



# **Definición de criterios de diseño de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno producido con energías renovables**

Tesis Doctoral

Presentada por:

*Eduardo Manuel López González*

Dirigida por:

*Dr. Manuel Antonio Silva Pérez      Dr. Manuel Felipe Rosa Iglesias*

Sevilla, marzo de 2013

A mi familia. Raíces, camino y esperanzas.

## **Agradecimientos**

Este trabajo de Tesis Doctoral ha tenido mucho en común con una carrera de fondo. Partí de la salida hace bastante tiempo ya, sin tener del todo claro si las fuerzas podrían acompañarme durante todo el recorrido. Y, en efecto, ha habido momentos de incertidumbre y de desesperanza, pero siempre he podido contar en los diferentes tramos del trayecto con el ánimo y el apoyo que, de una forma u otra, me han permitido llegar a esta meta.

La carrera no hubiera comenzado sin los medios que puso a mi disposición el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), gracias al apoyo que se recibió para este programa desde la Junta de Andalucía.

En el camino, gracias a Fernando Isorna, Jesús Narbona, Manuel Gil, Manuel Borrero, Jaime, Rosa, Laura, Susana, Marcos, Antonio González, Francisco Gómez, Graciano, Jesús, Carmen, Loreto, Esther y Pilar, compañeros en INTA, en El Arenosillo y en Torrejón, por su apoyo e interés.

Gracias también a otras personas que han pasado por el Instituto en los últimos años, y que han puesto su granito de arena en la consecución de este objetivo: Rafael Luque, Miguel, Juan, Rafa, Marina.

Gracias a personas de otros centros, empresas e instituciones, que con sus ideas y proyectos me han permitido ir ganando experiencia e incorporarla a los objetivos de esta Tesis: Carlos Bordons y Miguel Ángel Ridao; África y Verónica; Javier Pino, Alfredo y Luis; Yolanda Briceño.

Gracias a mi esposa, Charo, y a mis hijos, Pablo y María, por su paciencia y comprensión cuando no podía estar con ellos todo lo que hubiese querido. A mis hermanos (y hermanas), y a mis padres, en especial a mis padres.

Finalmente, mi sincera gratitud a mis directores de Tesis, Manolo Silva Y Felipe Rosa, sin cuyo apoyo, supervisión y ayuda, esta carrera no hubiese llegado nunca a la meta.

## Índice de contenidos

Resumen.....	1
Summary.....	4
1 Objetivo, justificación y metodología.....	7
2 Estado del arte del almacenamiento de hidrógeno en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.....	9
2.1 Estado del arte del almacenamiento de energía eléctrica.....	9
2.1.1 Almacenamiento mediante aire comprimido.....	9
2.1.2 Almacenamiento mediante bombeo de agua.....	10
2.1.3 Almacenamiento de energía en baterías plomo-ácido.....	11
2.1.4 Almacenamiento de energía en baterías avanzadas y de flujo... ..	12
2.1.5 Almacenamiento de energía en volantes de inercia.....	14
2.1.6 Almacenamiento de energía en superconductores magnéticos .	15
2.1.7 Almacenamiento de energía en condensadores electroquímicos	16
2.1.8 Visión general sobre tecnologías de almacenamiento de energía	17
2.1.9 Almacenamiento de energía en hidrógeno.....	21
2.2 Métodos de almacenamiento de hidrógeno.....	24
2.2.1 Almacenamiento en forma gaseosa.....	24
2.2.2 Almacenamiento en estado líquido.....	32
2.2.3 Almacenamiento en estado sólido.....	36
2.3 Almacenamiento de hidrógeno producido con energías renovables..	54
2.4 Referencias bibliográficas.....	56
3 Criterios generales de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno.....	68
3.1 Criterios de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable en instalaciones estacionarias: Antecedentes y justificación de Tesis Doctoral.....	68
3.2 Identificación de los principales criterios de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable en instalaciones estacionarias.....	70
3.3 Descripción general de principales equipos y componentes.....	80
3.3.1 Sistema de generación de energía eléctrica basado en renovables.....	81
3.3.2 Sistema de generación de hidrógeno.....	82
3.3.3 Sistema de almacenamiento de hidrógeno.....	84
3.3.4 Sistema de utilización de hidrógeno.....	85
3.3.5 Sistema de control y adquisición de datos de la instalación.....	87
3.3.6 Sistemas auxiliares y de servicio de la instalación.....	87
3.3.7 Sistemas de seguridad de la instalación.....	89
3.4 Análisis energético de sistemas.....	90
3.5 Análisis exergético de sistemas.....	92
3.6 Análisis económico de sistemas.....	95
3.7 Análisis de riesgos de sistemas. Seguridad.....	97
3.8 Referencias bibliográficas.....	99
4 Descripción de la instalación experimental de ensayos: Sistema de almacenamiento de H <sub>2</sub> solar del INTA en El Arenosillo (Huelva). Plan de ensayos de la instalación.....	105

4.1	Criterios y parámetros de diseño .....	105
4.2	Descripción general del sistema .....	117
4.2.1	<i>Descripción de la instalación de almacenamiento de hidrógeno a presión.</i> 117	
4.2.2	<i>Descripción de la instalación de almacenamiento en hidruros metálicos.</i> .....	124
4.3	Descripción del plan de ensayos .....	130
4.3.1	<i>Plan de ensayos para caracterización de componentes</i> .....	132
4.3.2	<i>Plan de ensayos de operación: Evaluación energética y exérgica del sistema</i> .....	136
4.3.3	<i>Fiabilidad y degradación de componentes</i> .....	138
4.4	Referencias bibliográficas .....	138
5	Evaluación de los resultados de operación .....	140
5.1	Caracterización de componentes individuales .....	140
5.1.1	<i>Caracterización del contenedor de hidruros metálicos.</i> .....	140
5.1.2	<i>Caracterización del grupo de bombeo de hidrógeno.</i> .....	145
5.1.3	<i>Caracterización del compresor de aire.</i> .....	146
5.2	Evaluación energética del sistema .....	147
5.2.1	<i>Método de evaluación.</i> .....	147
5.2.2	<i>Desarrollo del plan de ensayos.</i> .....	149
5.2.3	<i>Evaluación de resultados experimentales.</i> .....	155
5.2.4	<i>Cálculo de la densidad de almacenamiento de energía de la instalación.</i> .....	158
5.2.5	<i>Cálculo del rendimiento energético de la instalación.</i> .....	162
5.3	Evaluación exérgica del sistema .....	166
5.3.1	<i>Caso 1: Llenado del pulmón desde el electrolizador</i> .....	173
5.3.2	<i>Caso 2: Vaciado del pulmón</i> .....	174
5.3.3	<i>Caso 3: Llenado del depósito de hidruros</i> .....	176
5.3.4	<i>Caso 4: Descarga del depósito de hidruros</i> .....	179
5.3.5	<i>Caso 5: Llenado de botellas a presión</i> .....	180
5.3.6	<i>Caso 6: Vaciado de botellas a presión</i> .....	183
5.3.7	<i>Análisis de resultados por modo de operación.</i> .....	184
5.4	Puesta en marcha de la instalación .....	188
5.5	Fiabilidad y degradación de componentes .....	189
5.6	Estudio de análisis de riesgos del sistema .....	189
5.7	Referencias bibliográficas .....	196
6	Conclusiones y recomendaciones de diseño .....	197
6.1	Conclusiones de carácter general .....	197
6.2	Conclusiones sobre la clasificación de criterios de diseño .....	198
6.3	Conclusiones de la evaluación de la instalación experimental del INTA 199	
6.3.1	<i>Evaluación energética</i> .....	199
6.3.2	<i>Evaluación exérgica</i> .....	201
6.3.3	<i>Análisis de riesgos de la instalación experimental</i> .....	202
Anexo I:	Características físico-químicas y propiedades del hidrógeno .....	203
I.1.	Datos básicos .....	203
I.2.	Propiedades físicas y químicas .....	205
I.3.	Contenido energético .....	212
I.4.	Licuefacción de hidrógeno .....	216
I.5.	Costes de producción de hidrógeno .....	222

I.6.	Consideraciones sobre seguridad en el manejo de hidrógeno .....	227
I.6.1.	<i>Consideraciones básicas</i> .....	227
I.6.2.	<i>Inflamabilidad del hidrógeno</i> .....	231
I.6.3.	<i>Difusión del hidrógeno</i> .....	235
I.6.4.	<i>Combustión del hidrógeno</i> .....	236
I.6.5.	<i>Fragilización de materiales</i> .....	238
I.6.6.	<i>Otras consideraciones sobre seguridad en el manejo de hidrógeno.</i> .....	245
I.6.7.	<i>Análisis de accidentes en el manejo de hidrógeno</i> .....	249
I.7.	Referencias bibliográficas .....	251

## Índice de tablas

Tabla 1: Comparación de diferentes sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Fuente: ESA -Electricity Storage Association (Electricity Storage Association, 2010).....	18
Tabla 2: Clasificación de depósitos de almacenamiento de hidrógeno para automoción.....	31
Tabla 3: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno de diferentes sistemas	40
Tabla 4: Objetivos técnicos del DOE para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos .....	72
Tabla 5: Criterios y parámetros de diseño para sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno .....	77
Tabla 6: Criterios de diseño para sistema regenerativo basado en pila de combustible para aplicaciones en satélites .....	79
Tabla 7: Criterios de diseño de la instalación de almacenamiento de hidrógeno del INTA, clasificados por categorías .....	115
Tabla 8: Capacidad de almacenamiento remanente tras 100 ciclos de carga/descarga del depósito de hidruros .....	125
Tabla 9: Configuración de ensayos para evaluación de la instalación experimental.....	130
Tabla 10: Ensayo 1 de caracterización del contenedor de hidruros .....	141
Tabla 11: Ensayo 2 de caracterización del contenedor de hidruros .....	142
Tabla 12: Ensayos sobre contenedor de hidruros para diferentes modos de operación.....	154
Tabla 13: Parámetros de operación y resultados de operación .....	156
Tabla 14: Capacidad y densidad de almacenamiento de energía de la instalación .....	160
Tabla 15: Comparación de densidad de almacenamiento de energía eléctrica de la instalación con otros sistemas de almacenamiento de energía.....	161
Tabla 16: Cálculo de rendimientos energéticos en depósito pulmón .....	163
Tabla 17: Cálculo de rendimientos energéticos en depósito de hidruros metálicos .....	164
Tabla 18: Cálculo de rendimientos energéticos en almacenamiento en botellas a presión.....	165
Tabla 19: Rendimiento energético por ciclo y componente de la instalación .	165
Tabla 20: Rendimiento energético por modo de operación.....	166
Tabla 21: Rendimiento energético anual por modo de operación .....	166
Tabla 22: Composición del aire en el estado de referencia (Lozano y Valero, 1986) .....	167
Tabla 23: Balance de exergía para Caso 1 .....	174
Tabla 24: Balance de exergía para Caso 2 .....	175
Tabla 25: Balance de exergía para Caso 3 .....	178
Tabla 26: Balance de exergía para Caso 4 .....	180
Tabla 27: Balance de exergía para el Caso 5, considerando hidrógeno procedente de hidruros .....	182
Tabla 28: Balance de exergía para el Caso 5, considerando hidrógeno procedente de depósito pulmón .....	182
Tabla 29: Destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica para el Caso 5.....	183

Tabla 30: Balance de exergía para el Caso 6 .....	184
Tabla 31: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde las botellas a presión .....	185
Tabla 32: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde pulmón.....	185
Tabla 33: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde hidruros.....	185
Tabla 34: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía hidruros metálicos.....	186
Tabla 35: Destrucción de exergía específica para cada modo de operación del sistema.....	186
Tabla 36: Eficiencia exergética del proceso de carga/descarga en los principales componentes de la instalación .....	187
Tabla 37: Eficiencia exergética para cada modo de operación del sistema ...	187
Tabla 38: Análisis FMEA de la instalación de almacenamiento de hidrógeno	195
Tabla 39: Comparación de densidades de diferentes combustibles (Tzimas et al., 2003) .....	206
Tabla 40: Factor de compresibilidad del hidrógeno a 273.15 K en función de la presión Fuente: LBST (HyWeb, 2013) .....	208
Tabla 41: Coste de hidrógeno producido mediante electrolisis .....	223
Tabla 42: Coste de hidrógeno producido mediante electrolisis (electricidad de origen eólico).....	224
Tabla 43: Análisis de costes de una planta de producción de hidrógeno según el modelo H2A.....	225
Tabla 44 : Límites de ignición y explosión para mezclas hidrógeno-aire y oxígeno-aire .....	232
Tabla 45: Metales y aleaciones fragilizadas por hidrógeno (Fuente: ESTII-UPM, <a href="http://www.energiasostenible.net/materiales_hidrogeno.htm">http://www.energiasostenible.net/materiales_hidrogeno.htm</a> ) .....	245
Tabla 46: Comparación de propiedades del hidrógeno con otros combustibles. ....	249

## Índice de figuras

Figura 1: Esquema de funcionamiento de una batería de flujo de vanadio redox. .....	12
Figura 2: Parque eólico con almacenamiento en baterías. ....	14
Figura 3: Esquema de operación de un sistema de almacenamiento en superconductores magnéticos. Fuente: EPRI .....	15
Figura 4: Relación entre potencias y tiempos típicos de almacenamiento. ....	19
Figura 5: Costes de inversión por unidad de potencia y de energía.....	20
Figura 6: Sistema energético basado en el hidrógeno. ....	22
Figura 7: Trabajo de compresión de hidrógeno bajo diferentes supuestos (Tzimas et al., 2003).....	25
Figura 8: Trabajo de compresión de hidrógeno en relación al poder calorífico inferior (Tzimas et al. 2003).....	25
Figura 9: Instalación de almacenamiento de hidrógeno en botellas.....	28
Figura 10: Esquema de acuífero o pozo para almacenamiento de hidrógeno (Stone et al., 2005).....	29
Figura 11: Corte de un depósito tipo III de almacenamiento de hidrógeno y detalle de componentes .....	31
Figura 12: Corte de un depósito de hidrógeno tipo IV: componentes y función	32
Figura 13: Depósito criogénico de almacenamiento de hidrógeno con diferentes métodos de aislamiento (Hottinen, 2001).....	34
Figura 14: Depósito criogénico esférico de almacenamiento de hidrógeno líquido.....	35
Figura 15: Disposición de átomos en la red de un hidruro metálico .....	38
Figura 16: Principio de proceso de absorción de hidrógeno en una red metálica .....	39
Figura 17: Cambios de fase en hidruros en procesos de carga y descarga de hidrógeno .....	39
Figura 18: Curva PCT teórica de un hidruro ideal .....	42
Figura 19: Curva PCT de un hidruro real para una temperatura dada ((Lynch, 1979).....	42
Figura 20: Presión de disociación de hidrógeno en función de la temperatura para diferentes hidruros metálicos (Buchner, 1980).....	44
Figura 21: Porcentaje teórico de almacenamiento de hidrógeno de alanatos..	46
Figura 22: Modelo de adsorción-absorción de hidrógeno en un nanotubo de paredes múltiples (Bae et al., 2000).....	49
Figura 23: Modelo de adsorción de hidrógeno en nanofibras de grafito (Baker et al. 1998) .....	50
Figura 24: Estructura típica de un fullereno .....	51
Figura 25: Esquema de sistema de almacenamiento basado en NaBH <sub>4</sub> .....	52
Figura 26: Diagrama de bloques de un sistema de almacenamiento de energía de origen renovable en forma de hidrógeno.....	80
Figura 27: Análisis exergético de producción de hidrógeno por electrolisis (Neelis et al., 2004) .....	95
Figura 28: Consumo de energía, en relación con el poder calorífico superior (PCS) del hidrógeno, en función del tamaño de la planta de licuefacción (Raine,	

