proceso químico ocurra con mayor rapidez.

Actualmente se estudia la necesidad de reducir costos y eficientar el proceso de obtención del combustible H_2 , para su uso directo en tanques de almacenamiento móvil (auto-transporte), los cuales requieren ser suministradas a altas presiones para poseer una autonomía de 300 a 500 Km, las presiones involucradas debieran ser del orden de 500-800 atmósferas.

Por tal motivo se da a conocer la posibilidad de obtención del combustible H_2 a altas presiones a través de procesos electroquímicos y mediante un sistema en desarrollo como lo es un electrolizador del tipo electrolito sólido polimérico (ESP).

La presión esta en función del sobrepotencial aplicado al electrolizador, el comportamiento del mismo dependerá de la eficiencia de la celda, por tal motivo el análisis en este trabajo es puramente teórico. En la cual se presentan la cantidades de sobrepotencial necesarios para la obtención de bajas y altas presiones. Así mismo se presentan los potenciales totales incluyendo las caídas ohmicas y la resistencia de la membrana intercambiadora de protones.

Los resultados teóricos obtenidos dan como conclusión la posibilidad de la obtención de los gases H_2 y O_2 a altas presiones sin la necesidad de la ayuda de

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



un compresor, reduciendo el consumo de energía para la producción de este tipo de energético, así como la disminución de riesgos de trabajo ya que no tenemos partes móviles en el electrolizador.



INDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	I
CAPITULO I ANTECEDENTES	
1.1 Introducción	1
1.2 Características del hidrogeno	2
1.3 Usos del hidrogeno.....	3
1.4 Hidrogeno en fuentes renovables	4
1.5 Objetivo	4
1.6 Justificación	4
CAPITULO II. ELECTROLISIS Y ELECTROLIZADORES.	
2.1 ¿Qué es la electrolisis?	6
2.2 Obtención del hidrogeno por electrolisis	7
2.3 Procesos electrolíticos del agua	7
2.4 El electrolizador y los tipos existentes en la actualidad	9
2.4.1 Electrolizadores alcalinos	9
2.4.2 Electrolizadores del tipo Electrolito Sólido Polimérico (ESP)..	11
2.5 Componentes de un electrolizador tipo ESP	12
2.6 Estudios realizados a un electrolizador tipo ESP para su caracterización	13
2.6.1 Voltamperometría lineal.....	14
2.6.2 Voltamperometría cíclica.....	15
2.6.3 Cronoamperometría.....	15
2.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	16
2.7 Termodinámica aplicada a un electrolizador.....	18
CAPITULO III. ELECTROLIZADORES A ALTAS PRESIONES DE TRABAJO.	

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



3.1 Procesos de compresión mecánica	21
3.1.1 Compresor de pistón impulsado reumáticamente.....	21
3.2 Altas presiones en un electrolizador por medios electroquímicos...	22
3.3 Compresión mediante un concentrado /compresor tipo ESP (EHC).....	24
CAPITULO IV. AVANCES TECNOLOGICOS EN LA GENERACION DE ENERGIA.	
4.1 Características electroquímicas y físico- químicas.....	28
4.2 Progreso de producción de hidrogeno a altas presiones.....	30
4.3 Celdas regenerativas (RFC).....	31
4.4 Almacenamiento de hidrogeno a altas presiones	33
4.4.1 Microesferas de cristal	35
CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRAFIAS	38

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 .Representación esquemática del total de la energía mundial procedente de distintas fuentes	1
Figura 2.1 Diagrama esquemático de las diversas tecnologías para la electrolisis del agua	9
Figura 2.2 Esquema de un electrolizador alcalino con electrodos metálicos y en solución electrolítica de KOH.....	10
Figura 2.3 Electrolizador alcalino a altas presiones	10
Figura 2.4 Esquema de un electrolizador alcalino de membrana - ácido	10
Figura 2.5 Esquema de un Electrolizador del tipo ESP.....	11

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



Figura 2.6 Elementos básicos para un electrolizador a alta presión	11
Figura 2.7 Detalles de mecanismos de transporte de carga en membrana de Nafion®	13
Figura 2.8. Voltamperometría lineal del oxido de Iridio (IrO ₂) a diferentes valores de Temperatura	14
Figura 2.9. Voltamperometría cíclica del Pt, en una PEMFC	15
Figura 2.10. Cronoamperometrias realizadas a una PEMFC rectangular y Cuadrada	16
Figura 2.11. Espectros de impedancia para la reacción de reducción de oxígeno a diferentes potenciales sobre un electrodo 20% Pt/C en H ₂ SO ₄ 0.5M	18
Figura 3.1. Muestra la presión de compresión de los gases versus el sobrepotencial y temperatura ambiente	23
Figura 3.2 Presión contra potencial total	24
Figura 3.3 Curva presión contra sobrepotencial en el ESP ECHC para presiones en rango de 2-10 atm, uso directo para un PEMFC	25
Figura 3.4 Curva de comportamiento P vs η para su uso comercial en tanques de almacenamiento	26
Figura 3.5 Curva de comportamiento general de presión contra sobrepotencial	27
Figura 3.6 Curva característica del concentrador/compresor presión contra potencial total necesario	27
Figura 3.7 Fotografía de tres celdas bifuncionales del tipo ESP ECHC....	27
Figura 4.1. Avances de la tecnología, voltaje aplicado a la celda versus densidad de corriente	29
Figura 4.2. Avances en desarrollo de electrolizadores a altas presiones...	30
Figura 4.3 Electrolizador ESP de 100 kW usado para producir 106 litros por minuto de O ₂ para su uso en submarinos.....	30
Figura 4.5 Electrolizador a altas presiones de la Honda	31



Figura 4.6 Operación de una RFC como electrolizador y celda de combustible	32
Figura 4.7 Stack de celdas regenerativas a altas densidades de corriente	33
Figura 4.8 Tanque compuesto	34
Figura 4.9 Fotografías de microesferas de cristal	36

CAPITULO I ANTECEDENTES HISTORICOS.

1.1 Introducción

Alrededor del 85% de la energía que actualmente se consume procede de la combustión térmica del carbono, petróleo y gas natural (figura 1). Estos combustibles fósiles, hidrocarburos, son limitados y constituyen una aportación por una sola vez a partir de procesos naturales que se produjeron hace muchos millones de años. Este hecho constituye un punto de partida para reconsiderar la situación energética.

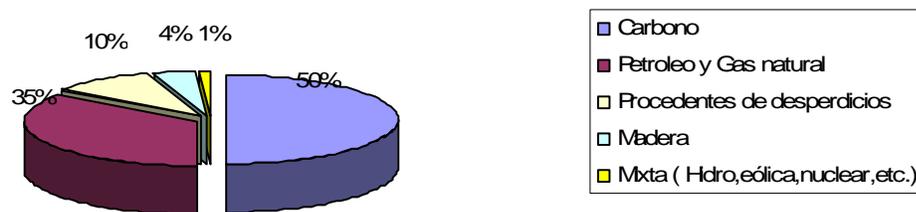


Figura 1. Representación esquemática del total de la energía mundial procedente de distintas fuentes.

De aquí proceden varias opciones como fuentes alternas, una de ellas es obtener hidrógeno por electrolisis.

La obtención de hidrógeno con electricidad proveniente de fuentes de energía renovables, es y será uno de los grandes desafíos de nuestro siglo, y simboliza un salto cualitativo en cuanto a calidad, abundancia y limpieza de los vectores energéticos de nuestros tiempos. Su combustión o utilización en procesos electroquímicos como lo es la celda de combustible prácticamente no genera contaminantes, a comparación de otros métodos de obtención de energía,



permitiendo la reducción de emisiones sonoras, así mismo su abundancia en la naturaleza ha llevado a este campo a crecer cada día. La obtención de hidrógeno a través de electrolisis la convierte en un recurso prácticamente ilimitado.

1.2 Características del hidrógeno

El hidrogeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, altamente inflamable y no es toxico, que se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible. El hidrógeno (H_2) es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire. Por esa razón su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. El mismo es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular [9].

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, con un alto contenido energético, su combustión u oxidación electroquímica genera energía útil y sus subproductos son únicamente calor y agua. Generalmente se encuentra en combinación con otros elementos, en hidrocarburos, en algunos minerales como la arcilla, en compuestos orgánicos como las plantas y en material animal; muy difícilmente se encuentra libre en la naturaleza [9,10]. La producción del hidrógeno como combustible contribuye a la reducción de la energía relacionada con el impacto ambiental, que es el caso actual de los combustibles fósiles. El hidrógeno se genera de diversas formas; separándolo de los hidrocarburos, a lo que se llama reformación de hidrocarburos (como la del gas natural), también a partir de la biomasa, de las aguas negras, de los residuos sólidos que lo contengan, de llantas, desechos del petróleo, por medio de una corriente eléctrica que separa los componentes del agua (electrólisis) y por fotólisis. La generación del hidrógeno proveniente de energías convencionales, como en el caso de los combustibles fósiles. Actualmente se pretende usar energías renovables con el fin de promover economías sustentables para solucionar los problemas de contaminación y de efecto invernadero. La utilización de estas fuentes de energía para la producción de hidrógeno son las más adecuadas ya que actualmente se



depende de los monopolios de los combustibles fósiles (que están próximos a agotarse) [14].

1.3 Usos del hidrógeno

El hidrógeno es un componente importante en la fabricación de productos químicos como el amoníaco o el metanol.

En la industria petrolera se utiliza en grandes cantidades en la destilería para la producción de naftas y gas oil.

También se le emplea para la fabricación y elaboración de fertilizantes, vidrios, metales refinados, vitaminas, cosméticos, semiconductores, jabones, lubricantes, limpiadores, margarinas y combustibles de cohetes y automóviles, por nombrar algunos.

Durante años el hidrógeno, en su estado líquido, se ha usado como combustible en los vehículos espaciales. Tiene una energía de la combustión alta por unidad de peso, con lo que comparado con cualquier otro combustible lo hace muy eficaz y atractivo para su uso. Puede ser distribuido por cañerías, camiones, trenes y buques-tanques y en recipientes portátiles. Sus propiedades de combustión deben de tomarse con la misma cautela que en el caso de cualquier combustible.

El hidrógeno gaseoso es inflamable y volátil. Es inflamable en un rango más amplio que en los vapores de Nafta o gas natural pero debido a su bajo peso específico se disipa más rápidamente que cualquiera de estos combustibles ante una fuga. El hidrógeno como otros gases, debe usarse en áreas que puedan ventilarse fácilmente.

El hidrógeno puede ser usado en forma segura cuando se observan las pautas para su manejo y almacenamiento apropiado. El personal que maneja este combustible debe de estar perfectamente capacitado para su uso, a través de normas y precauciones de seguridad.



