

Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería de la Energía  
*Mención en Sistemas de Producción de Potencia*

# Modelado y Simulación de la Transferencia de Calor en sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en Hidruros Metálicos

Autor: Jaime Sarda Lugo  
Tutor: Alfredo Iranzo Paricio

Departamento de Ingeniería Energética  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023





Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería de la Energía

# **Modelado y Simulación de la Transferencia de Calor en sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en Hidruros Metálicos**

Autor:  
Jaime Sarda Lugo

Tutor:  
Alfredo Iranzo Paricio  
Profesor Ayudante Doctor

Departamento de Ingeniería Energética  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2023



Proyecto Fin de Carrera: Modelado y Simulación de la Transferencia de Calor en sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en Hidruros Metálicos

Autor: Jaime Sarda Lugo  
Tutor: Alfredo Iranzo Paricio

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2023

El Secretario del Tribunal

*A mi familia*

*A mis amigos*

*A mis maestros*

# Agradecimientos

---

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi agradecimiento a las personas que he tenido como apoyo durante todo este tiempo en el que he estado en el grado. Han sido infinidad de horas de estudio y dedicación, de alegrías y adversidades en estos años, que sin duda no habría podido superar sin su apoyo. Todo merece la pena por disfrutar el éxito con ellos.

Mi madre, siempre con fe ciega en mí y convicción absoluta cuando se enturbiaba el camino.

Mi padre, que nos dejó al comenzar esta aventura, pero que sin duda ha sido pieza fundamental para darme esa motivación de no querer decepcionarle esté donde esté.

Mis hermanos, tres referentes para mí.

Mis amigos, siempre a mi lado con las palabras necesarias y disposición para apoyarme en todo.

A esas personas que han sido muy importantes para mí, porque han sido parte del camino, pero que ya no están conmigo.

Y, por supuesto, Alfredo Iranzo que con mucha paciencia siempre ha estado dispuesto a ayudarme en todo lo posible.

*Jaime Sarda Lugo  
Sevilla, 2023*





# Resumen

---

El mundo, como es obvio, está cambiando. La política actual y la riqueza vienen de la mano del dominio energético, y esto está provocando una reestructuración del mundo actual como se conoce. Guerras, países en auge que se convierten en nuevas potencias mundiales y potencias que pierden poder paulatinamente están causando que el papel de la energía a nivel mundial sea cada vez más importante, y en este contexto como se puede ver durante los últimos años, lo que prima es la política de la descarbonización, donde las energías “limpias” juegan el papel más importante y cotizan al alza. Como no puede ser de otra forma, el hidrógeno se presenta como una alternativa a los recursos no renovables.

El hidrogeno verde como forma de energía tiene muchas posibilidades de convertirse en una de las fuentes más importantes de energía en un futuro próximo, ya que comienza a ser un presente en el mix energético actual. Pero su principal problema es el almacenamiento y transporte, lo que hace que el invertir en este activo sea caro y arriesgado. En este contexto es donde los hidruros metálicos pueden dar una alternativa al problema de almacenamiento, ya que, aunque en un principio pueda parecer un método caro, cada vez más elementos son los que se descubren que pueden presentar características positivas para las diferentes aplicaciones de esta forma de energía, donde en comparación con otras alternativas, pueden garantizar eficiencia y seguridad en el transporte y almacenamiento.

Es por ello, por lo que investigar en estos elementos se presenta necesario, para que, en un contexto actual, en el que la dependencia energética genera dependencia política, llega a ser una alternativa más que atractiva para conseguir una independencia casi total que puede significar el desarrollo de la economía de un país a nivel mundial.

En este proyecto se analizan los hidruros metálicos, pero en concreto el que se encuentra en el laboratorio, en un depósito de almacenamiento comercial del cual se analizan los intercambios energéticos que se producen en los procesos de carga y descarga de hidrógeno para poder entender cómo funcionan en algunas de las aplicaciones actuales.

# Abstract

---

The world is obviously changing. Today's politics and wealth come hand in hand with energy dominance, and this is causing a restructuring of the world as it is known today. Wars, booming countries becoming new world powers and powers that are gradually losing power are causing the role of energy worldwide to become increasingly important, and in this context, as can be seen in recent years, what prevails is the policy of decarbonization, where "clean" energies play the most important role and are on the rise. Hydrogen, of course, is presented as an alternative to raw materials.

Green hydrogen as a form of energy has many possibilities of becoming one of the most important sources of energy in the near future, as it starts to be present in the current energy mix. But its main problem is storage and transportation, which makes investing in this asset expensive and risky. In this context is where metal hydrides can provide an alternative to the storage problem, because although at first it may seem an expensive method, more and more elements are discovered that can present positive characteristics for the different applications of this form of energy, where compared to other alternatives, they can guarantee efficiency and safety in transport and storage.

For this reason, research into these elements is necessary, so that in the current context, in which energy dependence generates political dependence, it becomes a more attractive alternative to achieve an almost total independence that can mean the development of a country's economy at a global level.

In this project, metal hydrides are analyzed, but specifically the one in the laboratory, in a commercial storage tank of which the energy exchanges that occur in the hydrogen loading and unloading processes are analyzed in order to understand how they work in some of the current applications.

<b>Agradecimientos</b>	<b>7</b>
<b>Resumen</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>10</b>
<b>Índice</b>	<b>11</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>13</b>
<b>Índice de Ilustraciones</b>	<b>15</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>15</b>
1.1 <i>Contexto energético actual</i>	15
1.2 <i>Economía del hidrógeno</i>	16
1.3 <i>Características del hidrógeno como combustible</i>	16
1.4 <i>Como se produce</i>	17
1.5 <i>Almacenamiento</i>	18
1.5.1 <i>Hidrógeno Comprimido</i>	19
1.5.2 <i>Hidrógeno Líquido</i>	19
1.5.3 <i>Estructuras sólidas (Hidruros metálicos)</i>	20
1.6 <i>Demanda y aplicaciones</i>	21
1.7 <i>Impacto ambiental</i>	24
<b>2 Hidruros metálicos: estado del arte</b>	<b>25</b>
2.1 <i>Tipos de hidruros</i>	25
2.1.1 <i>Compuestos intermetálicos</i>	25
2.1.2 <i>Hidruros complejos</i>	26
2.1.3 <i>Hidruros químicos</i>	27
2.1.4 <i>Aleaciones a base de magnesio</i>	27
2.1.5 <i>Comparación de hidruros</i>	28
<b>3 Modelado CFD</b>	<b>31</b>
3.1 <i>Modelo matemático</i>	36
<b>4 Descripción Del Proceso Real</b>	<b>42</b>
4.1 <i>Descripción de los componentes</i>	42
4.1.1 <i>Hidruro metálico</i>	42
4.1.2 <i>Electrolizador</i>	37
4.1.3 <i>Pila de Combustible</i>	37
4.1.4 <i>Resto de elementos</i>	38
4.2 <i>Proceso Real Experimental</i>	39
4.2.1 <i>Proceso de carga</i>	39
4.2.2 <i>Proceso de descarga</i>	40
<b>5 Resultados de las simulaciones</b>	<b>41</b>
5.1 <i>Velocidad del agua.</i>	41
5.2 <i>Proceso de carga</i>	43
5.2.1 <i>Distribución de temperaturas.</i>	43
5.3 <i>Proceso de descarga</i>	47
5.3.1 <i>Distribución de temperaturas.</i>	48

<b>6 Conclusiones</b>	<b>54</b>
<b>Referencias</b>	<b>55</b>

<b>54</b>
<b>55</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

<i>Tabla 1: Objetivo planteado de almacenamiento por el DOE en 2009.</i>	16
<i>Tabla 2: Densidades energéticas enlace de abajo</i>	17
<i>Tabla 3: Eficiencia del ciclo de almacenamiento por tipo.</i>	18
<i>Tabla 4: Hidruros metálicos para fines de almacenamiento. Fuente: Science Direct</i>	21
<i>Tabla 5: Propiedades de algunos compuestos.</i>	26
<i>Tabla 6: Propiedades físico-térmicas y condiciones de operación para el LaNi<sub>5</sub> MH.</i>	37
<i>Tabla 7: Propiedades del hidruro metálico del laboratorio.</i>	42
<i>Tabla 8. Velocidad del agua durante su recorrido en el depósito.</i>	43
<i>Tabla 9. Valores resultados de temperatura tras simulación.</i>	46
<i>Tabla 10. Temperatura agua tras simulación.</i>	46
<i>Tabla 11. Temperatura hidruros tras simulación.</i>	47
<i>Tabla 12. Valores resultados de temperatura tras simulación.</i>	51
<i>Tabla 13. Temperatura agua tras simulación.</i>	51
<i>Tabla 14. Temperatura hidruros tras simulación.</i>	53



# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

---

<i>Ilustración 1: Métodos de producción de hidrógeno. [10]</i> .....	18
<i>Ilustración 2: Depósito de almacenamiento de Hidrógeno Líquido. Fuente: Linde</i> .....	20
<i>Ilustración 3: Tipos de enlaces del hidrógeno con los elementos.</i> .....	21
<i>Ilustración 4: Sistema combinado de una pila SOFC y microturbina de gas.</i> .....	22
<i>Ilustración 5: Configuraciones en serie y paralelo de vehículos híbridos.</i> .....	23
<i>Ilustración 6. Comparación entre sistemas de almacenamiento.</i> .....	29
<i>Ilustración 7. Gráfico de van 't Hoff hidruros metálicos.</i> .....	30
<i>Ilustración 8. Imagen de la geometría en Ansys.</i> .....	31
<i>Ilustración 9. Imagen frontal de los tubos de la geometría en Ansys.</i> .....	32
<i>Ilustración 10. Imagen del alzado de la geometría en Ansys.</i> .....	32
<i>Ilustración 11. Imagen del mallado de la geometría.</i> .....	33
<i>Ilustración 12. Imagen del mallado del tanque.</i> .....	34
<i>Ilustración 13. Imagen del mallado del tubo de salida.</i> .....	34
<i>Ilustración 14. Imagen del mallado los hidruros.</i> .....	35
<i>Ilustración 15. Imagen del mallado de la carcasa.</i> .....	35
<i>Ilustración 16: Hidruro metálico utilizado.</i> .....	37
<i>Ilustración 17: Representación de un electrolizador alcalino.</i> .....	37
<i>Ilustración 18: Esquema del proceso de una Pila de Combustible.</i> .....	38
<i>Ilustración 19: Representación de un tanque HM con intercambiador de calor.</i> .....	40
<i>Ilustración 20. Vista perfil circulación del agua por el interior del depósito. (0,1 Kg/s)</i> .....	42
<i>Ilustración 21. Vista circulación del agua por el interior del depósito. (0,1 Kg/s)</i> .....	42
<i>Ilustración 22. Vista en planta mapa distribución térmica interior del depósito.</i> .....	44
<i>Ilustración 23. Vista distribución temperaturas interior del depósito.</i> .....	44
<i>Ilustración 24. Vista distribución temperaturas en la carcasa.</i> .....	45
<i>Ilustración 25. Vista distribución temperaturas deflectores.</i> .....	45
<i>Ilustración 26. Vista distribución temperaturas hidruros interiores.</i> .....	46
<i>Ilustración 27. Vista distribución temperaturas hidruros interiores.</i> .....	47
<i>Ilustración 28. Vista mapa distribución térmica interior del depósito.</i> .....	48
<i>Ilustración 29. Vista distribución temperaturas interior del depósito.</i> .....	49
<i>Ilustración 30. Vista mapa distribución térmica en la carcasa.</i> .....	50
<i>Ilustración 31. Vista mapa distribución térmica en los deflectores.</i> .....	50
<i>Ilustración 32. Vista mapa distribución térmica en el agua.</i> .....	51
<i>Ilustración 33. Vista mapa distribución térmica en los hidruros.</i> .....	52
<i>Ilustración 34. Vista mapa distribución térmica en los hidruros (volumen).</i> .....	52





# 1 INTRODUCCIÓN

---

Para poner este proyecto en contexto, primero se debe conocer qué supone el hidrógeno como vector energético en la actualidad, puesto que se ha demostrado, que es el combustible futuro desde el punto de vista de la evolución del combustible humano. A partir de aquí se ha de conocer sus características y cuál es el proceso de obtención, transporte y aplicaciones.

En primer lugar, se presenta una breve explicación de todo lo relacionado con el hidrogeno y su desarrollo actual, así como los aspectos más relevantes respecto a su uso. Mas tarde se hablará de los objetivos que se pretenden alcanzar con este proyecto y que lo ha motivado.

La metodología que se ha seguido para la realización de este Trabajo Fin de Grado ha sido la recopilación de información a través de artículos científicos y publicaciones relacionadas con el ámbito de este proyecto, para poder entender cómo se dan los procesos durante la fase experimental que se expone posteriormente, puesto que uno de los objetivos de este trabajo es entender cómo se comporta el combustible durante las fases de carga, transporte y descarga en un hidruro metálico. Dicha experimentación se lleva a cabo a través de la elaboración de un modelo 3D en ANSYS, cuya herramienta CFD ha sido utilizada para realizar las simulaciones para simular los ensayos pertinentes. La obtención de resultados se basa en los cálculos obtenidos a partir de la simulación cuyo modelo real se encuentra en el laboratorio del Grupo de Termotecnia de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla.

## 1.1 Contexto energético actual

El creciente aumento de la población humana y la rápida evolución de los sectores de la industria pesada dan como resultado un crecimiento continuo de la demanda energética. Para satisfacer las crecientes demandas, los sistemas energéticos actuales y futuros deben ser rentables, prácticos, fiables y sostenibles, con un bajo impacto en el medio ambiente. El agotamiento de los combustibles fósiles y otras fuentes de energía no renovables es un problema frecuente, y uno de los mayores desafíos en la actualidad es desarrollar sistemas de energía que satisfagan las demandas energéticas aprovechando la energía de fuentes renovables y sostenibles. Aunque los combustibles fósiles se utilizan ampliamente para el suministro de energía, la quema de estos también libera grandes cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero (lo que resulta en contaminación del aire y calentamiento global) y tiene un impacto perjudicial en los sistemas ecológicos. Por lo tanto, los científicos e investigadores se esfuerzan continuamente por desarrollar sistemas que aprovechen la energía de fuentes renovables y sostenibles. La problemática de este tipo de fuentes viene de la dificultad que tienen para ser almacenadas y transportadas.

Por estas razones, existe un interés creciente en las tecnologías basadas en combustible de hidrogeno en los últimos años.

A propósito de los combustibles fósiles y el caótico contexto energético actual, perjudicado notablemente por las guerras del este debidas a la invasión rusa en Ucrania y la implicación que ello conlleva a nivel mundial, quizá nos abre nuevas vías para un contexto en el cual sería conveniente potenciar el desarrollo de nuevas tecnologías o tecnologías en vías de desarrollo que no han llegado a causar una explosión significativa en el mix energético disponible sobre todo en Europa, que es el caso que nos ocupa. Debido a la continua dependencia de los países europeos no solo con Rusia sino con Estados Unidos, que aprovecha perfectamente este escenario para crecer y desviar esta dependencia hacia sus materias primas, propone un caldo de cultivo perfecto para desarrollar estas tecnologías y sobre todo el hidrógeno, que parte con ventaja puesto que es algo que lleva desarrollándose bastante en los últimos años pero que no ha llegado a cuajar, para dotar de esa independencia energética a estos países no disponen de la materia prima para poder alcanzar este nivel en Europa y el mundo.

## 1.2 Economía del hidrógeno

Estudiada por especialistas e investigadores como forma para poder solucionar el dilema principal al que se enfrentan los combustibles fósiles: carbonización y limitados. De acuerdo con Armaroli y Vicenzo [18] esto se basa en cuatro características:

- Amplia demostración sobre el funcionamiento como combustible en motores de combustión y puede alimentar pilas de combustible
- La combinación del H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> produce calor y electricidad y en combustión producen calor
- El único subproducto resultante del proceso es el vapor de agua lo que lo convierte en un serio candidato frente a combustibles fósiles en cuanto a la mitigación de la huella de carbono.

Esto lleva a pensar que la implantación de los sistemas de hidrogeno en sustitución de los combustibles fósiles o una combinación entre estos dos sistemas puede generar una solución significativa al problema actual medioambiental [18].

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) planteó unas metas iniciales en el año 2009 para el almacenamiento de hidrógeno; no obstante, en el año 2015 se dio una prórroga para el cumplimiento de dichas metas, debido a que se presentó una interrupción en el financiamiento para las actividades de I+D+i en la temática, lo que afectó la capacidad de cumplimiento en el plazo inicial; por tanto, las nuevas metas se trazaron para el año 2020 [5]. La Tabla permite evidenciar los objetivos planteados, los cuales involucran capacidad gravimétrica y volumétrica, costo del sistema de almacenamiento y tasas de carga, principalmente.

Parámetro de Almacenamiento	Unidades	2020	Objetivos Finales
Sistema Gravimétrico	kWh/kg	1,8	2,5
	kg H <sub>2</sub> /kg sistema	0,055	0,075
Capacidad	% en peso	5,5	7,5
Sistema Volumétrico	kWh/L	1,3	2.3
Capacidad	kg H <sub>2</sub> /L sistema	0,040	0,070
Tasa de carga del sistema	kgH <sub>2</sub> /min	1,5	2
	(g/s)/KwH <sub>2</sub>	0,02	0,02
Tiempo de carga del sistema (5kg)	min	3,3	2,5
Costo del Sistema	US\$/kWh net	10	8
	US\$/kg	333	266

Tabla 1: Objetivo planteado de almacenamiento por el DOE en 2009.

Un elemento clave en el proceso de la economía del hidrogeno corresponde al almacenamiento de este. Diversos métodos han venido siendo estudiados por varias décadas, en aras de desarrollar un sistema seguro, fiable, compacto y con un costo-beneficio aceptable.

## 1.3 Características del hidrógeno como combustible

En condiciones normales de presión y temperatura, el hidrógeno existe como gas diatómico, H<sub>2</sub>. A pesar de que es un elemento abundante en el espacio interestelar, en la atmósfera terrestre es muy escaso (1 ppm en volumen), debido a su pequeña masa que le permite escapar más fácilmente de la influencia de la gravedad terrestre que otros gases más pesados. La mayoría del hidrógeno en la Tierra se encuentra formando parte de compuestos químicos, como los hidrocarburos y el agua, y es difícil de generar, concentrar y purificar. Aunque algunas bacterias y algas pueden producir hidrógeno gaseoso, este no es una fuente de producción significativa.

El hidrógeno es un combustible muy eficiente, ya que un kilogramo de hidrógeno puede liberar más energía que cualquier otro combustible, incluyendo la gasolina y el gas natural. Además, el hidrógeno no produce dióxido de carbono, sino solo vapor de agua, lo que lo hace ambientalmente amigable. Se puede obtener de varias fuentes y es complementaria a la energía eléctrica, lo que permite desacoplar la producción y la demanda de energía.

El hidrógeno no es un recurso natural, sino un medio de almacenamiento de energía que se produce a partir de

fuentes de energía. La Tabla 2 muestra las densidades energéticas de varios combustibles en su forma convencional. Aunque el hidrógeno tiene una capacidad de almacenamiento de energía por unidad de masa tres veces mayor que la de otros combustibles, es muy ligero (89,3 g/Nm<sup>3</sup>) y, por lo tanto, tiene una capacidad de almacenamiento de energía por unidad de volumen mucho menor que el gas natural. Esto plantea desafíos en el transporte, almacenamiento y distribución de hidrógeno en comparación con la gasolina o el butano, especialmente en aplicaciones donde el hidrógeno necesita ser desplazado a través del sistema, como en el transporte y en dispositivos portátiles.

	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Energía almacenada		
		Volumen [kWh/m <sup>3</sup> ]	Volumen [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	Masa [kWh/kg]
H <sub>2</sub> líquido (1 bar; -252,8°C)	70,71	2.375	3	33,59
H <sub>2</sub> gas (300 bar; 25°C)	20,55	690		
H <sub>2</sub> gas (700 bar; 25°C)	47,96	1.611		
Gas natural (1 bar; 25°C)	0,65	9,1	10	13,93
Butano líquido (25°C)	550	7.000	33	12,73
Gasolina	750	9.270	–	12,36

Tabla 2: Densidades energéticas enlace de abajo

Es un vector energético y necesita un proceso final de conversión, que puede ser directo o indirecto. Las pilas de combustible son un ejemplo de sistema de conversión directa de energía, ya que transforman la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Por otro lado, los motores de combustión interna, tanto alternativos como turbinas de gas, transforman la energía química del hidrógeno en energía mecánica, que puede usarse para mover un generador o propulsar un sistema de transporte. Aunque los problemas técnicos de la combustión de hidrógeno son menores que los de las pilas de combustible, actualmente se presta mayor apoyo gubernamental y atención a las últimas, debido a su mayor eficiencia y posiblemente a las presiones de los asesores científicos de los organismos gubernamentales.

#### 1.4 Como se produce

La selección de la ruta de producción de hidrógeno depende de la viabilidad económica del proceso, las demandas del mercado y las condiciones ambientales. El hidrógeno es un precursor primario que se puede obtener a partir de combustibles fósiles, energía nuclear y fuentes de energía renovable como la eólica, solar y biomasa. Existen diferentes procesos de producción, entre ellos:

- **Electrólisis del agua:** adecuada cuando las necesidades de producción son bajas. En este proceso, el agua se descompone para formar hidrógeno y oxígeno, y se requiere una fuente de energía eléctrica. La célula electroquímica consta de un cátodo y un ánodo conectado por un conductor que contiene iones H<sup>+</sup> disueltos en agua. Al aplicar una corriente eléctrica al sistema, el agua se disocia, produce hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.
- **Procesos térmicos:** Estos procesos no son catalíticos e incluyen la disociación termoquímica del agua usando el calor de una fuente energética a elevada temperatura, como por ejemplo reactores nucleares y hornos solares.
- **Reformado de etanol y azúcares.** Estos precursores se transforman en hidrogeno mediante procesos de reformado con vapor de agua o bajo presión en fase liquida en el mismo lugar donde se consume el hidrogeno. También cabe destacar el uso de hidrocarburos sólidos, puesto que la conversión mediante biomasa es importante. Los procesos de reformado son los más habituales hoy día para la obtención de hidrógeno. Desde un punto de vista termodinámico se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos.

En general, los procesos térmicos y la electrolisis de agua, combinados con renovables, suelen ser los procesos más utilizados, debido a que principalmente se busca que la obtención del combustible sea sostenible como alternativa a los combustibles fósiles.