2009).	96
Figura 29: Fases de un Análisis Cuantitativo de Riesgos	98
Figura 30: Diagrama de bloques de la instalación de almacenamiento de hidrógeno	117
Figura 31: Componentes de la instalación de almacenamiento de hidrógeno a presión	118
Figura 32: Unidad de purificación de hidrógeno	119
Figura 33: Depósito pulmón para almacenamiento en baja presión	120
Figura 34: Grupo de bombeo de hidrógeno y rampa de llenado de gas a presión	123
Figura 35: Planta de la caseta exterior para almacenamiento de hidrógeno a presión	124
Figura 36: Componentes de la instalación de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos	124
Figura 37: Curva PCT del hidruro para el proceso de absorción	126
Figura 38: Curva PCT del hidruro para el proceso de desorción	127
Figura 39: Plano del depósito de hidruros	128
Figura 40: Contenedor de hidruros metálicos	129
Figura 41: Diagrama de boques del sistema de almacenamiento de hidrógeno y ubicación de sensores	131
Figura 42: Instalación de evaluación del proceso de carga del depósito de hidruros	134
Figura 43: Caracterización de hidruros metálicos. Ensayos cinéticos	142
Figura 44: Caracterización de hidruros metálicos. Ensayos de capacidad	144
Figura 45: Caracterización del grupo de bombeo de hidrógeno	146
Figura 46: Resultado del análisis cromatográfico de una muestra de hidrógeno	151
Figura 47: Carga de hidruros desde depósito pulmón	155
Figura 48: Límites de sistema y productos para análisis exergético	167
Figura 49: Caso 1: Llenado del pulmón desde el electrolizador	173
Figura 50: Caso 2: Vaciado del pulmón	175
Figura 51: Caso 3: Llenado del depósito de hidruros	176
Figura 52: Caso 4: Descarga del depósito de hidruros	179
Figura 53: Caso 5: Llenado de botellas a presión	181
Figura 54: Caso 6: Vaciado de botellas a presión	183
Figura 55: Destrucción de exergía específica para cada modo de operación del sistema	187
Figura 56: Sentido de giro de electrones y nivel de energía en ortohidrógeno y parahidrógeno	204
Figura 57: Composición de equilibrio orto - para hidrógeno en función de la temperatura (NASA, 1997)	204
Figura 58: Diagrama de fases del hidrógeno (Zuttel, 2003)	205
Figura 59: Factor de compresibilidad del hidrógeno en función de la presión y la temperatura (Zhou y Zhou, 2001)	208
Figura 60: Variación de la densidad del hidrógeno con la presión según diferentes modelos (Tzimas et al., 2003)	209
Figura 61: Densidad energética por unidad de masa de diferentes combustibles	213
Figura 62: Densidad energética volumétrica del hidrógeno considerado gas "real" e "ideal" respecto a la presión (Tzimas et al., 2003)	215

Figura 63: Comparación de densidad de energía volumétrica para diferentes combustibles (Tzimas et al., 2003).....	216
Figura 64: Curva de inversión Joule-Thomson del hidrógeno (Tzimas et al., 2003) .....	218
Figura 65: Proceso ideal de licuefacción de hidrógeno .....	219
Figura 66: Ciclo Linde de licuefacción de hidrógeno .....	221
Figura 67: Ciclo Claude de licuefacción de hidrógeno .....	221
Figura 68: Comparación entre costes de producción de hidrógeno mediante diferentes tecnologías (Ros et al., 2007).....	226
Figura 69: Costes de diferentes métodos de producción en relación con su impacto en emisiones de CO2 .....	227
Figura 70: Etapas de desarrollo de las tecnologías de hidrógeno desde el punto de vista de la seguridad (Paravila, 2005) .....	230
Figura 71: Variación de la energía de ignición respecto a la concentración para mezclas de aire con diferentes gases combustibles (Schmidtchen, 2002) ....	234

## Resumen

Entre las diversas tecnologías susceptibles de ser usadas para almacenar energía eléctrica de origen renovable a gran escala, una de las posibles opciones que se analizan es la de utilizar hidrógeno como un vector energético. En la presente Tesis se considera el caso típico de instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en forma de hidrógeno, basado en sistemas de electrolisis, conectados a la fuente de energía eléctrica de origen renovable, y responsables de producir hidrógeno y oxígeno a partir de la descomposición de agua. El hidrógeno se almacena de acuerdo con los requerimientos de la instalación, y es posteriormente utilizado en pilas de combustibles estacionarias para la producción de energía eléctrica.

Para el almacenamiento de hidrógeno a gran escala existen a día de hoy soluciones y opciones que son aplicadas por la industria química, principal consumidor de este gas en la actualidad como materia prima en sus procesos. En aplicaciones a media y pequeña escala, como las que se plantean a día de hoy en proyectos de demostración del uso de hidrógeno como vector energético de energía eléctrica de origen renovable, los desafíos que se plantean a la hora de seleccionar, diseñar y construir el sistema de almacenamiento de hidrógeno son diferentes.

A diferencia del almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones móviles, como vehículos, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones estacionarias, en particular las dedicadas al almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable, carecen de una metodología y una aproximación sistemática de uso general. Esta metodología debería contemplar los diferentes aspectos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de la selección de los métodos de almacenamiento, el diseño, la construcción y la operación de este tipo de instalaciones, así como los criterios a seguir para fijar objetivos cuantificados en términos de capacidad, densidad energética global, vida útil, número de ciclos de carga/descarga, etc. En cuanto a seguridad, la metodología de diseño y construcción de instalaciones se basa fundamentalmente en el cumplimiento de la legislación y las normas existentes para instalaciones industriales de hidrógeno.

La presente Tesis Doctoral trata de paliar esta carencia, identificando y ofreciendo información básica sobre los principales criterios y factores a tener en consideración en la selección, diseño, construcción y operación de instalaciones de estas características. Como primer paso en este objetivo, se propone una primera clasificación de parámetros que deben ser tenidos en consideración a la hora de diseñar el sistema de almacenamiento de hidrógeno. Estos parámetros de diseño se dividen a priori en las siguientes categorías:

- Seguridad en la construcción y operación de la instalación (criterios de seguridad).
- Emplazamiento y uso final de la instalación (criterios de emplazamiento y uso).

- Operación y mantenimiento de la instalación (criterios operacionales).
- Prestaciones energéticas y exergéticas de la instalación (criterios energéticos y exergéticos).
- Coste de la instalación, considerando tanto los costes de inversión, como los costes de operación, mantenimiento y sustitución y, si los hubiere, los costes de retirada y reciclado (criterios económicos).

Para los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno se establecen una serie de parámetros, organizados según las anteriores categorías, cuyos valores serían fijados en la fase de diseño del proyecto, a partir de experiencias previas y del estado del arte de las tecnologías y equipos susceptibles de ser utilizados en el proyecto. En último extremo, garantizar la seguridad en condiciones de uso normal, y un riesgo aceptable en condiciones anormales será un factor determinante en el diseño y selección. La aplicación de los anteriores criterios, teniendo siempre en cuenta los requerimientos finales de uso del hidrógeno, permitirían por un lado, realizar una adecuada selección de componentes y un diseño conforme al uso final, y por otro operar la instalaciones en las mejores condiciones desde el punto de vista operacional, energético, exergético, económico y de seguridad.

Posteriormente, se ha planteado la aplicación de la metodología de diseño y evaluación de sistemas de almacenamiento de hidrógeno propuesta anteriormente a la instalación de almacenamiento de hidrógeno solar que el INTA posee en el Centro de Experimentación de El Arenosillo (Huelva). En consecuencia, los criterios específicos de diseño de la esta instalación de almacenamiento se han agrupado conforme a las categorías e identificadores anteriormente mencionados.

A partir de estos criterios de diseño, se ha optado por desarrollar un sistema combinado de almacenamiento en gas a presión y en hidruros metálicos, compartiendo ambos sistemas un depósito intermedio común, a baja presión, que actúa como regulador. Esta instalación se ha evaluado para determinar sus prestaciones energéticas y exergéticas (criterios energéticos y exergéticos). También se ha realizado un análisis de riesgos para revisar los criterios de seguridad considerados en su diseño, construcción y operación.

En los ensayos de evaluación energética y exergética del sistema se determinaron los rendimientos energéticos y exergéticos de los componentes, del sistema global y de los diferentes modos de operación de la instalación, así como la determinación de la densidad de almacenamiento de energía gravimétrica y volumétrica de los componentes y de la instalación global, a efectos de comparación con otros sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, como pueden ser los basados en baterías de plomo ácido e ion litio. Así, se tiene que la densidad gravimétrica de la instalación global es sólo ligeramente inferior a la tecnología más avanzada disponible a día de hoy de baterías de ion litio, y muy superior a la densidad gravimétrica de energía de las baterías de plomo ácido. En cuanto a la densidad volumétrica de energía, el valor de la instalación global es inferior al ofrecido por las baterías de ion litio, aunque similar al que ofrecen las baterías de plomo ácido húmedas. Se observa que los valores de densidad de energía de la instalación global pueden

ajustarse mediante una adecuada distribución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los diferentes métodos contemplados (baja presión, hidruros metálicos y alta presión).

En cuanto al rendimiento energético anual por modo de operación, se tiene que el modo más eficiente de operación consiste en utilizar directamente en las pilas de combustible el hidrógeno almacenado a baja presión en el depósito pulmón (96% de rendimiento). La opción más ineficiente consiste en utilizar en las pilas de combustible hidrógeno almacenado a presión procedente del depósito de hidruros metálicos (43%).

Estos resultados son corroborados por el análisis exergético, del que resulta que el modo de operación más ineficiente, desde el punto de vista de eficiencia exergética, consiste en utilizar hidrógeno almacenado en alta presión en las pilas de combustible del laboratorio de ensayos, ya sea comprimido directamente desde el depósito pulmón (con una destrucción específica de exergía de 111.98 MJ/kg de hidrógeno) o desde el depósito de hidruros metálicos (136.42 MJ/kg de hidrógeno). Como segunda opción más eficiente figura el uso de hidrógeno procedente directamente del depósito de hidruros metálicos (destrucción específica de exergía de 25.15 MJ/kg de hidrógeno), por lo que puede considerarse esta opción, desde el punto de vista de eficiencia exergética, una interesante solución si no existen limitaciones en otros aspectos (espacio disponible, peso del sistema, necesidad de instalaciones auxiliares, requisitos de calidad del hidrógeno, etc.). Como se ha señalado anteriormente, la opción más eficiente desde el punto de vista de destrucción de exergía consiste en utilizar en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible el hidrógeno almacenado directamente el depósito intermedio a baja presión (0.44 MJ/kg de hidrógeno). En términos de rendimiento, este modo de operación tiene un rendimiento exergético del 99.7%, en tanto que la utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión, vía hidruros metálicos, presenta el menor rendimiento exergético, con un 44%.

En cuanto a la verificación de los criterios de seguridad de la instalación, además del cumplimiento de la legislación vigente, se ha realizado un análisis de riesgos cualitativo de la instalación, consistente en un análisis de modos de fallo y efectos (FMEA) del sistema. Esta actuación se ha desarrollado con el objeto de detectar posibles eventos o sucesos que llevasen a situaciones de riesgo potencial, identificándose tanto estos eventos como los equipos críticos en la instalación. Posteriormente se ha analizado si los medios existentes en la instalación ofrecen suficientes garantías para reducir y mitigar los riesgos identificados, incorporando en su caso nuevas medidas de control de riesgos.

## Summary

Among the different technologies that could be used to store electrical energy from renewable sources on a large scale, one of the possible options is to use hydrogen as an energy carrier. This Thesis will consider the typical configuration for the storage of electricity from renewable sources in hydrogen, based on an electrolysis system connected to the power source, mainly wind or photovoltaic, responsible for producing hydrogen and oxygen from the decomposition of water. Hydrogen is stored in accordance with the facility requirements, in order to be used in stationary fuel cells for electric power production.

At present, there are solutions and options for large scale hydrogen storage adapted from chemical industry applications, the main consumer of this gas as raw material for processes. Nevertheless, for medium and small scale applications like present projects to demonstrate the use of hydrogen as an energy carrier for renewable origin electricity, the challenges to choice, design and build up suitable hydrogen storage systems are different.

Unlike hydrogen storage in mobile applications, such as vehicles, hydrogen storage systems in stationary applications, particularly those dedicated to the storage of electricity from renewable sources, lack a methodology and a systematic approach for general use. This methodology should address the different aspects that must be considered when selecting storage methods, design, installation and operation of these facilities, as well as the criteria to set technical targets in terms of capacity, overall energy density, operation life, number of cycles of loading/unloading, etc. Regarding safety issues, design methodology and installation is primarily based on compliance with existing legislation and standards for industrial uses of hydrogen.

This Doctoral Thesis aims to reduce this gap through the identification of the main criteria and factors to be taken into consideration in the selection, design, construction and operation of this kind of facilities. As a first step in this goal, a classification of parameters that must be taken into consideration when designing the hydrogen storage system is proposed. These design parameters are divided in the following categories:

- Safety in the construction and operation of the facility (safety criteria).
- Location and end-use facility (sitting criteria and use).
- Operation and maintenance of the facility (operational criteria).
- Energy and exergy performance (exergy and energy criteria).
- Cost of installation, considering the investment costs; operation, maintenance and replacement costs and, if any, the costs of removal and recycling (economic criteria).

Several parameters, organized according to the above categories, are proposed for stationary hydrogen storage systems. The values of these parameters would be fixed in the design phase, based on previous experience and the state of the art of technologies and equipment to be used in the project. In particular, main

requirement must be to guarantee safety in normal use, and acceptable risk in abnormal conditions of use. The application of the above criteria, taking into account the requirements of the end use of hydrogen, would allow to achieve a proper selection of components and design, according to end use, as well as to operate the facilities in the best way from operational, energy, exergy, costs and safety point of view.

As an application of the previously proposed methodology and evaluation of hydrogen storage systems, the INTA solar hydrogen storage facility in El Arenosillo (Huelva) is presented. Particular design criteria of such storage facility are grouped and classified according to the categories and identifiers above mentioned.

From these design criteria, it was designed and built up a high pressure gas storage and a metal hydride system, both sharing a common intermediate low pressure tank, which acts as a regulator. This facility has been tested to evaluate energy and exergy performance (energy and exergy criteria). It has been also performed a risk analysis assessment to review the safety criteria considered in its design, construction and operation.

From evaluation tests of the whole system, energy and exergy efficiencies were calculated, for the components, the overall system and the different operation modes of the installation. Energy storage density, gravimetric and volumetric, for components and the overall installation, has been also calculated. Obtained values have been compared with other systems electrical energy storage, such as those based on lead-acid batteries and lithium ion. This comparison shows that the gravimetric energy density of the overall hydrogen storage system is only slightly lower than the most advanced available lithium ion batteries technology, achieving much higher gravimetric energy density than lead acid batteries. Regarding the volumetric energy density, the value of the overall installation is inferior to provided by lithium ion batteries, but similar to available in wet lead acid batteries. A consequence of the energy density analysis of the facility is that energy density values of the overall installation can be adjusted by an adequate distribution of the hydrogen storage capacity in the different storage methods considered (low pressure, metal hydride and high pressure).

Regarding the annual energy efficiency by operation mode, the most efficient is to use directly low pressure hydrogen from the buffer tank in fuel cells (96% of energy efficiency). Most inefficient option is to use in fuel cells high pressure hydrogen from metal hydrides (43%).

These results are corroborated by the exergy analysis, which shows that the most inefficient operating mode, from the exergy efficiency point of view, is to use in fuel cells laboratory hydrogen from high pressure storage, either compressed directly from the buffer tank (with 111.98 MJ/kg H<sub>2</sub> of specific destruction of exergy) or from the metal hydrides container (specific destruction of exergy of 136.42 MJ/kg H<sub>2</sub>). The second more efficient option is the use of hydrogen from metal hydrides, with a value for specific destruction of exergy of 25.15 MJ/kg H<sub>2</sub>). In consequence, this option can be considered, from exergy efficiency point of view, as an interesting option if there are no limitations on

other aspects (space, system weight, auxiliary facilities needs, hydrogen quality requirements, etc.). Finally, as previously mentioned, the most efficient option is to supply hydrogen from the intermediate low pressure buffer to fuel cell laboratory (specific destruction of exergy of 0.44 MJ/kg H<sub>2</sub>). In terms of exergy performance, this operation mode has 99.7% exergy efficiency, whereas the use of high pressure hydrogen from pressure cylinders via metal hydrides has the lowest exergy efficiency (44%).

Regarding the checking of safety criteria for the facility, in addition to the compliance with existing legislation and standards, a qualitative risk analysis of the system has been performed, based on a failure modes and effects analysis (FMEA). This task has been developed in order to detect events which would lead to potentially hazardous situations, identifying these events and involved critical equipment of the plant. As a further step, existing risk mitigation and controls measures have been analyzed, in order to determine if they offer sufficient guarantees to reduce and mitigate identified risks, incorporating additional risk control measures if necessary.

## **1 Objetivo, justificación y metodología.**

El objetivo de esta Tesis Doctoral es definir los principales criterios de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno producido a partir de fuentes de energías renovables. Para ello se expondrán y evaluarán las diferentes opciones existentes, de forma que los resultados obtenidos puedan utilizarse como guías generales de diseño en instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en forma de hidrógeno, ayudando así a los responsables de estas instalaciones a seleccionar el sistema más adecuado a sus necesidades según diferentes criterios.

Este trabajo se plantea en el marco de la creciente necesidad de implantar sistemas de almacenamiento de energía eléctrica que permitan gestionar de forma eficiente las instalaciones de producción de energía basadas en fuentes renovables. El almacenamiento en hidrógeno es una opción para esta gestión, existiendo en la actualidad numerosos proyectos de demostración del uso del hidrógeno como medio de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable, especialmente eólica. Frente a otras opciones de almacenamiento, el hidrógeno se está viendo potenciado por su doble uso en aplicaciones estacionarias (para generación de electricidad) y su uso en automoción como combustible. Estos proyectos implican el diseño y construcción de sistemas de almacenamiento de hidrógeno, cuyo tamaño y condiciones de operación están condicionados por las características de cada proyecto, utilizándose habitualmente guías de diseño aplicables a instalaciones industriales de almacenamiento de gases al no existir en la actualidad ninguna metodología de diseño de estas instalaciones que contemple sus especiales requerimientos en cuanto a eficiencia, condiciones de operación, costes, seguridad, etc.