1.4 Hidrógeno en fuentes renovables

Analizando las necesidades energéticas para un futuro sustentable del planeta, se concentra en el estudio en la fuente por excelencia que es el sol, además de las: hidroeléctrica, eólica, biomasa y geotérmica entre otras. Las demandas de energía se expresan como consumo de calor, movilidad y potencia eléctrica [12]. La energía puede hacerse llegar desde la fuente a los consumos vía electricidad o vía un gas “reversible” como el hidrógeno. El enlace entre fuentes y consumo requiere de “transformadores de energía”, cuyas expresiones tecnológicas son:

- A) De gas a electricidad: celdas de combustibles.
- B) De electricidad a gas: electrolisis.

Considerando que el almacenamiento como gas es más económico y más sencillo que en forma eléctrica (acumuladores), es clara la importancia creciente que van adquiriendo ambas transformaciones.

1.5 Por lo anterior se plantea el siguiente Objetivo:

Dar a conocer la posibilidad teórica de la obtención a altas presiones de generación de gases H_2 y O_2 , mediante la aplicación de un sobrepotencial en la celda electroquímica del tipo ESP. En dichos resultados se pretende obtener las presiones parciales de los gases ya mencionados, desde un punto de vista ideal, suponiendo una eficiencia máxima del electrolizador.

La obtención y uso directo de estos gases a altas presiones tiene como objetivo principal la disminución de energía al no usar un compresor eléctrico, de la misma manera tiende a un nuevo auge ya que, los productos pueden ser usados directamente, evitando riesgos en el almacenaje a un rango alto de presiones.

1.6 Justificación:

El hidrógeno es un nuevo campo en el área de los energéticos, directamente beneficiosos para los estudiantes de la carrera de ingeniería en sistemas de energía, este proyecto tiene como justificación primordial el dar a

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



conocer a grandes rasgos la funcionalidad del hidrógeno a altas presiones. Así se pretende dar realce y campo a este tipo de fuente renovable.

Uno de los problemas más comunes dentro de esta investigación es la obtención de información, en su mayoría en otros idiomas, por tal motivo en este conjunto informativo y propuesta teórica de obtención a altas presiones de los gases H_2 y O_2 se elaboró esta recopilación en el idioma español. Misma elaboración facilitará la lectura y dará a conocer la importancia de esta nueva fuente renovable a sus lectores.



CAPITULO II. ELECTROLISIS Y ELECTROLIZADORES

En este capítulo se define a la electrolisis, así como los métodos más comunes para llevar a cabo este proceso, que son: electrolizadores alcalinos y del tipo electrolito sólido polimérico (ESP), se mencionan sus características principales, así como las ventajas que tiene la celda ESP sobre el alcalino. Por último se dan a conocer algunas de las técnicas a utilizar para su caracterización y el proceso termodinámico que la rige.

2.1 ¿Qué es la electrólisis?

La electrólisis, es la parte de la química que trata de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electrolisis es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes [8].

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se ionizan al fundirse o cuando se disuelven en agua u otros líquidos; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente que tienen la propiedad de conducir corriente eléctrica. Si se coloca un par de electrodos en una disolución de un electrolito (o compuesto ionizable) y se conecta una fuente de corriente continua entre ellos, los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia el positivo. Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas; la naturaleza de las reacciones del electrodo depende de la diferencia de potencial o voltaje aplicado.



La acción de una corriente sobre un electrolito puede entenderse con un ejemplo sencillo. Si el sulfato de cobre se disuelve en agua, se disocia en iones cobre positivos e iones sulfato negativos. Al aplicar una diferencia de potencial a los electrodos, los iones cobre se mueven hacia el electrodo negativo, se descargan, y se depositan en el electrodo como elemento cobre. Los iones sulfato, al descargarse en el electrodo positivo, son inestables y combinan con el agua de la disolución formando ácido sulfúrico y oxígeno. Esta descomposición producida por una corriente eléctrica se llama electrólisis [11].

En todos los casos, la cantidad de material que se deposita en cada electrodo al pasar la corriente por un electrolito sigue la ley descubierta por el químico físico británico Michael Faraday.

2.2 Obtención del hidrógeno por electrólisis.

La disociación por electrólisis del agua es conocida desde la primera revolución industrial. En 1800, Nicholson y Carlisle descubrieron este proceso en electrólisis ácidos, y ya hasta 1902 se contaban 400 electrolizadores industriales en todo el mundo. La primera planta electrolizadora de agua de alta capacidad (10000 Nm³ de H₂/h) data de 1939, y en 1948 la primera planta presurizada de Zdansky/Lonza comenzó a funcionar. Los primeros sistemas de polímeros fueron construidos en 1966, y a principios de la década de los 70's aparecieron los electrolizadores de óxidos sólidos y alcalinos avanzados [1].

2.3 Procesos electrolíticos del agua

Existen actualmente, a nivel industrial, tres versiones diferentes para el proceso de ruptura electrolítica de la molécula de agua para la producción de hidrógeno con alto grado de pureza a saber:

I. Electrólisis del agua con electrolitos alcalinos usando un diafragma poroso para separar los compartimentos catódico y anódico, evitando así la mezcla del hidrógeno con el oxígeno (figura 2.1A). Las reacciones en los electrodos son aquellas representadas por las ecuaciones (2.2) y (2.3). Los

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



electrolizadores industriales con este tipo de configuración están disponibles en el mercado para potencias que varían desde 10 hasta varios miles de kW.

II. Electrólisis del agua con membrana o electrolito polimérico sólido, donde se utiliza una membrana de intercambio iónico, conductora de protones, que actúa como electrolito y como separador de los dos electrodos porosos, al mismo tiempo. El agua que va a ser dissociada no precisa contener un electrolito disuelto para aumentar su conductividad, siendo adicionada al sistema del lado anódico solamente (figura 2.1B).

Las reacciones en los electrodos son las siguientes:



Estos electrolizadores fueron desarrollados a partir de las celdas de combustible y pueden ser fabricados en tamaños que van desde 1 hasta 100 kW.

III. Electrólisis del vapor de agua a alta temperatura (700-1000 °C), utilizando una cerámica conductora de iones O²⁻ (tal como ZrO₂ cúbico estabilizado por Y₂O₃, MgO o CaO). El agua que será dissociada en la celda es introducida al cátodo, en forma de vapor. De esta forma, la ruptura electrolítica del agua genera una mezcla de hidrógeno con vapor de agua. Los iones O²⁻ son transportados a través del material cerámico hacia el ánodo, donde son descargados para producir el oxígeno (figura 2.1C). Las reacciones, en este caso, son las siguientes:



Estos sistemas se encuentran todavía en fase experimental y no están disponibles en el mercado.

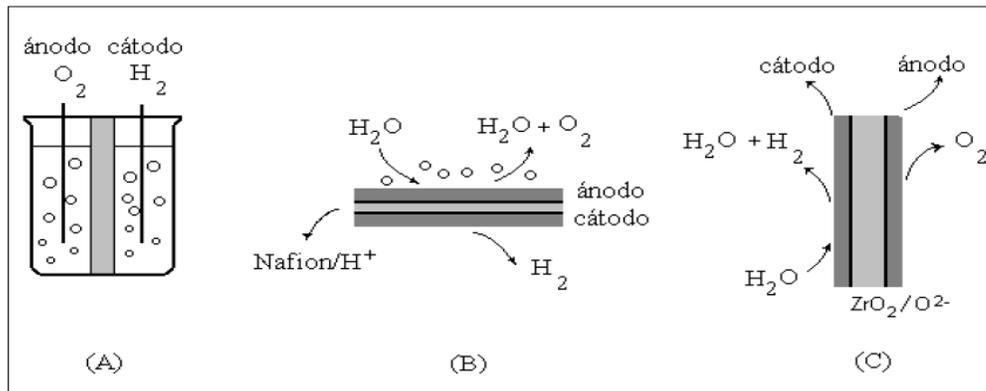


Figura 2.1. Diagrama esquemático de las diversas tecnologías para la electrólisis del agua.

2.4 El electrolizador y los tipos existentes en la actualidad

La electrólisis del agua, es un proceso donde es aplicado un potencial para la producción de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), el lugar donde se lleva esta reacción es llamado electrolizador, esta reacción es llevada a cabo a través de dos electrodos, un ánodo y un cátodo. Existen dos tipos de este tipo de tecnología:

2.4.1 Electrolizadores alcalinos

Estos tipos de electrolizadores son parecidos a los electrolizadores del tipo ESP sin embargo difieren en la solución electrolítica en este caso pueden ser Hidróxido de Sodio o Hidróxido de Potasio. Este tipo de electrolizadores han sido comercializados desde hace ya algunos años [13]. A diferencia de un electrolizador del tipo ESP, la pureza del hidrógeno producido son un poco menores a la del tipo ESP ya que este último no tiene tantas fugacidades con lo que puede tener uno del tipo alcalino, sin embargo esta tecnología no es reciente, ya se ha llevado su estudio a un nivel más alto, actualmente la mayoría de los electrolizadores utilizados comercialmente, son del tipo alcalino.

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP

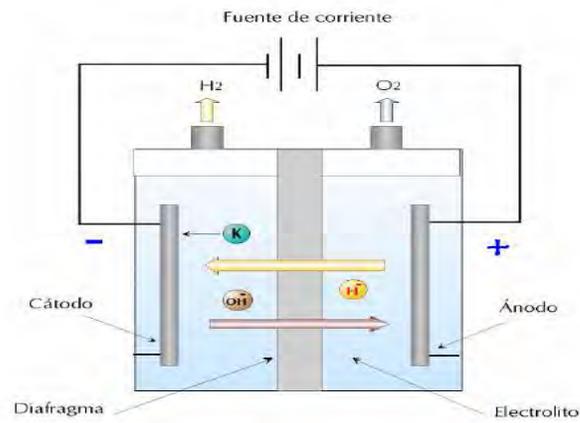


Figura 2.2 Esquema un electrolizador alcalino con electrodos metálicos y en solución electrolítica de KOH.

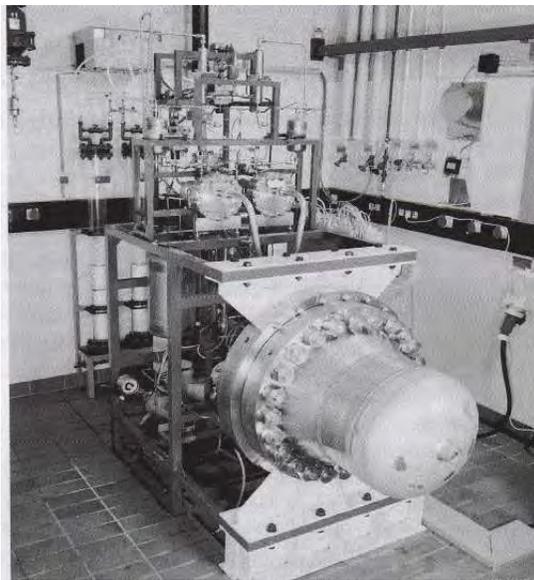


Figura 2.3 Electrolizador alcalino a altas presiones.