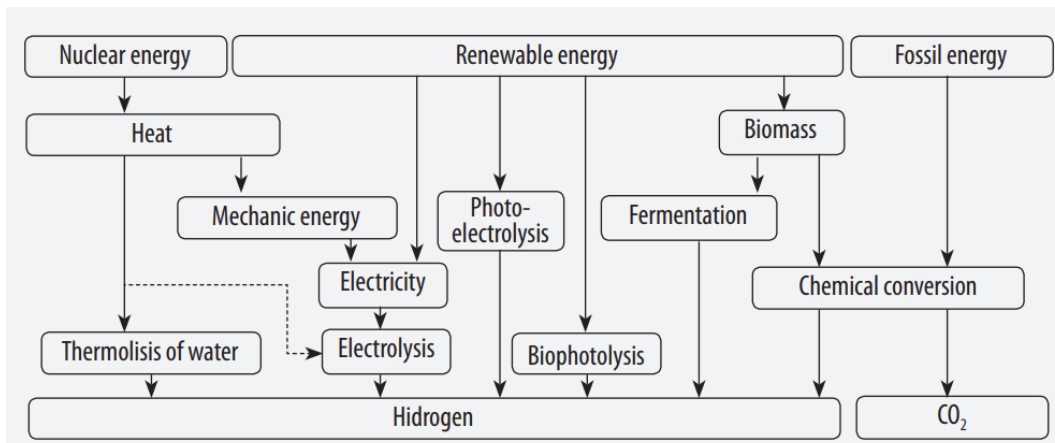


Ilustración 1: Métodos de producción de hidrógeno. [10]

Afortunadamente, existen diversos métodos para producir hidrógeno, tanto a gran escala y centralizados como a pequeña escala y descentralizados. En la figura se muestran los principales métodos de obtención. Si se clasifican las fuentes, varios de estos procesos comparten el mismo procedimiento. Por ejemplo, la electrólisis puede llevarse a cabo utilizando energía nuclear o eólica, pero el proceso físico es el mismo. De manera similar, los procesos de termólisis pueden ser activados por energía nuclear o por energía solar de alta temperatura (no representada en la figura). La gasificación es otro proceso que se puede aplicar tanto al carbón (combustible fósil) como a la biomasa (renovable).

## 1.5 Almacenamiento

Al igual que con los procesos de producción, hay varios métodos para almacenar hidrógeno. Todos ellos se enfrentan al hecho de que el hidrógeno almacena mucha energía por unidad de masa, pero muy poca por unidad de volumen. Esto hace que el almacenamiento de hidrógeno, y por ende el aumento de la densidad volumétrica, sea un campo de investigación muy activo relacionado con el avance de nuevas tecnologías y materiales.

Existen diferentes tipos de sistemas de almacenamiento de hidrógeno según su tamaño y aplicación, siendo los principales la compresión, la licuefacción y el almacenamiento en estado gaseoso en estructuras sólidas mediante adsorción física o la formación de hidruros metálicos. Cada sistema tiene diferentes características operativas y eficiencias, que se pueden ver en la Tabla 3.

Método	Temperatura (K)	Presión (Bar)	Eficiencia del ciclo de almacenamiento
Compresión	298	200-250	80
Licuefacción	20	1-5	60
Adsorción Física	77	1-10	90
Hidruros metálicos	293-573	1-60	75

Tabla 3: Eficiencia del ciclo de almacenamiento por tipo.

### 1.5.1 Hidrógeno Comprimido

El almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido es el método más sencillo, aunque las densidades energéticas que se logran son las más bajas a menos que se utilice alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión asumiendo un comportamiento como gas ideal. Los equipos más avanzados utilizan presiones de trabajo de hasta 700 bar, mientras que las presiones de trabajo actuales son de 200 bar. El consumo energético de este proceso está determinado por la necesidad de comprimir el hidrógeno.

Este método de almacenamiento requiere cilindros o tanques presurizados de alta resistencia, lo que resulta costoso. Los materiales comunes de fabricación son acero ligero, aluminio y sus compuestos. Por lo tanto, el almacenamiento de hidrógeno utilizando este método es práctico para pequeñas cantidades. Dentro de las instalaciones de hidrógeno comprimido se pueden distinguir diferentes tipos de sistemas.

- Aquellas instalaciones con una capacidad de almacenamiento bastante exigente, donde lo verdaderamente importante no es el volumen o masa sino el coste, ya que se trata de instalaciones estacionarias. Para minimizar el coste suelen utilizarse espacios como acuíferos o cuevas con espacio libre enterrado (pueden ser naturales o no, puesto que también se utilizan yacimientos de gas natural), en los que el hidrógeno puede almacenarse a poca presión, lo que favorece el ahorro en el coste de explotación.
- En las instalaciones estacionarias de menor tamaño, se suele buscar un equilibrio entre el costo y el volumen/masa del sistema. Dado que el hidrógeno se suele transportar en camiones hasta estas instalaciones, se utilizan equipos estándar como botellas de acero con una presión de 200 bar y volúmenes de 10 o 50 litros.
- Para instalaciones móviles, como dispositivos portátiles o transporte, las botellas de acero no son ideales debido a su peso y la presión insuficiente para mantener su tamaño compacto. En los últimos años, se han desarrollado materiales avanzados, como aluminio, compuestos, polímeros y fibras, con propiedades mecánicas de resistencia comparables al acero, pero con un peso mucho menor. Estos materiales permiten un almacenamiento de hidrógeno a una presión más alta, siendo comunes hoy en día la de 300 o 350 bar, y se están desarrollando depósitos de hasta 700 bar que pronto estarán disponibles en el mercado.

El hidrógeno comprimido como sistema de almacenamiento, posee una desventaja importante a pesar de ser uno de los más estudiados y empleados comúnmente, ya que requiere de altas presiones para solucionar el problema de densidad volumétrica a fin de alcanzar un tanque de tamaño y autonomía razonable.

### 1.5.2 Hidrógeno Líquido

El almacenamiento criogénico de hidrógeno líquido (conocido como LH<sub>2</sub>) ofrece una solución a los problemas de tamaño y peso de los sistemas de almacenamiento comprimidos, lo que facilita su transporte gracias a su mayor densidad. Sin embargo, para almacenarlo en estado líquido, se requiere energía para enfriarlo por debajo de su punto normal de ebullición, a unos 20 K.

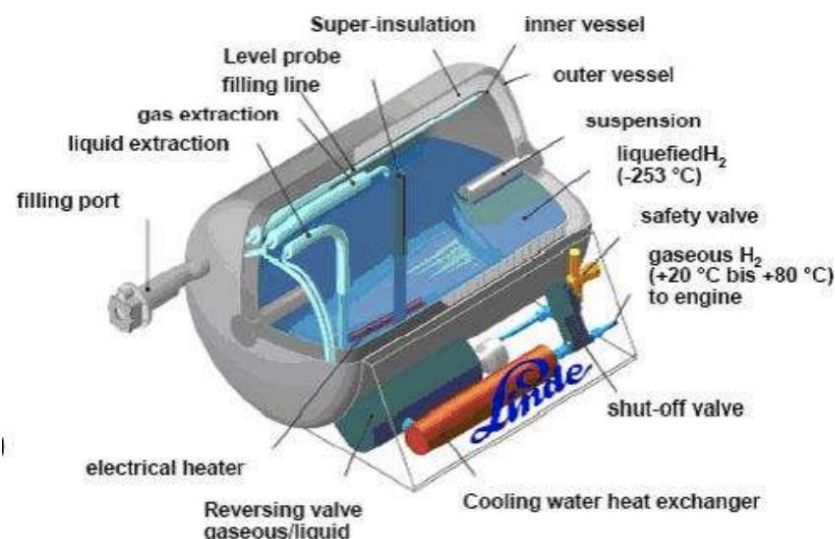
Básicamente, el proceso de almacenamiento en estado líquido consiste en enfriar el gas hasta convertirlo en líquido criogénico. El método de condensación más utilizado es el método Linde, que implica suministro de hidrógeno gaseoso a baja temperatura, como máximo a 183 K, para que el sistema funcione. Esta baja temperatura se puede obtener a partir de nitrógeno líquido (a 77 K a presión atmosférica) producido en una planta auxiliar.

Los contenedores criogénicos diseñados para este medio de almacenamiento tienen un aislamiento al vacío entre las paredes interna y externa del tanque, lo que los hace más eficientes, aunque con un costo elevado (menor que de los tanques para almacenamiento comprimido). El verdadero costo de este sistema

se asocia al requerimiento energético del proceso de licuefacción del hidrógeno (haciéndolo más costoso que el almacenamiento comprimido). Otro inconveniente del hidrógeno líquido es la necesidad de mantener el recipiente a 20 K. Ello se logra como en los tanques de gas natural, recurriendo a cámaras de vacío en las paredes, aunque en el caso del gas natural la temperatura a la que hay que mantenerlo es de 112 K. El consumo energético demandado por este sistema se cifra entre el 1 y el 2% de la energía almacenada.

El almacenamiento de hidrógeno líquido, conocido como LH2, resuelve los problemas de peso y tamaño del almacenamiento comprimido, permitiendo un transporte más fácil. Sin embargo, se requiere energía para licuar el hidrógeno, reduciendo su temperatura a alrededor de 20 K.

Los contenedores criogénicos utilizados para almacenamiento líquido tienen un aislamiento al vacío entre sus paredes internas y externas, lo que los hace más eficientes, pero también más costosos que los tanques para almacenamiento comprimido. El verdadero costo de este sistema se debe al consumo energético necesario para licuar el hidrógeno, lo que lo hace más caro que el almacenamiento comprimido. Otro problema es mantener el recipiente a 20 K, lo que se logra mediante cámaras de vacío en las paredes del tanque. El consumo energético necesario para mantener esta temperatura es del 1% al 2% de la energía almacenada, similar al utilizado en los tanques de gas natural.



*Ilustración 2: Depósito de almacenamiento de Hidrógeno Líquido. Fuente: Linde*

### 1.5.3 Estructuras sólidas (Hidruros metálicos)

Al ser este el tema central del proyecto y como en apartados posteriores se va a detallar con mayor profundidad, a continuación, se trata a nivel general en qué consiste el almacenamiento en hidruros metálicos y principales características.

Tal como se ha observado, el almacenamiento de hidrógeno comprimido requiere un elevado volumen, mientras que el almacenamiento criogénico es poco práctico fuera de aplicaciones industriales, además de costoso. La formación de compuestos denominados hidruros metálicos aparece como una alternativa potencial para poder solventar los problemas de los anteriores medios de almacenamiento, con mejores niveles de seguridad y mayores densidades de hidrógeno por unidad de volumen.

Algunos metales y aleaciones absorben hidrógeno y forman hidruros. Hay dos clases: hidruros metálicos e hidruros complejos. La principal diferencia entre ellos es la transición de metales a compuestos iónicos o covalentes para los hidruros complejos al absorber hidrógeno. Algunos de los hidruros metálicos de interés para fines de almacenamiento se enumeran en la Tabla 4. Los hidruros metálicos prototipo se componen de dos elementos, el elemento A suele ser una tierra rara o un metal alcalinotérreo y tiende a



formar un hidruro estable, el elemento B es a menudo un metal de transición y forma solo hidruros inestables. El níquel se usa a menudo como elemento B, ya que es un excelente catalizador para la disociación del hidrógeno.

Most important families of hydrides forming in compounds

Intermetallic compound	Prototype	Hydrides	Structure
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Haucke phase, hexagonal
AB <sub>5</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	Laves phase, hexagonal or cubic
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Hexagonal, PuNi <sub>3</sub> -typ
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	Hexagonal, Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -typ
A <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	Cubic, Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> -typ
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	Cubic, CsCl-or Ti <sub>2</sub> Ni-typ
A <sub>2</sub> B	Mg Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Cubic, MoSi <sub>2</sub> -or Ti <sub>2</sub> Ni-typ

Tabla 4: Hidruros metálicos para fines de almacenamiento. Fuente: Science Direct

La siguiente figura permite evidenciar grosso modo la formación de hidruros, de acuerdo con la naturaleza del elemento que compone el material formador de hidruro.

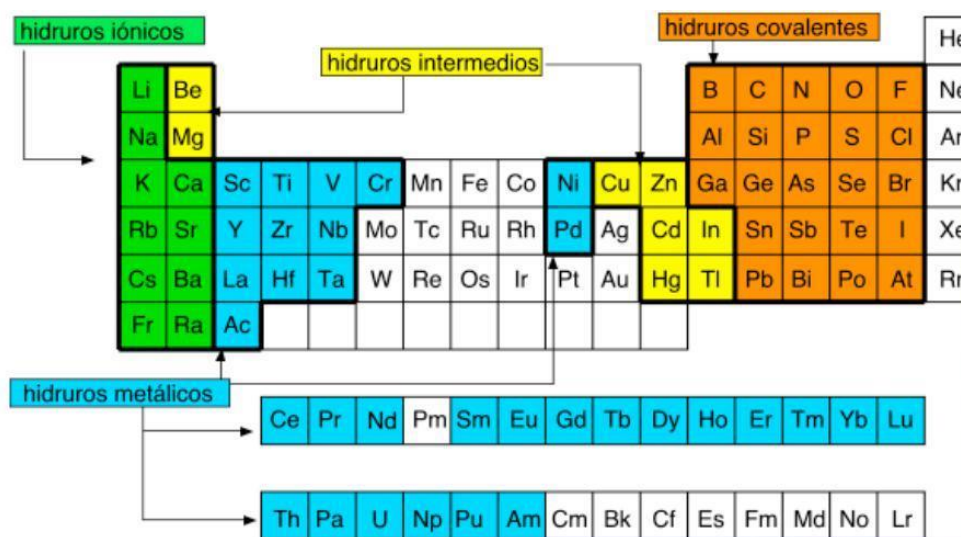


Ilustración 3: Tipos de enlaces del hidrógeno con los elementos.

La formación de hidruros metálicos es una reacción exotérmica. Se libera una cantidad significativa de calor durante la absorción de hidrógeno y se requiere la misma cantidad de calor para que el hidrógeno se libere de los hidruros. Más estable es el hidruro, se necesita más calor para desorber el hidrógeno. Se necesita una cantidad de energía aproximadamente un 25% superior al poder calorífico del hidrógeno para la liberación de hidrógeno.

## 1.6 Demanda y aplicaciones

La variedad en el uso del hidrogeno es notable como se ha podido deducir anteriormente, lo que lo hace un vector energético con demanda en un amplio abanico de sectores en los que podría llegar a convertirse en un mercado importante de cara al abastecimiento constante.

### Industria química

Es la industria responsable de los inicios en investigación sobre los métodos tanto para almacenamiento como producción, su potencial posteriormente ha ido cobrando importancia debido a que existen diversos procesos químicos que requieren de hidrógeno. A pesar de la ausencia de este elemento de forma pura en la naturaleza, es parte fundamental de muchas de las moléculas orgánicas y se antoja necesario para generar algunos de los compuestos que se utilizan en esta industria, un ejemplo importante puede ser el

amoniaco ( $\text{NH}_3$ ). Debido a ello, se ha generado un mercado de demanda y producción. Otros usos en la industria se pueden encontrar en la utilización como catalizador en otros procesos, estabilizador e incluso en industrias tan importantes como en la farmacéutica para medicamentos tan comunes como la aspirina.

### Aplicaciones estacionarias

La generación de electricidad distribuida por sistemas descentralizados de abastecimiento es algo que en España no está muy presente puesto que no se ha desarrollado una tecnología suficientemente potente para poder competir en el mercado. Si bien la producción eléctrica mediante pilas de combustible puede llevarse a cabo tanto de forma centralizada como descentralizada, es ésta última la que será aplicable a corto plazo, hasta que se logre un nivel de madurez suficiente de la tecnología y una adecuada escala de precios.

Así una alternativa de generación energética la cual se está intentando implementar en conjunto con las Turbinas de Gas es el modelo híbrido SOFC-TG. Las SOFC son pilas de combustible de óxido sólido que trabajan a altas temperaturas entre 800 y 1000°C y la ventaja que presenta debido a estas temperaturas es que permite reformar el gas natural en la pila para obtener el hidrógeno, lo que se une al elevado contenido de energía disponible de los gases de escape, que pueden ser utilizados por la turbina de gas. A continuación, se puede observar el proceso.

En España, la generación de electricidad a través de sistemas descentralizados de suministro no está muy extendida debido a la falta de una tecnología lo suficientemente potente como para competir en el mercado. Aunque la producción de electricidad mediante pilas de combustible puede realizarse tanto de manera centralizada como descentralizada, la opción descentralizada es la más viable a corto plazo, hasta que la tecnología alcance un nivel de madurez adecuado y los precios sean más competitivos.

Una alternativa que se está explorando en conjunto con las Turbinas de Gas es el modelo híbrido SOFC-TG. Las SOFC son pilas de combustible de óxido sólido que funcionan a altas temperaturas, entre 800 y 1000 °C. La ventaja de estas temperaturas es que permiten reformar el gas natural dentro de la pila para obtener hidrógeno, el cual se combina con el alto contenido de energía disponible en los gases de escape, que pueden ser aprovechados por la turbina de gas. A continuación, se muestra el proceso.

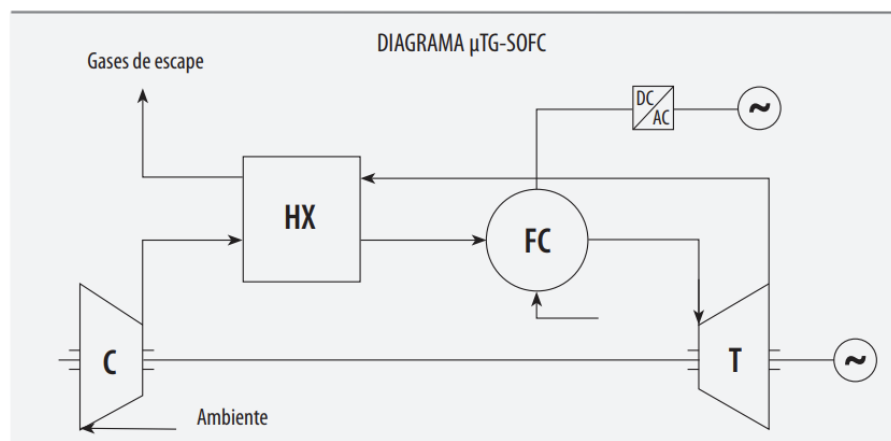


Ilustración 4: Sistema combinado de una pila SOFC y microturbina de gas.

Fuente: El hidrógeno y la energía.

Las pilas de carbonato fundido MCFC son un ejemplo de microgeneración utilizada en aplicaciones industriales. Estas pilas han evolucionado desde diseños de los años 60 que se centraban en el uso directo del carbón. Funcionan a temperaturas elevadas, alrededor de 650°C, lo que las hace adecuadas para aplicaciones de cogeneración. La temperatura de salida es suficiente para generar vapor en aplicaciones industriales, por lo que los fabricantes están orientando sus productos hacia mercados como hoteles, escuelas y otras aplicaciones que requieren cogeneración.

La característica principal de las pilas MCFC es su capacidad para realizar la reforma interna de los combustibles, lo que les permite utilizar gases derivados del carbón. Estas pilas son las más eficientes en

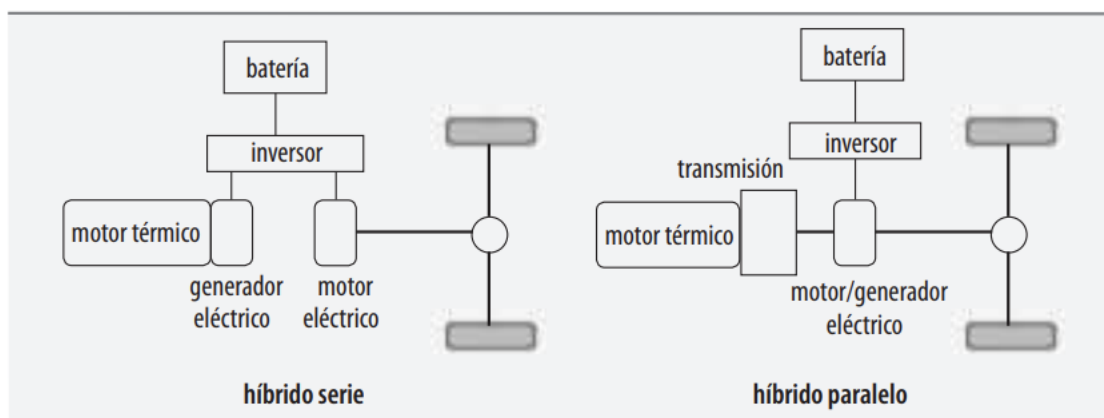


la generación de electricidad, en su versión simple sin hibridación. Sin embargo, debido a que operan a temperaturas más bajas que las pilas de óxido sólido (SOFC), tienen un potencial de hibridación muy limitado con las turbinas de gas. Su campo principal de aplicación se encuentra en la cogeneración.

## Transporte

En la actualidad, existen vehículos comerciales híbridos que funcionan con motores de combustión interna, pero no con pilas de combustible. Sin embargo, hay numerosos proyectos de demostración que, aunque están lejos de la comercialización, tienen como objetivo identificar los problemas técnicos asociados al uso cotidiano de esta tecnología. En este sentido, la mayoría de las compañías automotrices cuentan con prototipos de pilas de combustible, pero los programas de investigación a nivel internacional se centran en el transporte colectivo urbano. Esto se debe a que las flotas de vehículos de transporte público permiten abordar algunos de los desafíos, especialmente en lo que respecta al suministro de hidrógeno. En Europa, se están analizando las aplicaciones de pilas de combustible en autobuses urbanos a través de proyectos como CUTE/ECTOS y CITYCELL.

En el proyecto CITYCELL, el vehículo utilizado en Madrid emplea un enfoque de tracción híbrida en serie, lo que le permite utilizar una pila de combustible con una potencia nominal que es un tercio de la requerida. En este caso, se utiliza una pila de 62 kW y se aprovecha el frenado regenerativo para recargar las baterías. El hidrógeno comprimido se almacena en la parte superior del autobús, mientras que la pila de combustible, los intercambiadores de calor y la electrónica de potencia se encuentran en la parte trasera, y las baterías se sitúan en la parte inferior, lo que contribuye al control de la posición del centro de gravedad.



*Ilustración 5: Configuraciones en serie y paralelo de vehículos híbridos.*

*Fuente: El hidrógeno y la energía*

En el proyecto CUTE/ECTOS se emplea en el autobús destinado a Madrid una pila de 250 kW, almacenándose el hidrógeno como gas comprimido en la parte superior, superando los 200 km de autonomía. En la parte superior también se alojan los intercambiadores y la pila, estando en la parte posterior el motor eléctrico, la transmisión y los elementos auxiliares. Un aspecto importante del proyecto CUTE/ECTOS es que también evalúa la forma de suministrar hidrógeno. Así, Luxemburgo, Madrid y Londres recurren a la producción centralizada transportando en camiones a la estación de servicio el hidrógeno (como gas comprimido en Luxemburgo y Madrid y como líquido en Londres); el resto de las ciudades emplean la producción “in-situ”, ya sea a partir de electrólisis con recursos renovables (eólica, solar o hidráulica) o de reformado con vapor de gas natural.