Si bien es cierto que existen modelos y herramientas informáticas que ofrecen datos generales de dimensionamiento de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno, generalmente en períodos anuales, a partir de datos de irradiancia y/o velocidad de viento y considerando los consumos específicos de este hidrógeno, estos modelos ofrecen sólo el dato global de tamaño del sistema, sin especificar cómo debería ser el mismo y mucho menos qué elementos y equipos deberían emplearse para obtener la mejor opción disponible a partir del estado del arte de la tecnología, siendo esta labor de ingeniería de gran importancia a la hora de asegurar las mejores prestaciones de la instalación desde el punto de vista técnico, económico y de seguridad.

Esta Tesis Doctoral se estructura del siguiente modo:

- En primer lugar, se ofrece una revisión de las diferentes opciones de almacenamiento de energía eléctrica disponibles a día de hoy, presentando la opción del almacenamiento de energía en forma de hidrógeno respecto a otras posibles tecnologías alternativas.
- Se presentan las diferentes opciones existentes para almacenar hidrógeno, tanto las comerciales y disponibles en la actualidad como aquellas que aún se encuentran en fase de investigación y desarrollo, pero que presentan prometedoras expectativas de aplicación.
- Posteriormente, se procede a proponer y clasificar los criterios y parámetros que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar, construir y evaluar sistemas de almacenamiento de hidrógeno, en particular en aquellas instalaciones en las que el hidrógeno sea producido a partir de fuentes renovables y se dedique a usos energéticos. Se describen los requerimientos que debe satisfacer un sistema de estas características, realizándose una descripción general de principales equipos y componentes y comentando los principales aspectos que deben considerarse desde el punto de vista energético, exergético, económico y de riesgos de sistemas y seguridad de las instalaciones y el personal.
- Tras este planteamiento general, se pasa a concretar los puntos anteriores, aplicándolos a la instalación de almacenamiento de hidrógeno solar que el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) posee en el Centro de Experimentación de El Arenosillo (Huelva). Para ello se describen los criterios y especificaciones de diseño que se tuvieron en consideración a la hora de definir y construir la instalación, se realiza una descripción general del sistema, se presenta la evaluación de los resultados de operación y del plan de ensayos utilizado, prestando particular atención a la evaluación energética, exergética y operacional del sistema. En el apartado de seguridad, se incluye un estudio de análisis de riesgos de la instalación.
- Finalmente, a partir de los datos obtenidos de la evaluación de esta instalación y similares, se procede a redactar una serie de conclusiones sobre la instalación evaluada, formulando a partir de las mismas recomendaciones de diseño de aplicación general este tipo de instalaciones.
- Como documentación adicional, se presenta un anexo con información básica de carácter general sobre las propiedades físico químicas del hidrógeno, prestando especial atención a sus propiedades como combustible, y las que deben ser tenidas en consideración a la hora de diseñar posibles sistemas de almacenamiento de hidrógeno, en particular desde el punto de vista de la seguridad.

## **2 Estado del arte del almacenamiento de hidrógeno en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.**

### **2.1 Estado del arte del almacenamiento de energía eléctrica**

Existen diversas tecnologías susceptibles de ser usadas para almacenar energía eléctrica de origen renovable a gran escala, con diferentes grados de desarrollo y aplicabilidad. Hasta la fecha, ninguna de estas tecnologías satisface de forma simultánea los diferentes requerimientos técnicos y económicos exigidos en los diferentes tipos de instalaciones que pueden encontrarse, por lo que se están desarrollando numerosos proyectos de demostración en estas diferentes tecnologías al objeto de validar su aplicación real. Entre los principales requerimientos funcionales que deben satisfacer estos sistemas, se tienen:

- Obtención de alta densidad de almacenamiento de energía eléctrica (en masa y volumen)
- Bajo coste por unidad de energía almacenada
- Minimizar las pérdidas de energía en los procesos de conversión (máximo rendimiento energético)
- Seguridad de operación
- Mínimas modificaciones en las infraestructuras energéticas existentes o previstas

Estos requerimientos son alcanzados, en mayor o menor medida, por los siguientes métodos de almacenamiento de energía eléctrica.

#### *2.1.1 Almacenamiento mediante aire comprimido*

Los sistemas de almacenamiento de energía mediante aire comprimido emplean la energía eléctrica de las horas valle para comprimir aire que es almacenado en depósitos, normalmente en formaciones geológicas subterráneas como grutas de sal o caliza. La energía es recuperada cuando el aire comprimido sale del depósito y pasa a través de una turbina de gas, en la que se reemplaza la etapa de compresión por este sistema, ahorrándose de esta forma aproximadamente un 60% de energía mecánica que se consumiría en la turbina de gas si no se alimentase con aire comprimido (Ibrahim et al., 2008).

Este método de almacenamiento tiene un período de arranque del orden de 15 minutos (Connolly, 2007), y puede alcanzar una gran capacidad de almacenamiento, en términos de energía, dependiendo del tamaño del depósito de aire comprimido, elevados niveles de potencia, dependiendo de la potencia

de la turbina de gas. Un análisis de prestaciones indica que este sistema permite ofrecer una mejor respuesta frente a cargas parciales que las turbinas de gas solas (Najjar y Zaamout, 1998).

La densidad de energía típica de este tipo de sistemas se sitúa en torno a 12 kWh/m<sup>3</sup> (Multon y Ruer, 2003), en tanto que el rendimiento obtenido en las instalaciones comerciales existentes es inferior al 55% (RWE, 2010). A título de ejemplo, en la planta existente en McIntosh (Alabama, Estados Unidos), para producir e inyectar en la red 1 kWh, se están utilizando 0.7–0.8 kWh de electricidad generada en horas valle (utilizada en la compresión del aire) y 1.22 kWh de gas natural en hora pico (Kim et al, 2012; Ibrahim et al., 2008), obteniéndose un rendimiento entre el 50 y el 52%, inferior al 55% mencionado anteriormente. Existen proyectos de demostración para reutilizar el calor generado en la etapa de compresión de aire para recalentar el aire de entrada a la turbina, pudiéndose alcanzar en este caso hasta el 70% de rendimiento (RWE, 2010; Ibrahim et al., 2008)

En cuanto a la disponibilidad de emplazamientos adecuados para la instalación de estos sistemas, en un estudio realizado en Estados Unidos, el 80% de la superficie del país presenta condiciones para el almacenamiento subterráneo de aire comprimido (EPRI-DOE, 2003).

Las ventajas de este sistema como apoyo de la energía eólica se centran en su rapidez de respuesta y su elevada producción de energía, lo que le permite suministrar energía en horas pico de demanda. Sus inconvenientes radican en precisar una gran cantidad de energía durante el proceso de producción, en producir emisiones debidas al uso de gas natural necesario en las turbinas de gas, en requerir sistemas de respaldo de baterías para responder a las fluctuaciones de energía de corta duración (menores de un minuto).

En la actualidad existen sólo dos instalaciones comerciales, una en Alemania (Huntorf) que opera desde 1978 con una potencia de 290 MW, y la anteriormente mencionada en Estados Unidos. Esta última tiene una potencia de 110 MW, y es capaz de suministrar 10080 GJ (2800 MWh) de electricidad a plena carga. Otros proyectos de instalaciones de este tipo se encuentran en diferentes fases de desarrollo (Ibrahim et al., 2008; Evans et al., 2012; Zhou et al., 2013).

### 2.1.2 Almacenamiento mediante bombeo de agua.

El almacenamiento de energía mediante bombeo de agua es la más madura de las tecnologías de almacenamiento de energía, ya que se usa desde final de los años 20. El principio básico de esta técnica consiste en utilizar energía eléctrica en momentos de baja demanda (horas valle) para bombear agua desde un depósito a otro situado en un nivel superior. Cuando se quiere recuperar esta energía, se hace pasar el agua desde el depósito superior al inferior a través de una turbina hidráulica, produciéndose la electricidad de forma similar a las centrales hidráulicas convencionales. La capacidad de almacenamiento depende de dos parámetros: la altura de caída de agua y el volumen de agua acumulado: una masa de agua de 1 tonelada que cae 100 m

genera 0.272 kWh.

Estos sistemas de almacenamiento tienen gran capacidad de almacenamiento y elevadas producciones, dependiendo del tamaño del depósito. Pueden alcanzar tiempos de arranque de 1 a 4 minutos. Entre los servicios que proporcionan estas instalaciones en conexión con parques eólicos está el aumento de capacidad de generación. La eficiencia de estos sistemas se sitúa entre un 65 y un 80 % (Ibrahim et al., 2008; Zhou et al., 2013). Sin embargo, no pueden responder a rápidas fluctuaciones en el suministro de energía tan rápidamente como otras tecnologías de almacenamiento.

La expansión de este tipo de instalaciones se ve limitada por los requisitos del emplazamiento, ya que las mejores localizaciones disponibles están ya utilizadas. Adicionalmente, los altos costes necesarios y la oposición medioambiental a nuevas presas y embalses suponen grandes obstáculos para su desarrollo. Las soluciones a estos inconvenientes pasan por conceptos novedosos, como son la utilización de depósitos subterráneos (Connolly, 2007) o de agua de mar (Fujihara et al., 1998; Bueno y Carta, 2006; Cabildo El Hierro, 2007).

### *2.1.3 Almacenamiento de energía en baterías plomo-ácido.*

Las baterías han sido ampliamente utilizadas como medio de almacenamiento de energía eléctrica, incluyendo sus aplicaciones tanto el transporte como sistemas estacionarios. Las baterías almacenan la energía en forma química, creando iones cargados eléctricamente durante el proceso de carga y usando posteriormente estos iones para crear un flujo de electrones durante el proceso de descarga. Las baterías producen la energía eléctrica en forma de corriente continua, que debe ser convertida en corriente alterna. Las baterías convencionales de plomo-ácido son las más empleadas, pero presentan los inconvenientes de tener una baja densidad de energía y una durabilidad limitada. La densidades de energía en masa, volumen y potencia de estas baterías se sitúan en torno a 30-40 Wh/kg, 80-100 Wh/l y 180 W/kg, respectivamente, y la vida útil típica en el rango 1200-1800 ciclos de carga/descarga (Albright et al., 2012). Su vida útil y prestaciones también se ve afectadas por la profundidad de las descargas y la temperatura de operación (Zhou et al., 2013; Díaz-González et al., 2012).

Además de su madurez tecnológica y probada fiabilidad, presentan un coste relativamente bajo, en torno a 65 US\$/kWh para típicos diseños húmedos, y entre 120 US\$/kWh para diseños con válvula de regulación (Albright et al., 2012). Es precisamente este bajo coste lo que mantiene el interés de este tipo de baterías a pesar de sus desventajas técnicas frente a otros sistemas. La principal desventaja técnica de este tipo de baterías radica en su baja densidad de almacenamiento de energía y potencia en términos de masa y volumen, lo que hace inviable su uso en aplicaciones que requieran tanto grandes potencias como elevados tiempos de almacenamiento (superiores a 10 horas (Electricity Storage Association, 2010)). Otra desventaja es el impacto medioambiental asociado a su fabricación y desecho, aunque una adecuada política de recogida de baterías usadas y reciclaje podría solucionar en parte

estos problemas (Albright et al., 2012).

#### 2.1.4 Almacenamiento de energía en baterías avanzadas y de flujo.

Con el objeto de solucionar los inconvenientes de las baterías de plomo-ácido, se han desarrollado diversas alternativas, con notables avances sobre la tecnología tradicional. En particular, las baterías de flujo, también llamadas baterías de flujo redox por el carácter de las reacciones electroquímicas involucradas, han encontrado un nicho en aplicaciones con energías renovables de carácter intermitente. Los tipos de baterías de flujo más desarrollados hasta la fecha son las baterías de bromuro de zinc (ZBB), las baterías de vanadio redox (VRB) y las de bromuro polisulfuro (PSB), (EPRI-DOE, 2003; Rabiee et al., 2013).

Las baterías de flujo emplean un sistema de circulación de electrolitos en soluciones acuosas desde unos depósitos externos hacia las celdas electroquímicas que conforman la batería, que consiste en unos electrodos bipolares, apilados y conectados entre sí, situados entre dos electrodos monopolares terminales. La Figura 1 muestra un esquema de funcionamiento de una batería de flujo de vanadio redox.

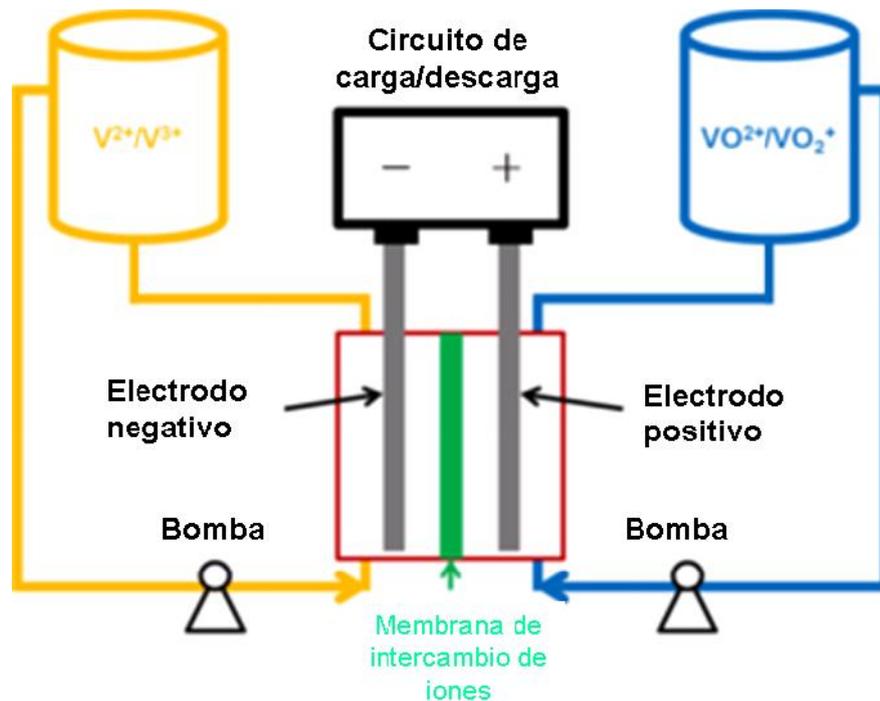


Figura 1: Esquema de funcionamiento de una batería de flujo de vanadio redox.

Con este diseño se alcanza una larga vida útil de la batería, ya que los electrodos sirven de soporte a reacciones electroquímicas de oxidación y reducción de los electrolitos, no sufriendo el deterioro que producen los continuos ciclos de carga-descarga y las pérdidas de rendimiento asociadas a otros tipos de baterías. También se facilita la construcción de sistemas de almacenamiento de energía a medida de las necesidades de cada aplicación, ya que la capacidad del almacenamiento de energía y el sistema de potencia pueden diseñarse de forma independiente (Rabiee et al., 2013).

Las baterías de flujo proporcionan habitualmente un mayor rendimiento de carga que las baterías de plomo ácido convencionales, y pueden ser mantenidas descargadas de forma indefinida sin cambios en sus prestaciones.

La vida útil típica de sistemas VRB se estima entre 15 y 20 años, con más de 1000 ciclos de carga/descarga al 100% del DoD (profundidad de descarga). Se recomienda el cambio de la membrana de las celdas electroquímicas cada 5 años. Estos dispositivos pueden alcanzar un rendimiento del 78%, con unos costes en torno a 150 US\$/kW para 8 horas de almacenamiento. Su principal inconveniente es la baja energía específica y densidad de energía, en torno a 25-35 Wh/kg y 20-33 Wh/l respectivamente (Díaz-González et al., 2012).

Otros tipos de baterías avanzadas con potencial utilización en aplicaciones de almacenamiento estacionario de energía eléctrica de origen renovable son las de níquel-cadmio, sulfuro de sodio níquel-hidruros e ion-litio también han sido tenidas en cuenta para estas aplicaciones, aunque existen dudas sobre el futuro desarrollo de las baterías de níquel-cadmio (Zhou et al., 2013, Díaz-González et al., 2012, Rabiee et al., 2013).

Existen diferentes proyectos de demostración de estas tecnologías, muchos de ellos dedicados al almacenamiento de energía eléctrica de origen eólico y su posterior vertido en la red eléctrica. Otros servicios como el aporte de energía eléctrica en los picos de demanda y la aportación de mayor robustez en la capacidad del sistema no son tan atractivos como en el caso de sistemas basados en bombeo de agua o en aire comprimido, a causa principalmente de la relativamente a pequeña capacidad de los sistemas disponibles de forma práctica. Por el momento, no existe ningún sistema basado en baterías avanzadas que se aproxime a las capacidades de almacenamiento de los sistemas de bombeo de agua o aire comprimido aunque a pequeña escala, estos dispositivos se muestran como una atractiva opción.