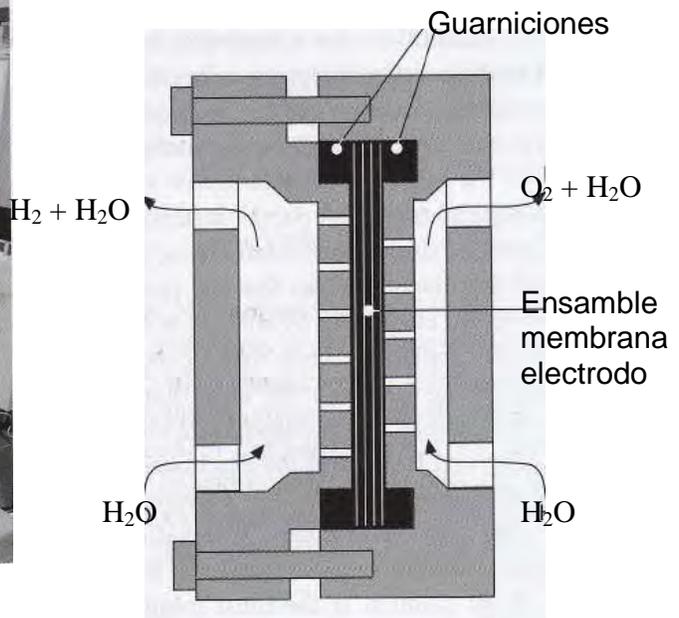


Figura 2.4 Esquema de un electrolizador alcalino de membrana - ácido.

2.4.2 Electrolizadores del tipo Electrolito Sólido Polimérico (ESP)

Los electrolizadores del tipo Electrolito Sólido Polimérico (ESP) iniciaron su desarrollo con las misiones espaciales y alcanzaron la madurez tecnológica cuando se usaron en los submarinos, en este caso, para producir oxígeno. El electrolizador ESP utiliza una membrana de intercambio protónico, que es el corazón del electrolizador, es decir la parte esencial del funcionamiento del electrolizador por la cual se le hace circular agua destilada en mayor pureza, y al aplicar un potencial a los electrodos dando lugar al par redox. Del lado del ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación del agua para la producción de oxígeno ($O_2(g)$), esta misma es separada en oxígeno y protones. Los protones migran por el agua a través de la membrana, del cual el cátodo queda cargado negativamente, donde es reducido el hidrógeno ($H_{2(g)}$) [5]. El sistema de funcionamiento de éste es sin duda alguna el mejor diseño. Sin embargo una de sus grandes desventajas a comparación de un alcalino es sus altos costos en materiales como lo es la membrana (Nafion[®]2) y los electrodos (Pt).

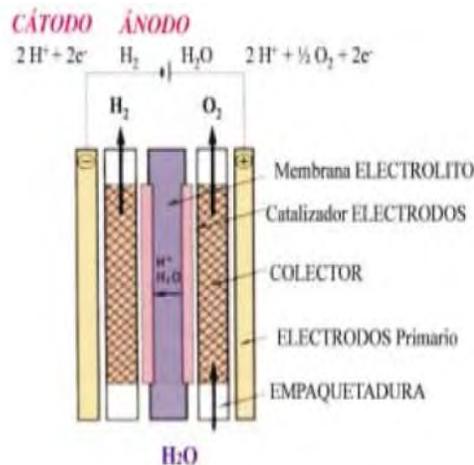


Figura 2.5 Esquema de un Electrolizador del tipo ESP.

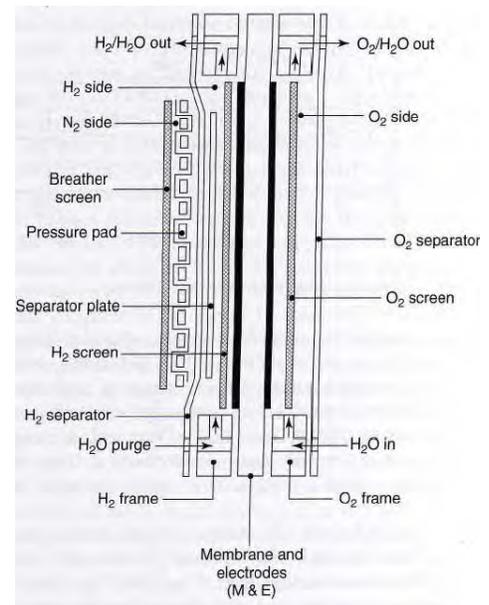


Figura 2.6 Elementos básicos para un electrolizador a alta presión.

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



2.5 Componentes de un electrolizador tipo ESP

Dentro de los componentes principales de un electrolizador se encuentra la membrana intercambiadora de protones, la cual es una delgada membrana polimérica conductora de iones la cual es utilizada como electrolito. Los beneficios de usar este tipo de electrolito es que incluye una alta densidad de potencia, reduce los problemas de corrosión y contiene pocos problemas en el manejo de la misma comparada con los electrolitos líquidos. En una celda de combustible o en su caso un electrolizador tipo ESP opera en temperaturas donde el agua esta en forma líquida. Tienen la garantía de operar a una temperatura por de bajo de los 150 °C, y en algunas aplicaciones por arriba de este valor hasta los 190 °C, baja emisión de oxido de Nitrógeno, pero para este tipo de membrana se requiere el uso de catalizadores metálicos muy caros como lo es el platino.

En 1966, General Electric Company aplico la por primera vez la membranas de Nafion^{®2} (ácido perfluorinado sulfónico) una membrana ionomera inventada por DuPont de Nemours Company en 1962, como electrolito en una celda de combustible. En los años 80, la experiencia en el uso de la membrana de Nafion^{®2} impulso al uso del platino como electrodo, obteniendo buenos resultados, más tarde en los años 90, adicionalmente se trabajo con películas delgadas de platino como electrodo [12].

Los electrodos son utilizados como conductores para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, en este caso el electrolito (membrana). El electrodo fue establecido por Michael Faraday, y es donde se lleva acabo la reacción electroquímica, generando una doble capa al ser aplicado una diferencia de potencial.

Los electrodos utilizados en PEMFC (Celdas de Combustible tipo Membrana Electrolítica Polimérica) y en electrolizadores del tipo ESP (Electrolito Sólido Polimérico) están compuestas de una membrana en su caso Nafion que están provistas en ambas caras, de una área electro-activa, configuradas en ánodo y cátodo, para la reacción de oxidación y reducción respectivamente.

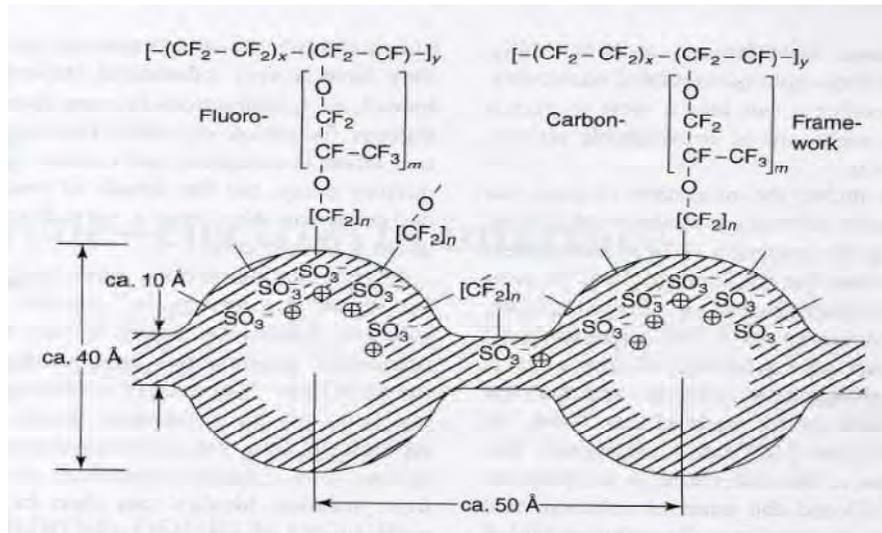


Figura 2.7 Detalles de mecanismos de transporte de carga en membrana de Nafion®

Cabe mencionar que para la distribución de corriente en el sistema son utilizados mallas de diversos materiales conductores, por ejemplo mallas de Platino, por su excelente resistencia a la corrosión, otro uso de estos distribuidores es la conducción del gas a la salida del electrolizador, la forma de este tipo de mallas puede aumentar la presión a la salida de los gases.

El hardware del electrolizador es compuesto de dos placas metálicas, como opciones pueden ser de acero inoxidable 316 o 304, inconel 625,600,601, incoloy 800H, sin embargo el más recomendable por costos y alta resistencia a la corrosión, estas placas son utilizadas como soportes en la parte superior y exterior del electrolizador, al igual para evitar un corto circuito al contacto en las piezas conductoras de electricidad son utilizados sellos al igual que sus funciones como lo son el evitar las fugacidades en el electrolizador y evitar el paso del agua.

2.6 Estudios realizados a un electrolizador tipo ESP para su caracterización

Para la caracterización y de una celda de combustible o un electrolizador es necesario aplicar técnicas electroquímicas como lo son voltamperometría lineal y

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica, al ser estas las más utilizadas, de las cuales los resultados que aporten las mismas serán comparadas con las comerciales y mediante la obtención teórica-práctica de sus parámetros electrocinéticos para saber la eficiencia de celda construida. Estas técnicas proporcionan resultados tanto cuantitativos como cualitativos, dichos datos nos sirven para atacar y estudiar afondo las necesidades para eficientar nuestra celda.

2.6.1 Voltamperometria lineal

La voltamperometria lineal es una técnica electroquímica que involucra una perturbación con un cambio lineal del potencial interfacial con respecto al tiempo, a partir de un valor donde no ocurre un proceso de transferencia electrónica ($i=0$, se establece en el potencial de corriente nula $E=0 = E_{eq} = E_i$).

De dicho barrido se obtiene de respuesta una curva del tipo i vs E vs REF, como la que se observa en la figura 2.8, la cual nos da como resultado que a altas temperaturas es necesario un menor sobrepotencial aplicado para obtener la corriente requerida. Teniendo un papel importante la temperatura en el uso de electrolizadores.