## 1.7 Impacto ambiental

Que la producción y empleo del hidrogeno como fuente de energía y vector energético supone un salto importante en la carrera hacia los objetivos por reducir el impacto medioambiental actual y emisiones de gases de efecto invernadero, es un hecho, puesto que las reacciones producen electricidad y vapor de agua, nada que ver con los residuos generados en otros tipos de producción energética. Es fácil remarcar este hecho y apoyarlo, puesto que resulta evidente la severa reducción en el impacto sobre el medio ambiente.

Sin embargo, no resulta tan evidente hablar sobre que el uso del hidrogeno como economía basada en este potencial vector, puede conllevar consecuencias según algunos estudios desarrollados sobre modelos teóricos. La sustitución de la actual economía, basada mayoritariamente en los recursos y uso de combustibles fósiles, por la entrada de una economía sustentada en el hidrogeno podría causar, entre otras consecuencias, la liberación de fugas hacia la atmósfera. Podría parecer algo anecdótico, puesto que anteriormente se ha comentado que, de las reacciones posibles en la producción, lo único que podría liberarse sería vapor de agua, pero según algunos estudios revelados en el Instituto Tecnológico de Massachussets esto podría ser peligroso. Estos estudios explican que una gran parte del hidrógeno, al ser un gas ligero, sería liberado y llegaría rápidamente a la atmósfera, multiplicando por tres el número de moléculas presentes reaccionando con oxígeno para la formación de agua. Esta humedad provocaría una reducción de las temperaturas creando nubes que desequilibrarían químicamente el ozono, aumentando así el agujero en la capa de ozono. Este hecho probablemente según los estudios supondría la pérdida de un 8% más de la capa de ozono actual.

Es importante destacar también, el hecho de que una producción masiva de energía eléctrica con hidrogeno a partir de pilas de combustibles (que actualmente poseen una buena reputación en cuanto a su potencial ecológico), generaría aparte de agua, calor, que según el estudio del MIT podría llegar a crear peores consecuencias que la contaminación urbana e industrial.

Es posible entonces, que la utilidad del hidrogeno como vector energético no esté en aplicaciones a grandes escalas o como sustitución total de las principales energías actuales, sino como un complemento importante a las fuentes de energía más potentes como puede ser la nuclear, ya que como se puede ver en estos estudios, a gran escala la problemática puede ser la misma que actualmente.

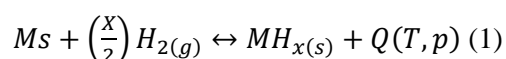
## 2 HIDRUROS METÁLICOS: ESTADO DEL ARTE

La disminución progresiva de los recursos fósiles, al igual que el panorama actual en el cual ha quedado expuesta la necesidad de un sistema energético totalmente independiente de recursos externos, debido en gran parte como se ha comentado con anterioridad a la guerra que estalló hace unos meses y cuya coyuntura está siendo aprovechada por algunos países para sacar rédito económico en el mercado energético obliga a buscar alternativas para la situación energética actual. A pesar de la dificultad de almacenamiento y distribución del hidrógeno, este vector ha ganado mayor popularidad en la economía energética, y puede ser el momento para pulir e intentar avanzar de forma notable en mejorar sobre los aspectos técnicos que todavía hacen de esta tecnología algo prematuro, como puede ser el almacenamiento, que puede dotar a las empresas del sector de gran autonomía en el mercado y adquirir mayor presencia en el escenario global de la energía. Los hidruros se postulan como gran alternativa a estos inconvenientes, puesto que presentan características no solo prometedoras, sino como algo presente puesto que ya cumplen con muchas de las expectativas que otros sistemas de almacenamiento no han podido cubrir durante estos años de desarrollo.

El almacenamiento en hidruros metálicos consiste en retener el hidrógeno de forma sólida en depósitos o tanques de aleaciones metálicas que permitan la absorción del gas sin grandes costes energéticos e igualmente en el proceso de desorción. El objetivo principal respecto de otras tecnologías es mejorar la densidad energética y poder almacenar el hidrógeno sin tener que realizar un gasto energético considerable y pérdidas durante el proceso de distribución o transporte si es el caso, y que esto no suponga una inversión económica indeseable. El almacenamiento en hidruros metálicos consiste en retener el hidrógeno de forma sólida en depósitos o tanques de aleaciones metálicas que permitan la absorción del gas sin grandes costes energéticos e igualmente en el proceso de desorción.

Existen ciertos hidróxidos metálicos que tienen la capacidad de absorber y liberar hidrógeno a temperatura ambiente y a una presión cercana a la atmosférica. Esta propiedad es importante para su uso en el almacenamiento de hidrógeno. El proceso de almacenamiento se lleva a cabo absorbiendo el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la perturbación forme un hidruro, y luego calentándolo para descomponerlo y liberar el gas a una presión más elevada. Los recipientes utilizados para almacenar hidrógeno en hidruros metálicos deben tener dispositivos que puedan calentar y enfriar el material. Para evitar un aumento excesivo de los requisitos de energía y equipos de soporte, las presiones de carga no deben ser mayores a 27 bar y las de descarga no menores a 2 bar, mientras que las temperaturas no fallan ser menores a 10°C ni mayores a 100°C para la absorción y desorción, respectivamente. La energía requerida para operar sistemas que utilizan hidruros metálicos es relativamente baja, alrededor del 12% del calor de combustión del hidrógeno.

La formación del hidruro está representada por la ecuación mostrada a continuación, donde el metal (Ms) en estado de agregación sólido reacciona con el hidrogeno, en estado de agregación gaseoso (H<sub>g</sub>), a determinadas condiciones de presión y temperatura. Como ya se ha explicado, esto produce una reacción exotérmica a pesar de la gran cantidad de energía requerida en su activación, y para el proceso de descomposición se produce una reacción endotérmica.



### 2.1 Tipos de hidruros

#### 2.1.1 Compuestos intermetálicos

Han cobrado protagonismo en los últimos años gracias a sus aplicaciones en el almacenamiento de hidrogeno, electrodos de batería de hidruro metálico de níquel, sistemas de purificación de hidrogeno, sensores y catalizadores, bombas de calor y sistemas de refrigeración. Además de estar en variedad de composiciones y estar en disponibles en abundancia, tienen la capacidad de absorber hidrogeno en grandes cantidades produciendo soluciones solidas cristalinas.

La formulación de estos compuestos es  $A_m B_n H_x$ , siendo los compuestos más importantes los tipos  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $AB$  y las aleaciones de solución sólida a base de vanadio. Según el departamento de Energía de Estados Unidos, los hidruros metálicos deben tener una capacidad de hidrógeno del 6% en peso y una temperatura de funcionamiento inferior a 353 K. En la siguiente tabla [10] se puede ver una tabla resumen de algunos compuestos intermetálicos y sus propiedades.

COMPUESTO	HIDRURO	CAPACIDAD ALMACENAMIENTO DE H (% PESO)	T (K) a 1 bar
LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,37	295
FeTi	FeTiH <sub>2</sub>	1,89	185
Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,59	255
ZrMn <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,77	440

Tabla 5: Propiedades de algunos compuestos.

Sin embargo, el uso de hidruros intermetálicos es bastante limitado para aplicaciones a bordo de vehículos, ya que los hidruros intermetálicos tienen una baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno por peso, una cinética lenta y un procedimiento de activación complicado.

### 2.1.2 Hidruros complejos

Al igual que ocurre con los compuestos intermetálicos, los hidruros complejos poseen una baja capacidad gravimétrica de almacenamiento, sin embargo, estos compuestos más livianos emergen como candidatos potenciales para el almacenamiento debido a la alta capacidad de almacenamiento para el hidrógeno, altas densidades de almacenamiento, presiones y temperaturas de deshidrogenación suaves. A pesar de la alta densidad de almacenamiento, son difíciles de manejar con seguridad porque pueden descomponerse en elementos muy estables, que son difíciles de repostar con hidrogeno a bordo de un vehículo con motor, aunque esto puede compensarse con la adición de un nuevo elemento al sistema o un catalizador para la desestabilización termodinámica.

#### Alanatos

Son hidruros complejos de aluminio y son materiales en los que la evolución del hidrogeno tiene lugar al entrar en contacto con el agua. Estos compuestos a base de metales alcalinos y alcalinotérreos son potenciales almacenadores de hidrogeno puesto que han demostrado ser buenos candidatos a la hora de usarse a presiones y temperaturas moderadas. Han sido ampliamente estudiados ya que tienen altas capacidades teóricas de hidrógeno de hasta 10,4% en peso. Dentro de este grupo podemos encontrar dos tipos de derivados, puesto que estos metales se hacen pesados a la hora de abordar aplicaciones a bordo de vehículos, los alanatos de litio y los de sodio.

#### Borohidruros

Los hidroboratos son los elementos que mayor cantidad de hidrogeno poseen en cuanto a almacenamiento, son los que más han llamado la atención de los científicos porque son los que tienen altas densidades de almacenamiento de hidrogeno gravimétrico. Estos compuestos pueden disolverse en agua sin ningún problema gracias a su estabilidad. La descomposición de estos elementos no forma productos intermedios durante su proceso a diferencia de los alanatos, puesto que el hidruro metálico binario y el boro elemental son los productos finales.

Sin embargo, hay un par de problemas asociados con estos borohidruros que deben abordarse para aprovechar todo su potencial. En primer lugar, estos borohidruros tienen una alta estabilidad termodinámica, lo que no es práctico para las aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno a bordo. En segundo lugar, estos borohidruros forman borano, que es un subproducto volátil indeseable, y tienen una cinética lenta. Por estas razones, los borohidruros metálicos complejos no se recomiendan para

aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno reversible. Sin embargo, la termodinámica y la cinética de estos materiales se pueden mejorar implementando técnicas de desestabilización o dopando los materiales con otros materiales.

## **Nitruros**

Aparecen en diversos estudios como importantes los compuestos por amidas e hidruros binarios debido a su gran capacidad para liberar hidrogeno. Los hidruros binarios que se utilizan son los formados por el hidrogeno y un metal activo de la tabla periódica que suele ser un alcalino o alcalinotérreo.

Los más comunes suelen ser los formados por Litio ya que poseen características parecidas a los borohidruros en cuanto al almacenamiento. Este tipo de compuesto tiene la capacidad de absorber y desorber hidrógeno de manera reversible a temperaturas bajas y presiones moderadas, aunque no es el idóneo para aplicaciones a bordo, debido a su alta temperatura de descomposición.

## **Complejos de aminas metálicas**

Los complejos de amina metálica que tienen la fórmula química  $M(NH_3)_nX_m$  existen desde hace más de un siglo. Aquí, M representa un catión metálico como Mg, Ca, Cr, Ni y Zn mientras que X representa un anión como Cl y  $SO_4$ . El sistema de aminas metálicas tiene una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno reversible en comparación con otros sistemas. Sin embargo, la principal desventaja de los sistemas de aminas metálicas es que a cierta temperatura liberan hidrógeno en forma de amoníaco, que es irritante ya que tiene un olor fuerte y desagradable. Esta temperatura se puede cambiar variando la composición de los complejos de amina metálica. Por lo tanto, se deben tomar medidas de precaución para evitar emisiones excesivas de amoníaco al medio ambiente y esto se puede hacer mediante el diseño de contenedores de almacenamiento confiables para los complejos de amina metálica.

### **2.1.3 Hidruros químicos**

Suelen ser compuestos más ligeros en comparación con los metálicos, lo que provoca en estos compuestos tener una capacidad gravimétrica de almacenamiento mayor, a parte de la facilidad de liberación del hidrogeno que se asemeja a los hidruros complejos.

En el caso de los hidruros químicos, su estado puede ser tanto en forma solida como liquida y pueden combinarse directamente con agua u otros reactivos para la producción de hidrógeno. A diferencia de los hidruros complejos reversibles, los hidruros químicos son irreversibles y generalmente están destinados a ser combustibles "unidireccionales" de un solo uso. Además, el subproducto sobrante debe retirarse para su regeneración externa.

De estos compuestos uno de los más destacados en materia de almacenamiento es el borano de amoníaco, sin embargo, su síntesis es un proceso complejo y la descomposición del compuesto da como resultado la formación de impurezas.

### **2.1.4 Aleaciones a base de magnesio**

Con una densidad de solo dos tercios de la del aluminio, tiene incontables aplicaciones en casos donde el ahorro de peso es importante como ocurre en aplicaciones de almacenamiento. Al ser abundante en la naturaleza y con posibilidad de hallarse en importantes cantidades de minerales y rocas, lo hace de un elemento atractivo para su investigación y uso. Se trata además del séptimo elemento más abundante en la naturaleza, no es toxico y tiene posibilidad de reciclaje (únicamente es superado por metales como el aluminio y el hierro).

Durante los últimos 30 años se ha estudiado ampliamente con el magnesio para mejorar el almacenamiento en los hidruros debido a una serie de razones:

- Las aleaciones a base de magnesio son materiales livianos para estas aplicaciones en estado sólido.
- Tienen propiedades favorables de hidrogenación.
- Tienen capacidades de hasta el 7,6% en peso de almacenamiento.

Es importante resaltar que este material es asequible y se encuentra muy disponible. Además, es fácilmente reciclable y puede resistir altas temperaturas. No obstante, el fuerte enlace entre el magnesio y el hidrógeno presenta algunas desventajas en términos de cinética y termodinámica, lo que ralentiza la absorción y desorción del hidrógeno. Este problema se debe principalmente a la formación de una capa de óxido de magnesio (MgO) en la superficie, la cual actúa como una barrera que dificulta la penetración del hidrógeno. En general, la cinética de las aleaciones basadas en magnesio se puede mejorar mediante la síntesis de microestructuras ultrafinas y la mejora de catalizadores como metales de transición, metales de tierras raras y óxidos de metales de transición.

### 2.1.5 Comparación de hidruros

Existen desafíos en los métodos de almacenamiento de hidrógeno que limitan su viabilidad comercial y su aplicación práctica. En la actualidad móviles, en términos de aplicaciones, los métodos más competitivos y desarrollados en el mercado son los siguientes:

- El almacenamiento de hidrogeno liquido en tanques criogénicos.
- El almacenamiento de hidrógeno gaseoso a alta presión.

Estos dos métodos han sido implementados en vehículos como el modelo "Hydrogen Opel fuel cell" de General Motors y Opel. El almacenamiento a alta presión requiere condiciones operativas especiales (70-80 Mpa) y materiales resistentes, además de un consumo adicional de energía para comprimir el hidrógeno y compensar el aumento de temperatura durante el proceso de absorción.

Por otro lado, la tecnología criogénica para almacenamiento tiene algunos inconvenientes en cuanto al aislamiento térmico, desventaja por la que requiere de energía para mantener las bajas temperaturas a las que debe estar sometido. A estos problemas se le suma un añadido, pues requiere de más del 30% de la energía almacenada en forma química para poder pasar el hidrógeno a estado. En los hidruros químicos irreversibles, se libera hidrógeno con el proceso de oxidación del agua. Esto no es un proceso reversible, por lo que los hidruros han de generarse de nuevo en el exterior del tanque en el que esté contenido, lo que supone un problema en aplicaciones móviles.

En cuanto a los procesos de almacenamiento sólido más importantes, tenemos la fisisorción, que se desarrolla principalmente con materiales con una importante superficie específica para la adsorción. En este aspecto los nanotubos de carbono destacan, pero su principal inconveniente es que requieren de temperaturas operacionales muy extremas ( $<-200^{\circ}\text{C}$ ).

Los hidruros del tipo metálico o intersticial ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ), binario ( $\text{MgH}_2$ ) y complejo ( $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ), en donde el hidrógeno está ligado químicamente al material, poseen densidades volumétricas de hidrógeno muy superiores a las del hidrógeno comprimido y a las del hidrógeno líquido (40 kg/m<sup>3</sup> para el hidrógeno comprimido a 15 °C y 70 MPa, 70 kg/m<sup>3</sup> a -253 °C y 1 bar y por ejemplo un máximo de 110 kg/m<sup>3</sup> en  $\text{MgH}_2$ , 150 kg/m<sup>3</sup> en  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  y 121 kg/m<sup>3</sup> en  $\text{LiBH}_4$ ).

Es destacable y algo evidente, que ninguno de los tipos de almacenamiento de hidrógeno es capaz de superar a los combustibles fósiles en cuanto a eficiencia energética, como puede observarse en la siguiente tabla (7 kWh/l para el tanque de gasolina > 1,2 kWh/l para el tanque de H<sub>2</sub> criogénico > 0,8 kWh/l para el tanque de H<sub>2</sub> comprimido > 0,7 kWh/l para el tanque con  $\text{NaAlH}_4$ ), aunque los fósiles, como ya se conoce, no son una opción de cara al futuro. Como se comentaba anteriormente, los métodos de almacenamiento de hidrogeno líquido y gaseoso operan en condiciones extremas de temperatura y presión, lo que complica y encarece su aplicación.

Los hidruros de tipo binario y complejo, cierto es que sus condiciones de operación no son a temperatura y presión ambiente y presentan características de almacenamiento más elevadas

(desde 5,0 al 18,0 % p/p H considerando sólo al material) y se le añade el hecho de que no operan en condiciones extremas como los sistemas descritos anteriormente, por lo tanto, el sistema de almacenamiento sólido es una alternativa potencial en la que la densidad de hidrogeno almacenado permite proveer de este combustible en condiciones de presión y temperatura más seguras.

Fase	Método	Considerando peso del sistema		Sin considerar peso del sistema		% pérdida de energía respecto densidad de energía por unidad de masa de H <sub>2</sub> (1)	Nº de ciclos de carga y descarga	Temperatura operación (°C)	Presión operación (MPa)	Energía de liberación H <sub>2</sub> (MJ/Kg)
		Densidad de energía por unidad de masa (Kwh/Kg)	Cantidad de hidrógeno (% p/p)	Cantidad de hidrógeno (% p/p)	Densidad de energía por unidad de volumen (Kwh/l)					
GASEOSA	1 Tanque alta presión (2)	1,5	5,4	100	0,8	18 (3) + 0,7 (4)	<15000	25	7	-
	2 Tanque criogénico (5)	1,7	18	100	1,2	33-84 (6)	-	-252	0,1-0,6	0,45
LÍQUIDA	3 Metales y complejos junto con agua	1,4	-	<40	1	-	-	25	0,1	-
	4 Adsorción criogénica (zeolitas o nanotubos de carbono)	-	-	6,5	-	8	-	<-200	0,1	3,5
SÓLIDA	5 Hidruros									
	5.1. Absorción en hidruros metálicos intersticiales (7)	0,4	1	2	0,8	10	-	0-30	0,1	15
	5.2. Hidruros Binarios (8)	-	2,8 (10)	7,6	-	20	-	300-350	0,1-0,8	37
	5.3. Hidruros complejos (10)	0,3	0,9	5,5	0,7	15	-	70-170	0,11	23
	6. Tanque de gasolina (11)	8	-	-	7	-	-	25	0,1	-

Ilustración 6. Comparación entre sistemas de almacenamiento.  
Fuente: El hidrógeno y la energía

En la siguiente figura se observa en el gráfico de van't Hoff varios hidruros y el rango de temperaturas y presiones deseados para poder emplear el material formado de hidruro en un sistema almacenador de hidrógeno. Como se puede apreciar, existen algunos materiales que pueden absorber o desorber hidrógeno en el rango de presiones y temperaturas mostrado. No obstante, tienen muy poca capacidad de almacenamiento, como por ejemplo el caso de los hidruros metálicos o intersticiales como el LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (1,5 % p/p H) o TiFeH<sub>2</sub> (1,9 % p/p H). Los tipo complejo y binario que se encuentran a la izquierda de la tabla tienen grandes capacidades gravimétricas, como por ejemplo el MgH<sub>2</sub> (7,6 % p/p H) o el LiBH<sub>4</sub> (18,4 % p/p H), pero poseen unas temperaturas de descomposición muy elevadas debido a las altas estabilidades termodinámicas. Teniendo en cuenta las investigaciones en el campo de los hidruros binarios y complejos [2], se han desarrollado materiales con interesantes características para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, muchos de ellos se encuentran en una fase de estudio preliminar a la aplicación, como por ejemplo los borohidruros y las amidas [2] y con otros se han desarrollado sistemas de almacenamiento a escala laboratorio o piloto, como por ejemplo con hidruro de magnesio y alanato de sodio. Sin embargo, ninguno de los sistemas hidruros que se están investigando posee las características requeridas para ser empleado en aplicaciones móviles. No obstante, los hidruros del tipo binario, complejo y sus mezclas, como por ejemplo MgH<sub>2</sub>, LiBH<sub>4</sub> y 2LiBH<sub>4</sub>+MgH<sub>2</sub>, respectivamente, con elevada capacidad de almacenamiento de hidrógeno representan una potencial opción y un desafío en cuanto a lograr mediante el diseño y mejora de los materiales, condiciones operativas de presión y temperatura más adecuadas.

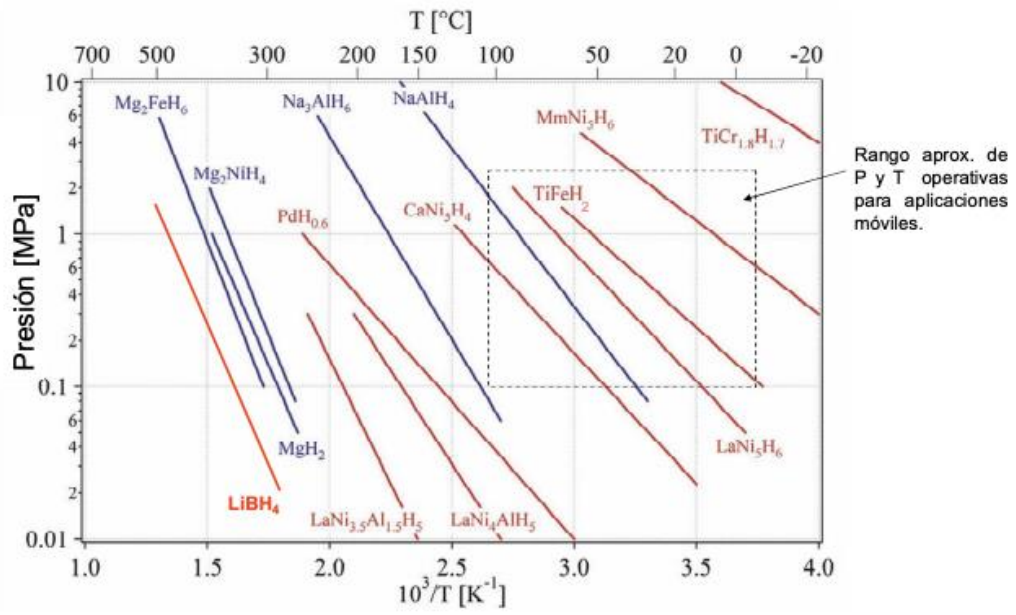


Ilustración 7. Gráfico de van't Hoff hidruros metálicos.