Por ejemplo, los sistemas de baterías de bromuro de zinc (ZBB) están disponibles comercialmente para potencias de 1 MW y capacidad de almacenamiento de 3 MWh, para suministrar energía en períodos de 2 a 10 horas. En sistemas PSB, en 2003 se construyó la mayor instalación de almacenamiento de energía eléctrica hasta la fecha, con 15 MW de potencia y 120 MWh de capacidad de almacenamiento, para un período de 10 h. En baterías de NaS, se dispone para aplicaciones estacionarias de modelos capaces de inyectar 50 kW durante 7 h (Díaz-González et al., 2012).

En baterías de NiCd, el ejemplo más importante de aplicación de esta tecnología se encuentra en Alaska, en el que una instalación de respaldo presta servicio en una red eléctrica aislada. Este sistema puede suministrar 40 MW de potencia durante 7 minutos (Zhou et al., 2013).

En cuanto a las baterías de ion-Li, existen diferentes tipos en función de la composición del cátodo, del ánodo y la naturaleza del electrolito. Dependiendo del tipo, su densidad de energía en masa se sitúa entre 128 y 256 Wh/kg, su densidad de energía en volumen entre 300 y 735 Wh/l; y su densidad de

potencia en masa entre 1000 y 512 W/kg (Albright et al., 2012). Existen diversas instalaciones de almacenamiento de energía eólica que utilizan este tipo de baterías, como la ubicada en Virginia del Oeste (Estados Unidos) (Figura 2).



**Figura 2: Parque eólico con almacenamiento en baterías.  
Fuente: AES Wind Generation**

La instalación consta de 61 aerogeneradores GE, de 1.6 MW de potencia. La batería de almacenamiento está formada por acumuladores de A123 Systems de ion-litio, con una potencia total de 32 MW, y una autonomía de 15 minutos. El sistema de almacenamiento tiene por objeto no sólo adaptar la oferta de generación con la demanda ofreciendo una rápida respuesta a cualquier demanda de potencia adicional, sino también facilitar otros servicios de regulación, tales como la suavización de la rampa de entrada de la producción del parque o de las variaciones de la producción en días de vientos racheados. (Elkins, 2011).

En España, la empresa Acciona está desarrollando el proyecto ILIS, una experiencia de operación real de una instalación fotovoltaica a escala industrial con almacenamiento energético en baterías. Esta instalación dispone de un sistema de baterías de ion-litio de 1.1 MW de potencia y 560 kWh de energía, suministrado por la empresa Saft. (Energías Renovables, 2012)

### *2.1.5 Almacenamiento de energía en volantes de inercia*

Los volantes de inercia almacenan energía cinética en masas giratorias, con mínimas pérdidas por fricción para mejorar su eficiencia. Estos dispositivos están siendo utilizados en motores de trenes y otras aplicaciones en el transporte.

Para aplicaciones prácticas de almacenamiento de energía en un sistema

eléctrico se precisaría un volante de inercia de alta capacidad. Las pérdidas por fricción de un volante de 200 toneladas pueden alcanzar los 200 kW. Con esta premisa, y considerando un rendimiento instantáneo inicial del 85 % (el 85% de la energía eléctrica se almacenaría en forma de energía cinética, perdiéndose el resto de energía en fricción y otras pérdidas), la energía cinética acumulada al cabo de 5 horas supondría el 78 % de la energía eléctrica inicial, y el 45 % al cabo de 24 horas. Se ve por tanto que estos dispositivos no son adecuados para el almacenamiento de energía a largo plazo (Ibrahim et al., 2008). Los volantes de inercia de “alta velocidad” disponibles comercialmente en la actualidad giran en torno a las 80,000 rpm, pueden suministrar energía durante una hora, con una potencia máxima de 750 kW (Connolly, 2007).

En aplicaciones estacionarias para el almacenamiento de energía eléctrica, los volantes de inercia se podrían usar para ajustar el nivel de carga de la red, y ayudar a compensar momentáneos cortes de suministro (Schoenung et al. 1996). Hasta el momento sus aplicaciones en este campo han sido limitadas, y las experiencias obtenidas han mostrado limitaciones de tecnología existente en este campo y la necesidad de nuevos desarrollos antes de ofrecer aplicaciones prácticas.

### 2.1.6 Almacenamiento de energía en superconductores magnéticos

Este tipo de almacenamiento de energía constituye la tecnología más novedosa en este campo, y se basan en el almacenamiento de energía en campos magnéticos creados mediante el paso de una corriente continua a través de una bobina de material superconductor refrigerado criogénicamente. Un sistema de este tipo consta de una bobina de material semiconductor, un dispositivo de acondicionamiento de potencia, un enfriador refrigerado criogénicamente, y un recipiente al vacío o criostato. La Figura 3 muestra un esquema de operación.

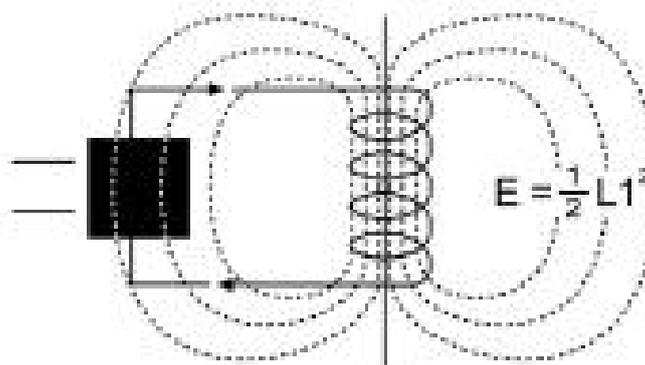


Figura 3: Esquema de operación de un sistema de almacenamiento en superconductores magnéticos. Fuente: EPRI

El primer dispositivo experimental para de almacenamiento de energía eléctrica en superconductores magnéticos se instaló en 1979 en Estados Unidos, en el sistema de gestión de energía de la agencia gubernamental Bonneville Power Administration, con objeto de estabilizar la red entre diferentes lazos. Este

dispositivo tenía una potencia de 10 MW y una capacidad de almacenamiento de 30 MJ. El período de almacenamiento es del orden de segundos (Kamath, 2003).

Esta forma de almacenar energía eléctrica es altamente eficiente, pudiendo alcanzar el 95% en grandes instalaciones (aunque este rendimiento es menor en instalaciones de menor tamaño), y puede proporcionar energía activa y reactiva, pero aún se encuentra en fase de desarrollo y ensayo. En aplicaciones reales, estos sistemas podrían proporcionar estabilidad a la red en los sistemas de distribución, y energía de gran calidad en aquellas instalaciones que la precisen, tales como las fabricas de dispositivos electrónicos (EPRI-DOE, 2003; Cheung et al., 2003; Lipman et al., 2005).

Sin embargo, su aplicación real a día de hoy se ve limitada por la necesidad de disponer de un sistema de refrigeración que puede llegar a ser muy costoso, e implica dificultades en la operación del sistema global. Grandes proyectos de almacenamiento, del orden de 5000 a 10,000 MWh, requerirían grandes bobinas (hasta 100 m de diámetro) para generar las grandes fuerzas electromagnéticas que se precisan (Ibrahim et al., 2008).

### *2.1.7 Almacenamiento de energía en condensadores electroquímicos*

Los condensadores electroquímicos, también denominados supercondensadores, ultracondensadores o condensadores eléctricos de doble capa, almacenan energía eléctrica en una capa doble en la interfaz electrodo-electrolito. En cuanto a su estado de desarrollo, mientras que los condensadores de pequeño tamaño y prestaciones están plenamente desarrollados, grandes unidades para aplicaciones estacionarias están aún en fase de desarrollo (Electricity Storage Association, 2010).

Sus principales ventajas son:

- Alta densidad de potencia
- Elevado número de ciclos de vida
- Rápida carga

Sus principales inconvenientes son:

- Baja densidad de energía
- Elevado coste
- Necesidad de circuitos de electrónica de potencia específicos

La potencia específica y la densidad de potencia de estos dispositivos se sitúan en torno a 2000–5000 W/kg y 20,000–30,000 W/m<sup>3</sup> respectivamente. Sin embargo, su energía específica y densidad de energía es baja, con valores en el rango, 2–5 Wh/kg y 10000 Wh/m<sup>3</sup>, respectivamente. Otra importante barrera para su uso es su elevado precio, en torno a, 9500 US\$/kWh (Díaz-González et al. 2012).

2.1.8 *Visión general sobre tecnologías de almacenamiento de energía*

La Tabla 1 resume las principales ventajas e inconvenientes de diferentes sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, susceptibles de ser conectados a instalaciones de energía renovable, principalmente eólicas. La adecuación de cada tecnología, para aplicaciones de elevada potencia y energía, se indica con los siguientes símbolos:

- Muy adecuado para la aplicación
- ◐ Adecuado para la aplicación
- Viable, pero sin aplicación práctica o económico.
- En blanco Sin viabilidad

Tecnología de almacenamiento	Ventajas	Inconvenientes	Aplicaciones para suministro de potencia	Aplicaciones para generación de energía
Aire comprimido	Elevada capacidad, bajo coste	Requerimientos especiales del emplazamiento, necesidad de gas natural		●
Bombeo de agua	Elevada capacidad, bajo coste	Requerimientos especiales del emplazamiento		●
Baterías de plomo ácido	Bajo coste de inversión	Vida útil (número de ciclos) muy limitada en caso de descarga profunda	●	○
Baterías de flujo (PSB, VRB, ZBB)	Elevada capacidad, diferentes capacidades de almacenamiento de energía y potencia	Baja densidad de energía	◐	●
Baterías avanzadas Metal-Aire	Muy elevada densidad de energía	Dificultad de carga		●
Baterías avanzadas NaS	Elevadas densidades de energía y potencia. Elevado rendimiento	Elevados costes de producción. Particulares requerimientos de seguridad	●	●
Baterías avanzadas Li-ion	Elevadas densidades de energía y potencia. Elevado rendimiento	Elevados costes de producción. Requieren circuitos de carga especiales.	●	○
Baterías avanzadas Ni-Cd	Elevadas densidades de energía y potencia. Elevado rendimiento	Particulares requerimientos medioambientales	●	◐
Otras baterías avanzadas	Elevadas densidades de energía y potencia. Elevado	Elevados costes de producción	●	○

	rendimiento			
Volantes de inercia	Elevada potencia	Baja densidad de energía	●	○
Superconductores magnéticos (SMES)	Elevada potencia	Baja densidad de energía. Elevados costes de producción	●	
Condensadores electroquímicos	Larga vida útil. Elevado rendimiento	Baja densidad de energía	●	◐

**Tabla 1: Comparación de diferentes sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.**  
Fuente: ESA -Electricity Storage Association (Electricity Storage Association, 2010)

Se observa que en la anterior tabla no aparecen datos relativos al almacenamiento en hidrógeno, debido principalmente a que existen relativamente pocos datos sobre aplicaciones reales para grandes sistemas de almacenamiento de energía o potencia. No obstante, de los proyectos de demostración en curso, se deduce el alto coste de los mismos y las incertidumbres que se plantean sobre su vida útil efectiva.

En general, **desde el punto de vista de la aplicación**, pueden considerarse cuatro grandes grupos de aplicaciones en las que se pueden utilizar sistemas de almacenamiento de energía:

- Aplicaciones aisladas de baja potencia, fundamentalmente para alimentar transformadores, terminales de emergencia, equipos de telecomunicaciones, etc.
- Aplicaciones aisladas de media potencia como, por ejemplo, sistemas eléctricos unifamiliares.
- Aplicaciones conectadas a red para regulación de cargas
- Aplicaciones para control de calidad del suministro de energía.

En las dos primeras categorías la energía puede almacenarse en forma de energía cinética (volantes de inercia), baterías, energía química (hidrógeno por ejemplo), aire comprimido, etc.

En las dos últimas categorías, los sistemas más comunes se basan en energía gravitacional (bombeo de agua), aire comprimido, batería de flujo, etc. (Ibrahim et al., 2008).

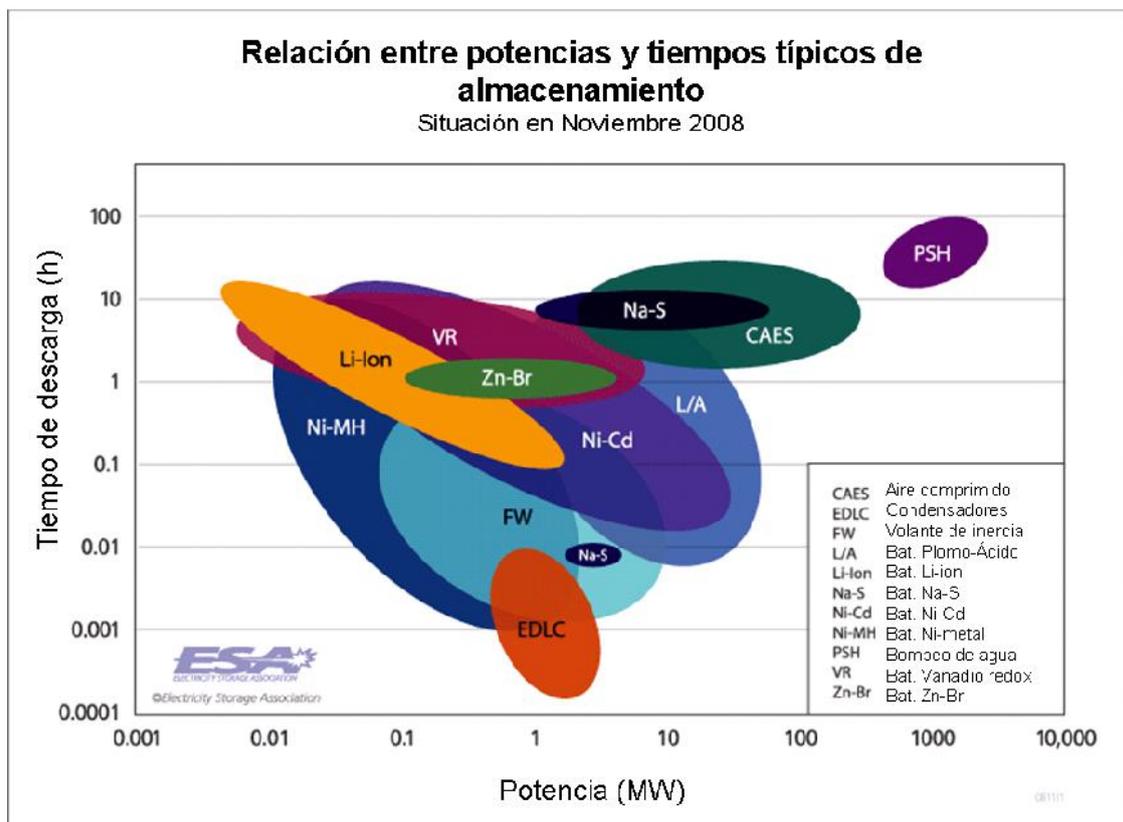
**Desde el punto de vista del tiempo de almacenamiento** necesario, las aplicaciones anteriores para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala pueden agruparse en tres categorías principales:

- Suministro de energía de calidad: En estas aplicaciones se precisa almacenar energía eléctrica que será utilizada en períodos de tiempo del orden de segundos (o menos), con objeto de asegurar la continuidad en la calidad de la energía suministrada.

- Suministro de energía de respaldo o “puente” entre fuentes de generación de energía: En estas aplicaciones se precisa almacenar energía eléctrica que será utilizada en períodos de tiempo del orden de segundos o minutos, para asegurar la continuidad del servicio cuando se cambia de una fuente de generación de energía a otra.
- Gestión de la energía: En estas aplicaciones, el sistema de almacenamiento se utiliza para desacoplar en el tiempo la generación y el consumo de energía eléctrica. Una aplicación típica es la regulación de carga, que consiste en almacenar cuando el coste de la energía es bajo, para utilizarla posteriormente cuando sea necesario. Esta modalidad de almacenamiento podría también permitir a los consumidores operar de forma independiente de la red por horas.

Aunque algunas tecnologías de almacenamiento pueden ser empleadas en las tres modalidades anteriores, los costes asociados suponen un límite que hace que unas sean más adecuadas que otras para su aplicación práctica.

La Figura 4 muestra la relación entre potencias y tiempos típicos de almacenamiento para diferentes tecnologías.



**Figura 4: Relación entre potencias y tiempos típicos de almacenamiento.**  
Fuente: ESA-Electricity Storage Association (Electricity Storage Association, 2010)

Se observa que las mejores prestaciones en términos de potencia y tiempo de descarga son proporcionadas, hasta la fecha, por métodos mecánicos de

almacenamiento de energía, como son el bombeo de agua y el almacenamiento de aire comprimido. Para tiempos inferiores a 10 horas y potencias menores de 10 MW, se presentan múltiples opciones disponibles, en cuya selección se deberán tener en cuenta criterios tales como madurez tecnológica y fiabilidad, vida útil, costes, impacto ambiental, etc.