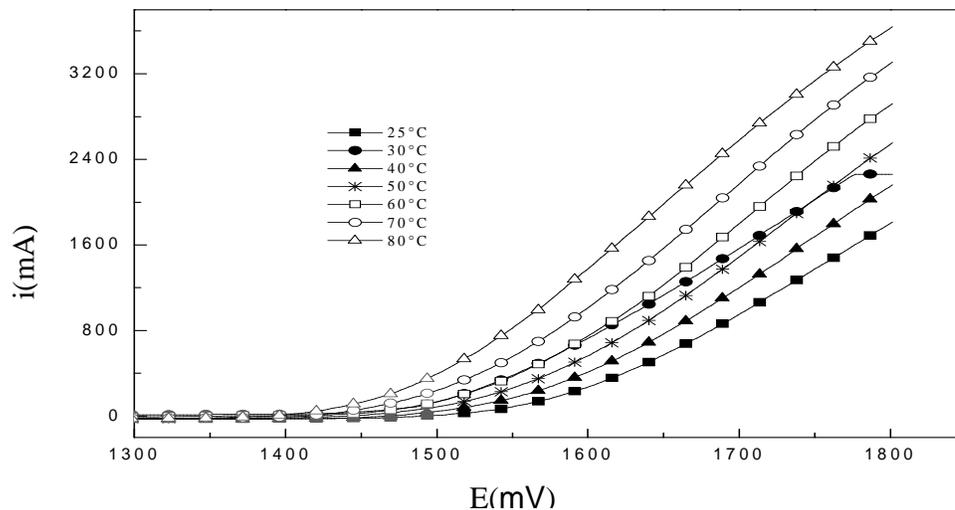


Figura 2.8. Voltamperometría lineal del oxido de Iridio (IrO_2) a diferentes valores de temperatura.

2.6.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que involucra un cambio triangular del potencial interfacial, a diferencia de la lineal, con respecto al tiempo, a partir de un valor donde no ocurre la transferencia electrónica ($i=0$, en $E_i=0 = E_{eq} = E_i$) hasta otro llamado potencial de inversión donde, si ocurre transferencia electrónica ($i \neq 0$, E_{λ}) y la pendiente de la perturbación se invierte hasta un potencial final (E_f). Un ejemplo se muestra en la figura 2.9, donde se observa al Pt reaccionar al aplicar un sobrepotencial dentro de una celda de combustible ayudando a la oxidación y reducción del agua, dando una corriente para cada sobrepotencial aplicado.

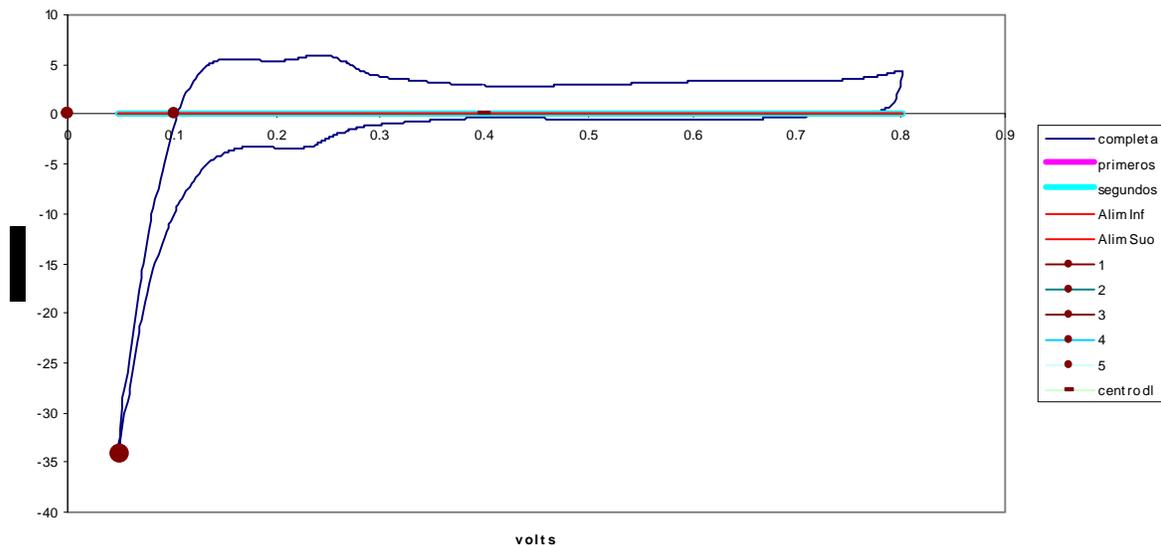


Figura 2.9. Voltamperometría cíclica del Pt ,en una PEMFC.

2.6.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica que involucra un cambio instantáneo en el potencial interfacial, a partir de un valor donde no ocurre un proceso de transferencia electrónica ($i=0$, se establece en el potencial de corriente nula $E=0 = E_{eq}$) hasta otro valor donde ocurre la transferencia electrónica ($i \neq 0$, E_n).

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP

Obteniendo de respuesta una curva de tipo i vs t , como la mostrada en la figura 2.10. En dicha figura se puede observar el comportamiento de la densidad de corriente durante el transcurso del tiempo, dependerá de la eficiencia de nuestra celda al igual de los materiales utilizados en ella.

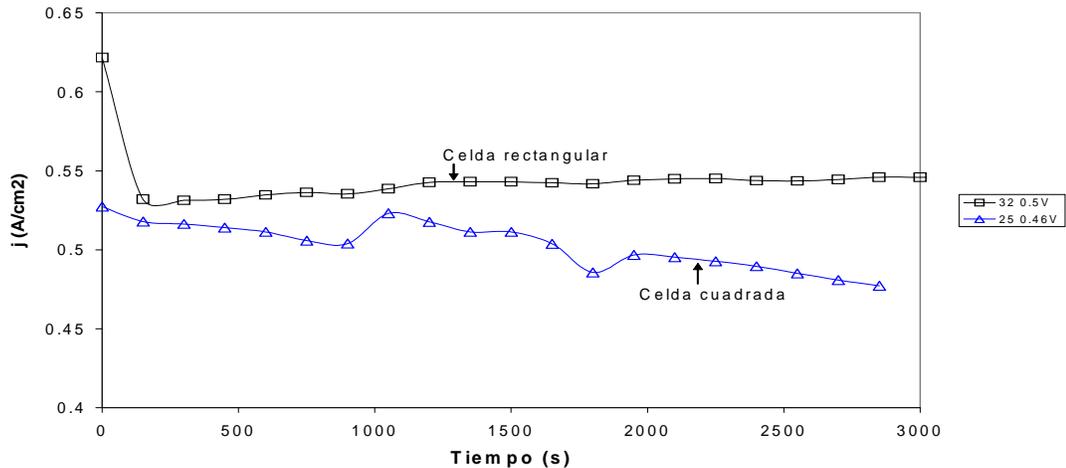


Figura 2.10. Cronoamperometrías realizadas a una PEMFC rectangular y cuadrada.

2.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica de corriente alterna que se constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos, sobre todo en sistemas complejos donde los diferentes fenómenos tienen diferentes constantes de tiempo. En pocas palabras, la técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud (típicamente 5-10 mV para garantizar la linealidad de la respuesta) a un sistema electroquímico en estado estacionario y analizar la respuesta, que presentará una cierta amplitud y una diferencia de fase con relación a la señal aplicada.

El análisis se realiza a través de gráficos de Bode, amplitud y ángulo de fase en función de la frecuencia, o diagramas de Nyquist, parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia. A partir de la respuesta es posible



aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema. Por otro lado, resulta más útil, pero no siempre posible, hacer un modelo del sistema, obtener a partir de éste la impedancia como función de la frecuencia y comparar con los resultados experimentales. La impedancia electroquímica no ha sido muy utilizada para estudiar la cinética de los procesos del electrodo en celdas de combustible, porque la reacción de reducción de oxígeno es una reacción muy lenta. En cambio, está siendo bastante usada para estudiar los catalizadores dispersos y las celdas como un todo, ya que permite detectar y evaluar diversos procesos en el electrodo y en el electrolito. Otro hecho que muestra la complejidad del sistema es que a medida que el sobrepotencial aumenta, el diámetro del semicírculo, que corresponde a la resistencia de polarización de la reacción de reducción de oxígeno, inicialmente disminuye y después aumenta, como se muestra en la figura 2.11. La simulación de la impedancia con modelos teóricos muestra que esto es debido a la difusión del oxígeno en el electrolito adyacente al catalizador; o sea, a un efecto estructural.

La respuesta en impedancia de celdas unitarias completas presenta también detalles interesantes. Una amplificación de la región de altas frecuencias permite detectar la influencia de los efectos resistivos en el electrodo. En las celdas de combustibles de electrolito polimérico sólido y en condiciones de baja temperatura es también posible observar un semicírculo a frecuencias bajas originado en el transporte de agua en la membrana, que muestra que la membrana hidratada no se comporta como una resistencia simple. Todos estos aspectos muestran que la espectroscopía de impedancia es una poderosa técnica para la identificación y estudio de los diversos procesos que tienen lugar en las celdas de combustible y que, eventualmente, pueden limitar su rendimiento siendo estos mismos estudios a los electrolizadores.

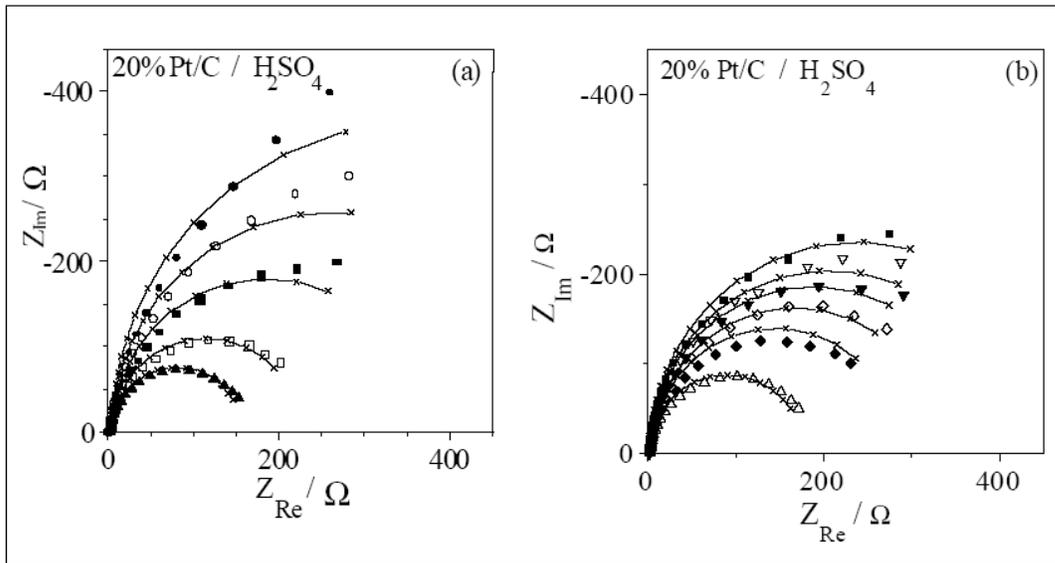
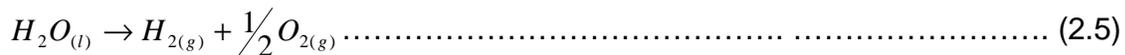


Figura 2.11. Espectros de impedancia para la reacción de reducción de oxígeno a diferentes potenciales sobre un electrodo 20% Pt/C en H₂SO₄ 0.5M. a) (•) 0.900;(o) 0.875; (□) 0.850; () 0.825 y (□) 0.800 V vs. ERH. b) (Δ) 0.775; (♦) 0.750;(◇) 0.725; (□) 0,700; (▽) 0.675 y (•) 0.650 V vs. ERH. Intervalo de frecuencia: 0.01 Hz-10 kHz (10 puntos/dec). (-x-x-) curvas teóricas. ω = 2 500 rpm.