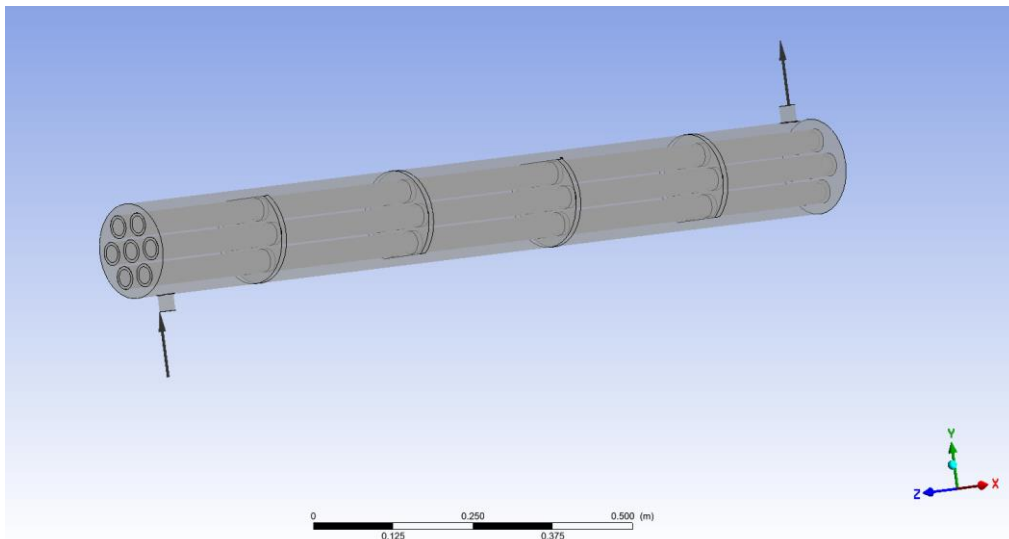


# 3 MODELADO CFD

El modelado de la estructura del depósito se desarrolla a partir de un proceso que consta de varias partes, puesto que para poder realizar la simulación prácticamente se ha partido de cero. Para realizar el modelado se ha utilizado el programa ANSYS, que posee un amplio abanico de herramientas para llegar desde el diseño primario de la estructura a la simulación de los procesos de carga y descarga del depósito, analizando por separado cada uno de los procesos.

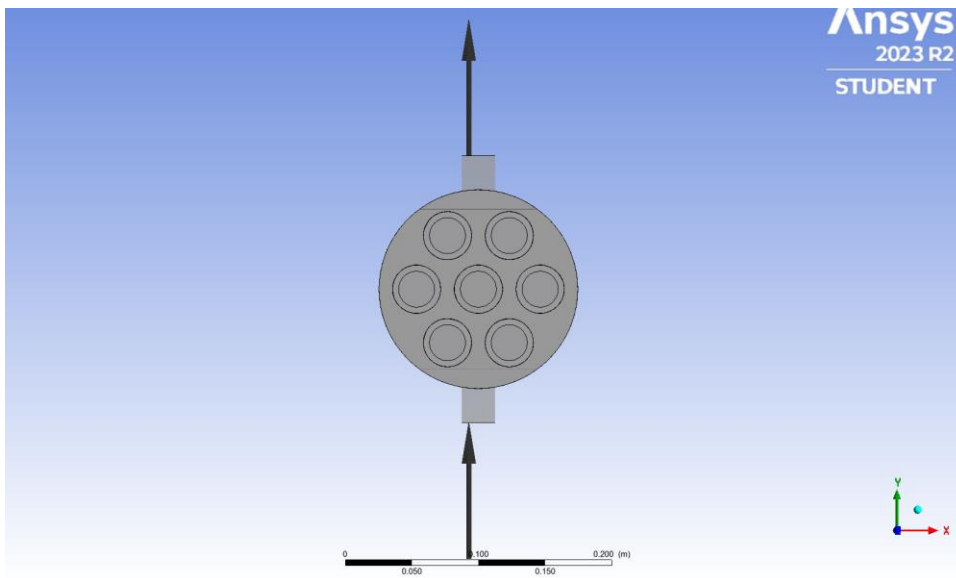
Para cada etapa del desarrollo experimental se ha establecido una serie de suposiciones, intentando simular y acercarse lo máximo posible a la realidad. Con este modelado lo que se busca es analizar la transmisión de calor y balances energéticos que se producen durante los procesos de absorción y almacenamiento del hidrógeno en su interior, e igualmente en el proceso de liberación del hidrógeno. De esta forma se pueden obtener conclusiones respecto del rendimiento que puede proporcionar este tipo de depósito y material utilizado, puesto que actualmente existen diversidad de materiales e investigaciones sobre ellos y cuáles pueden resultar más interesantes para este uso como se ha comentado anteriormente.

El primer paso para el desarrollo de este proceso ha sido el modelado de la geometría del tanque, que como se comenta posteriormente, se trata de un modelo utilizado en el laboratorio actualmente para experimentos con el almacenamiento de hidrógeno. Para ello se ha contado con la gran ayuda de uno de los investigadores del laboratorio, Artem Chesalkin, que ha colaborado proporcionando características sobre el hidruro y su modelo, así como con la geometría desarrollada en el programa ANSYS ya que había sido utilizada por él para sus aplicaciones en el laboratorio.

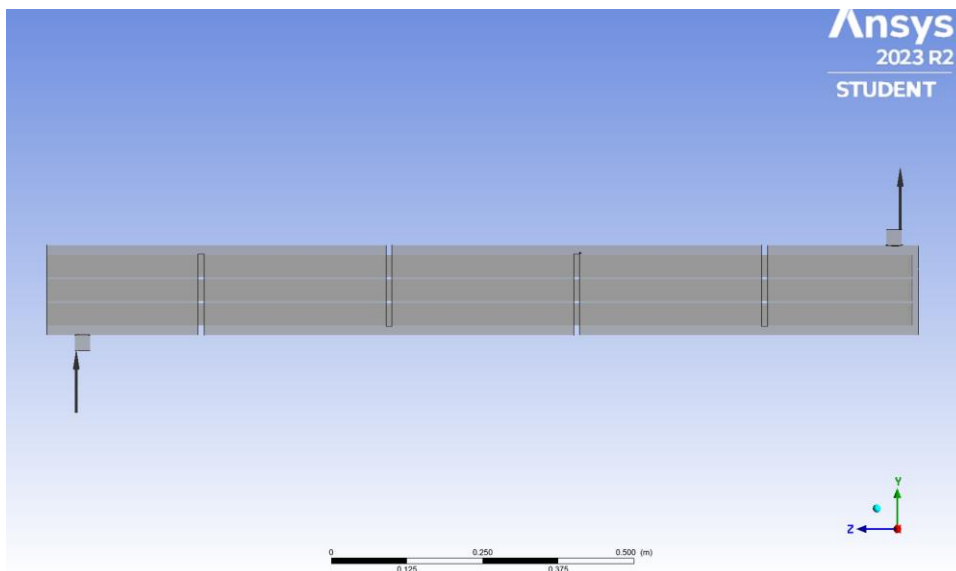


*Ilustración 8. Imagen de la geometría en Ansys.*

Las flechas en los dos tubos más recortados indican la dirección del flujo del agua, abajo la entrada y arriba la salida. A continuación, se puede ver con más detalle la geometría del depósito en forma de vistas:



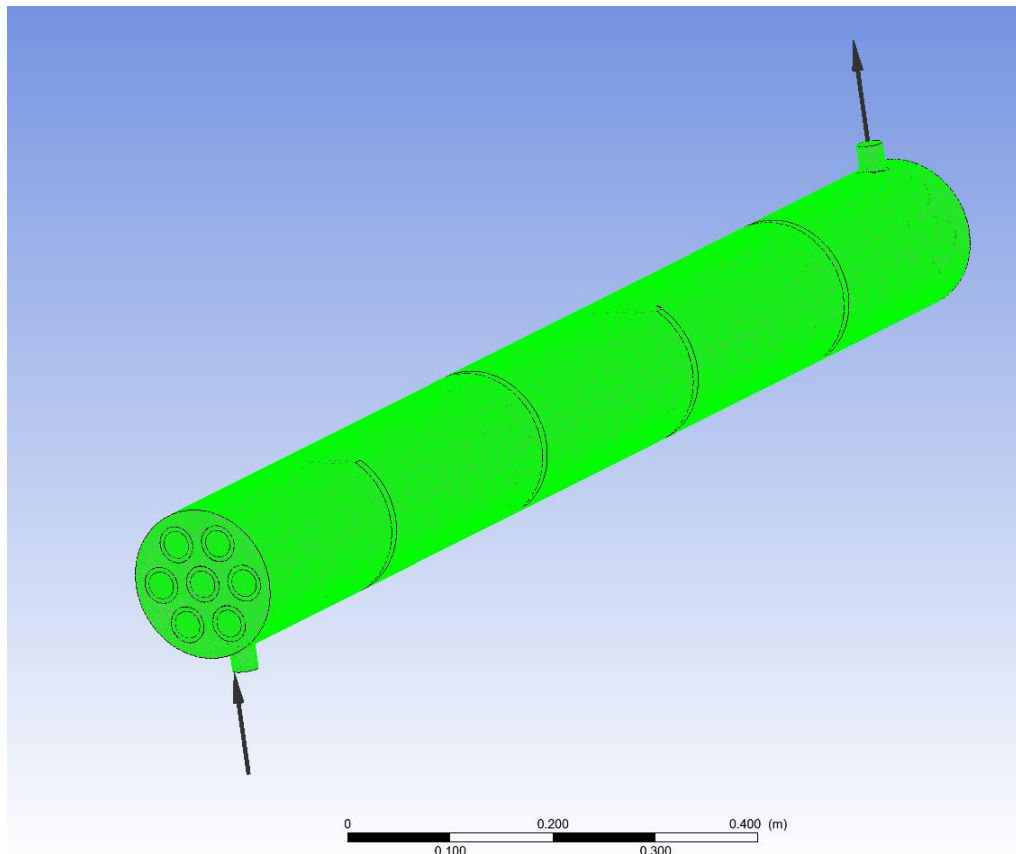
*Ilustración 9. Imagen frontal de los tubos de la geometría en Ansys.*



*Ilustración 10. Imagen del alzado de la geometría en Ansys.*

Seguidamente se ha diseñado un mallado en la geometría para poder aproximar el proceso de transmisión de calor en el tanque, y poder estudiar de forma lo más aproximada posible lo que ocurre en el hidruro durante los procesos estudiados. Para ello el mallado se ha realizado diferenciando las partes del tanque: carcasa (incluyendo bafles), cilindros de hidruro metálico, tubo contenedor del hidruro y entrada y salida del agua en el tanque. Ha sido un proceso tedioso puesto que se ha tratado de realizar de forma que el estudio posterior pudiera realizarse con una cierta aproximación al proceso real.

La generación de mallas es el primer paso de toda simulación y la calidad de esta es muy importante ya que determina la posibilidad de solucionar el caso y la rapidez computacional en resolverlo. Las propiedades físicas del elemento que se quiere estudiar, como por ejemplo la velocidad o la temperatura, son calculadas en cada uno de los nodos que conforman toda la malla, y entre nodos se interpola el resultado. Aumentar el número de elementos y, por tanto, reducir el tamaño de estos, lo que implica reducir la distancia entre nodos y que la interpolación entre nodos sea mejor, conlleva un resultado más exacto, pero el coste computacional aumenta, a veces hasta puntos inadmisibles. Por lo tanto, hay que llegar a un equilibrio entre la precisión buscada en los resultados con el que coste computacional que eso conlleva.

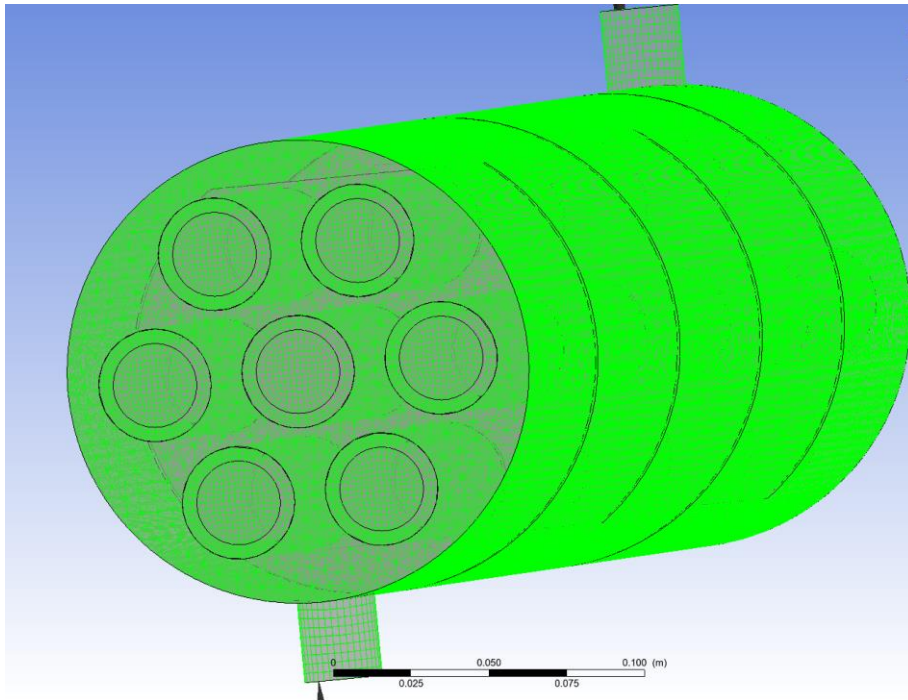


*Ilustración 11. Imagen del mallado de la geometría.*

Las propiedades físicas del fluido serán calculadas en cada nodo de la malla, y se interpolará el valor de estas en las aristas que unan a dos nodos. Podemos afirmar entonces que cuanto mayor sea el número de nodos de nuestra malla, y por tanto de elementos, más se aproximará nuestro resultado a la realidad. No obstante, se han de establecer unos límites, pues si el número de elementos aumenta demasiado, el correcto funcionamiento del programa puede verse afectado. Cabe destacar que, llegado un punto, el grado de mejora de los resultados aumenta tan poco que no merece la pena seguir refinando la malla.

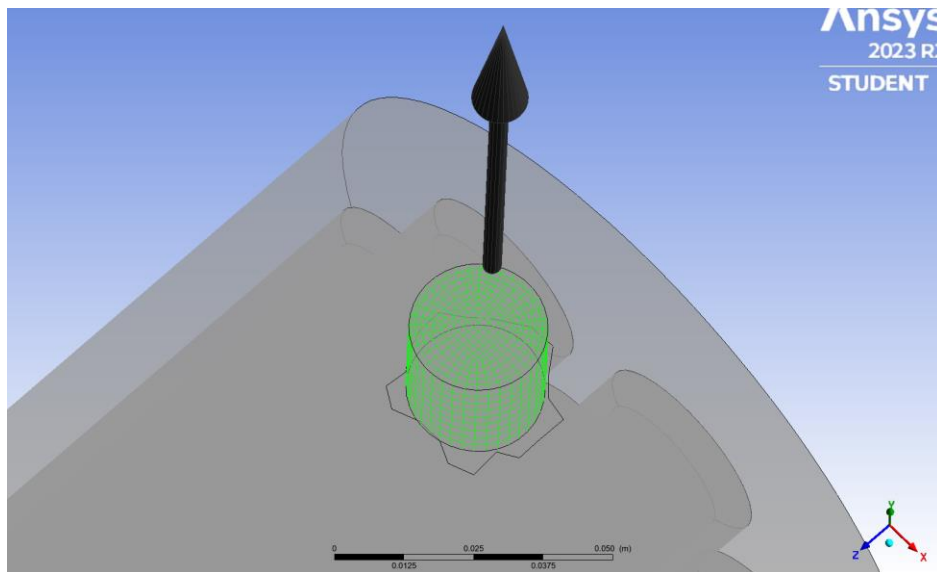
Como se puede ver en la siguiente imagen, no todas las superficies tienen el mismo mallado, se ha optado por una malla híbrida, puesto que no para todos los componentes del tanque se requiere la misma aproximación en la simulación. Como en el parte de los hidruros se requiere mayor exactitud, se ha mallado con hexaedros, que aproximan mejor la transmisión en el proceso y son elementos más complejos.

Como en el resto de los elementos no se requiere tanta exactitud y para facilitar la simulación y no se vuelva algo demasiado complejo, la malla se ha realizado con tetraedros, mucho más sencilla de generar.



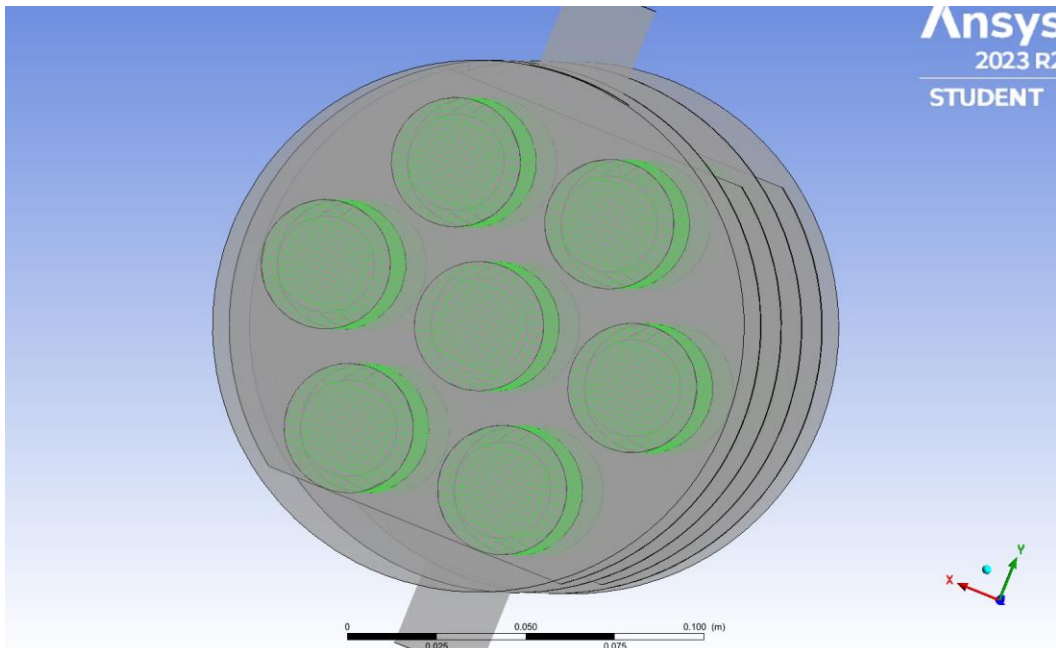
*Ilustración 12. Imagen del mallado del tanque.*

En la siguiente imagen se puede apreciar con mayor claridad lo comentado sobre el mallado con hexaedros, utilizado tanto en los hidruros como en los tubos de entrada y salida, para dotar de mayor precisión en la simulación de la transferencia del calor entre los cuerpos.



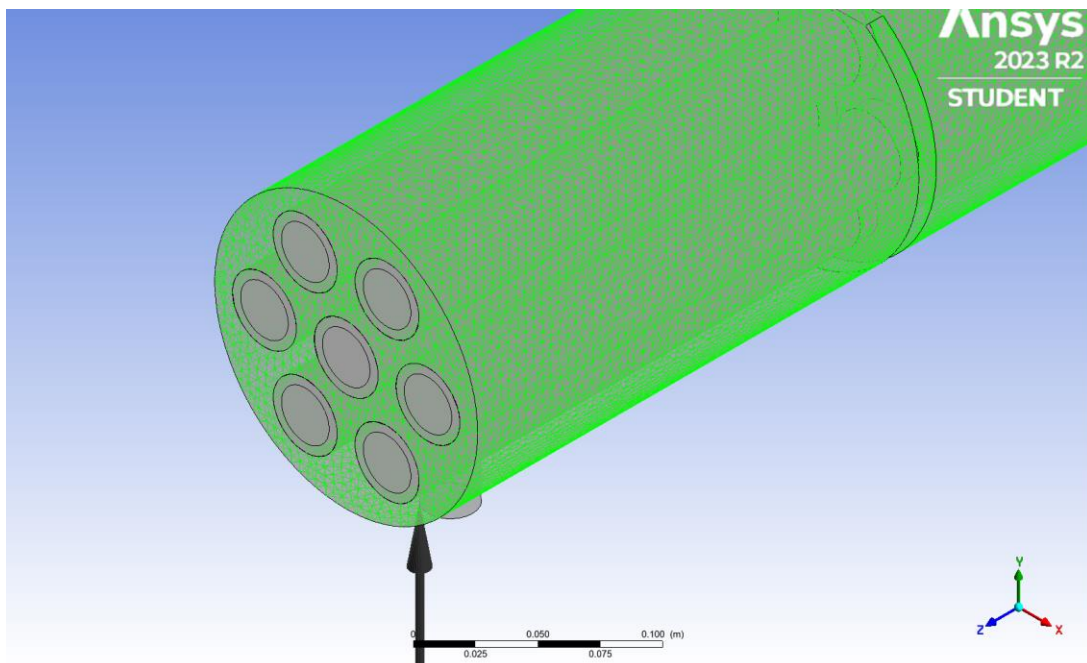
*Ilustración 13. Imagen del mallado del tubo de salida.*

En esta imagen posterior se aprecia claramente el mallado hexaédrico en los tubos de hidruro metálico del interior del depósito. Se pueden ver en primer lugar los prismas alrededor el tubo que mallan el tubo envolvente al hidruro y los hexaedros en el interior. Si se quisiera se podría dotar al mallado de más hexaedros, pero se requeriría mayor tiempo para las simulaciones y en este caso, tampoco aportaría más información de la obtenida en el estudio.



*Ilustración 14. Imagen del mallado los hidruros.*

En el siguiente recorte, se aprecia el mallado tetraédrico del resto del depósito, donde no se requiere tanta precisión como en las otras partes del intercambiador.



*Ilustración 15. Imagen del mallado de la carcasa.*

Posteriormente al mallado, partiendo de las características proporcionadas y una serie de suposiciones se procede a la simulación del primer proceso, el de la absorción de hidrógeno. Dicha simulación se obtiene después de una serie de iteraciones calculadas por el programa, partiendo de las características del depósito. Para el proceso de descarga de hidrogeno del hidruro metálico, el proceso es el mismo, pero cambiando los setpoints para que el proceso sea el inverso el de absorción.

Tras estas simulaciones, se pueden analizar los archivos de resultados que se han obtenido de las iteraciones en los diferentes procesos. Para el análisis de estos, se han considerado tres casos para cada proceso, variando el caudal de entrada de agua como se puede ver posteriormente en el análisis de resultados.

### 3.1 Modelo matemático

Se antoja necesario el diseño de un práctico sistema de modelado que se acerque a la realidad y acuerdo con las condiciones reales de un experimento real. Se trata de una herramienta para predecir el comportamiento del hidruro metálico durante los procesos de absorción y desorción, así como encontrar la relación entre los factores más determinantes en el rendimiento del sistema de almacenamiento[16].