Para valorar y comparar el coste real de las diferentes tecnologías, no sólo deben tenerse en cuenta los costes de inversión, sino también los asociados al ciclo de vida del sistema, consistentes fundamentalmente en costes de operación, mantenimiento, sustitución y, si fuese necesario, retirada y reciclado. Así, por ejemplo, mientras que el coste de inversión de las baterías de plomo-ácido es relativamente bajo, no tiene por qué ser necesariamente la opción más económica para la gestión de la energía (regulación de carga), debido principalmente a su relativamente corta vida útil en este tipo de aplicación. En esta figura no aparecen los sistemas de almacenamiento de energía en hidrógeno, ya que su tiempo de descarga puede llegar a ser notablemente superior al de las tecnologías que en ella aparecen, hasta 1000 horas. La capacidad de almacenamiento estimada para estos sistemas también es elevada en comparación con los mostrados en la figura, ya que podría estar en el rango de 5 GWh a 1 TWh (Specht et al., 2011).

La Figura 5 muestra una gráfica de costes de inversión para diferentes tecnologías por unidad de potencia y de energía.

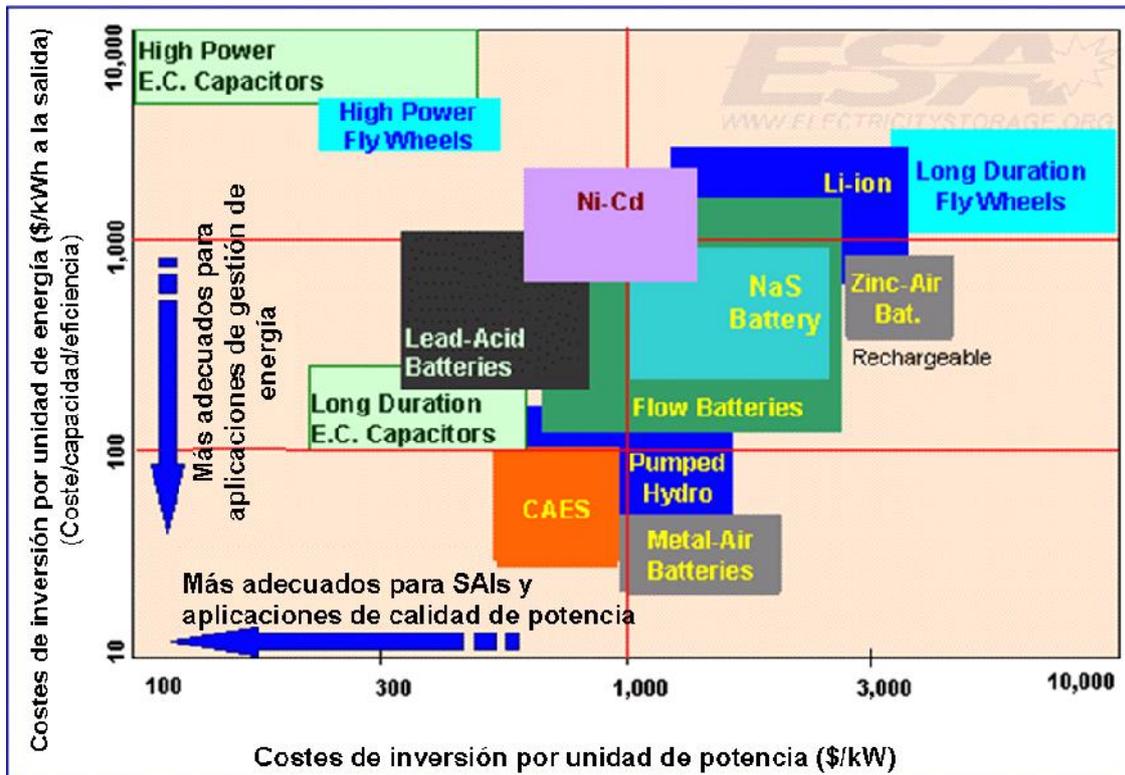


Figura 5: Costes de inversión por unidad de potencia y de energía.  
Fuente: ESA-Electricity Storage Association (Electricity Storage Association, 2010)

Se observa como, por el momento, los costes de los sistemas basados en baterías, junto con los volantes de inercia de larga duración, presentan los

mayores costes por unidad de energía y potencia.

Los costes de los sistemas basados en baterías en esta gráfica no incluyen el coste de la electrónica de conversión de energía. El coste por unidad de energía ha sido dividido por la eficiencia del almacenamiento, para obtener así el coste por unidad de energía útil a la salida del sistema. Evidentemente, el coste de instalación también varía con el tipo y el tamaño del almacenamiento, por lo que información contenida en este gráfico es indicativa.

### *2.1.9 Almacenamiento de energía en hidrógeno*

El almacenamiento de energía utilizando electrolizadores y pilas de combustible es un concepto de almacenamiento que utiliza energía eléctrica cuando la demanda es baja para producir hidrógeno a partir de agua. El hidrógeno actúa así como un vector energético que puede ser almacenado para ser posteriormente utilizado en una pila de combustible para producir electricidad. El almacenamiento en hidrógeno puede aportar a las instalaciones de producción de energía eléctrica a partir de fuentes renovables una respuesta más eficaz ante picos de demanda, pudiendo además contribuir notablemente a mejorar la respuesta de estas fuentes renovables, en particular la eólica, a las fluctuaciones de energía de corta duración, ya que, de forma similar a las baterías, las pilas de combustible pueden responder de forma instantánea a estas fluctuaciones, mucho más rápidamente que los sistemas basados en aire comprimido o en bombeo de agua (Connolly, 2007). De forma general, la Figura 6 muestra un posible sistema energético basado en hidrógeno, considerando tanto la producción a partir de diferentes fuentes (renovables y no renovables) y medios, hasta su utilización en diferentes sectores (Agencia Andaluza de la Energía, 2010).

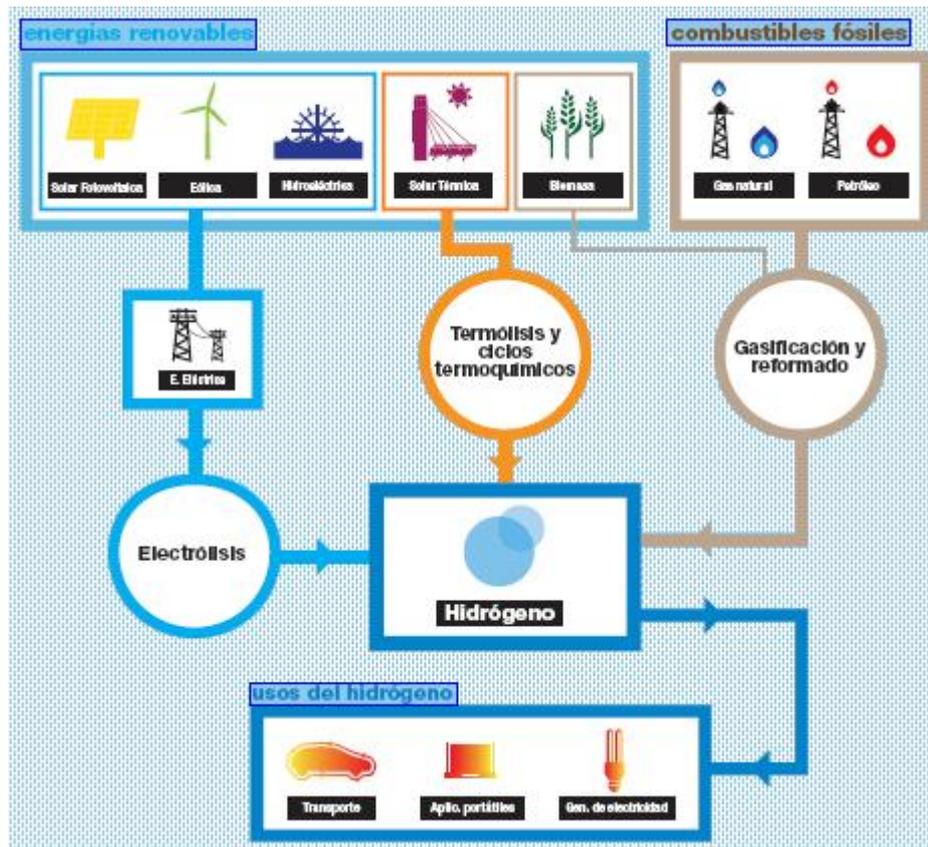


Figura 6: Sistema energético basado en el hidrógeno.  
Fuente: Agencia Andaluza de la Energía

La eficiencia y los costes de capital de estas instalaciones dependen en gran medida de la tecnología utilizada, de la forma en la que se opera el sistema (bajos niveles de carga implican generalmente alta eficiencia pero a expensas de elevados costes de capital) y el marco de tiempo considerado. Actualmente, los costes son relativamente altos, aunque con una previsión de reducción en los próximos años, y la eficiencia aumentará a medida que se avance en la economía de escala, la experiencia en los procesos de fabricación y las mejoras tecnológicas (European Commission High Level Group, 2003; Roads2HyCom, 2009)

En los sistemas de este tipo ya instalados, el rendimiento global se sitúa aproximadamente en un 30-40% (Gordes et al. 2000; Lipman et al., 2005). Adicionalmente, a diferencia de los sistemas basados en aire comprimido o bombeo de agua, estos sistemas no han sido demostrados hasta la fecha en la escala de cientos de MW, sino que se han limitado a potencias del orden de 100-200 kW o inferiores. También es preciso hacer hincapié en el hecho de que los beneficios medioambientales del hidrógeno están asociados a la forma en que se produzca, es decir, si el hidrógeno es producido a partir de energía eólica, el impacto ambiental es presumiblemente bajo; sin embargo, si el hidrógeno ha sido producido mediante electrolisis con energía eléctrica procedentes de centrales de carbón, fuel oil o gas natural, su impacto medioambiental puede ser considerable (Lipman et al. 2004; Milborrow y Harrison 2003). A pesar de estos inconvenientes, el hidrógeno está recibiendo gran atención en los últimos años gracias a su flexibilidad, ya que, además de poder usarse en pilas de combustible, el hidrógeno almacenado puede

emplearse en motores de combustión o turbinas. Otra ventaja de este medio de almacenamiento radica en la posibilidad de utilizar el hidrógeno producido como combustible para vehículos en lugar de utilizarse en la producción de energía eléctrica para su inyección en red.

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica en hidrógeno deben garantizar una compatibilidad total entre ambos vectores energéticos, desarrollando para ello una adecuada infraestructura que incluya los sistemas, equipos y componentes necesarios para producir el hidrógeno a partir de energía eléctrica, almacenarlo de forma segura, eficiente y económica, y transportarlo hasta su uso final o transformarlo directamente en electricidad mediante pilas de combustible. Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno constituyen una pieza fundamental de esta infraestructura, ya que permiten amortiguar las variaciones en tiempo y localización existentes entre la producción, y poder así satisfacer la demanda de hidrógeno por parte de los usuarios finales a través de adecuados sistemas de distribución.

La difusión del hidrógeno en el ámbito energético implica la resolución de los desafíos que plantean sus necesidades de almacenamiento. Estas necesidades están íntimamente relacionadas con el uso final que se dé al hidrógeno, ya que no es lo mismo diseñar y desarrollar un sistema de almacenamiento de hidrógeno para utilizarlo en un vehículo que desarrollar un sistema estacionario adecuado para almacenar grandes cantidades de hidrógeno en aplicaciones para la generación de energía eléctrica y calor.

Para este almacenamiento a gran escala existen a día de hoy soluciones y opciones que son aplicadas por la industria química, que es el principal consumidor del hidrógeno en la actualidad, aunque no como combustible, sino como materia prima en sus procesos.

Sin embargo, en aplicaciones a media y pequeña escala, como las que se plantean a día de hoy en proyectos de demostración del uso de hidrógeno como medio de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable, los desafíos que se plantean son nuevos y mucho mayores, ya que hasta el momento no se habían planteado estas necesidades, por lo que no existen experiencias previas que puedan servir como base a nuevos desarrollos.

Esto hace que sea necesario profundizar, no sólo en el desarrollo tecnológico, sino incluso en investigación básica de opciones que puedan dar respuesta al reto planteado por el desarrollo de instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en forma de hidrógeno.

## 2.2 Métodos de almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno viene siendo utilizado en grandes cantidades en diferentes aplicaciones industriales desde hace más de 100 años. En la actualidad, el hidrógeno se usa fundamentalmente como materia prima en la industria química y petroquímica, y en menor medida, en la industria alimenticia, electrónica y en otros sectores. No existe aún un mercado de hidrógeno para aplicaciones energéticas, ya que éstas suponen menos del 1 % de la producción mundial de hidrógeno, estando este consumo localizado en el uso del hidrógeno como combustible en el sector espacial (Mueller-Langer, 2007).

Para estos usos tradicionales del hidrógeno en aplicaciones industriales se han venido usando dos métodos de almacenamiento, de forma similar a los que se utilizan en otros gases industriales. Estos métodos son la compresión y la licuefacción de hidrógeno. Hasta la fecha, ambos métodos han satisfecho de forma adecuada los diferentes requerimientos exigidos en cada aplicación. Sin embargo, la expectativas generadas en torno al uso del hidrógeno como combustible, especialmente en cuanto a costes y densidad de energía por unidad de masa y volumen, ha propiciado la investigación en potenciales métodos de almacenamiento de hidrógeno susceptibles de ser empleados en sistemas reales para aplicaciones móviles y estacionarias.

En este capítulo se ofrece información básica sobre el almacenamiento de hidrógeno a presión y líquido, así como otros posibles sistemas de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido o en compuestos químicos.

### 2.2.1 Almacenamiento en forma gaseosa.

Constituye en la actualidad la forma más simple y difundida de almacenar hidrógeno. Asimismo es la que cuenta con mayor experiencia. Antes de entrar en detalle a ver las diferentes opciones que se tienen para almacenar hidrógeno a presión, es conveniente repasar conceptos correspondientes al proceso de compresión, así como definir y calcular el trabajo realizado durante dicho proceso.

Normalmente, el hidrógeno almacenado en forma gaseosa es previamente comprimido a una elevada presión, lo que implica un proceso que consume trabajo. El cálculo preciso del trabajo requerido en la compresión de hidrógeno precisa del conocimiento de una ecuación de estado apropiada y una ecuación de energía adecuada. En el apartado I.2 del Anexo I se comenta la incertidumbre existente en el cálculo de la densidad del hidrógeno a elevadas presiones, debido a que no existe en la actualidad ninguna ecuación de estado que reproduzca de forma fiable el comportamiento del gas hidrógeno a presiones superiores a 40 MPa. En ese mismo apartado se presentan los principales conceptos y aproximaciones a tener en cuenta en el cálculo del trabajo de compresión de hidrógeno.

La Figura 7 y la Figura 8 muestran los resultados de las tres aproximaciones,

para compresión isotérmica ( $\Delta T=0$ ) para gases reales descritas en el apartado I.2 de Anexo I, además de la compresión adiabática ( $Q=0$ ) de un gas ideal, tanto en términos de energía total consumida, como en porcentaje respecto al PCI.