2.7 Termodinámica aplicada a un electrolizador

En la electrolisis del agua, la reacción neta del agua es dada por:



La energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción química de la ecuación 2.5, viene dado por la ecuación 2.6:

$$\Delta G = \mu H_{2(g)} + \frac{1}{2} \mu O_{2(g)} - \mu H_2O_{(l)} = \Delta G^0 + RT \ln \left(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} \right) \dots\dots\dots (2.6)$$

Donde μ son los potenciales electroquímicos y ΔG⁰ es la energía libre de Gibbs estándar a condiciones de 25°C y a una presión 1 atmósfera. La actividad del agua se asume como la unidad [8,9]. El balance de energía de la reacción 2.5 es referenciado con respecto a las entalpías mediante la ecuación:

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (2.7)$$

Donde ΔH es la variación de entalpía y ΔS es la variación de entropía en la reacción. Para diferentes temperaturas puede ser usado el modelo matemático expresado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^0 (T) = -295.6 - 0.033T \ln T + 2.81(10^{-6})T^2 - 12.77T^{-1} + 0.38T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots (2.8)$$

La relación del potencial reversible a través de la energía de Gibbs, es expresado a través de la ecuación 2.9:

$$E^{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (2.9)$$

$$E^{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (2.10)$$

De donde n es el numero de electrones transferidos en la reacción 2.5 en este caso 2 e⁻, F es la constante de Faraday (96 500 C), E⁰ es el potencial estándar y R es la constante general de los gases (8.3145 J/mol⁰K) .

A condiciones estándar a 25°C y presión atmosférica, el $E^{rev} = 237349/2 \bullet 96500 = 1.230V$.



CAPITULO III. ELECTROLIZADORES A ALTAS PRESIONES DE TRABAJO.

En este capítulo se aborda la propuesta teórica de obtención de hidrógeno y oxígeno a altas presiones en un electrolizador del tipo ESP. Se realizan los cálculos pertinentes para la obtención del hidrógeno a diversas presiones para diferentes usos: en una celda de combustible, para su venta en tanques comerciales o para ser utilizados directamente a altas presiones. Finalmente se da a conocer un compresor electroquímico comercial, el cual trabaja a condiciones específicas, siendo este una base para la comparación de resultados.

Introducción

El clásico cilindro de acero, que se prueba a 300 bar y se llena a presiones menores que 200 bar, en la mayoría de los países tiene un contenido de hidrógeno del orden del 1.2% de la masa del cilindro. Para que el tanque de combustible de un vehículo tipo automóvil posea un tamaño razonable, así como una autonomía de 300 a 500 Km, las presiones involucradas debieran ser del orden de 800 atmósferas. De acuerdo a la literatura [14], se han fabricado cilindros de compuestos livianos nuevos que soportan presiones de hasta 800 bar, de modo que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg/m^3 , casi la mitad que la del hidrógeno en forma líquida en el punto de evaporación normal. El hecho que la presión de salida disminuya paulatinamente desde el valor máximo a cero a medida que se vacía el contenedor, hace necesario el uso de un regulador de presión. Conjuntamente con el riesgo de llevar a bordo tan altas presiones, se suma otra desventaja que está asociada a la energía requerida para comprimir el gas, que en la actualidad, gracias al avance en la tecnología de los compresores, está en el orden del 12 % de la energía contenida en el hidrógeno. No obstante, la densidad relativamente baja del hidrógeno almacenado, sumado a



las altas presiones involucradas en el sistema, constituyen importantes desventajas que se asocian en este método de almacenamiento [1,2].

3.1 Procesos de compresión mecánica

Los compresores mecánicos para bajos rendimientos específicos están disponibles en dos diseños: El compresor del pistón y el compresor de diafragma de metal. Por regla general, ambos son diseños multietapas. Considerando el compresor de diafragma es siempre impulsado eléctricamente, mientras que el compresor de pistón puede ser impulsado neumáticamente o eléctricamente[8].

3.1.1 Compresor de pistón impulsado neumáticamente

En un compresor de pistón impulsado neumáticamente, la energía comprimida es obtenida para la expansión de un gas de trabajo. El gas de trabajo, (generalmente comprimido), debe estar a una presión de trabajo correspondiente a la evaluada del compresor. Para determinar el consumo de energía del compresor neumático, debe determinarse a través de un análisis energético en función de la cantidad de presión necesaria para el gas. Este valor es especificado como 0.12 kWh^{-3}_n para aire o los productos (gases). Las medidas de cantidad de aire en consumo de hidrógeno comprimido, así como también la presión final en un tanque existente de almacenamiento de hidrógeno demuestran el poder específico de conducción, cuando aumenta en pendiente con proporción creciente de presión. En el caso de la compresión con una proporción de presión entre 10 y 35 atm, la demanda total de energía es de 80 a 97% de la energía contenida del hidrógeno comprimido. Para una proporción de presión de 20 atm, el calor específico es de 3.05 kWhm^{-3}_n y su contribución para el calentamiento a altas temperaturas del hidrógeno comprimido es de 85 %, considerando solamente la termodinámica de la compresión, el proceso demuestra que los valores teóricos deberían estar dentro del rango ya mencionado. Sin embargo, el consumo real está distante de lo propuesto teóricamente, debido a las pérdidas de fricción,



pérdidas de flujo en el funcionamiento del lado del gas y volúmenes en los cilindros.

3.2 Altas presiones en un electrolizador por medios electroquímicos.

En la actualidad existe la forma de incrementar la presión de generación de gases en un electrolizador mediante procesos electroquímicos. La demanda de energía puede llegar a ser mínima. Cuando es dada la electrolisis del agua a bajas temperaturas, la aproximación de la presión dependerá tanto del voltaje de reversibilidad como del voltaje de descomposición, dada por reacción del agua (ecuación 2.5) y la ecuación de Nernst (ecuación 2.10):



$$E_{0,T,P} = E_{rev,T}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_O^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \dots\dots\dots(2.10)$$

El agua se encuentra a altas concentraciones dando como resultado que su actividad sea 1, quedando la ecuación de Nernst con respecto a las presiones del hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) y las constante general de los gases R (8.3145 J/mol°K) , la constante faradaica F(96 500 C/mol) y una temperatura T (K).

En la ecuación 2.11 el E⁰_{rev,T} fue definido siendo este E⁰_{rev,T} = 1.23 V, P es la presión a la que se desea alcanzar y P_o es la presión estándar (1atm = 1.01325 bar).

De acuerdo a la ecuación de Nernst si se deseara llegar a operar a una presión de 120 bar y a temperatura a ambiente 25°C , el voltaje a circuito abierto necesario para que la reacción realice esa compresión para que el O₂ y el H₂ obtengan las mismas presiones seria de :

$$E_{0,T,P} = 1.23V + \frac{3(0.0256)}{4} \ln \frac{120bar}{1.01325bar}$$

donde:

$$\frac{RT}{F} = 0.0256V$$

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



$$E_{0,T,P} = 1.23V + 0.092V$$

$$E_{0,T,P} = 1.322V$$

De la ecuación anterior a condiciones estándar se obtienen los siguientes resultados para la elevación de la presión en el electrolizador.

El sobrepotencial necesario para que la compresión se lleve a cabo es del 7.48 %.

Para una temperatura de 80°C, el potencial para obtener 120 bar es:

$$E_{0,T,P} = 1.23V + \frac{3(8.3145 \text{ Jmol}^{-1} \text{ } ^\circ \text{ K}^{-1})(353.13 \text{ K})}{4(96500 \text{ Asmol}^{-1})} \ln \frac{120 \text{ bar}}{1.01325 \text{ bar}}$$

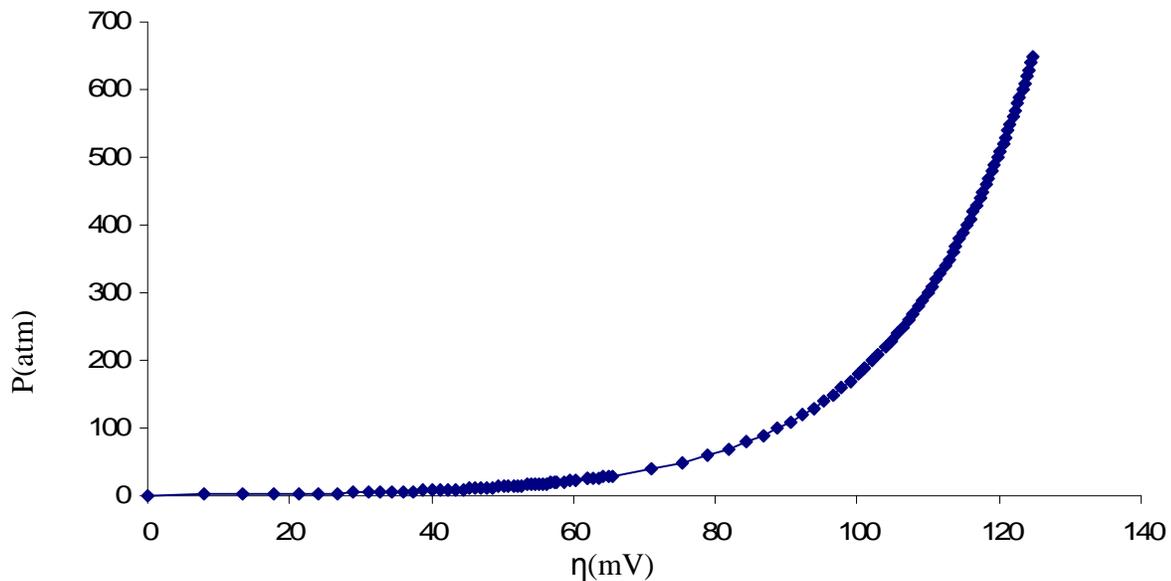


Figura 3.1. Muestra la presión de compresión de los gases contra el sobrepotencial a temperatura ambiente.

Para la obtención del potencial total se consideran las caídas de potencial, debidas a la resistencia iónica (Nafion ≈ 360 mV) y ohmica (iR) y a un pequeño sobrepotencial de activación (10mV-20mV).