Muchas de las variables asociadas a las ecuaciones que rigen estos modelos matemáticos tienen un importante impacto sobre el rendimiento de los tanques, las más importantes suelen ser la temperatura a la entrada, la geometría del tanque, la configuración del sistema de transmisión de calor y las condiciones de operación (que también pueden depender de factores externos como puede ser el clima). Los parámetros utilizados para medir este rendimiento suelen ser el tiempo y la cantidad de hidrógeno que se puede almacenar. Pero estas y otras muchas variables hacen que el modelo sea complejo y difícil de procesar por lo que para reducir los tiempos de cálculo de los ordenadores se suelen hacer suposiciones y simplificaciones.

Aunque el tipo de material de hidruro metálico empleado para almacenar hidrógeno no suele ser determinante en las ecuaciones fundamentales utilizadas para modelar el sistema de almacenamiento, sí resulta crucial tener información detallada sobre las propiedades de dicho material en algunas ecuaciones. Esta información es necesaria para lograr una representación precisa de aspectos como la conductividad térmica, y para considerar adecuadamente la termodinámica y cinética de la interacción entre el material y el hidrógeno.

En otras palabras, el tipo de hidruro metálico utilizado para el almacenamiento de hidrógeno generalmente no afecta las principales funciones del modelo de almacenamiento. Sin embargo, se vuelve esencial conocer las propiedades específicas del material para incluir con precisión ciertos aspectos, como la conductividad térmica y la termodinámica y cinética relacionadas con cómo el material interactúa con el hidrógeno.

En este estudio se utiliza un modelo de almacenamiento 3D MH H2 para investigar fenómenos físicos clave durante el proceso de absorción. Las suposiciones hechas en el presente modelo son las siguientes:

- La fase gaseosa (hidrógeno) obedece la ley de los gases ideales, el hidrógeno se rige por las ecuaciones de estado de los gases ideales.
- El trabajo de compresión y disipación viscosa es despreciable.
- La radiación como forma de transmisión es despreciable.
- El recipiente de MH en polvo se trata como un medio poroso isotrópico y homogéneo caracterizado por propiedades porosas uniformes, tales como porosidad, permeabilidad y tortuosidad
- Se supone un equilibrio térmico local entre el metal sólido y el gas hidrógeno
- La expansión volumétrica del MH durante la absorción de hidrógeno es insignificante
- Las propiedades del MH tales como la porosidad, la permeabilidad y la conductividad térmica permanecen constantes durante el proceso de absorción de hidrógeno.
- Los parámetros cinéticos para la absorción de hidrógeno en LaNi5, las propiedades físico-térmicas de LaNi5 y el hidruro de LaNi5 (LaNi5H6), y las condiciones operativas para el proceso de absorción se dan en la Tabla 2 a continuación.

	Value	Unit	Reference
Initial/inlet temperature, $T_{in}$	20/20	°C	[21]
Reference temperature, $T_{ref}$	30	°C	[21]
Inlet pressure, $P_{in}$	10	bar	[21]
Absorption rate constant, $C_a$	59.187	$s^{-1}$	[22]
Activation energy, $E_a$	21179.6	J/mol	[23]
Specific heat of hydrogen gas, $C_p^g$	14.890	kJ/(mol K)	[23]
Specific heat of the metal, $C_p^s$	0.419	kJ/(mol K)	[23]



	Value	Unit	Reference
Thermal conductivity of hydrogen gas, $k_g$	0.167	W/(m K)	[23]
Thermal conductivity of the metal, $k_s$	3.18	W/(m K)	[22]
Porosity of the metal, $e$	0.63		[21]
Permeability of the metal, $K$	$10^{-8}$	$m^2$	[22]
Heat transfer coefficient, $h$	1652	W/( $m^2$ K)	[21]
Coolant temperature, $T_c$	20	$^{\circ}C$	[21]
Hydrogen-free metal density, $P^s_{emp}$	5300	$kg/m^3$	[23]
Saturated metal density, $P^s_{sat}$	5369	$kg/m^3$	[23]
Reference pressure, $P_{ref}$	10	bar	[21]

Tabla 6: Propiedades físico-térmicas y condiciones de operación para el LaNi5 MH

Las ecuaciones microscópicas de balance de energía, masa y cantidad de movimiento se obtienen mediante la sustitución de leyes físicas, mecánicas y termodinámicas, que se convierten en las ecuaciones de gobierno macroscópicas mediante un procedimiento de promediación sobre un volumen para representar la realidad física del sistema.

Esta expresión para promediar una cantidad microscópica sobre un volumen es la siguiente:

$$\eta_i^i = \frac{1}{\omega^i} \int \eta^i d\omega \quad (1)$$

donde  $\omega$  es el volumen promedio,  $\eta$  denota propiedades tales como temperatura (T), presión (P) y densidad ( $\rho$ ) e  $i$  designa las fases presentes (generalmente el sólido y el gas)[16].

## FLUJO DE CALOR

Dada la influencia significativa de la temperatura en los procesos de hidratación y deshidratación, es de vital importancia conocer y analizar el perfil de temperatura. Para lograr esto, se emplea un enfoque basado en el balance de energía aplicado a los medios porosos de hidruros metálicos. En este enfoque, las ecuaciones de transferencia de calor microscópicas relevantes son reemplazadas por la ley de conservación de la energía a una escala de poros. Esta ley representa una ampliación de la primera ley de la termodinámica clásica y permite obtener el comportamiento energético del sistema en estudio.

Para plantear la ecuación de la energía (4), esta se obtiene a partir de la entalpía (2) y de la energía interna (3), que se describen a continuación.

$$\frac{DH}{Dt} = C_p \frac{DT}{Dt} + \left( \frac{1}{\rho} + \frac{T}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \frac{DP}{Dt} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho U = -(\vec{\nabla} \cdot \rho U \vec{v}) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{q}) + Q - P(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \psi_{viscous} \quad (3)$$

Donde  $U$  es energía interna,  $v$  se refiere a velocidad,  $\rho$  es densidad,  $Q$  el calor generado o absorbido en las reacciones, y  $q$  el calor de conducción. Los términos referidos a la viscosidad ( $\psi$ ) y al trabajo de compresión ( $P(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})$ ) son despreciados generalmente.

Sustituyendo las ecuaciones de energía interna y entalpía en la forma habitual de la ecuación de la energía interna ( $U = H - \frac{P}{\rho}$ ) se obtiene la ecuación de la energía:

$$C_p \rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla T \right) = \lambda \nabla^2 T + Q - \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \left( \frac{\partial P}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla P \right) \quad (4)$$

Para una geometría cilíndrica (como es el caso) puede expresarse el balance de energía por separado para fase gaseosa y sólida. Se han desarrollado diferentes ecuaciones que relacionan el número Nusselt con los de Reynolds y Prandtl para el coeficiente de transferencia de calor entre fases.

Finalmente, para expresar el balance en un medio poroso que contiene mezcla homogénea de gas e hidruro metálico se tiene en cuenta la conservación de la energía, y queda de la siguiente forma:

$$C_{pg} \rho_g \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} \right) = \lambda_g \nabla^2 T_g - C_{pg} \rho_g \vec{V} \cdot \nabla T_g + \left( \frac{\partial P}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla P \right) \quad (5)$$

Un detalle importante con respecto al rendimiento del hidruro metálico es la relación entre el volumen de expansión y el volumen total del depósito. Esta relación se traduce como  $H_g/H$ , y los resultados experimentales de los estudios muestran que, si este factor aumenta, también aumenta la masa de hidrogeno absorbido y desorbido, así como la velocidad del fluido. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuye al producirse mayor resistencia térmica.

En el proceso de desorción aumentando la relación ( $H_g/H$ ), el aumento relativo de la presión al liberar el hidrogeno se reduce (porque el volumen de gas es mayor), manteniéndose por debajo de la presión de equilibrio, lo que facilita la liberación de hidrogeno. En el caso de la absorción, la presión se mantiene por encima de la de equilibrio. Es importante resaltar el hecho de que, en un depósito, mientras mayor sea el tamaño del tanque la influencia del volumen en la presión cada vez es más insignificante, porque la relación  $H_g/H$  va disminuyendo.

Se llega a la conclusión de que, en los cálculos de sistemas a gran escala, el impacto del volumen de expansión puede considerarse insignificante y no tiene relevancia. Finalmente, la conductividad térmica en los depósitos de hidruros metálicos se opta por mantenerse como una constante que depende de la presión, debido a los experimentos llevados a cabo.

$$(\rho C_p)_e \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \lambda_e \nabla^2 T - \vec{V} \cdot (C_{pg} \rho_g \vec{V} \cdot T) + \varepsilon \vec{V} \cdot \nabla P + \frac{\partial P}{\partial t} + m \Delta H \quad (6)$$

Donde  $\lambda_e$  es la conductividad térmica del hidruro metálico, que depende de varios factores

## BALANCE DE MASA

La concentración de hidrogeno en el hidruro metálico y su evolución se identifica a partir de la ecuación de continuidad que se obtiene de la conservación de la masa. El balance de masa se caracteriza para el hidrogeno y para el sólido por separado.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{V} \cdot \rho \vec{v} = 0 \quad (7)$$

Balance de masa para el hidrógeno:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g^g}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_g^g u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g^g u_z) = -m \quad (8)$$

Balance de masa para el sólido:



$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s^s}{\partial t} = m \quad (9)$$

Donde m es la cantidad de hidrogeno absorbido o desorbido por unidad de volumen, lo que indica velocidad de la reacción.

## TRANSPORTE DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO

La velocidad indica la condición hidrodinámica del sistema en el que una de las fases es fluida. La ley de Darcy, que se ha utilizado en la mayoría de los estudios de MH, se propuso para describir empíricamente el movimiento del fluido a medida que fluye lentamente a través de un medio granular [16]:

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad (10)$$

Donde k es la permeabilidad del material que se desarrolla con la ecuación de Kozeny-Carman,  $\mu$  es la viscosidad dinámica del gas a temperatura de trabajo y  $\nabla P$  la caída de presión del gas.

Para describir el flujo de fluidos en un medio poroso se puede definir con diferentes correlaciones, que se definen dependiendo del sistema al que mejor se adapte y dependiendo de los rangos de porosidad. La ecuación (11) expresa la ley de conservación de la cantidad de movimiento del gas, que deriva a la ecuación de Navier-Stokes, y la ecuación (12) es la de Blake-Kozeny utilizada inicialmente para un sistema de alano de sodio.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v} = -(\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \vec{v}) - \nabla P - \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho g \quad (11)$$

$$\vec{v} = -\frac{d_p^2}{150\mu} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} (\nabla P) \quad (12)$$

## CONDICIONES DE CONTORNO

Una vez que se han seleccionado las ecuaciones que gobiernan el sistema, es fundamental definir las condiciones iniciales y los límites apropiados según la configuración y el funcionamiento del reactor y el sistema de refrigeración relacionado. Esto suele implicar la condición de Neumann (13) (derivada normal hacia afuera de las variables) en ciertas superficies de sistemas axialmente simétricos como los cilíndricos, las condiciones de Dirichlet (14) (especificación de las variables dependientes en un límite de entrada) en otras, o en algunos casos, una combinación de ambas (condiciones mixtas). A continuación, se presentan ejemplos ilustrativos de estas condiciones siendo R el radio del depósito y h la longitud [16]:

$$\frac{\partial T}{\partial r}(z, 0, t) = 0, \frac{\partial P}{\partial r}(z, 0, t) = 0, \frac{\partial u_r}{\partial r}(z, 0, t) = 0 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} u_z(z, R, t) = 0, u_z(h, r, t) = 0, u_z(0, r, t) = 0 \\ u_r(z, R, t) = 0, u_r(h, r, t) = 0, u_r(0, r, t) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Por lo general, se asume que las condiciones iniciales son uniformes en todo el sistema. Para la presión inicial, se suele seleccionar un valor igual a la presión de equilibrio a la temperatura inicial ( $T_0$ ). En cuanto a la velocidad inicial del gas en las direcciones r y z, se considera que es nula, lo que implica que el gas está en reposo.

$$\begin{aligned} P(r, z, 0) &= P_0 \\ T(r, z, 0) &= T_0 \end{aligned} \quad ( 15 )$$

Los modelos matemáticos generalmente son resueltos mediante métodos CFD (métodos de dinámica de fluidos computacional). Se aplican para resolver este tipo de ecuaciones y modelos y aproximar diseños de sistemas a procesos reales. Este método convierte las ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones algebraicas o sistema de ecuaciones ordinarias.

En la década de 1980, se introdujo una serie de modelos matemáticos, que abarcaron modelos de lecho conductor unidimensional y modelos bidimensionales, para sistemas que almacenaban metal-hidrógeno. Aunque estos modelos eran elementales y empleaban numerosas simplificaciones para permitir su resolución con las herramientas disponibles, sentaron las bases para investigaciones futuras. Posteriormente, Choi y Mills incorporaron la convección de masa del gas en los cálculos del balance de energía para el lecho, presentando un modelo convectivo que consideraba el movimiento del gas y determinando su velocidad a través de la ley de Darcy.

Durante los años 90, Jemni y Nasrallah llevaron a cabo investigaciones tanto teóricas como prácticas sobre sistemas MH. Desarrollaron y solucionaron modelos matemáticos bidimensionales usando principalmente CV-FDM para explorar factores como la presión inicial, temperatura y dimensiones del contenedor, como su altura y diámetro en procesos de absorción y desorción. Gran parte de su enfoque estuvo en evaluar las bases de investigaciones previas. Usaron un reactor cilíndrico pequeño con refrigeración externa y aplicaron una versión alterada de la ecuación de van't Hoff para determinar la presión de equilibrio. Sus hallazgos mostraron coincidencia entre los datos teóricos y prácticos en la absorción, aunque hubo algunas desviaciones en la desorción, que se atribuyeron a errores en el medidor de presión.

Después, Askri y otros emplearon el mismo reactor con la misma forma para examinar otros parámetros, como la relación  $(H/M)_0$  y la relación entre la longitud del tanque y el radio  $(h/R)$ , además de considerar el volumen de expansión en sus cálculos. Introdujeron un nuevo método para resolver las ecuaciones fundamentales con el propósito de mejorar la implementación computacional en comparación con enfoques anteriores [12]. Durante estos estudios, se evaluaron suposiciones como el volumen de expansión y el impacto de variaciones en la presión, y se presentaron nuevas ecuaciones cinéticas, así como las isotermas PCT. Aunque Jemni, Nasrallah y Askri y otros realizaron estudios exhaustivos sobre la termodinámica y la cinética de sistemas de almacenamiento de metal-hidrógeno.

Luego, la atención se centró en optimizar el diseño del intercambiador de calor para estos tanques. Analizaron cuatro diseños distintos para sistemas de enfriamiento y determinaron que el más eficiente era el de refrigeración interna usando tubos con aletas circulares llenos de líquido.

Hardy y Anton desarrollaron modelos en dos y tres dimensiones para un depósito de hidrógeno con forma cilíndrica que contenía alanato de sodio. Para analizar el sistema, utilizaron el software COMSOL Multiphysics y agregaron un intercambiador de calor de tipo carcasa y tubos. A pesar de la integralidad de este modelo, se pasaron por alto algunas características realistas, como la histéresis en el comportamiento y la expansión del volumen del material de hidruro metálico durante la absorción. Además, las geometrías del sistema necesitan ajustes para lograr una optimización adecuada.

Bhourri y otros aprovecharon los resultados obtenidos por Hardy y Anton para explorar cómo factores como el espesor de las aletas, la cantidad y disposición de los tubos de enfriamiento afectan el tiempo necesario para hidratar y deshidratar el sistema. Su objetivo era mejorar las tasas de carga y descarga mientras minimizaban el volumen y el peso de los componentes de enfriamiento del lecho. De esta forma, buscaban lograr una mayor capacidad de almacenamiento gravimétrico y volumétrico en el sistema. Además, destacaron la importancia de las aletas en los tanques de metal-hidrógeno al demostrar que las tasas de absorción de hidrógeno eran menos eficientes en ausencia de estas estructuras de enfriamiento.

Garrison y otros llevaron a cabo una optimización en las formas de los sistemas de enfriamiento, incorporando aletas tanto longitudinales como transversales. Su enfoque fue maximizar la capacidad de

almacenamiento gravimétrico del hidrógeno o minimizar el tamaño y volumen de los elementos del intercambiador de calor. Utilizaron métodos Nelder-Mead dentro de las funciones integradas de MATLAB para llevar a cabo estas optimizaciones. Su principal atención fue la capacidad de almacenamiento de hidrógeno considerando el peso total del sistema, incluyendo el intercambiador de calor.

En resumen, se han realizado muchos esfuerzos para mejorar los modelos matemáticos básicos de hidruros metálicos para obtener resultados realistas. Para este proyecto, se han utilizado las herramientas CFD de Ansys para simular los casos planteados.

## 4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO REAL

Para poner en contexto el proceso real que se describe entorno a la absorción y desorción del hidrógeno en el modelo de hidruro metálico estudiado, se ha de conocer todo el proceso que sigue el hidrógeno en una red real, como es la que está en el Laboratorio de Termotecnia, donde se puede conocer el proceso completo desde la generación del hidrógeno hasta su liberación. Para ello primero se hace una breve descripción de los aparatos que toman parte en el proceso sobre el que se basa este experimento. Es necesario conocer este proceso de autoabastecimiento energético para poner en contexto como se modela el almacenamiento en el hidruro. Antes de hacer un resumen y explicación del proceso se va a resumir cómo funciona cada uno de los componentes.

### 4.1 Descripción de los componentes

A continuación, se enumeran y describen los diferentes componentes que forman la red de abastecimiento de hidrógeno, así como el elemento principal del estudio, el hidruro metálico.

#### 4.1.1 Hidruro metálico

Es el objeto del proyecto en el cual se va a tratar de almacenar el hidrógeno, se trata de un depósito del fabricante LabTech cuyo modelo es HBond-7000H y cuyas características principales proporcionadas por el laboratorio se presentan aquí:

Technical specification	HBond-7000H
MH alloy type	LaNi <sub>5</sub> /(LaCe)Ni <sub>5</sub>
MH alloy composition	(La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> )Ni <sub>5</sub>
Alloy density (kg/m <sup>3</sup> )	7950
Alloy powder size (mm)	<0.1
Enthalpy of MH formation (KJ/mol)	-30,8
H <sub>2</sub> capacity (Nl)	7000
Tank diameter (mm)	169
Tank length (mm)	1490 with flanges
Flange diameter (mm)	210
Flange length (mm)	15 (x2)
Tank weight (Kg)	98 (46)
material	SS 304
Charging pressure (bar)	5
Charging temperature (°C)	25
Discharging pressure (bar)	5 to 2
Discharging temperature (°C)	10-30
Charging time (min)	45-60

Tabla 7: Propiedades del hidruro metálico del laboratorio.



Ilustración 16: Hidruro metálico utilizado.

Es un sistema de almacenamiento reversible de aleaciones de hidruros metálicos que absorbe y desorbe rápidamente grandes cantidades de hidrógeno a bajas presiones y en rangos de temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+200^{\circ}\text{C}$ . Los recipientes de almacenamiento MH liberan hidrógeno con una pureza muy elevada: más del 99,9999% de hidrógeno a la salida de un recipiente de hidruro metálico. Esta propiedad los convierte en la fuente de hidrógeno más adecuada para cromatógrafos de gases y otras aplicaciones.

#### 4.1.2 Electrolizador

Este elemento, de la marca CLANTECH, funciona con energía eléctrica, y tiene una potencia de 2,5 kW de consumo eléctrico, capaz de producir entorno a  $0,5 \text{ Nm}^3$  de hidrógeno en una hora. Permite producir hidrógeno mediante un proceso químico de electrólisis capaz de separar las moléculas de hidrógeno y oxígeno de las que se compone el agua.

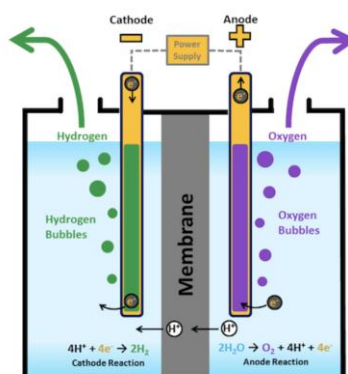


Ilustración 17: Representación de un electrolizador alcalino.

#### 4.1.3 Pila de Combustible

Es de la marca HELIOCENTRICS y tiene 1,5 kW de potencia. Se encarga de transformar la energía química de forma directa en energía eléctrica. Parte del hidrógeno como combustible, un comburente que es el oxígeno, para producir electricidad en corriente continua y calor. La membrana es de tipo PEM por lo que convierte la energía química directamente en electricidad. En el lado del ánodo, el hidrógeno que llega se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana al cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía) ya que la membrana está aislada eléctricamente. En el catalizador del cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan

con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar el agua. En este caso, el único residuo es vapor de agua o agua líquida.

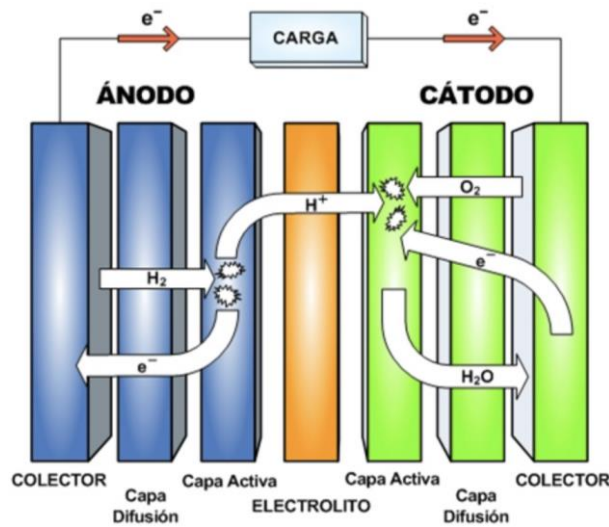


Ilustración 18: Esquema del proceso de una Pila de Combustible.

#### 4.1.4 Resto de elementos

- Fuente eléctrica programable

Se trata de una fuente eléctrica programable de la marca POWERBOX de 6 kW. Se utiliza para poder suponer cualquier tipo de generación eléctrica, es decir, el comportamiento de un aerogenerador o de un campo fotovoltaico. Esto nos permite generar la curva de producción eléctrica de la fuente renovable que prefiramos.

- Sistema fotovoltaico

Se trata de un sistema de conversión eléctrica del campo fotovoltaico que está en la cubierta del edificio, situado sobre los laboratorios L1 de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Fabricado por la marca ATERSA, es capaz de generar 3975 W pico y cuenta con un seguidor de máxima potencia de la marca VARIOSTRING.

- Carga electrónica

Se trata de una carga electrónica programable de 2,5 kW de la marca AMREL. Es necesaria para poder generar un perfil de demanda, que puede ser el consumo de una vivienda a lo largo del día o el de una industria. Se puede simular cualquier tipo de perfil de consumo, según te interese o según lo prefieras, indicándole en cada instante de tiempo cual sería el consumo.