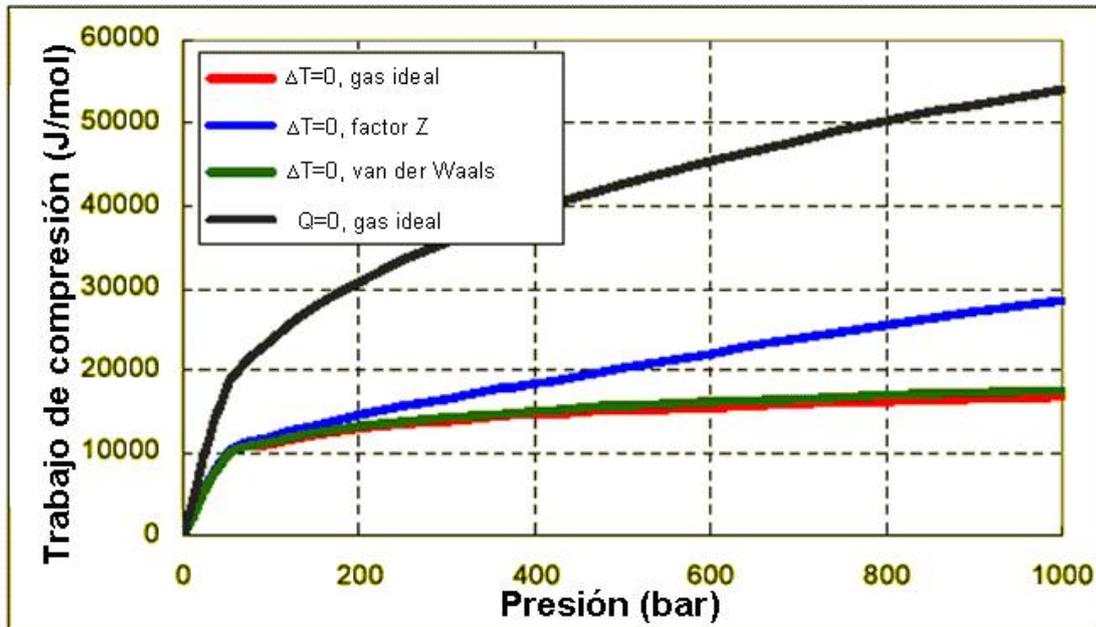


Figura 7: Trabajo de compresión de hidrógeno bajo diferentes supuestos (Tzimas et al., 2003)

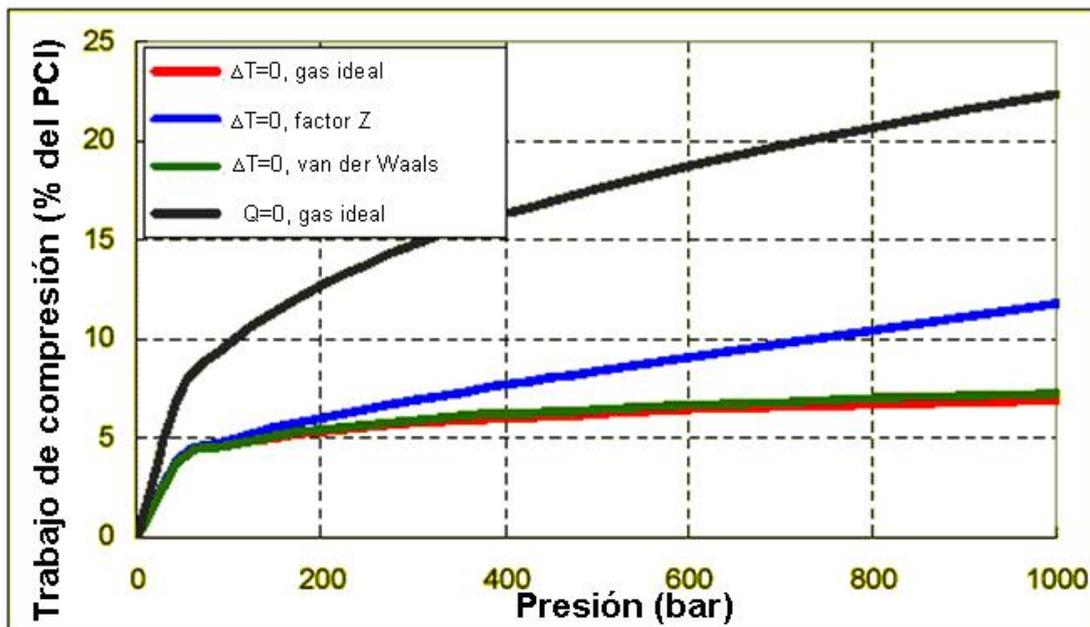


Figura 8: Trabajo de compresión de hidrógeno en relación al poder calorífico inferior

(Tzimas et al. 2003)

Claramente se aprecia que, en el caso de compresión isotérmica, los resultados previstos dependen del modelo de gas supuesto, siendo similares en caso de gas ideas y modelo de van der Waals (debido a los diferentes órdenes de magnitud de las constantes  $\alpha$  y  $b$  de dicho modelo para el hidrógeno respecto a  $V$ ) y muy superiores en el modelo del factor de compresibilidad  $Z$ . La relación entre el trabajo de compresión y la presión final (de descarga) no es lineal, sino logarítmica, por tanto, el trabajo requerido para comprimir hidrógeno con un incremento de presión dado depende en gran manera de la presión inicial (de succión). Esto implica que a mayor presión de succión, menor energía necesaria para la compresión, de forma que significativamente menos energía es necesaria para incrementar la presión de hidrógeno desde 35 a 70 MPa que desde la presión ambiente hasta 35 MPa. Por ejemplo, una compresión de 0.1 a 1 MPa requiere casi la misma cantidad de energía que una compresión de 1 a 10 MPa.

Esta relación entre trabajo y presión remarca las ventajas que en cuanto a eficiencia energética ofrecen los métodos que producen hidrógeno directamente a elevadas presiones, tales como electrolizadores y reformadores presurizados.

En aplicaciones prácticas, el proceso de compresión del hidrógeno no es ni isotérmico (la temperatura del gas se incrementa durante el proceso de compresión a pesar de implementar sistemas de refrigeración para mantener esta temperatura lo más cercana posible a su valor inicial), ni adiabático (precisamente, el proceso de refrigeración del gas para intentar mantener su temperatura constante hace que el proceso no sea adiabático, al producirse un intercambiarse de calor con el medio), ni isentrópico (el proceso no es reversible a causa de las pérdidas de energía por fricción mecánica). Por tanto, el proceso se llevaría a cabo con el menor trabajo si el proceso fuese isoterma, pero en la práctica no se dispone en los compresores comerciales de adecuados sistemas de transferencia de calor que permitan evacuar el calor producido, por lo que la mayoría de los compresores se diseñan considerando procesos de compresión próximos a una curva adiabática. (Perry, 1997). Una forma práctica de disminuir el trabajo de compresión consiste en usar compresores multietapas en los que el gas comprimido es enfriado antes de entrar en la siguiente etapa de compresión (Eastop y McConkey, 1998).

El hidrógeno puede ser almacenado a presión en forma gaseosa de diversas maneras. Lo más usual son depósitos móviles o estacionarios, aunque también se emplean diversos tipos de cavernas subterráneas. Estos métodos serán discutidos en profundidad en siguientes apartados.

#### a) almacenamiento en superficie de hidrógeno gaseoso

Dentro de este tipo de sistema de almacenamiento de hidrógeno se incluyen tanto los sistemas estacionarios, los más utilizados y tradicionales, como los móviles, en pleno desarrollo gracias a las expectativas que el uso del hidrógeno como combustible ofrece al sector del transporte.

El tamaño de los depósitos que se utilizan para almacenar hidrógeno en instalaciones en superficie puede variar desde varios litros a varios miles de  $\text{Nm}^3$ , aunque lo que suele ser más homogénea es la presión máxima de utilización, que suele ser de 20.26 MPa en la mayoría de los países (aunque algunos la limitan por razones de seguridad a 16.5 MPa. Sin embargo, también se utilizan depósitos estacionarios de alta presión, mayor de 20.26 MPa, y grandes depósitos esféricos de baja presión, con más de 15000  $\text{Nm}^3$  y una presión máxima de uso de 1.2-1.6 MPa (Hottinen, 2001).

Los recipientes más utilizados por la industria gasista son las botellas y las plataformas. En los centros de producción de  $\text{H}_2$  (refinerías, industrias químicas, electrolizadores, etc.), el gas se comprime a 20.26 MPa y se envasa en botellas o plataformas. Estas botellas o plataformas se trasladan posteriormente a los centros de consumo, normalmente por carretera, aunque también se usa el ferrocarril y, cuando está disponible, el transporte fluvial.

A día de hoy, estos centros de consumo son básicamente industrias relacionadas con la alimentación, la industria del vidrio, de fibra óptica, la aeroespacial y electrónica, la industria petroquímica, la instrumentación analítica, etc.

El material más comúnmente utilizado en la fabricación de estos depósitos es el acero estirado al Cr-Mo. La capacidad geométrica de las botellas varía, aunque suelen ser de 10 y 50 litros, con una capacidad de gas de 1.76 y 8.8  $\text{Nm}^3$  respectivamente (a 20.26 MPa). Las plataformas pueden contener hasta 4500  $\text{Nm}^3$  de gas, y se usan cuando se precisan elevados consumos.

El acero es un material resistente y relativamente económico, pero presenta el inconveniente de ser bastante pesado, lo que hace disminuir la densidad de energía gravimétrica de los sistemas de almacenamiento.

Estos recipientes presentan una baja capacidad de almacenamiento (0.015 kg/l a 20.26 MPa) y una baja densidad energética, tanto en peso como en volumen. Las botellas convencionales de acero alcanzan una densidad energética de 1.65 MJ/kg (0.46 kWh/kg), lo que equivale a un 1.1 % en masa de hidrógeno almacenado. Optimizando el diseño del recipiente, pueden alcanzarse porcentajes de almacenamiento en peso que oscilan entre el 1.5 y el 2.6 % (Hottinen, 2001). Otro material que se usa a veces es el aluminio, más ligero que el acero y aún más resistente, aunque presenta el inconveniente de ser más caro.

A partir de la ecuación (41) del apartado I.2 en el Anexo I, se tiene que la densidad de energía volumétrica ideal de un depósito a presión (20.26 MPa) a temperatura ambiente es de 2.34  $\text{GJ/m}^3$  (651.4  $\text{kWh/m}^3$ ) (considerando el PCS). En sistemas reales, teniendo en cuenta el depósito utilizado (por ejemplo, un depósito típico de 50 l con 8.8  $\text{Nm}^3$  de hidrógeno a 20.26 MPa), el valor de la densidad de energía volumétrica se sitúa en torno a 2.26  $\text{GJ/m}^3$  (629.1  $\text{kWh/m}^3$ ).

Las características del H<sub>2</sub>, así como el empleo de recipientes a presión, hacen necesarias la adopción de precisas medidas de seguridad en la manipulación y almacenamiento de estas botellas y plataformas. Así, por ejemplo, a efectos de fácil identificación, las botellas han de llevar una codificación de color rojo (correspondiente a gases combustibles), tanto en el cuerpo como en la ojiva. La Figura 9 muestra una imagen de una zona de almacenamiento de botellas de hidrógeno.



**Figura 9: Instalación de almacenamiento de hidrógeno en botellas**

b) almacenamiento estacionario subterráneo de hidrógeno.

Las cavernas subterráneas pueden proporcionar un medio de almacenamiento de hidrógeno a gran escala fácil y relativamente económico. Existen diversos tipos de cuevas y cavernas susceptibles de ser empleadas con este fin. Las más importantes son las minas de sal abandonadas, otras minas, grutas y cuevas naturales y, finalmente, antiguos acuíferos agotados. La ciudad de Kiel, en Alemania, lleva almacenando gas ciudad, con un porcentaje de un 60-65 % de hidrógeno, en una caverna a una profundidad de 1330 m desde 1971 (Hottinen, 2001). Otro ejemplo de este método de almacenamiento se sitúa en el reino Unido, en Billingham, donde la antigua compañía química Imperial Chemical Industries (ICI), perteneciente ahora a AzkoNobel, instaló tres depósitos de estas características en cavernas de sal, cada uno con  $2.2 \times 10^6$  Nm<sup>3</sup> de capacidad a una presión de 5 MPa (Roads2HyCom, 2009).

Las minas de sal presentan la ventaja de que la sal se presenta en capas que pueden alcanzar varios cientos de metros de espesor. Estas capas son prácticamente impermeables al aire. La superficie de la cavidad seleccionada para contener el hidrógeno se recubre con cemento inyectado, antes de introducir el gas, con el fin de cubrir posibles grietas existentes en la estructura.

Cuando están disponibles, los acuíferos constituyen una opción muy interesante. Los acuíferos suelen estar ubicados en capas geológicas porosas. El gas es inyectado en estos poros, que originalmente contenían agua, en los cuales el gas se va acumulando hasta alcanzar presiones de 4 MPa y más de 110 Nm<sup>3</sup>. Un proceso similar se utiliza para almacenar hidrógeno en pozos agotados de gas natural o petróleo. Esta técnica sólo puede emplearse con especiales condiciones geológicas que se dan únicamente en ciertas regiones (Blondin et al., 1988).

Estas condiciones geológicas requieren la existencia de un sustrato poroso, habitualmente arena o arenisca, a una profundidad en torno a 150-900 m por debajo de la superficie, una capa de roca impermeable de adecuado espesor situada sobre la capa porosa y una estructura geológica adecuada, como un anticlinal, que forme una estructura semejante a una cúpula, según se aprecia en la Figura 10.

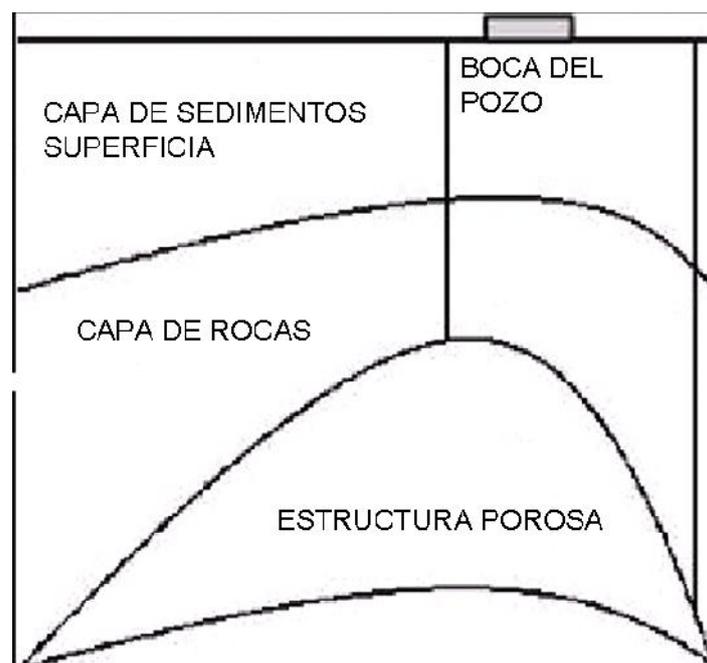


Figura 10: Esquema de acuífero o pozo para almacenamiento de hidrógeno (Stone et al., 2005)

La porosidad de la arenisca o la arena debe ser suficientemente alta para disponer de un adecuado volumen hueco de forma que el volumen almacenado sea económicamente viable. Adicionalmente, la permeabilidad del medio debe ser suficiente para asegurar una adecuada inyección y difusión del gas en el medio y su posterior recuperación. Por su parte, la capa de roca debe ser impermeable para evitar la difusión del gas a la superficie y su pérdida a la atmósfera (Roads2HyCom, 2009).

La presión de almacenamiento en cavernas subterráneas varía entre 8 y 16 MPa, con lo que la densidad de energía volumétrica oscila entre 900 y 1674 MJ/m<sup>3</sup> (Hottinen, 2001), En acuíferos, la densidad de energía volumétrica es significativamente menor. Las pérdidas en estos tipos de sistema de almacenamiento de hidrógeno pueden alcanzar entre el 1 y el 3 % anual del volumen total almacenado.

c) almacenamiento de hidrógeno a presión en vehículos

En la actualidad, el sector de la automoción es uno de los más interesados en el desarrollo de las posibilidades del hidrógeno como combustible. Como se ha comentado anteriormente, los desafíos que se plantean son nuevos y mucho mayores, ya que hasta el momento no se habían planteado estas necesidades y no existe una experiencia previa que pueda servir como base a nuevos desarrollos. El uso de hidrógeno comprimido es una de las opciones que se manejan en futuros vehículos de hidrógeno con pila de combustible.

En estos vehículos, requisitos fundamentales son la autonomía, las limitaciones de espacio y peso, el tiempo de repostado y, naturalmente, la seguridad.

Por tanto, en los últimos años, el desarrollo de materiales para los depósitos ha experimentado un tremendo impulso, gracias sobre todo a la utilización de diferentes materiales composites y nuevas técnicas de fabricación.

Dada la variedad de tipos de depósitos que se tienen para almacenar hidrógeno comprimido en automoción, el proyecto europeo EIHP (European Integrated Hydrogen Project), cofinanciado por la Unión Europea, ha propuesto la siguiente clasificación:

- Tipo I: Depósito totalmente metálico
- Tipo II: Recipiente metálico resistente a cargas recubierto de un filamento continuo impregnado en resina
- Tipo III: Recipiente metálico axial no resistente a cargas recubierto de un filamento continuo impregnado en resina
- Tipo IV: Recipiente no metálico axial no resistente a cargas y recubierto de un filamento continuo impregnado en resina.

La Tabla 2 muestra más información sobre estas categorías, incluyendo una proporción aproximada entre materiales metálicos y no metálicos que forman parte del depósito.

Denominación	Descripción	Relación metal/material compuesto (%)
Tipo 1	Depósito hecho totalmente de acero o aluminio	100/0
Tipo 2	Depósito con un núcleo metálico interior de acero o aluminio y un recubrimiento en la zona cilíndrica de material compuesto	55/45

Tipo 3	Depósito con un delgado núcleo metálico de acero o aluminio totalmente recubierto de fibra de material compuesto bobinada	20/80
Tipo 4	Depósito con un núcleo plástico totalmente recubierto de fibra de material compuesto bobinada	0/100

**Tabla 2: Clasificación de depósitos de almacenamiento de hidrógeno para automoción**

Se puede observar que en el tipo II, al ser el recipiente interior en contacto con el hidrógeno (“liner”) resistente, la cubierta de fibra no recubre totalmente el depósito, sólo la parte cilíndrica central. En cambio, en el tipo III, al ser el recipiente metálico interior no resistente, la cubierta de fibra ha de suministrar la resistencia necesaria para soportar la presión de hidrógeno, por lo que debe recubrir totalmente el depósito. La Figura 11 muestra un corte de un depósito del tipo III.



### **Construcción de un depósito Tipo 3**

**Figura 11: Corte de un depósito tipo III de almacenamiento de hidrógeno y detalle de componentes**

El tipo I se corresponde con los depósitos a presión convencionales utilizados en aplicaciones estacionarias. Son los tipos II, III y IV los que están en la actualidad en fase de desarrollo, sobre todo los dos últimos.