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



La ecuación que lleva acabo se describe como:

$$E_t = E_{rev} + \eta_{aplic} + \eta_{act} + \eta_{membrana}$$

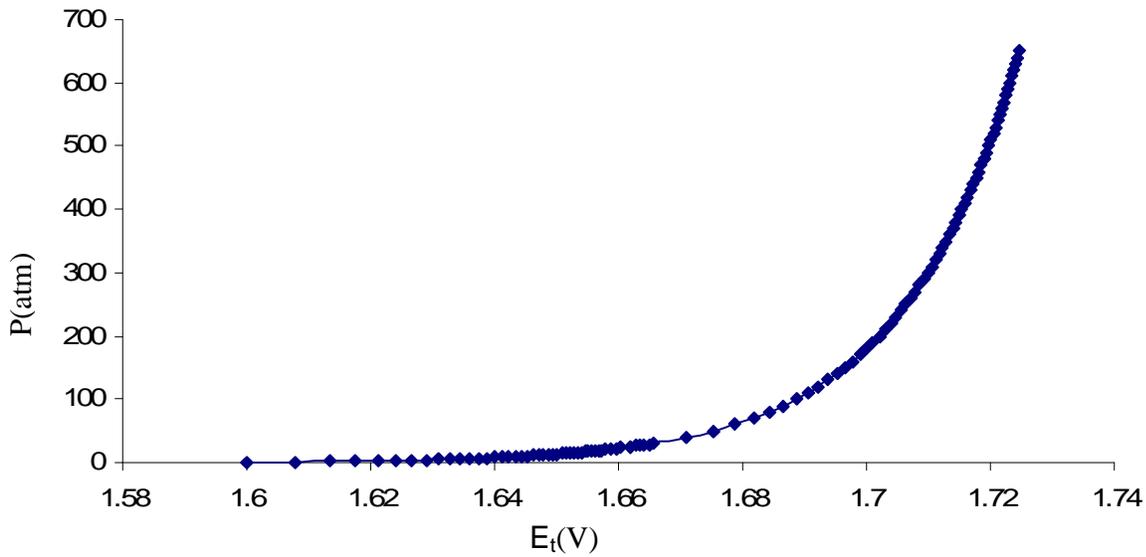


Figura 3.2 Presión contra potencial total.

3.3 Compresión mediante un concentrador/compresor tipo ESP (EHC)

El compresor/concentrador de hidrógeno y oxígeno electroquímico del tipo ESP es capaz de concentrar y comprimir desde una baja presión contenida en un gas hasta elevarla a altas presiones el H₂ y el O₂ a la salida, aplicando un sobrepotencial [8,9].

El concepto de un ESP EHC, viene dado por un reactor de Lurgi para altas presiones y discutido por Sedlak [8,9]. Electroquímicamente la función de este tipo de compresor electroquímico viene dado en dos reacciones:



Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP

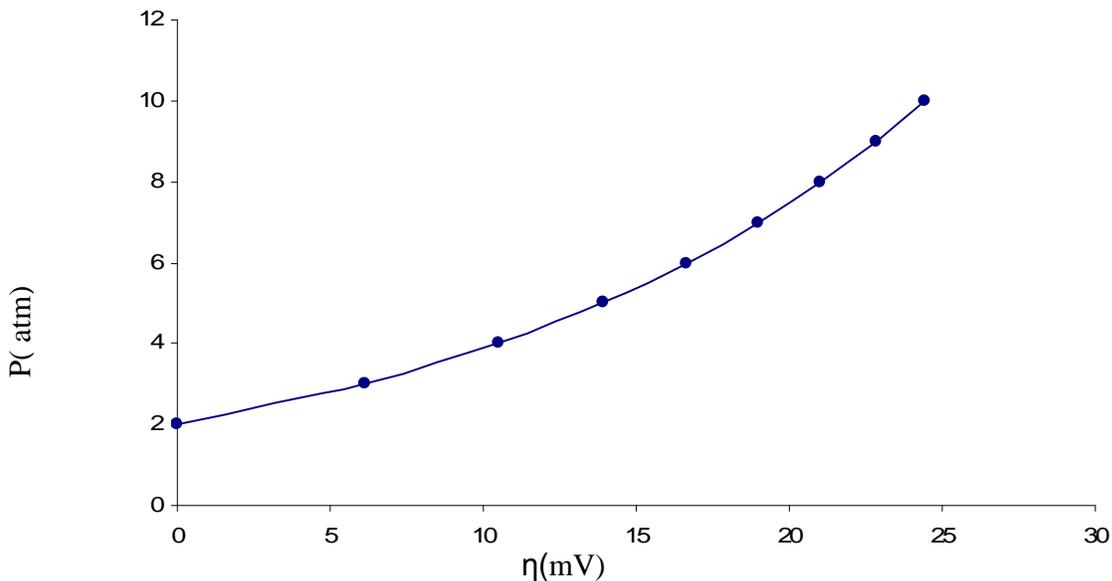


La ecuación termodinámica de voltaje del concentrador/compresor de este tipo de celda es dada por la ecuación 3.3 teniendo a la entrada del compresor una presión ≈ 2 atm.

$$E = 29.5 \frac{T}{298} \log \frac{P}{P_{atm}} \text{ mV} \dots\dots\dots(3.3)$$

Trabajando a 80 °C (353 °K) y elevando a 200 atm , la diferencia de sobrepotencial aplicado necesario es η= 70mV. La celda ESP ECHC tiene contribuciones, como lo son las caídas ohmicas (10 mV-20mV), al igual que el potencial resistivo de la membrana de Nafion^{®2} 117 (360 mV),y manteniendo una densidad de corriente de 2000 mAcm⁻². El potencial total bajo las condiciones especificadas es de aproximadamente: 70 mV + 10 mV + 360 mV = 440 mV.

Mediante la ecuación 3.3 se puede calcular teóricamente el comportamiento de la presión para este tipo de compresor, obteniendo como respuesta la gráfica 3.3, para la utilización directa de una celda de combustible en un rango de 1-10 atm a temperatura de 80 °C.



Gráfica 3.3 Curva presión contra sobrepotencial en el ESP ECHC para presiones en rango de 2-10 atm, uso directo para un PEMFC.

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



Para la utilización del H_2 comprimido a presiones en tanques comerciales encontrados entre un rango de 100-300 atm, la cantidad de sobrepotencial necesario para la obtención de dichas presiones, teóricamente se puede observar en la gráfica 3.4.

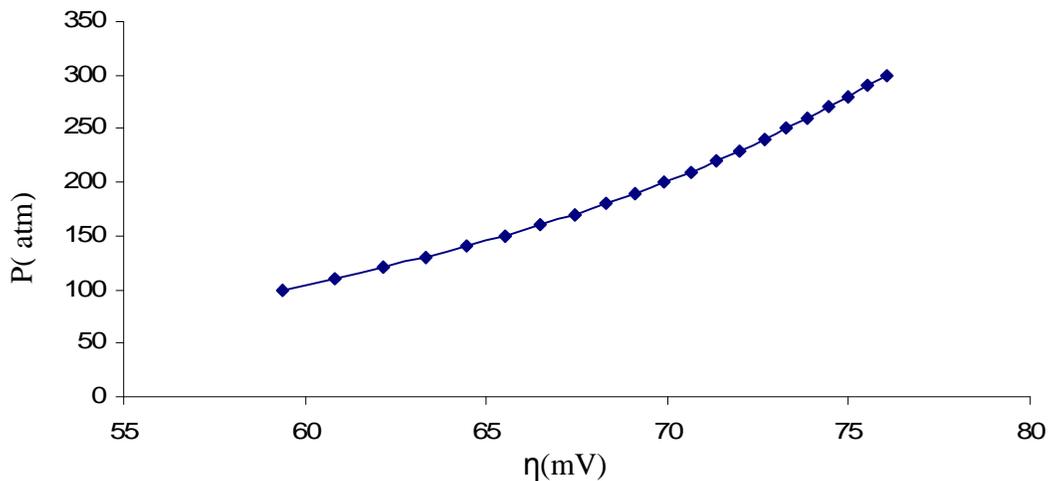


Figura 3.4 Curva de comportamiento de la presión contra el sobrepotencial para su uso comercial en tanques de almacenamiento.

El comportamiento general de este tipo de concentrador se encuentra en la figuras 3.5 en la cual, se observa la cantidad de sobrepotencial necesario para la compresión electroquímica, seguidamente en la figura 3.6 se muestra el comportamiento total de la presión con respecto al potencial total necesario, considerando las resistencias por los materiales utilizados en el ESP ECHC.

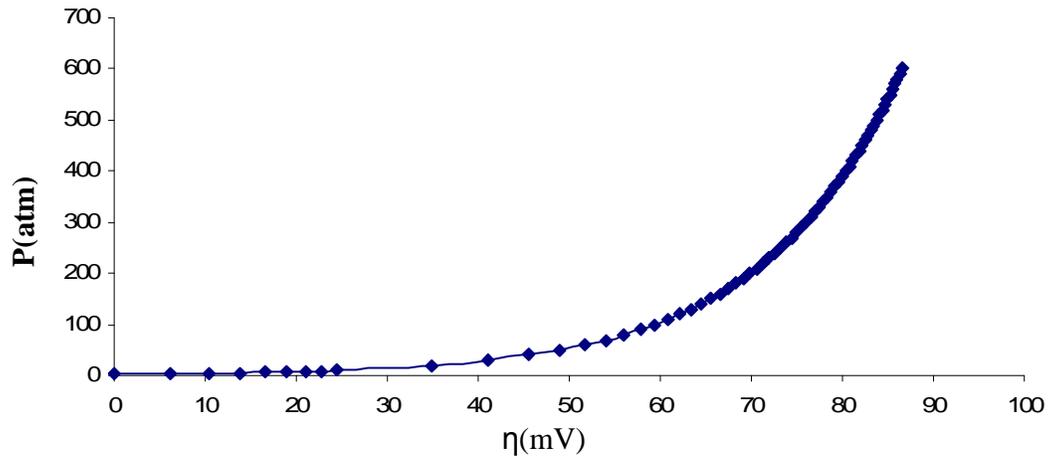


Figura 3.5 Curva de comportamiento general de presión contra sobrepotencial.

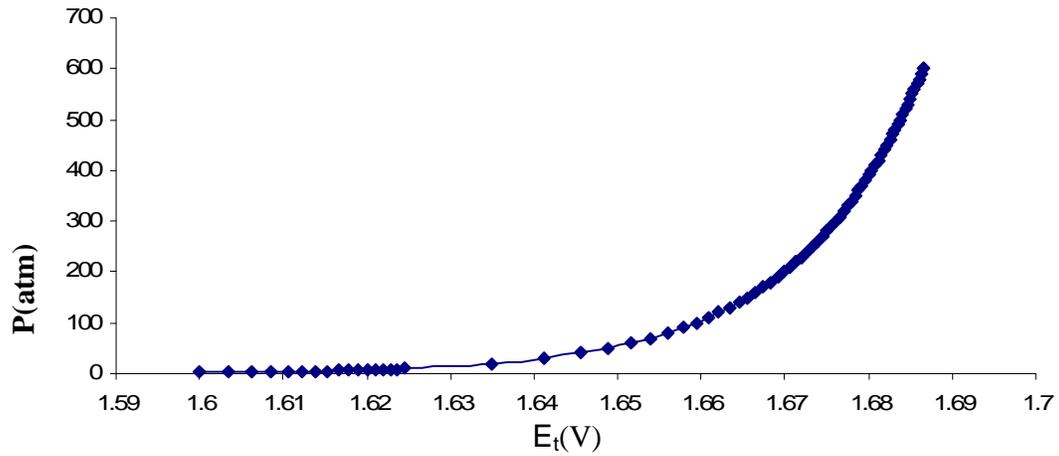


Figura 3.6 Curva característica del concentrador/compresor contra potencial total necesario.