- Sistema de purificación de agua

Se trata de un sistema de purificación de agua de la marca MILLIPORE de 3 l/h.

- Baterías

El conjunto de baterías de plomo ácido tiene una capacidad de 367 Ah (C120) y el conjunto de baterías de ion-litio 400 Ah (C120). Ambas son de la marca EXIDE y se utilizan como elementos adicionales de almacenamiento de energía eléctrica.

- Autómata programable

Se trata de un autómata programable de la marca MODICON, modelo M340. Es el responsable de realizar el control, la supervisión y la gestión del sistema completo.

- Depósito de agua

El depósito de agua tiene una capacidad de 150 L y sirve para almacenar el agua de red que se utiliza para refrigerar o calentar el depósito de hidruro metálico. Cuando necesitamos refrigerar, el agua viene directamente de la red y, cuando necesitamos calentar, utilizamos una resistencia eléctrica. La temperatura máxima que alcanza el agua es de 60°C.

- Convertidores de potencia

El conjunto de convertidores de potencia sirve para adaptar la tensión de los equipos de la microrred a la tensión del BUS de corriente continua, ya que necesitamos que todos los elementos trabajen a la misma tensión.

## 4.2 Proceso Real Experimental

A continuación, se explican los dos procesos concretos en los que nos vamos a centrar, dentro del ciclo que se desarrolla en la red para crear el combustible y almacenarlo. Estos procesos son los de carga y descarga del depósito, los cuales se modelan en el programa CFD que se explica anteriormente, aunque en este caso se va a desarrollar la explicación del proceso real que se da en el depósito.

Gestión del calor:

Los hidruros metálicos se forman cuando el hidrógeno gaseoso reacciona con aleaciones de tierras raras. Esta reacción es exotérmica. Por lo tanto, el almacenamiento de hidrógeno debe enfriarse durante la carga y calentarse durante la descarga para compensar la entalpía de formación de hidruro. Dependiendo de la composición química de la aleación, esta reacción tiene lugar a diferentes presiones de hidrógeno y a diferentes temperaturas. La relación entre la presión del hidrógeno, la temperatura y las tasas de carga y descarga es importante en el uso de hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno.

### 4.2.1 Proceso de carga

El hidrógeno que se almacena en los metales se forma como tal en el electrolizador, el cual se encarga de separar los átomos de oxígeno y de nuestro combustible, al aumentar la presión en el compartimento donde esto ocurre, los átomos de oxígeno se ventean. El hidrogeno que se ha extraído del agua necesita llegar a una presión determinada para que el depósito pueda comenzar a absorberlo, por lo que este se va acumulando hasta que la alcanza y se abre una válvula situada antes del depósito para comenzar el proceso de carga.

El tanque goza de un intercambiador de calor por el cual circula un refrigerante (agua) que es capaz de absorber el calor interior del tanque generado por el incremento de temperatura. Los cilindros de LaNi5, que se encuentran en el interior de los tubos, son los almacenadores del combustible, formándose así el hidruro metálico, y como este proceso de carga es exotérmico, se va a liberar una cantidad de calor importante por lo que necesita de refrigeración para poder llevar a cabo del proceso sin pérdidas ni daños importantes para el tanque. Para ello se utiliza agua fría, que en esta red en concreto va a desecho, no es muy eficiente, pero se trata de un proceso experimental.

La refrigeración que se produce es muy simple, ya que el tanque funciona como un intercambiador de calor de carcasa y tubos, el agua fría se introduce y se hace circular por alrededor de los tubos (entre la carcasa y los tubos).

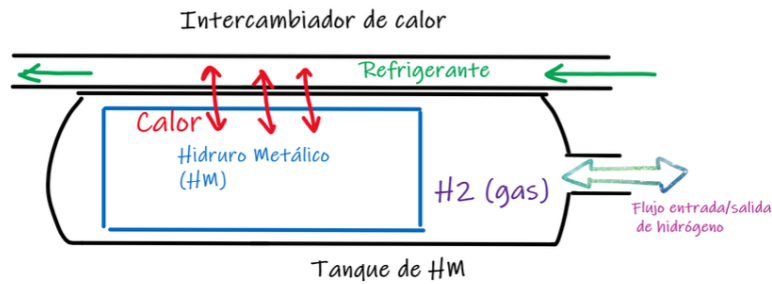


Ilustración 19: Representación de un tanque HM con intercambiador de calor.

Puesto que llevar a cabo un proceso ideal es imposible, durante la operación de carga del tanque de HM existen perturbaciones. Estas perturbaciones podrían venir de entradas desconocidas del intercambiador de calor (como la temperatura o caudal del refrigerante), del ruido de la medición del sensor o de la fuga de hidrógeno en entrada.

A pesar de la presencia de las perturbaciones, un controlador debería ser capaz de regular la presión. Siempre que se tenga una robusta realimentación, es posible generar una señal de control que haga entregar la cantidad de hidrógeno adecuada para regular la presión, habiendo predicho la tasa de reacción previamente.

#### 4.2.2 Proceso de descarga

Al contrario del proceso anterior, este es endotérmico, por lo que ambos no pueden realizarse de forma simultánea. Al ser endotérmico (absorbe calor) necesita en este caso de una fuente de calor para poder liberar el hidrógeno que ha tenido almacenado en el interior de los cilindros.

Para llevar a cabo el proceso, en este caso se hace pasar agua caliente por el interior del tanque de la misma forma que se refrigeraba el tanque en el proceso de carga. Posteriormente el hidruro comienza a liberar el hidrogeno contenido en forma gaseosa, lo que hace aumentar la presión en el interior del depósito, entonces se produce una circulación del hidrogeno entre el tanque y la pila de combustible debido a la diferencia de presiones entre ambos elementos de la red.



# 5 RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

---

Como se ha explicado anteriormente, el objeto principal de este proyecto es el estudio y simulación de dos casos en concreto, como son el proceso de carga de hidrógeno del sólido hidruro y su proceso de descarga. La caracterización de estos experimentos se ha llevado a cabo, como se ha comentado en los apartados anteriores, en el programa Ansys para modelado CFD y a continuación se presentan los resultados de forma gráfica obtenidos a partir de las simulaciones y modelos que se han utilizado para poder conocer el comportamiento térmico de este tipo de depósitos.

Para cada caso de carga y descarga se han estudiado una serie de variables, poniendo el foco en las más importantes como son el caudal de agua, la velocidad y la temperatura del sistema. Para obtener una idea mejor de cómo funciona el sistema y el papel importante que juega el caudal de agua, se han realizado seis casos diferentes de simulación en los que el setpoint de caudal se ha ido variando, tomando tres valores diferentes para cada caso.

## 5.1 Velocidad del agua.

Aunque no pueda parecer una variable importante en el sistema, en el proceso de simulación ha tomado un papel fundamental para conocer en todo momento si el proceso se estaba desarrollando correctamente, ya que era importante conocer si el agua circulaba correctamente por el interior para saber si se producía algún error en la circulación que pudiera repercutir en la distribución del calor liberado por el hidruro, y esto se reflejaba en los resultados de la simulación. Para el flujo másico, inicialmente se ha considerado que circulan 0,1 Kg/s de agua que apropiadamente son los que se usan para la refrigeración del depósito en el proceso real. También se han estudiado los casos para los valores 0,25 Kg/s y 0,5 Kg/s, y que el flujo es subsónico.

Los resultados obtenidos son independientes de la carga y descarga del sistema, puesto que el caudal de agua va a ser el mismo en cada caso. En las siguientes imágenes lo que se puede ver es el campo de velocidades del agua durante el recorrido sobre el depósito, para ello en el programa existe la opción de trazar una “streamline” con una serie de puntos que determinan la densidad de esta línea, que nos muestra el recorrido del agua por el interior y un mapeado donde se puede diferenciar las velocidades que va tomando durante el paso del agua por las partes del intercambiador.

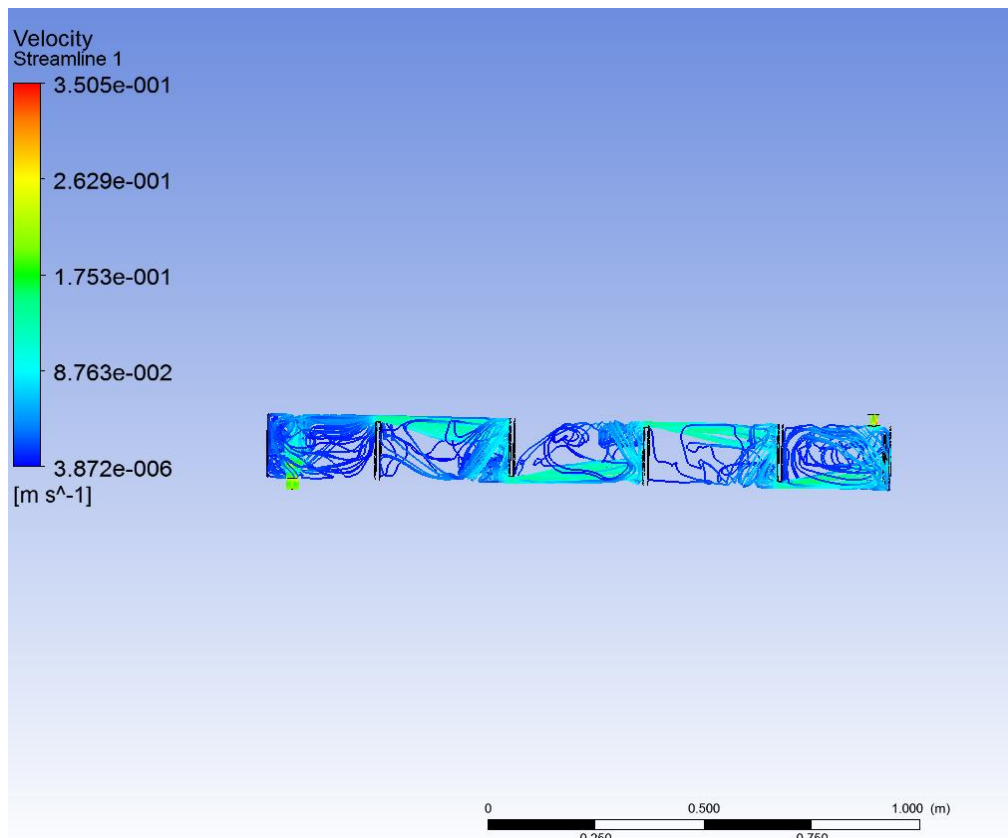


Ilustración 20. Vista perfil circulación del agua por el interior del depósito. (0,1 Kg/s)

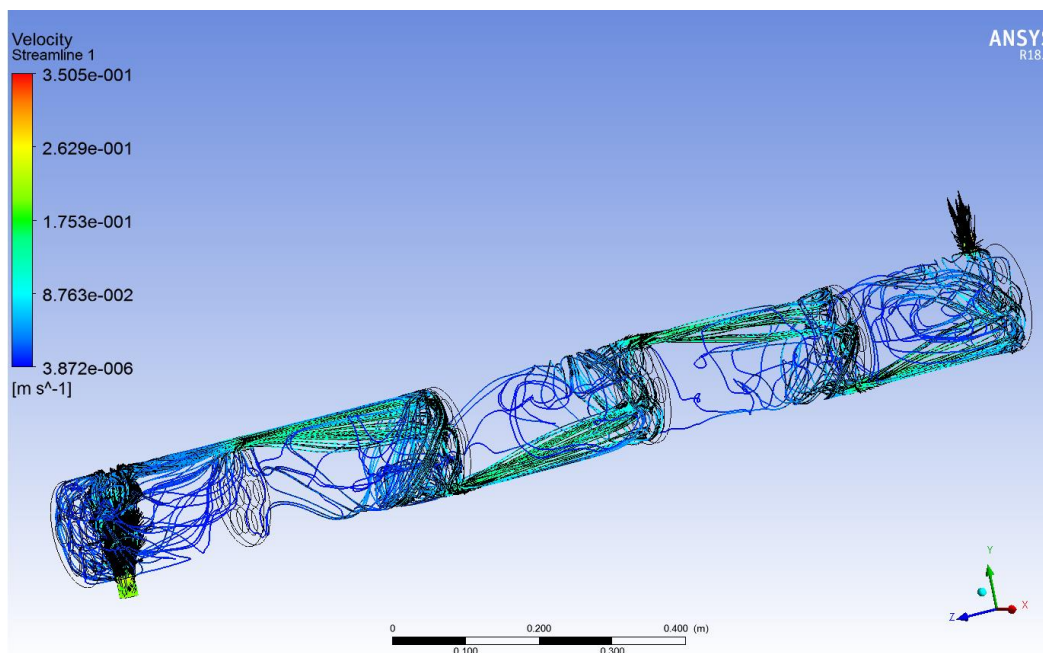


Ilustración 21. Vista circulación del agua por el interior del depósito. (0,1 Kg/s)

En estas imágenes se puede observar perfectamente el movimiento y sentido del flujo que sigue el agua durante su transcurso por el interior del depósito. Se aprecia de forma muy clara como los baffles son claves en el diseño del depósito que recuerda a un intercambiador carcasa-tubo, de forma que interrumpe el flujo horizontal para así retener el agua el máximo tiempo posible y absorber el máximo calor posible liberado por el hidruro metálico en su proceso de absorción de hidrógeno. El mapa de color muestra claramente esto que se comenta y dónde el flujo adquiere mayor velocidad. El agua circula desde la entrada que en las imágenes queda en la parte de abajo izquierda hasta la salida de la parte de arriba

derecha. El agua que circula cercana a la carcasa del sistema es la que va adquiriendo mayor velocidad. Las imágenes mostradas presentan el resultado para un caudal de 0,1 Kg/s, pero en la siguiente tabla se pueden apreciar los resultados en función de los tres caudales estudiados:

CAUDAL (Kg/s)	Velocidad agua (m/s)			
	CARCASA	DEFLECTORES	ENTRADA	SALIDA
0,1	0.0064	0.04	0.205	0.208
0,25	0.027	0.1	0.51	0.53
0,5	0.073	0.2	1.03	1.09

Tabla 8. Velocidad del agua durante su recorrido en el depósito.

Estos resultados son importantes, porque como se puede ver, al aumentar el caudal de entrada la velocidad va aumentando, lo que va a reducir el tiempo de residencia del elemento en el interior del depósito y esto puede traducirse en un peor rendimiento en el calentamiento o enfriamiento de los procesos, lo que puede mejorarse incrementando la turbulencia en el interior del intercambiador.

## 5.2 Proceso de carga

Con respecto a la carga del depósito, se presentan tanto tablas con los datos obtenidos de como imágenes del proceso simulado. Dichas imágenes representan el comportamiento del agua y del hidruro en el interior del depósito debido a la absorción de hidrógeno por parte de este último. Se representan las variables más importantes en el proceso en forma de mapas de calor donde se pueden apreciar la distribución de estas variables en el interior del tanque.

El objetivo principal de este proceso es, de forma real, absorber el máximo hidrogeno posible en los hidruros metálicos, sin que el rendimiento del proceso se vea mermado por una elevación exagerada de la temperatura, por lo que el agua juega un papel muy importante en la refrigeración del proceso de carga. El objeto de estudio de este apartado es centrarse en la parte termodinámica y cómo se comporta el sistema de forma térmica. Lo ideal en este caso es que los hidruros absorban el máximo hidrogeno posible alcanzando la mínima temperatura posible, para ello se estudian tres casos de caudal de refrigeración como se ha comentado anteriormente. Este estudio se ha llevado a cabo con una temperatura de agua a la entrada del depósito de 293 K para cada una de las variantes de caudal.

### 5.2.1 Distribución de temperaturas.

Aunque no se trate de un sistema de gran tamaño, se puede conocer la distribución de temperatura y el comportamiento, descomponiendo el depósito en varias partes y centrándonos en cada una de ellas para ver que ocurre finalmente de manera que podamos tener una idea general

Esta forma muestra de manera sencilla y clara lo que se produce en el proceso real, puesto que como vemos a continuación, el hidruro adquiere temperatura a medida que el hidrógeno es absorbido, y el agua va calentándose a lo largo de su paso por el depósito debido al intercambio de calor que se produce entre el agua y el hidruro metálico. En la siguiente imagen se puede ver, en un plano que atraviesa longitudinalmente la figura, un mapa de calor de todo el depósito donde se diferencian varias partes.

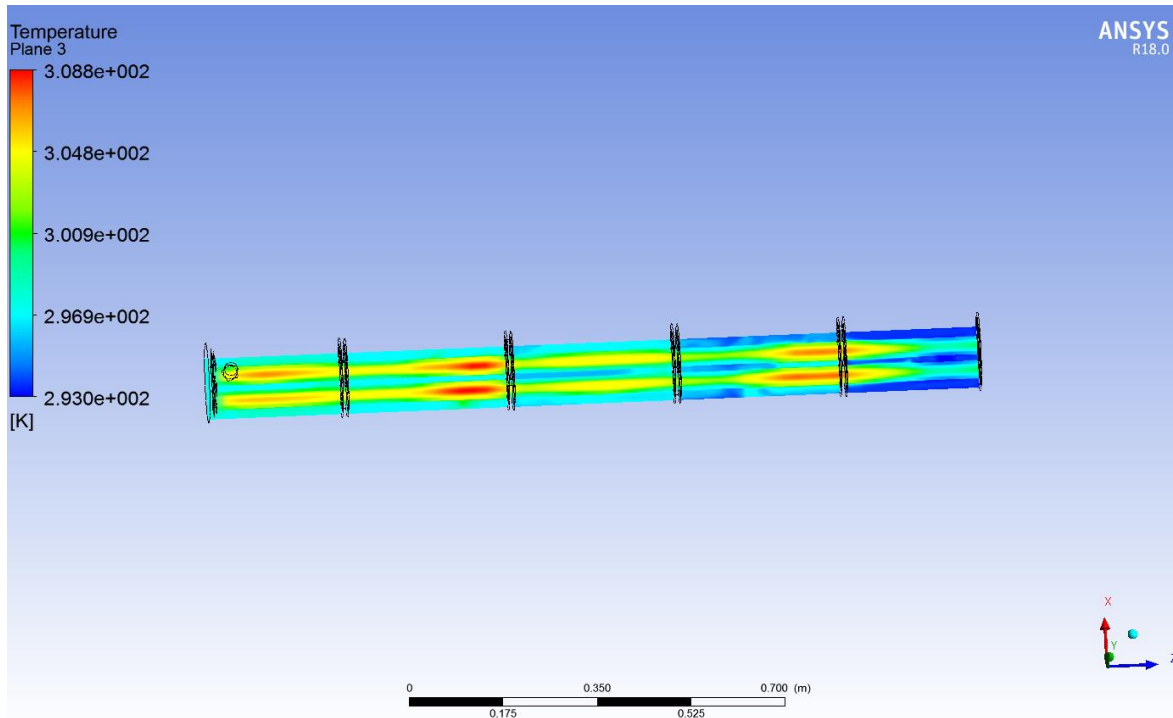


Ilustración 22. Vista en planta mapa distribución térmica interior del depósito.

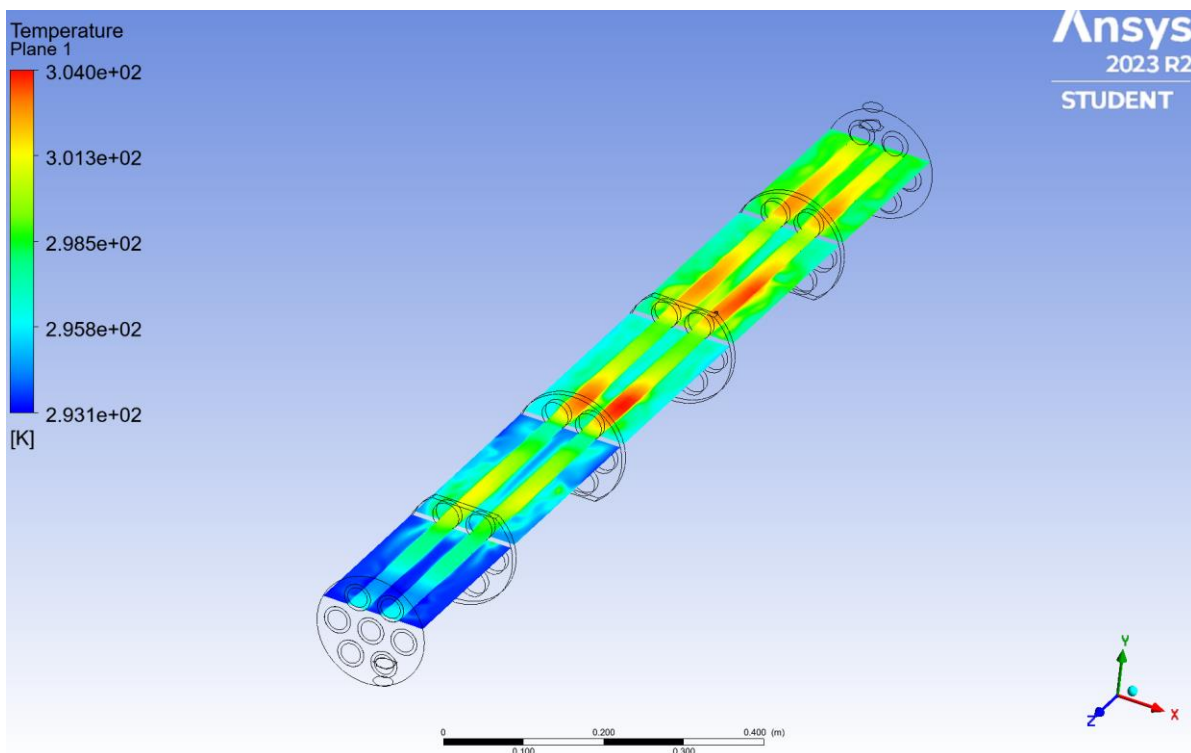
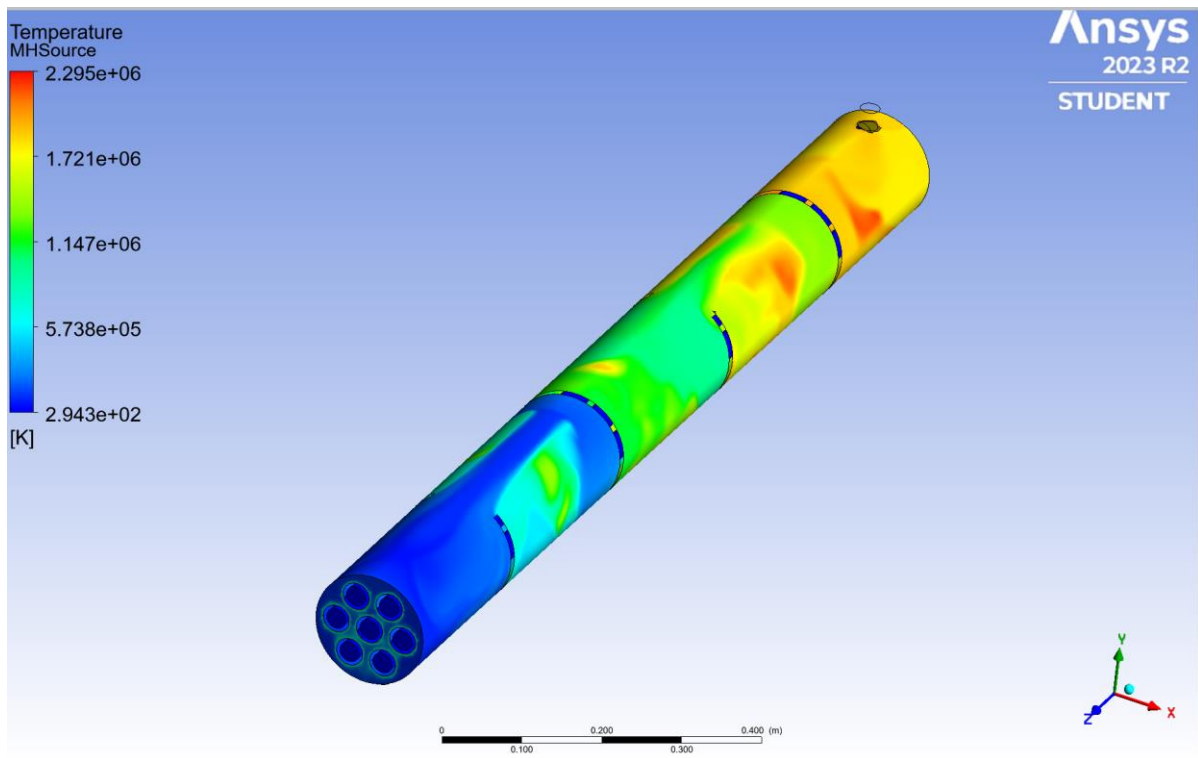


Ilustración 23. Vista distribución temperaturas interior del depósito.