Con estas nuevas técnicas de construcción, puede fabricarse un depósito ultraligero constituido por un núcleo realizado en una sola pieza, sin soldaduras ni costuras, y resistente a la penetración por el hidrógeno a presión que está en

íntimo contacto con él. Este núcleo (“liner”) está rodeado por una capa de material composite formado por filamentos de carbono que cubren todo el núcleo interior, y que están reforzados por una resina epoxy. Finalmente, una última cubierta de material proporciona al depósito una mayor resistencia frente a impactos y abrasiones (Tzimas et al., 2003). La Figura 12 muestra un depósito a presión de este tipo con todos estos componentes.



**Figura 12: Corte de un depósito de hidrógeno tipo IV: componentes y función (Fuente: Quantum)**

### 2.2.2 Almacenamiento en estado líquido

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido presenta la ventaja de tener mayor densidad de energía que en forma gaseosa. El hidrógeno líquido, y la tecnología asociada a su almacenamiento y uso, han sido ampliamente utilizados en la industria aeroespacial desde los años 60, y también en naves militares. Hasta el momento, es la única aplicación en la que el hidrógeno se utiliza como combustible y no como materia prima o de proceso.

El hidrógeno líquido también se ha utilizado como combustible en automóviles, tanto con pila de combustible como con motor de combustión interna, siendo almacenado en depósitos criogénicos de nuevo diseño. También se han desarrollado sistemas de repostado y estaciones de servicio específicos para esta aplicaciones (Schlapbach y Zuttel, 2001; Krainz et al., 2004; DOE, 2008; Aceves et al., 2010; LBST-TÜV SÜD, 2013).

El hidrógeno líquido es ligero y presenta un menor riesgo potencial, en términos de presión de almacenamiento, que los depósitos de gas comprimido. Sin embargo, el hidrógeno pasa al estado líquido a una temperatura de 20.25 K (-252.87 °C), con lo que los depósitos criogénicos empleados utilizan sofisticadas técnicas de aislamiento. El proceso de licuefacción se describe

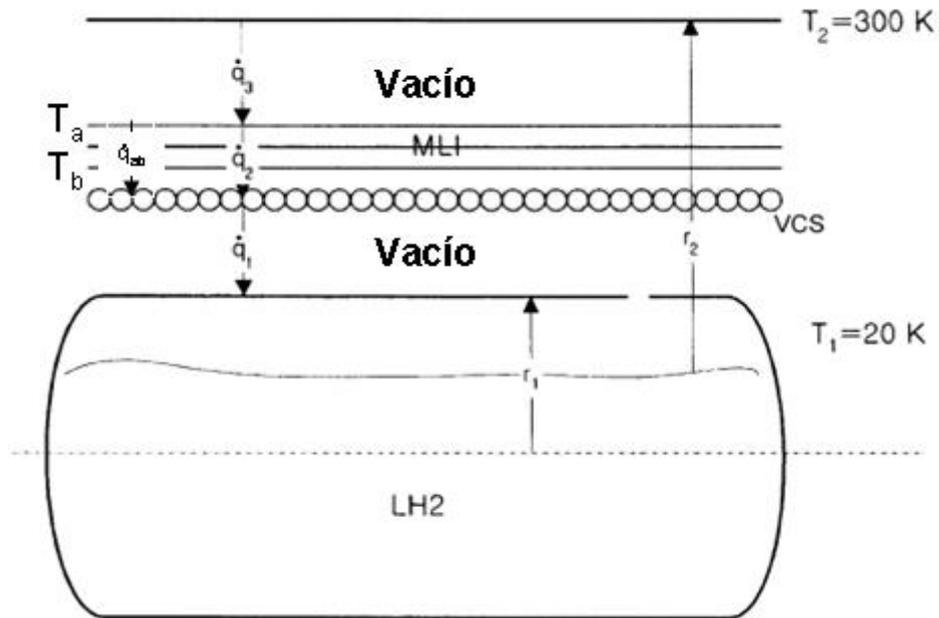
brevemente en el Anexo I.

En comparación con otras formas de almacenamiento de hidrógeno, el hidrógeno líquido presenta una elevada densidad energética, sobre todo por unidad de masa. En este sentido, la densidad energética gravimétrica del hidrógeno líquido en aplicaciones móviles alcanza valores de 2.46 kWh/kg, incluido el depósito, equivalente a un 7.38 % en peso. En este sistema, la densidad de energía por unidad de volumen se sitúa en 1.51 kWh/l, equivalente a 45.49 g H<sub>2</sub>/l (Aceves et al., 2010). Se prevé que las mejoras en las técnicas de aislamiento de los depósitos, así como la presurización de los mismos permitan superar los anteriores valores.

En aplicaciones estacionarias, la densidad energética gravimétrica del hidrógeno líquido, incluido el depósito, puede alcanzar 13.8 kWh/kg, y la densidad de energía por unidad de volumen 2.76 kWh/l (Hottinen, 2001)

Los depósitos de almacenamiento de hidrógeno líquido sufren pérdidas debidas a la evaporación del mismo a causa de los diferentes fenómenos de transmisión de calor, esto es, conducción, convección y radiación. Este calor puede ser producido en el interior del depósito, como es el caso del liberado durante la conversión ya descrita de orto-hidrógeno en para-hidrógeno, o proceder del medio ambiente.

Las pérdidas por evaporación varían desde un 0.06 % diarias en grandes depósitos, a un 3 % diarias en pequeños depósitos (Hottinen, 2001; Tzimas et al., 2003). Para disminuir estas pérdidas se emplean diferentes métodos de aislamiento, que pueden incluir aislamiento al vacío, capas refrigeradas con vapor de hidrógeno (VCS o “vapor-cooled radiation shields”) y aislamientos multicapas (MLI o “multi-layer insulation”). La Figura 13 muestra un diagrama de un depósito criogénico de almacenamiento de hidrógeno con los anteriores métodos de aislamiento.



**Figura 13: Depósito criogénico de almacenamiento de hidrógeno con diferentes métodos de aislamiento (Hottinen, 2001)**

El aislamiento de vacío se basa en el hecho de que la transferencia de calor por convección y por conducción en el gas se ve reducida en gran manera cuando se reduce la presión. La transferencia de calor por convección es aproximadamente proporcional a la densidad del gas (Peschka, 1998), y por consiguiente, también a la presión. Los fenómenos de conducción de calor se ven fuertemente reducidos cuando el camino libre medio de una molécula es mayor que la dimensión del vacío, consiguiendo que las colisiones entre partículas sean mucho menos frecuentes (Incropera, 1999).

Como se ha mencionado anteriormente, estas múltiples capas de aislamiento poseen unas superficies metálicas de elevada reflectividad que reflejan la mayor parte de la radiación incidente, como por ejemplo delgadas láminas de aluminio, que tienen una baja emisividad (0.05 para el aluminio pulido a 300 K y en la región de larga longitud de ondas del espectro).

Otra forma de disminuir considerablemente la tasa de evaporación del hidrógeno líquido producida por un flujo de calor consiste en enfriar el aislamiento con el vapor producido, es decir, con el hidrógeno gaseoso frío que se produce en el depósito y debe ser ventado para mantener la presión en el interior del mismo. Esto sucede en el aislamiento denominado VCS o "vapor-cooled radiation shields", que constan de capas metálicas entre las que circula el hidrógeno gaseoso que sale del interior del depósito. Este proceso permite disminuir la diferencia de temperatura entre capas de aislamiento, reduciendo por tanto el flujo de calor a través del mismo. Este método de aislamiento se usa fundamentalmente en grandes depósitos (Paivanas et al., 1965).

En aplicaciones móviles, los depósitos de LH<sub>2</sub> suelen ser contenedores convencionales hechos de acero inoxidable austenítico o aleaciones de aluminio, recubiertos con un aislamiento de perlita o de tipo multicapa e instalados bajo alto

vacío. El contenedor y el aislamiento se encierran en una cámara de vacío hecha de acero al carbono o de acero inoxidable; se usa acero con el fin de proteger el contenedor y el aislamiento en caso de fuego o impacto. El aislamiento reduce las pérdidas por radiación y conducción, mientras que la cámara de vacío permite reducir las pérdidas por convección (Krainz et al., 2003).

Existen varios de estos grandes depósitos en Estados Unidos, estando el mayor ubicado en Cabo Cañaveral. Este tanque, propiedad de la NASA, tiene una capacidad de almacenamiento de aproximadamente  $3800 \text{ m}^3$  (del orden de 270 t de hidrógeno líquido). Es de forma esférica y tiene un diámetro exterior de 20 m. La tasa de evaporación es inferior al 0.03 % diaria, permitiendo de este modo el almacenamiento de hidrógeno líquido durante varios años. La Figura 14 muestra una fotografía de este depósito.



**Figura 14: Depósito criogénico esférico de almacenamiento de hidrógeno líquido**

En cualquier caso, el hidrógeno no puede ser almacenado en estado líquido de forma indefinida. Todo depósito criogénico, aunque tenga las mejores medidas de aislamiento disponibles, sufrirá fenómenos de transferencia de calor desde el medio ambiente. Esta transferencia de calor dependerá del diseño y del tamaño del depósito, siendo menor cuanto mayor sea el depósito. Este calor provoca la evaporación de parte del hidrógeno líquido, lo que produce a su vez el aumento de la presión en el interior del depósito. En aplicaciones estacionarias, los tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido son a menudo esféricos, ya que esta figura ofrece la menor área superficial para un volumen dado, presentando, por tanto, la menor superficie de transferencia de calor.

Los tanques suelen tener una máxima capacidad de sobrepresión de 0.5 MPa. Si el hidrógeno evaporado no se consume a medida que se produce, la presión se incrementará hasta alcanzar la máxima capacidad de sobrepresión, momento en el cual se abrirá una válvula de seguridad que venteará el hidrógeno gaseoso hasta alcanzar una nueva presión en condiciones de seguridad.

Este hidrógeno venteado no es sólo una pérdida de combustible, sino también un posible riesgo de producir una mezcla inflamable o explosiva con el aire si el depósito se encuentra en un recinto cerrado sin la adecuada ventilación. Este hecho es de especial importancia en la utilización de hidrógeno líquido en vehículos y su uso en aparcamientos subterráneos.

Deben preverse sistemas para ventear el hidrógeno evaporado de forma segura, evitando una potencial acumulación. Entre estos métodos se tienen la combustión catalítica con aire, e incluso volver a almacenar este gas en un depósito a presión o hidruros metálicos.

En depósitos pequeños para vehículos, el presente estado de la tecnología presenta unas tasas diarias de evaporación (“boil-off”) del orden del 1-2%. Estas tasas de evaporación pueden provocar que la presión en el depósito alcance el límite de sobre presión cada 3 días si el vehículo no es utilizado, lo que provocará el venteo al exterior del hidrógeno evaporado. Puede darse el caso que, si el período de inactividad del vehículo es prolongado, el combustible se evapore y sea venteado casi en su totalidad o hasta niveles inaceptables por los usuarios. Este hecho hace la disminución del tiempo entre venteos sea uno de los objetivos de los centros de investigación y empresas del sector.

Los depósitos convencionales con capacidades de hasta 100 m<sup>3</sup>, presentan unas tasas de evaporación diarias del 0.5-1% de la capacidad total. En contenedores de hasta 10 m<sup>3</sup>, estas tasas pueden superar el 1%, pudiendo llegar, para depósitos pequeños, hasta un 2%. Hay que señalar que, en el caso de automóviles, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los depósitos criogénicos suele ser inferior a 100 l (Barral y Perrin, 2005).

No obstante, el estado actual de la tecnología hace pensar que en un próximo futuro se podrán construir tanques de 225 a 650 m<sup>3</sup> de capacidad con pérdidas diarias del 0.1% (Sass et al., 2006; Sass et al., 2008).

### 2.2.3 Almacenamiento en estado sólido.

#### 2.2.3.1 Almacenamiento en hidruros metálicos.

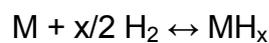
A finales de los años 60, diversos laboratorios y centros de investigación comenzaron a trabajar en ciertos compuestos metálicos que presentaban la propiedad de combinarse con el hidrógeno en una reacción más o menos reversible.

Estos trabajos no tuvieron aplicación práctica hasta la crisis del petróleo de 1973, cuando ante la escasez de combustibles, se plantearon diversos combustibles alternativos, entre ellos el hidrógeno, y se comenzaron a estudiar las posibilidades reales de estos compuestos como método para almacenar hidrógeno.

A partir de estos trabajos se comprobó que las reacciones químicas involucradas en los procesos de formación y descomposición de numerosos hidruros metálicos son lo suficientemente rápidas como para considerar su uso en sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Sin embargo, no sólo la cinética de la reacción es importante a la hora de considerar un hidruro metálico como sistema de almacenamiento de hidrógeno. Han de tenerse en cuenta otros muchos factores que definen las propiedades del hidruro para lograr una aplicación efectiva. Los hidruros pueden obtenerse a partir de un compuesto metálico libre de hidrógeno mediante dos procesos diferentes (Sandrock, 1999):

- Absorción de hidrógeno en forma gaseosa:



donde M es el compuesto metálico

- Descomposición electroquímica del agua



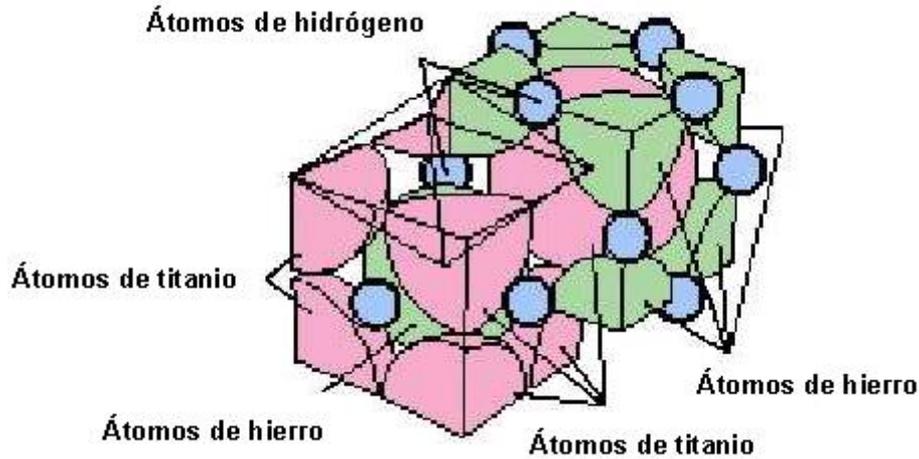
A efectos prácticos, es la primera de las reacciones la que tiene lugar en los sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en hidruros metálicos existentes actualmente.

El campo de aplicación de estos sistemas de almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos abarca un amplio rango de posibilidades, desde pequeños contenedores para bajos volúmenes hasta complejos sistemas de calefacción y refrigeración.

La mayoría de los hidruros susceptibles de ser usados como sistema de acumulación de hidrógeno corresponden, fundamentalmente, a compuestos de metales de transición y tierras raras.

El desarrollo de hidruros de metales de transición 3d y 4d muestra que su capacidad de almacenar hidrógeno depende directamente de la estructura electrónica del metal. El hidrógeno interacciona con los electrones de la capa d cuando es absorbido en la estructura metálica. Los experimentos muestran que la capacidad de almacenar hidrógeno de estos sistemas es alta cuando la densidad electrónica de la banda 3d es baja.

Los hidruros metálicos están formados por átomos metálicos que forman una red cristalina y por átomos de hidrógeno que se encuentran atrapados en los intersticios de la red. La Figura 15 ilustra la ubicación de los átomos de hidrógeno y los átomos de los metales, en este caso, una aleación de FeTi.



**Figura 15: Disposición de átomos en la red de un hidruro metálico**

Estos intersticios pueden deberse, por ejemplo, a defectos en la estructura cristalina del metal, como pueden ser huecos libres o defectos de línea. En el caso de un defecto de línea, una cadena de átomos de hidrógeno puede situarse a lo largo del defecto, incrementando la tensión en la red y aumentando, por tanto, el número de huecos y vacantes (Carter y Cornish, 2001).

La Figura 16 muestra el proceso de absorción del hidrógeno. La molécula de hidrógeno alcanza un pozo de potencial cerca de la superficie del metal, y el átomo de hidrógeno alcanza un profundo pozo de potencial casi en la misma superficie. En la estructura metálica, el hidrógeno alcanza periódicos mínimos de potencial en los intersticios de la estructura cristalina. Cuando una molécula de hidrógeno se aproxima a la superficie del metal, las débiles fuerzas de van der Waals comienza a actuar a medida que se acerca. La molécula alcanza el mínimo de potencial  $E_p$  a la distancia  $z_p$ , pero a partir de este punto, se necesitarían fuerzas muy grandes para acercar aún más a la molécula de hidrógeno. Sin embargo, la energía desprendida en el proceso de absorción es superior a la energía necesaria para disociar la molécula de hidrógeno en sus átomos constituyentes, por lo que los átomos se separan y, éstos sí, son atraídos a la superficie por las fuerzas de absorción, alcanzando el mínimo de potencial  $E_{CH}$ . A partir de este punto, incluso la energía térmica correspondiente a la temperatura ambiente puede ser suficiente para incrementar la amplitud vibracional de los átomos de hidrógeno y permitir que alcancen y se introduzcan en el interior de la red metálica (Carter y Cornish, 2001).