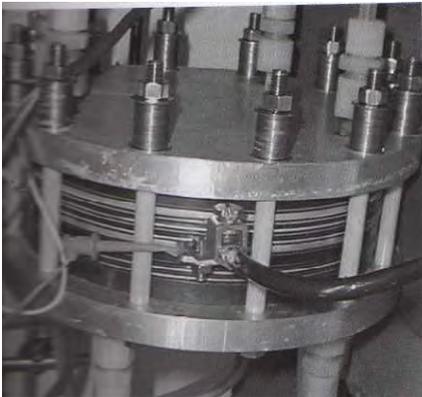


Figura 3.7 Fotografía de tres celdas bifuncionales del tipo ESP ECHC.

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



IV. AVANCES TECNOLOGICOS EN LA GENERACION DE ENERGIA

Durante el transcurso del tiempo se han desarrollado y patentado electrolizadores que trabajan a altas presiones, sin embargo sus altos costos han sido su gran desventaja. En este capitulo se mencionan las características electroquímicas y físico-químicas de un electrolizador. Dentro de este mismo se dan a conocer stacks (conjuntos de electrolizadores ensamblados en una sola pieza) realizados por empresas reconocidas, métodos de almacenamientos y contribuciones en las caídas de potencial de las piezas que conforman el electrolizador.

4.1 Características electroquímicas y físico- químicas.

Las características electroquímicas y las propiedades físico-químicas de algunos materiales usados en un electrolizador del tipo ESP, han sido muy estudiados para la mejora del mismo. Así como la eficiencia y los costos de los materiales usados en estas celdas, como lo son las estructuras de los electrodos para la generación de H_2 [15].

Estructuras o hardware son piezas importantes dentro de la construcción del electrolizador, así como el catalizador utilizado (Ir, Pt, Ru). En la actualidad se realizan estudios acerca de estos últimos para el mejoramiento de la eficiencia en la descomposición del agua.

Haciendo énfasis a las membranas, sus composiciones han sido mejoradas obteniendo densidades de corriente altas para su uso, principalmente el militar, el espacial y en la industria, maximizando su eficiencia en el voltaje y trabajando a altas densidades de corriente.

Tabla 1. Comparación estimada de el voltaje en los diferentes tipos de Nafion[®] 117 y 112.

Elemento	Nafion [®] 117	Nafion [®] 112
Voltaje de celda calculado (V)	1.18	1.18
Sobrepotencial en el ánodo (V)	0.275	0.275
Sobrepotencial en el cátodo (V)	0.01	0.01
Resistencia de la membrana (IR)	0.25	0.08
Resistencia al contacto (IR)	0.025	0.025
Total	1.74	1.57

La evolución de la eficiencia de la energía en un electrolizador desde 1967 hasta 2000 se encuentra mostrada en la figura 4.1. Esta indica la mejora marcada desde ese rango de tiempo, con los recientes desarrollos de estructuras catalizadoras en el ánodo y las nuevas y delgadas membranas (MEA) de Nafion[®] 112 para operar en un rango de 1.57-1.60 a 1400 mAcm⁻², 207 kPa y 80 °C. Usando estos avances en la estructuras de las MEAS se han obtenido grandes logros[9]..

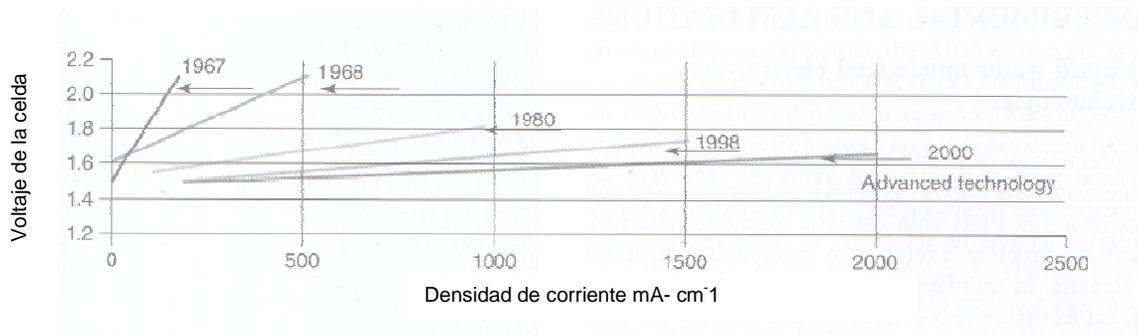


Figura 4.1. Avances de la tecnología, voltaje aplicado a la celda contra densidad de corriente.

4.2 Progreso de producción de hidrógeno a altas presiones.

Hay un incremento muy notable, en el desarrollo de nuevos electrolizadores de altas presiones, para aplicación industrial y militar por medio electroquímico y sin el uso de un compresor (figura 4.2).

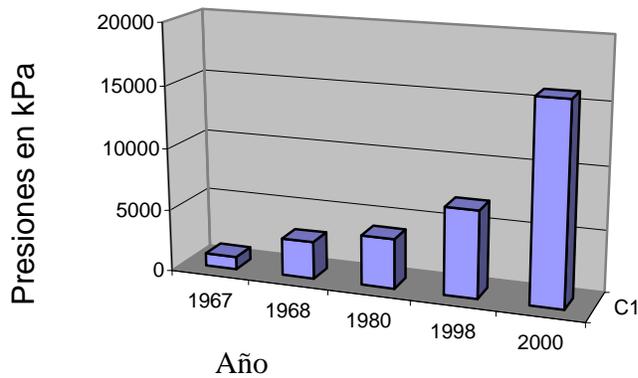


Figura 4.2. Avances en desarrollo de electrolizadores a altas presiones.

Los stack recientes, como se muestran en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5, demuestran el nuevo desarrollo industrial en presurización de H_2 y O_2 . Sin embargo su alto costo ha sido un gran problema en el pedimento de su desarrollo comercial.



Figura 4.3 Electrolizador ESP de 100 KW usado para producir 106 litros por minuto de O_2 para su uso en submarinos.

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



Figura 4.4 Electroizador a altas presiones entre 3500 a 5000 psid.

Remplazado con materiales de bajo costo.

Sistema innovado remplazando el alto mantenimiento y alto costo.



Marca: Honda R&D

Capacidad de producción de hidrogeno:

Max. $2\text{Nm}^3/\text{h}$

N = a condiciones atmosféricas medidas a 0°C , 1 atmósfera de presión.

Capacidad de almacenamiento:
400 litros (350 atm de presión)

Figura 4.5 Electroizador a altas presiones de la Honda.

4.3 Celdas Regenerativas (RFC)

Una celda regenerativa (RFC) es un dispositivo que puede alternadamente generar y almacenar energía eléctrica, siendo el Hidrogeno el medio más común de energía [7]. Los RFCs tienen las ventajas de altas temperaturas en el almacenaje, porque estos son libres de propias descargas y una densidad energética teórica alta comparadas con las baterías de Ni/MH o de

Desempeño a altas presiones de generación de un electroizador del tipo ESP

Li-ion. Todavía, los sistemas RFC tienden a ser complicados y muy caros porque estos sistemas usualmente contienen los mismos materiales que las celdas de combustible y electrolizadores, sin embargo, la diferencia es que este tipo de celdas si se invierte la función se realiza el trabajo de un electrolizador, así opuestamente la de una celda de combustible, respectivamente (figura 4.6).

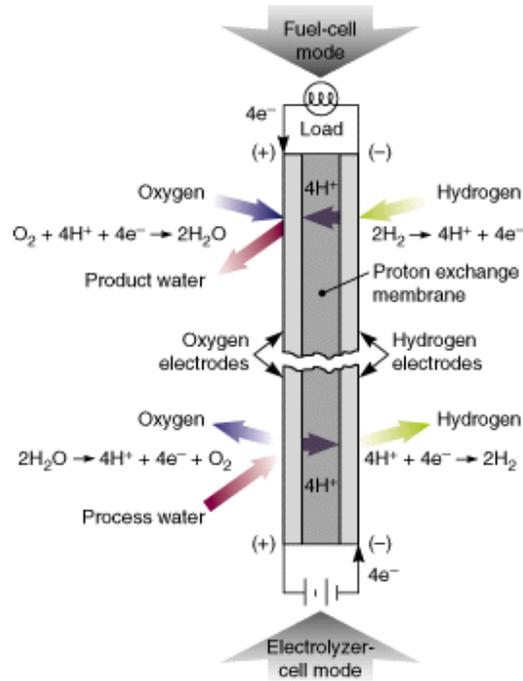


Figura 4.6 Operación de una RFC como electrolizador y celda de combustible.

Teóricamente la energía específica del hidrógeno y el oxígeno es de 4.3 kWh/kg. La masa del hidrógeno y el oxígeno almacenado en tanques de la celda regenerativa tiene una densidad de energía de entre 0.4 hasta 1.0 kWh/kg. La eficiencia de carga y descarga de una RFC es de alrededor de 80% a un uso común. Este tipo de sistemas pueden trabajar a altas temperaturas y presiones.



Figura 4.7 Stack de celdas regenerativas a altas densidades de corriente.

4.4 Almacenamiento de Hidrógeno a altas presiones

El método más común de almacenar hidrógeno, en forma gaseosa está en los tanques de acero, aunque los tanques de composición ligera, diseñados para aguantar presiones más altas, también están llegando a ser más comunes. Cryogas, hidrógeno gaseoso refrescado a las temperaturas criogénicas (bajas temperaturas menores de 120°K), es otra alternativa que se puede utilizar para aumentar la densidad de energía volumétrica del hidrógeno gaseoso. Otro nuevo método para almacenar el gas de hidrógeno a altas presiones es utilizar las microesferas de cristal.