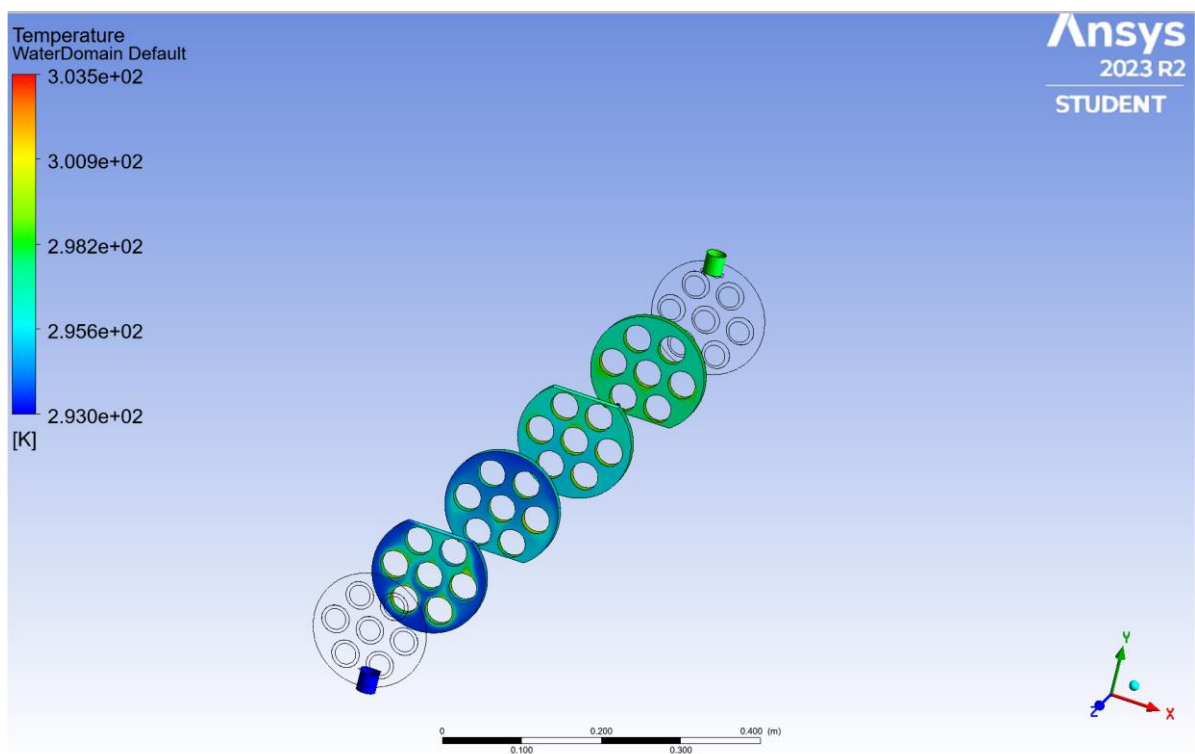
Se puede diferenciar perfectamente en estas imágenes la parte donde el agua está circulando y la parte de los hidruros metálicos, puesto que la distribución de temperaturas es diferente y sobre todo en el agua, va cambiando a lo largo de su paso por el interior.

También es notable como se puede diferenciar la entrada y salida del agua gracias al mapa de calor. Se aprecia de forma clara como el hidruro debido al aumento de temperatura que sufre durante el proceso, va calentando de forma progresiva el agua hasta la salida.

En las siguientes imágenes, se muestra cómo se comportan la carcasa del intercambiador y los deflectores térmicamente.



*Ilustración 24. Vista distribución temperaturas en la carcasa.*



*Ilustración 25. Vista distribución temperaturas deflectores.*

Para cada caso de carga (diferencia de caudal) la carcasa y los deflectores tienen una distribución de temperaturas diferentes, puesto que en los deflectores se mantiene una temperatura mayor que en la carcasa ya que el agua está más cerca de los hidruros y calienta más rápidamente las partes interiores del

depósito que las exteriores. En la siguiente tabla se puede apreciar la diferencia de temperatura en cada caso.

PROCESO CARGA						
CAUDAL (Kg/s)	CARCASA		DEFLECTORES		ENTRADA	SALIDA
	T media (K)	T máx. (K)	T media (K)	T máx. (K)	T media (K)	T media (K)
0,1	295,88	299,1	296,5	303,5	293	301,73
0,25	293,74	294,8	293,9	297,6	293	296
0,5	293,3	293,9	293,3	295	293	294,6

Tabla 9. Valores resultados de temperatura tras simulación.

A continuación, se muestran los resultados sobre el comportamiento térmico de forma conjunta en el agua y en los hidruros. En la siguiente imagen se aprecia en el mapa de calor en el rango que se va a mover el agua durante el proceso para el caso de carga con 0,1 Kg/s de agua de refrigeración.

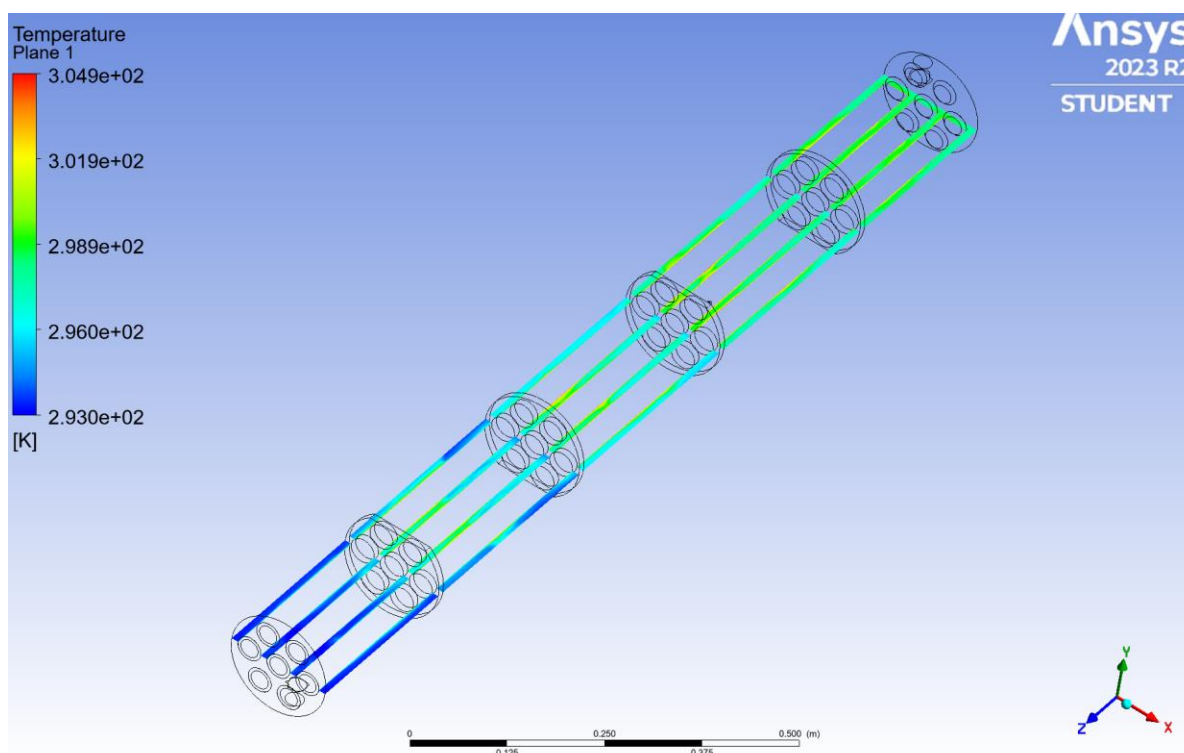


Ilustración 26. Vista distribución temperaturas hidruros interiores.

En el caso que estamos viendo de flujo masico 0,1 Kg/s de agua, la temperatura media del elemento en todo el depósito es de 296,5 K y la máxima alcanzada es de 303 K, pero como hemos visto, estos valores son variables en función del caudal de agua introducido ya que la velocidad del agua va a ser determinante. La temperatura máxima puede parecer un dato menos importante, pero esto nos marca, aparte de otras cosas, la cantidad de calor que el agua es capaz de atrapar de los hidruros y por tanto ver si el sistema se está refrigerando correctamente. En la siguiente tabla se muestran los valores para cada caso de flujo.

PROCESO CARGA			
CAUDAL (Kg/s)	AGUA REFRIGERACIÓN		
	T media (K)	T máx. (K)	T mín. (K)
0,1	296,5	303	293
0,25	294,4	297,7	293
0,5	293,2	295	293

Tabla 10. Temperatura agua tras simulación.

Por parte de los hidruros, la temperatura máxima que alcanzan, debido a la elevación de la temperatura provocada por la absorción del hidrogeno, es de 303,7 K estudiando el caso para un flujo de 0,1 Kg/s de agua. En la siguiente imagen se puede apreciar el mapa de calor en un plano que atraviesa el volumen de hidruro metálico.

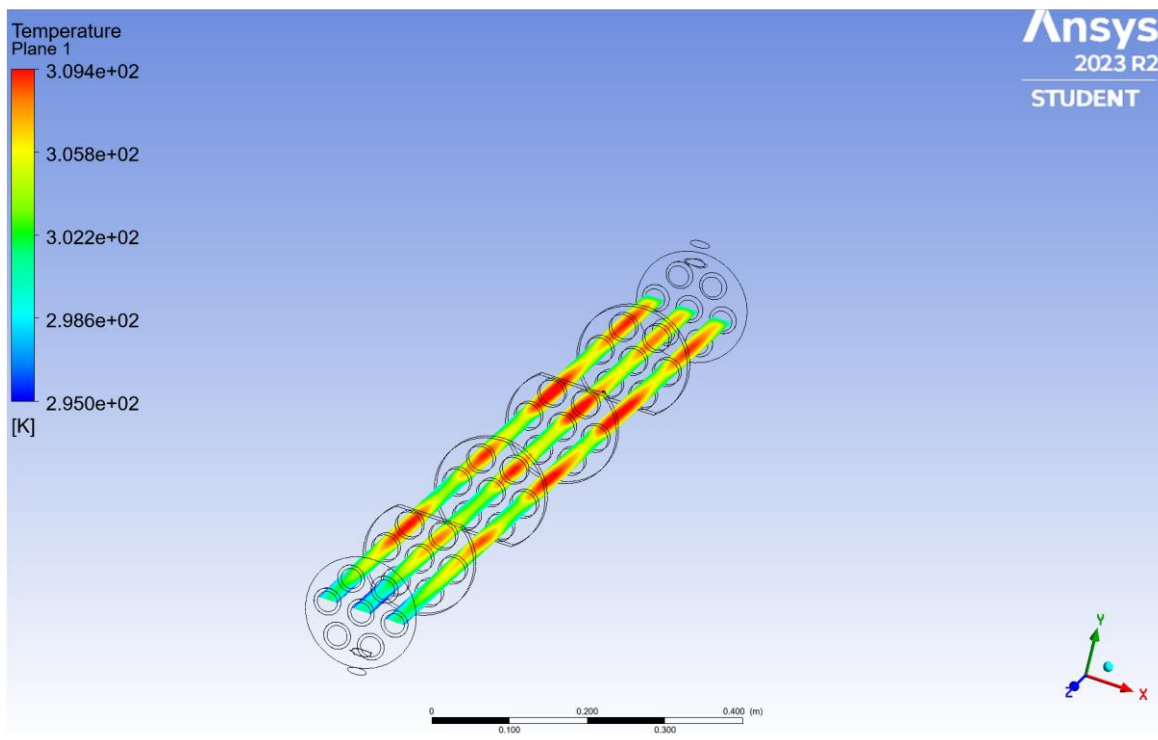


Ilustración 27. Vista distribución temperaturas hidruros interiores.

En la siguiente tabla se muestran los demás resultados para cada caudal de agua estudiado. En el caso que se está estudiando, la temperatura de los hidruros va a moverse entre los 295 K y los 309,4 K, dependiendo de donde midamos esta temperatura, para una temperatura de agua de entrada de 293 K para todos los casos.

PROCESO CARGA			
CAUDAL (Kg/s)	HIDRUROS METÁLICOS		
	T media (K)	T máx. (K)	T mín. (K)
0,1	303,7	309,4	295
0,25	299,6	303,75	294
0,5	297,25	301	293,5

Tabla 11. Temperatura hidruros tras simulación.

### 5.3 Proceso de descarga

Para el proceso de descarga de hidrógeno, como se ha explicado en algunos puntos anteriores, es necesario elevar la temperatura de los hidruros metálicos. Para ello, el proceso es el contrario que en el proceso de carga, se hace circular agua por el interior del depósito, entre los hidruros y la carcasa a modo de intercambiador de calor. En la simulación para este caso, se han tomado los mismos puntos de partida que en el proceso de carga, aunque variando, como es obvio, la temperatura de entrada de agua puesto que necesitamos introducir agua caliente. Para ello se ha considerado una temperatura de 318 K a la entrada.



Para este caso también se ha estudiado el sistema con tres caudales de agua diferentes como en el proceso descrito anteriormente. En la descarga también se hace importante, aun más si cabe, aumentar al máximo el tiempo de residencia del agua en el depósito, ya que para elevar los hidruros a una buena temperatura es necesario encontrar el caudal adecuado para que la velocidad del agua no sea demasiado alta, y así, liberar todo el hidrógeno atrapado.

### 5.3.1 Distribución de temperaturas.

Para ver de forma gráfica la simulación y comportamiento de este proceso, se presentan diferentes imágenes del sistema descompuesto en las partes más importantes, y así tener una visión más global y una aproximación del proceso en la vida real.

En este caso la temperatura a la entrada es de 318 K (45°C), y en las siguientes imágenes a través del plano transversal que atraviesa toda la sección del depósito, se puede apreciar la distribución de temperaturas de forma general, que posteriormente se analiza descomponiendo el sistema en sus partes más importantes. El agua como es lógico va perdiendo este calor a lo largo del recorrido del depósito, que va ganando cada uno de los hidruros de forma progresiva y lineal. En este caso, las imágenes que se analizan son para el caso en el que el flujo masico de agua es de 0,1 Kg/s.

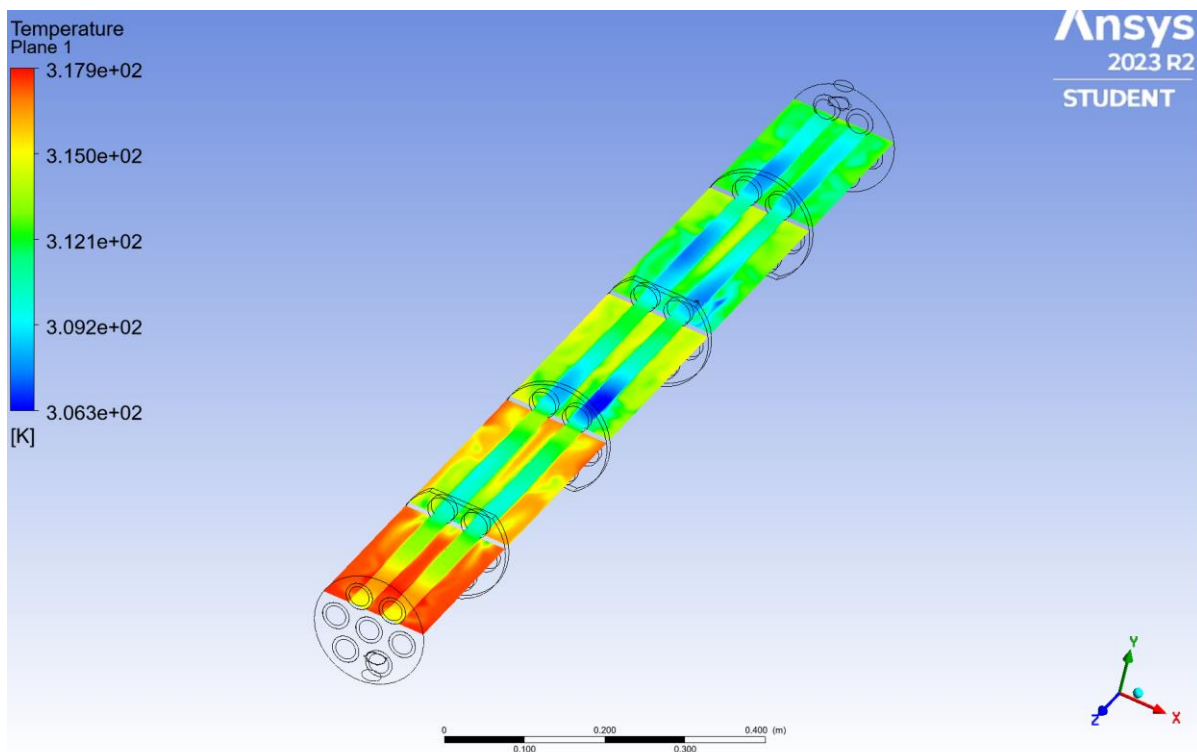
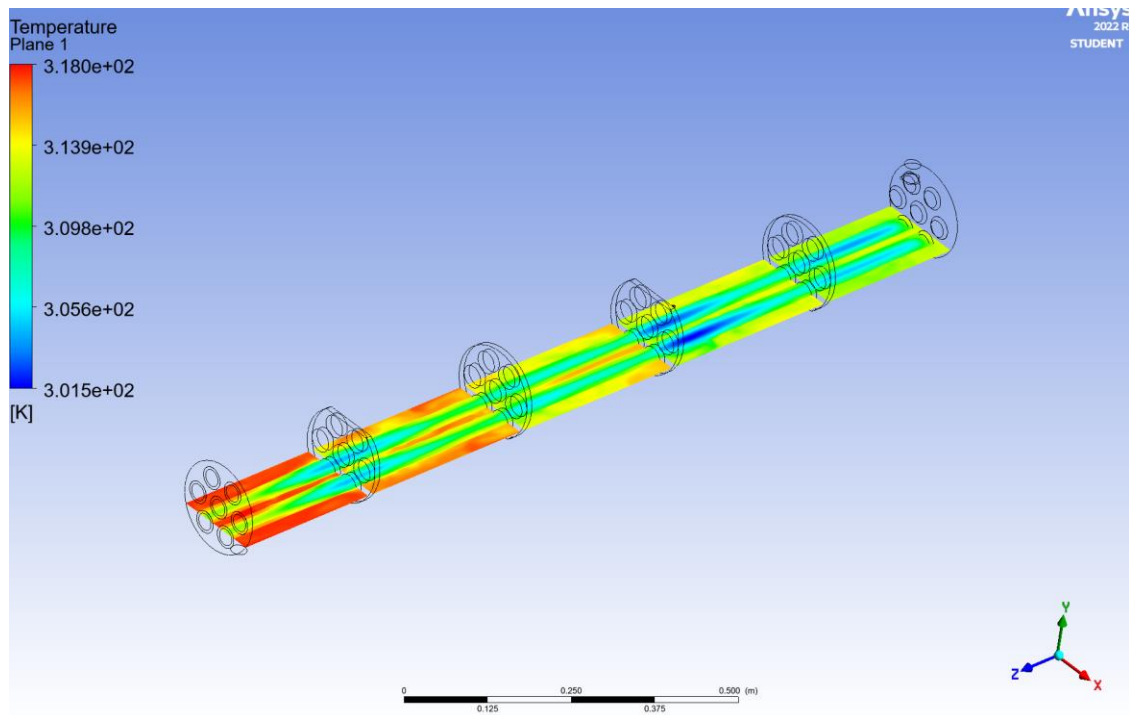


Ilustración 28. Vista mapa distribución térmica interior del depósito.

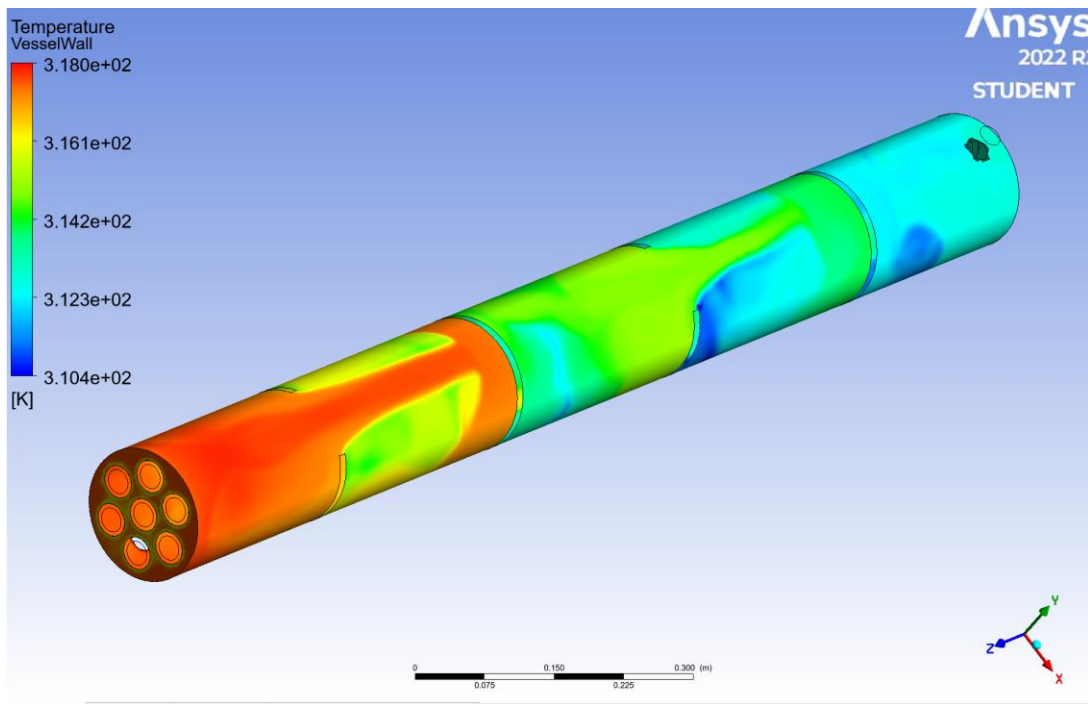




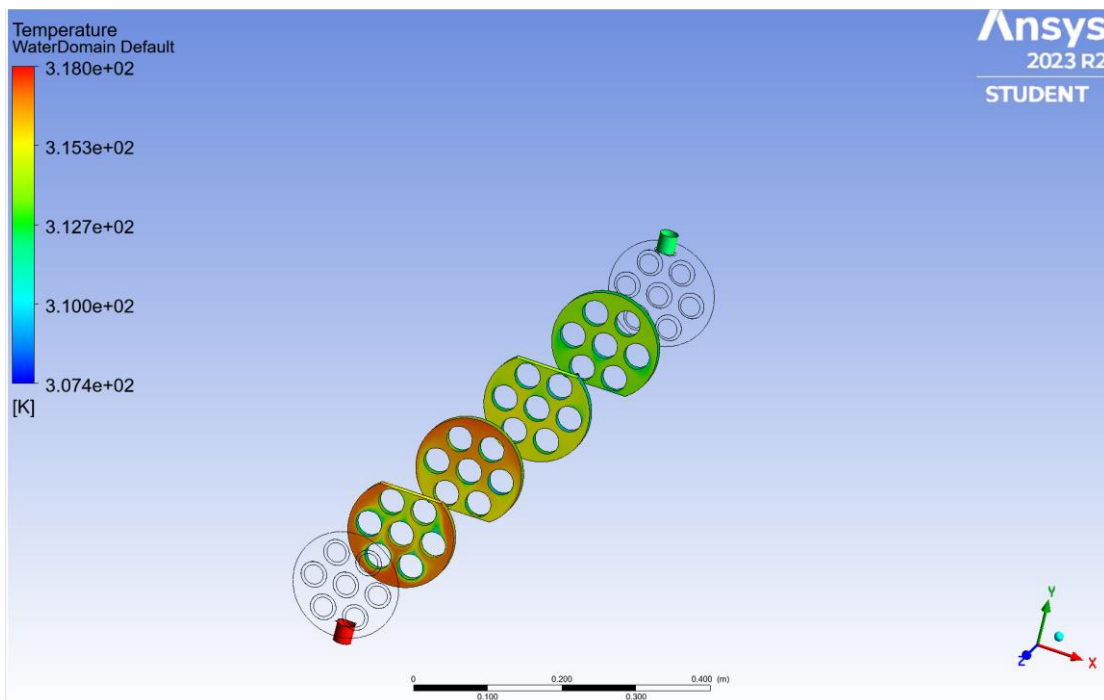
*Ilustración 29. Vista distribución temperaturas interior del depósito.*

De forma general, se puede observar como la temperatura en todo el depósito oscila entre los 318 K de entrada hasta los 301,5 K de las partes más frías del hidruro que no llegan a calentarse del todo, lo que puede ser un problema de cara a la liberación del hidrogeno, problema que puede solucionarse controlando los setpoints de inicio. Como se puede ver el agua donde más caliente permanece es en la parte de la entrada, donde los hidruros consiguen absorber calor hasta llegar a unos 301 K. A medida que el agua avanza en el depósito es más difícil calentarlos, puesto que el agua cada vez va perdiendo más calor, quedando algunas partes de hidruro a temperatura más baja debido a que se va alcanzando un equilibrio térmico entre las partes del sistema.

En los siguientes gráficos se puede apreciar la distribución de temperatura en las partes de la carcasa y deflectores respectivamente, y la temperatura que alcanza cada una de ellas al finalizar el proceso. En la primera, se ve claramente la rapidez con la que el agua va perdiendo calor al producirse equilibrio entre este elemento y los hidruros.



*Ilustración 30. Vista mapa distribución térmica en la carcasa.*



*Ilustración 31. Vista mapa distribución térmica en los deflectores.*

A continuación, en las tablas siguientes se resumen los resultados obtenidos que se muestran en los mapas térmicos anteriores. Analizando los resultados en las tablas, se repite en cada caso que a mayor caudal estamos consiguiendo mejorar la temperatura media y estrechando el cerco entre las temperaturas mínimas y máximas, es decir, no existe tanta diferencia de temperatura en los elementos del tanque.

PROCESO DESCARGA						
CAUDAL (Kg/s)	CARCASA		DEFLECTORES		ENTRADA	SALIDA
	T media (K)	T mín. (K)	T media (K)	T mín. (K)	T (K)	T media (K)
0,1	314,7	310	314	307,7	318	311,9
0,25	316,6	315,4	316,4	312,8	318	315,7
0,5	317,8	317	317,9	316	318	316,5

Tabla 12. Valores resultados de temperatura tras simulación.

Como en el proceso de carga, el objeto de estudio más importante a la hora de valorar los procesos es la distribución de temperaturas tanto en el agua como en los hidruros. En las siguientes imágenes se puede apreciar el comportamiento térmico al finalizar la simulación de la descarga de hidrogeno, al igual que los resultados obtenidos en forma de valores en las siguientes tablas.

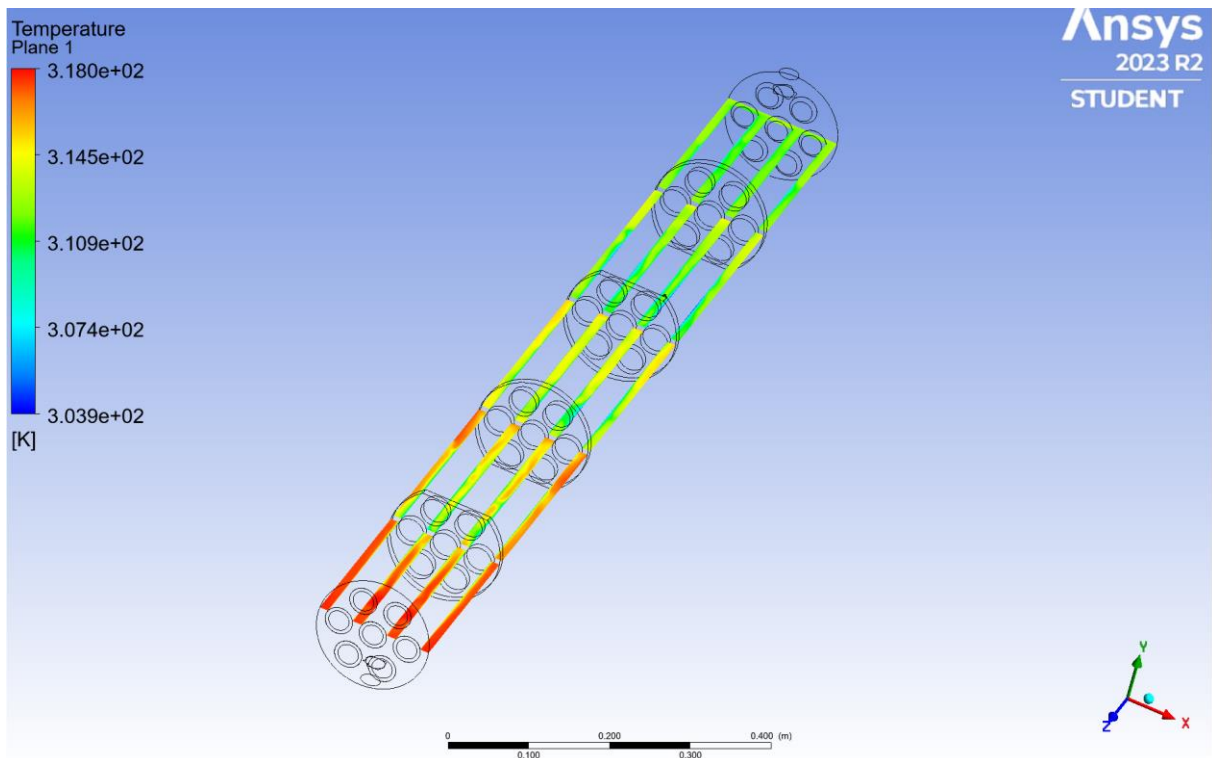


Ilustración 32. Vista mapa distribución térmica en el agua.

PROCESO DESCARGA			
CAUDAL (Kg/s)	AGUA REFRIGERACIÓN		
	T media (K)	T máx. (K)	T mín. (K)
0,1	313,67	318	304,8
0,25	316,2	318	312,4
0,5	317,83	318	315,7

Tabla 13. Temperatura agua tras simulación.

En el caso del agua, si trazamos un plano transversal que nos muestre la temperatura en la superficie donde el agua transcurre por el depósito, para un caudal de 0,1 Kg/s se puede observar que el agua se encuentra a una temperatura entre los 318 K de la entrada y los 305 K como mínimo cuando ha perdido calor a lo largo de su recorrido. Se puede ver en varias imágenes el comportamiento del agua en varios planos, donde de media el agua queda a una temperatura de 313,7 K, lo que se traduce en una pérdida de unos 5 grados de temperatura media.

En el caso de los hidruros metálicos, podemos ver varios planos cortantes en los que podemos ver su comportamiento térmico al finalizar las simulaciones. En la tabla se traduce en valores lo que se muestra de forma gráfica en las imágenes.

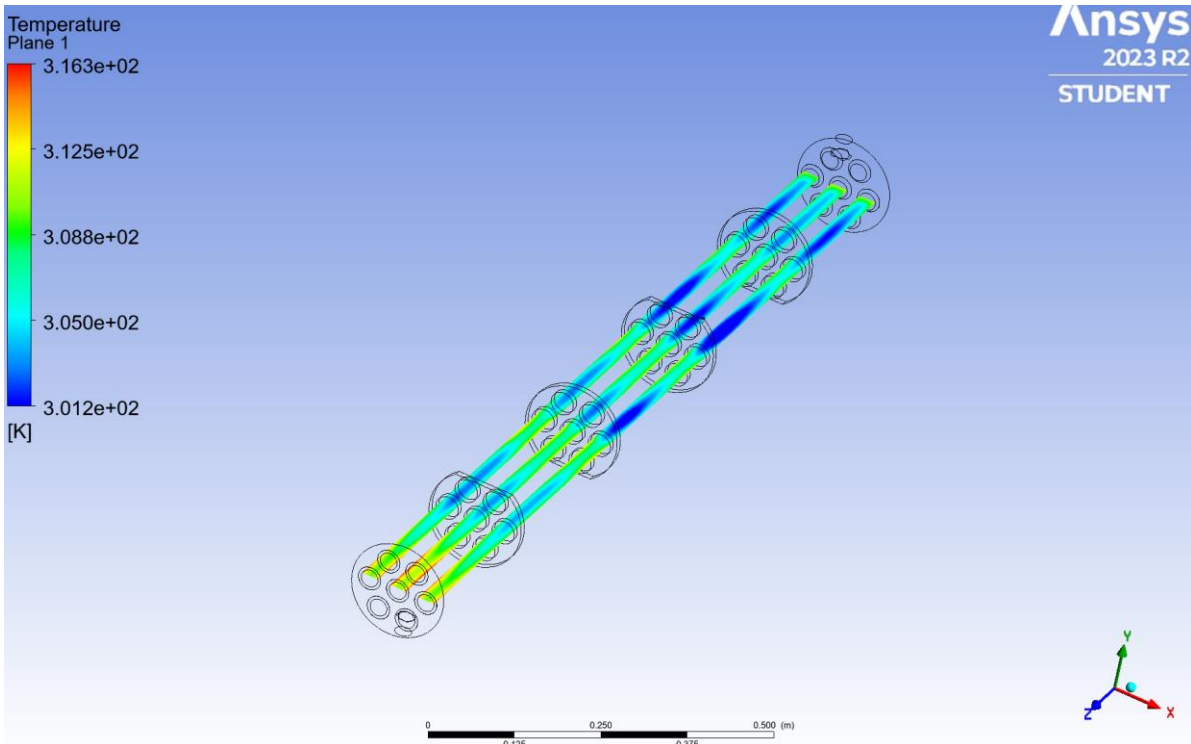


Ilustración 33. Vista mapa distribución térmica en los hidruros.

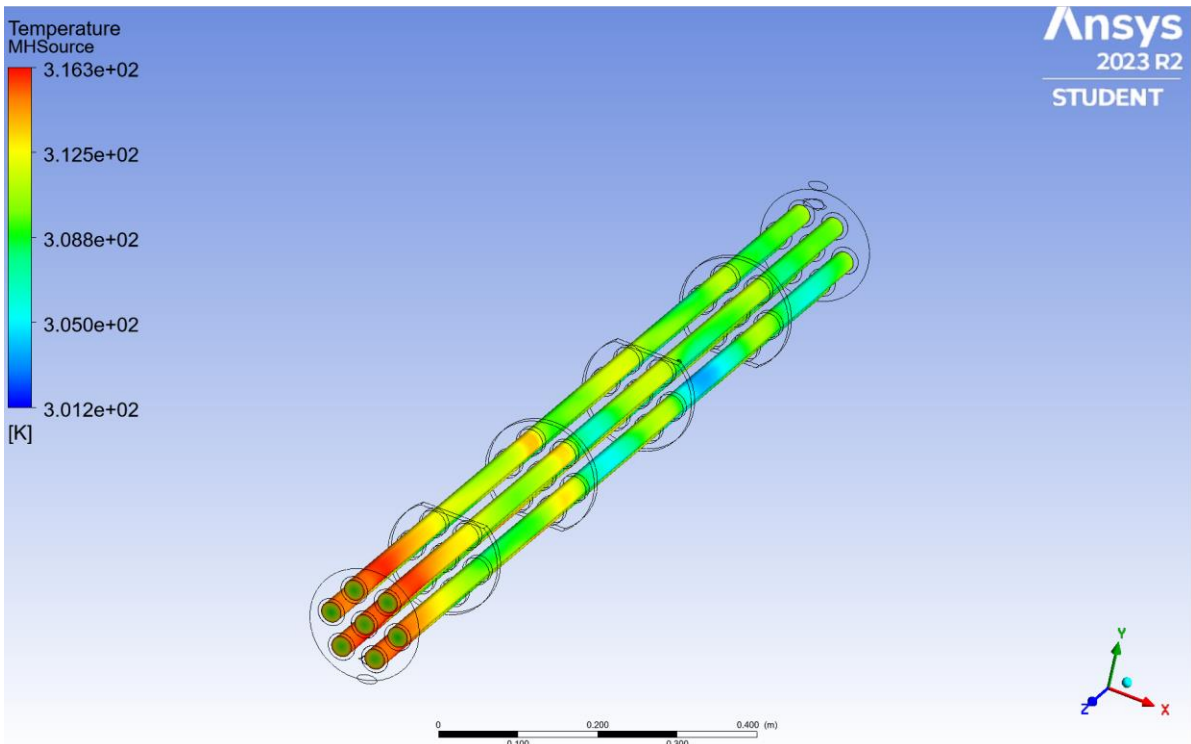


Ilustración 34. Vista mapa distribución térmica en los hidruros (volumen).

PROCESO DESCARGA			
CAUDAL (Kg/s)	HIDRUROS METÁLICOS		
	T media (K)	T máx. (K)	T mín. (K)
0,1	310,43	316,3	301,2
0,25	313,5	317	307,15
0,5	315,1	317,4	311,3

*Tabla 14. Temperatura hidruros tras simulación.*

Al finalizar el proceso, si nos centramos en el caudal que se está estudiando como ejemplo, lo que en el agua se traducía en una pérdida de temperatura de 5 grados, en los hidruros la temperatura máxima que se alcanza como máximo es de 316,3 K. La temperatura máxima para tal caudal de agua que se consigue es de 310,4 K, pero como se puede apreciar en los gráficos de temperatura, algunas partes de los hidruros llegando a la salida del tanque quedan frías, lo que significa que el rendimiento no es perfecto para este caudal. En la tabla se aprecian los resultados para este caudal y para los otros con los que se han realizado las simulaciones.

## 6 CONCLUSIONES

---

Ante un contexto energético con una tendencia claramente cambiante en los últimos años, actualmente el hidrógeno como combustible aparece, quizá no como una solución total a las fuentes no renovables a vistas de ser un vector energético independiente a corto plazo, pero si como un complemento importante a las fuentes más importantes, ya que posee las características de una potencial fuente para un empleo sostenible: limpia, renovable e ilimitada.

La densidad energética que posee el hidrógeno, lo convierte en un potencial competidor dentro de las energías renovables, pero si consigue además ser competitiva en todo su proceso, puede llegar en un medio plazo a competir más allá de las energías renovables. Ser más competitiva en todo su proceso quiere decir, ser sostenible y segura en su obtención (a partir de energías renovables) y ser viable económicamente en su transporte y almacenamiento, que es donde actualmente se encuentran los principales inconvenientes, aunque cierto es que en los últimos años se ha desarrollado y ha investigado bastante para dar soluciones fiables.

Aunque como se comenta anteriormente, el transporte y almacenamiento es algo que todavía no se ha desarrollado lo suficiente como para dotar de una independencia competitiva a esta forma de energía y abastecimiento, cierto es que los hidruros metálicos parecen una solución importante frente a los sistemas utilizados normalmente en este campo. Las temperaturas y presiones de operación en este sistema son una ventaja frente a las diferentes tecnologías existentes sobre almacenamiento, ya que las condiciones de operación se hacen extremas en muchos de los casos, además de dotar de un amplio abanico en el uso de diferentes materiales existentes.

El trabajo propuesto analiza esto último comentado, la manejabilidad de las operaciones y condiciones bajo las que trabaja este hidruro metálico en sus procesos reales, que como se ha visto reflejado en los estudios, no es necesario utilizar temperaturas fuera del rango de entre 20-45°C y con presiones en el interior del hidruro (fuera del alcance del proyecto) moderadas en torno a los 5 bar. Para aplicaciones más sofisticadas las temperaturas quedan en un rango más alto de entre los 60-100°C, pero siguen siendo asumibles en comparación con otras tecnologías de almacenamiento como pueden ser la criogénica o licuefacción que requieren de presiones y temperaturas excesivas.

A pesar de ello, es cierto que los sistemas de almacenamiento de hidrogeno actualmente limitan su aplicación para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala, lo que no la hace totalmente eficiente en comparación con otras alternativas. El enfoque principal de esta tecnología se centra en aplicaciones móviles, autónomas o que requieren de una alimentación ininterrumpida. Aunque un punto importante a su favor es el impulso político y empresarial recibido, que en los próximos años se espera una apuesta más firme y global como vector energético.

# REFERENCIAS

---

- [1] Enrique Velo García, «Desafíos del sector de la energía como impulsor del desarrollo humano», 2006.
- [2] A. Puszkiel, Julián, «Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias de la Energía. Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno», 2012.
- [3] Olena Leonidivna Naidiuk; Paúl Torres Jara, «Introducción al análisis térmico y de fluido mediante Ansys», 2018.
- [4] Daniela Bellon Monsalve, «Almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos: Síntesis y Caracterización», 2018.
- [5] US Department of Energy, «Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles», 2015.
- [6] A. Züttel, «Hydrogen storage methods», Naturwissenschaften, 2004.
- [7] Jinmoo Nam, Johan Ko, Hyunchul Ju, «Three-dimensional modeling and simulation of hydrogen absorption in metal hydride hydrogen storage vessels», Applied Energy 89, 2012.
- [8] Mahvash Afzal, Pratibha Sharma, «Design of a large-scale metal hydride based hydrogen storage reactor: Simulation and heat transfer optimization», Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, 2018.
- [9] Kui Jiao, Xianguo Li, Yan Yin, Yibo Zhou, Shuhau Yu, Qing Du, «Effects of various operating conditions on the hydrogen absorption processes in a metal hydride tank», Applied Energy 94, 2012.
- [10] José Ignacio Linares Hurtado; Beatriz Yolanda Moratilla Soria, «El hidrógeno y la energía», Colección: Avances de ingeniería, 2007.
- [11] Laura Pérez, «Métodos de almacenamiento de hidrógeno» [En línea]. Available: <https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/>
- [12] «Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos» [En línea]. Available: <https://www.norvento.com/blog/almacenamiento-hidrogeno/>
- [13] «3 metodos para el almacenamiento de hidrógeno» [En línea]. Available: <https://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>
- [14] «Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas» [En línea]. Available: <https://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>
- [15] Roque Aguado Molina; José Luis Casteleiro Roca; Esteban Jove Pérez; Francisco Zayas Gato; Héctor Quintián Pardo; José Luis Calvo Rolle, «Hidrógeno y su almacenamiento. El futuro de la energía eléctrica», 2021.
- [16] S. S. Mohammadshahi, E.M. A. Gray, y C. J. Webb, «A review of mathematical modelling of methal-hybride systems for hydrogen storage applications», Int. J. Hydrogen Energy, vol 41, nº 5, 2016.
- [17] G. Mohan, M. Prakash Maiya, S. Srinivasa Murthy, «Performance simulation of metal hybride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchangers tubes», Int. J. Hydrogen Energy, vol 32, 2007.
- [18] N. Armaroli, V. Balzani, «Energy for a Sustainable World», 2010.
- [19] Alicia Li Jen Keow, Amy Mayhall, Marzia Cescon, Zheng Chen, «Active disturbance rejection control of metal hydride hydrogen storage», Int. J. Hydrogen Energy, vol 46, nº 1, 2021
- [20] A. Bakker, «Applied computational fluid dynamics» [En línea]: <https://www.bakker.org/index.htm>
- [21] Jenni A, Nasrallah SB, Lamloumi J., «Experimental and theoretical study of a methal hydrogen reactor», Int. J. Hydrogen Energy, vol. 24, 1999.
- [22] Jenni A, Askri F., Nasrallah SB, «Dynamic behaviour of metal-hydrogen reactor during hydriding process», Int. J. Hydrogen Energy, vol. 29, 2004.
- [23] Wang Y, Adroher XC., Chen J, Miller T., «Three-dimensional modeling ofnhydroge sorption in metal hydride hydrogen storage beds», Int. J. Hydrogen Energy, vol. 194, 2009.