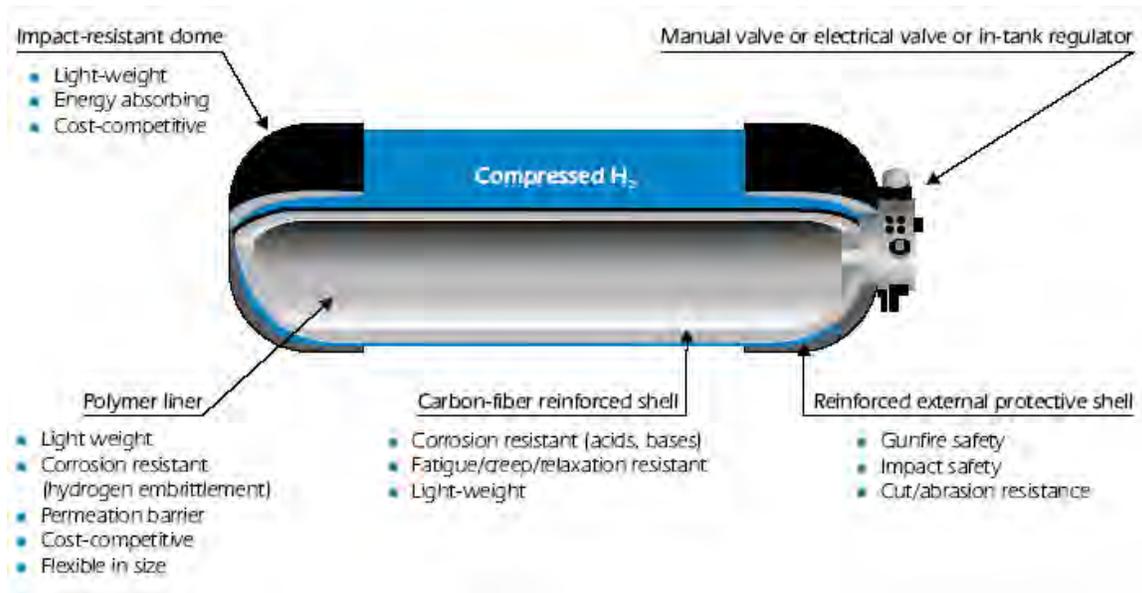


Figura 4.8 Diagrama de un Tanque compuesto.

Hay muchas ventajas en la utilización del tanque compuesto. Su bajo peso lo hace adecuado y está comercialmente disponible. Bien diseñado y probado soportan presiones de 350-700 bares. El tanque compuesto no requiere de intercambiadores de calor internos y pueden utilizarse para cryogas. Sus principales desventajas son, que se necesita un gran volumen, que su forma cilíndrica hace que sea complicado el almacenaje en el espacio disponible, su alto costo y la energía que se necesita para obtener las altas presiones. Todavía hay unas cuestiones de seguridad que no se han resuelto. Se necesita investigaciones y desarrollo para resolver las siguientes cuestiones:

1. Investigación sobre la fragilidad de los materiales.
2. Desarrollo de materiales más fuertes y de bajo costo de construcción, especialmente fibras de carbono.
3. Desarrollo de la eficiencia y limpieza de compresores de 1000 bars.
4. La consideración de los compresores tipo hidruro que utilizan el exceso de calor o la energía solar.



5. Desarrollo de las técnicas que recuperan la energía de la compresión durante la operación del vehículo.

4.4.1 Microesferas de cristal

El concepto básico de las microesferas de cristal, (las cuales se pueden utilizar para almacenar el gas de hidrógeno en un vehículo) se puede describir por tres pasos: carga, relleno y descarga. Primero, las esferas de cristal huecas se llenan de H_2 a alta presión (350-700 bares) y a alta temperatura (300°C) por la impregnación en un recipiente de alta presión. Después, las microesferas se enfrían a la temperatura ambiente y se transfieren al tanque de baja presión del vehículo. Finalmente, las microesferas se calientan a 200-300 °C para el lanzamiento controlado de H_2 para el funcionamiento del vehículo.

El problema principal con las microesferas de cristal es la densidad volumétrica intrínsecamente baja, que puede ser alcanzada y la alta presión requerida para llenarlas. Las microesferas de cristal dejan escapar lentamente el hidrógeno a la temperatura ambiente. Otro inconveniente práctico es que hay demasiado tiempo muerto al completar el ciclo. El inconveniente operacional principal es la necesidad de añadir calor a temperaturas más altas que las que disponible la celda de combustible del tipo PEM (70-80°C). La alta temperatura requerida (300°C) también hace difícil la rápida respuesta-control. Sin embargo, existen algunas ventajas claras. Las microesferas de cristal tienen el potencial de ser intrínsecamente seguras y almacenan H_2 a una presión relativamente baja. Esto permite costos bajos del envase. La ventaja técnica significativa es la densidad demostrada del almacenaje de 5.4 % peso H_2 . La investigación y desarrollo es necesaria para reducir las temperaturas de la liberación H_2 a menos de 100 °C para las microesferas. Los estudios generales en infraestructura y costo también se necesitan, además de tareas más específicas de investigación y desarrollo:

1. Desarrollo de cristales más fuertes

Desempeño a altas presiones de generación de un electrolizador del tipo ESP



2. Desarrollo de técnicas específicas que disminuyan el costo de producción
3. Desarrollo de técnicas para mejorar la permeabilidad del hidrógeno
4. Desarrollo de técnicas de control de permeabilidad por métodos no térmicos.

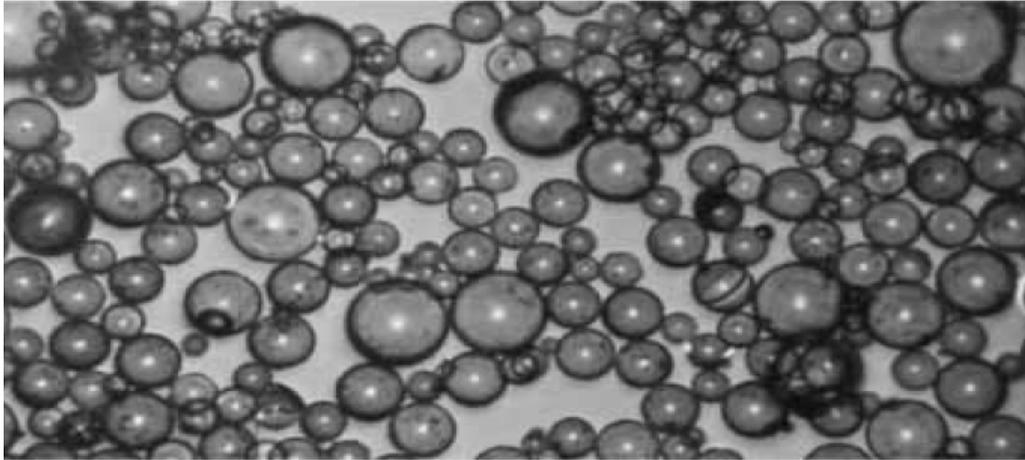


Figura4.9 Fotografías de microesferas de cristal.



CONCLUSIONES

- Dentro del estudio termodinámico realizado por la ley de Nernst y las presiones de generación de los gases (H_2 y O_2), indica la posibilidad de obtener altas presiones, mediante la aplicación de un sobrepotencial muy pequeño, obteniendo como resultado las gráficas mostradas en el capítulo III.
- Una de las ventajas de esta tecnología a altas presiones, es no tener en el lugar de sitio un sistema de almacenamiento de H_2 . Por lo tanto se disminuye los problemas de seguridad
- No es necesario el uso de un compresor mecánico-eléctrico para elevar la presión del H_2 generado, por lo tanto el consumo de energía debería verse reducido.
- La respuesta de generación de los sistemas de alta presión es prácticamente instantánea, no requiere precalentamiento, ni se tiene partes móviles, lo cual aumenta sus tiempos de vida y el mantenimiento es mínimo.
- El desarrollo de nuevos materiales durante el transcurso del tiempo ha ayudado a la evolución de nueva tecnología de generación de gases a altas presiones, sin embargo la ingeniería y el alto costo sigue siendo una gran desventaja para su utilización comercial.
- El impulso de nueva investigación ha dejado como resultado el descubrimiento de nuevas membranas (tabla 1) que reduzcan la resistencia ohmica en la celda electrolítica, disminuyendo el sobrepotencial necesario aplicado para la producción de hidrogeno a altas temperaturas y presiones.
- Dentro de la gran dificultad de la obtención de información bibliográfica es la casi inexistencia de información en el idioma español y el manejo de dicha información en ingles y otros idiomas es casi nula ya que es un tema nuevo en el mundo tecnológico y las patentes no entregan su información en amplio rango.



.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Paginas web:

<http://www.thehydrogencompany.com/>

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/electro_processes.html

http://www.er.doe.gov/sbir/awards_abstracts/sbirstr/cycle22/phase2/104.htm

<http://www.hyweb.com>

www.icheme.org

www.ena.or.jp/WE-NET Phase II Task 8, 2004.

www.icheme.org

Artículos :

[1] Ai-Quoc Pham, Lawrence , *High efficiency steam electrolyzer*, Livermore National Laboratory, 7000 East Avenue, L-350, Livermore, CA 94550

[2] R.A. Engel, G.S. Chapman, C.E. Chamberlin, and P.A. Lehman, *Development of a high pressure PEM electrolyzer; enabling seasonal storage renewable energy*,

[3] L.G. Arriaga, U.Cano, *Caracterización de un electrolizador del tipo PEM, para producción de Hidrogeno*, C. Instituto de Investigaciones Eléctricas.

[4] K. Ledjeff, A. Heinzl, V. Peinecke and F. Mahlendorf, *Development of pressure electrolyzer and fuel cell with polymer electrolyte*, Fraunhofer-Institute for Solar Energy Systems, Oltmannsstr. 22, D-7800 Freiburg, Germany.

[5] Larry Eliot, *Homebrew Fuel Cell and Hydrogen Electrolyzer*, Ion Technologies, KATTEL, 5808 Burdorf, Rd., Bonanza, OR 97623.

[6] M. Newborough, *Future markets and the prospects for ITM power LTD's electrolyser technology*.

[7] D.S. Watkins, in: L.J.M.J. Blomen, M.N. Murgerwa (Eds), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York



Libros:

- [8] Kart Kordesch, Günter Simader, Weinheim, *Fuel Cells and their Applications*; New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, 1996 pg. 330-331.
- [9] Hartmut Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technologies, Electrochemical production and combustion of Hydrogen*, Elsevier science publisher, 1990, pg. 190.
- [10] Egil Raston, *Electrocatalysis in Water Electrolysis with Solid Polymer Electrolyte*, Norwegian University of Sciences and Technology Department of materials, Technology and Electrochemistry, October 2001, pg. 9-12.
- [11] Wolf Vielstich, A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals and Survey of Systems, Volume 1*, H. Gasteiger, England, Wiley editor, 2003, pg. 416-431.
- [12] Wolf Vielstich, A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells, Fuel Cell Technology and Applications part 2, Volume 4*, H. Gasteiger, England, Wiley editor, 2003, pg. 750-779.
- [13] Gregor Hoogers, *Handbook Fuel Cell Technology*, Boca Raton, Florida, 2000, pg 5-18, 9-9.
- [14] Mikko Mikkola, *Experimental studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack*, HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Department of Engineering Physics and Mathematics, Espoo, December 2001.
- [15] K.V. Lovell, N.S. Page, *Membrane Electrolyte Technology for Solid Polymer Fuel Cells*, Energy Technology Support Unit (ETSU F/02/00110/REP), 1997.