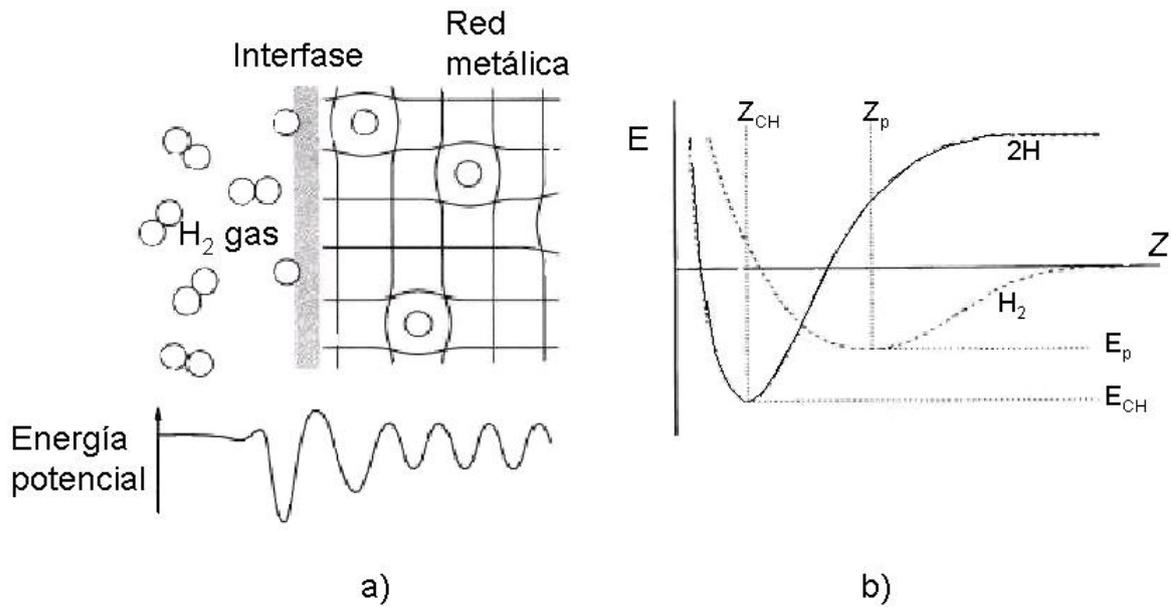


Figura 16: Principio de proceso de absorción de hidrógeno en una red metálica

Normalmente, el metal y el hidrógeno forman dos tipos de fases durante la formación del hidruro. Se denominan fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ . En la fase  $\alpha$  sólo una pequeña parte del hidrógeno se encuentra absorbido. En la fase  $\beta$  el hidruro se encuentra totalmente formado. Por ejemplo,  $Mg_2Ni$  forma hidruros de  $Mg_2NiH_{0.3}$  y  $Mg_2NiH_4$ . La Figura 17 muestra como el hidruro pasa de una fase a otra durante los ciclos de carga y descarga.

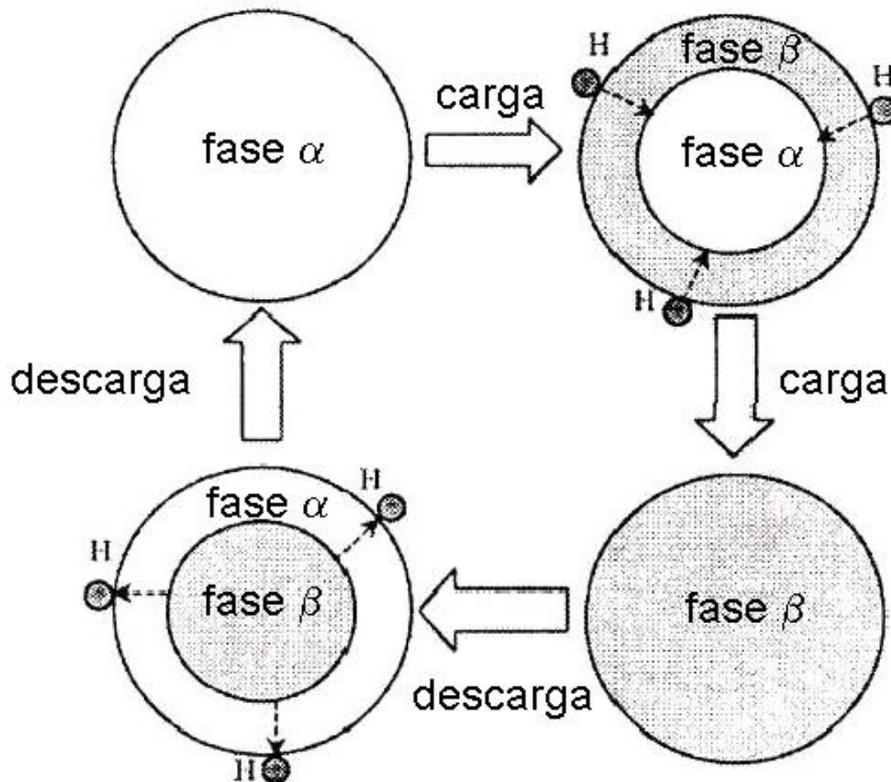


Figura 17: Cambios de fase en hidruros en procesos de carga y descarga de hidrógeno

El proceso de difusión de hidrógeno en el interior del metal se modela normalmente mediante la segunda ley de Ficks (Chuang et al., 2001).

$$\frac{\partial c_H(r,t)}{\partial t} = D_H \left[ \frac{\partial^2 c_H(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2\partial c_H(r,t)}{r\partial r} \right] \quad (1)$$

Donde  $c_H$  es la concentración de hidrógeno, y  $D_H$  es el coeficiente de difusión. Sin embargo, la anterior ecuación sólo es aplicable para partículas esféricas, lo cual no es del todo cierto en la práctica.

La cinética de absorción de hidrógeno en estos compuestos es muy rápida en comparación con los elementos puros. Estas aleaciones se presentan con las fórmulas  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $AB_5$  y  $A_2B_7$ , donde A es un elemento con una gran afinidad por el hidrógeno y, por contra, B es un elemento con relativa poca afinidad por el mismo.

Este método de almacenar hidrógeno se basa en la propiedad que presentan algunos compuestos metálicos de combinarse con el hidrógeno en una reacción más o menos reversible. Adicionalmente, las reacciones químicas involucradas en los procesos de formación y descomposición de numerosos hidruros metálicos son lo suficientemente rápidas como para considerar su uso en sistemas de almacenamiento de hidrógeno (Lynch, 1979; Buchner, 1980; Suda, 1985; Bernauer, 1988).

La principal razón por la que los hidruros metálicos han sido considerados un posible método de almacenamiento es la extremadamente alta densidad volumétrica de hidrógeno en estos compuestos. Es posible contener más hidrógeno en un volumen dado de un hidruro metálico que en el mismo volumen de hidrógeno líquido. Esto puede verse en la Tabla 3, donde puede verse el porcentaje de contenido de hidrógeno en peso y la capacidad de almacenamiento en g/ml para  $H_2$  líquido, gaseoso a 10.13 MPa de presión y para el hidruro  $FeTiH_{1.95}$ .

Sistema	Contenido en $H_2$ % en peso	Capacidad de almacenamiento en g de $H_2$ /ml
$H_2$ líquido	100	0.07
$H_2$ gas (10.13 MPa)	100	0.007
$FeTiH_{1.95}$	1.75	0.096

**Tabla 3: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno de diferentes sistemas (Bernauer, 1988)**

El hidrógeno es un elemento muy reactivo, que forma hidruros y soluciones

sólidas con numerosos metales y aleaciones. Sin embargo, sólo un pequeño número de estos hidruros tienen aplicaciones prácticas para el almacenamiento de hidrógeno. Para que un hidruro pueda ser utilizado en un posible sistema de almacenamiento de hidrógeno, es preciso que dicho metálico cumpla los siguientes requisitos técnicos (Lynch, 1979):

- El hidruro debe ser fácilmente formado y descompuesto.
- La cinética de las reacciones de absorción y desorción ha de ser lo suficientemente rápida para satisfacer los requerimientos de carga y descarga del sistema.
- La presión de equilibrio correspondiente a la temperatura de descomposición del hidruro debe ser en todo momento compatible con los requerimientos de seguridad del sistema.
- Debe mantener óptimas condiciones de operación durante el mayor número posible de ciclos carga/descarga.
- Debe poseer la máxima tolerancia posible a las impurezas gaseosas que aporte el hidrógeno, ya que éstas actúan dificultando las reacciones y disminuyendo la vida útil del sistema.

Otros condicionantes de tipo económico son:

- El coste del hidruro por unidad de almacenamiento ha de ser lo más bajo posible.
- El coste, la fabricación y la instalación del contenedor y del equipo auxiliar ha de ser lo menor posible, sin disminuir por ello los requerimientos de seguridad.
- Los costes de operación y mantenimiento, así como las necesidades energéticas del sistema, han de ser lo más bajo posible.

Estos requisitos y condicionantes que ha de cumplir un hidruro para formar la base de un potencial sistema de almacenamiento de hidrógeno se complementan con los criterios de diseño de carácter general que se detallarán en el capítulo 3, para evaluar así la aplicación en sistemas reales de estos compuestos.

Un hecho muy a tener en cuenta cuando se trabaja con hidruros metálicos es el carácter exotérmico de la reacción de absorción o formación del hidruro, así como el carácter endotérmico de la reacción de descomposición. Esto hace necesario prever un método para suministrar y evacuar calor del sistema.

Las curvas que caracterizan el comportamiento de un hidruro metálico son las isothermas de presión y concentración de  $H_2$  (curvas PCT). La Figura 18 muestra la curva PCT teórica de un hidruro ideal para una temperatura dada  $T_c$  (Schlapbach, 1988).

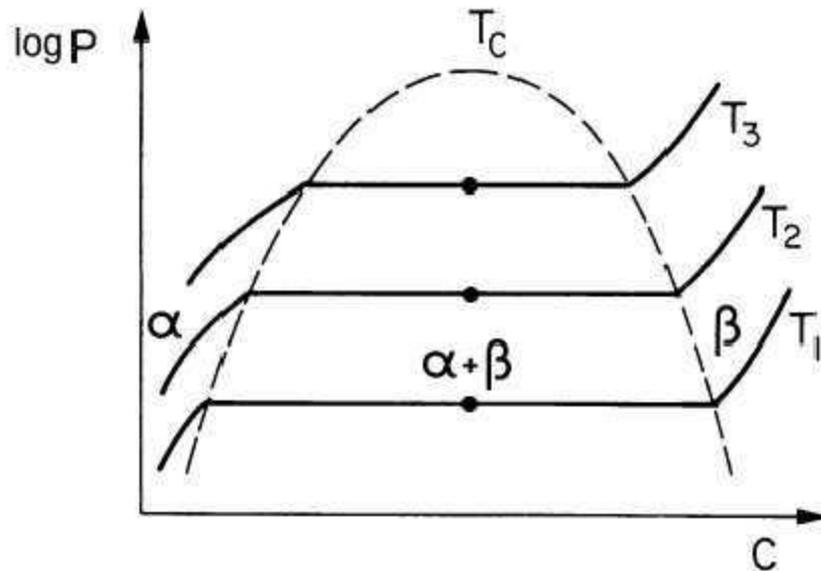


Figura 18: Curva PCT teórica de un hidruro ideal

La concentración puede venir dada en porcentaje de hidrógeno en peso o mediante la relación  $H/M$ , donde  $H$  es el número de átomos de hidrógeno y  $M$  el número de átomos del metal.

Según la regla de las fases de Gibbs, en la zona donde coexisten simultáneamente las fases  $\alpha$  y  $\beta$  debería tener pendiente nula. En la práctica, esta zona conocida como “meseta” presenta una ligera pendiente. En teoría las curvas PCT para los procesos de absorción de hidrógeno (formación del hidruro), y desorción de hidrógeno (formación de hidrógeno gaseoso) deberían ser iguales. Sin embargo, en la práctica se observa cierta histéresis entre un proceso y otro.

La Figura 19 muestra una curva PCT que refleja el comportamiento de un sistema real, tanto en el proceso de absorción (1-2-3-4) como en el desorción (4-5-6-1), observándose la histéresis anteriormente mencionada.

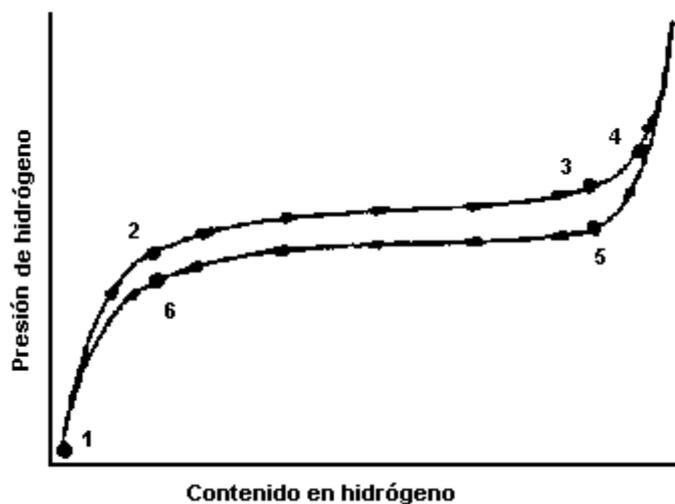
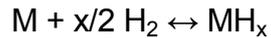


Figura 19: Curva PCT de un hidruro real para una temperatura dada ((Lynch, 1979)

En el punto 1, el compuesto se encuentra libre de hidrógeno. A medida que se incrementa la presión de hidrógeno suministrada al sistema, el metal absorbe hidrógeno hasta el punto 2. A fin de mantener la temperatura constante y seguir a lo largo de la curva, es necesario eliminar el calor producido por esta reacción de absorción. En el punto 2, el sistema se halla compuesto fundamentalmente de gas y metal saturado de hidrógeno.

Si se continúa añadiendo hidrógeno al sistema, se forma una nueva fase de acuerdo con la reacción:



Esta reacción es relativamente invariable a la presión. La concentración de  $H_2$  se incrementa desde el punto 2 al punto 3.

En esta región coexisten dos fases, metal saturado de hidrógeno e hidruro metálico. De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, la pendiente del tramo 2-3 debería ser cero teóricamente, aunque en la práctica se observa una ligera pendiente, siendo la presión en el punto 3 mayor que en el punto 2. Esta zona de la curva se denomina usualmente "meseta" de absorción.

Por encima del punto 3, la adición de más gas al sistema provoca pequeños aumentos en el contenido de hidrógeno del sistema hasta el punto 4. Esto se debe a la formación de una solución sólida de hidrógeno en la fase hidruro.

Si la presión de hidrógeno del sistema decrece, la concentración disminuirá desde el punto 4 a lo largo de la isoterma de desorción 4-5-6-1. De 4 a 5 el hidrógeno se desprende de la solución sólida en la fase hidruro. De 5 a 6, la fase hidruro se descompone en metal saturado de hidrógeno y gas. Esta zona se denomina "meseta" de desorción. Finalmente, de 6 a 1, el hidrógeno se descompone desde la solución con la fase metal. En el punto 1, nuevamente, el metal se encuentra casi totalmente desprovisto de hidrógeno (Lynch, 1979). Durante el proceso de desorción, dado el carácter endotérmico de la reacción, es necesario suministrar calor al sistema para evitar desviaciones de la curva isoterma. La diferencia existente entre las curvas de absorción y desorción se debe a un fenómeno de histéresis. En la práctica, interesa que esta diferencia sea lo menor posible.

La temperatura de disociación de los hidruros, es decir, la temperatura a la que se alcanza una presión de equilibrio de hidrógeno de una atmósfera, varía entre 238 K y 1273 K (-35° C y 1000 °C), aproximadamente, y el calor de disociación en el rango de 1.2 a 12 KJ/mol de  $H_2$ . Existe una fuerte relación entre ambas magnitudes, los hidruros de mayor temperatura de disociación tienen los mayores calores de formación. La relación no es exacta, ya que la variación de entropía de la reacción de disociación difiere algo de unos hidruros a otros.

Son aconsejables baja temperatura de disociación y bajo calor de reacción si se desea que un hidruro pueda emplearse como sistema de almacenamiento. En la Figura 20 se representan las isocoras de Van't Hoff (presión de disociación como una función de la temperatura) de diversos hidruros. De estos valores se puede

determinar el valor de la entalpía de formación del hidruro  $\Delta H^{\circ}_f$ , observándose dos grupos claramente diferenciados en la gráfica según la temperatura a la que se alcance 1 bar de presión de disociación (Buchner, 1980).

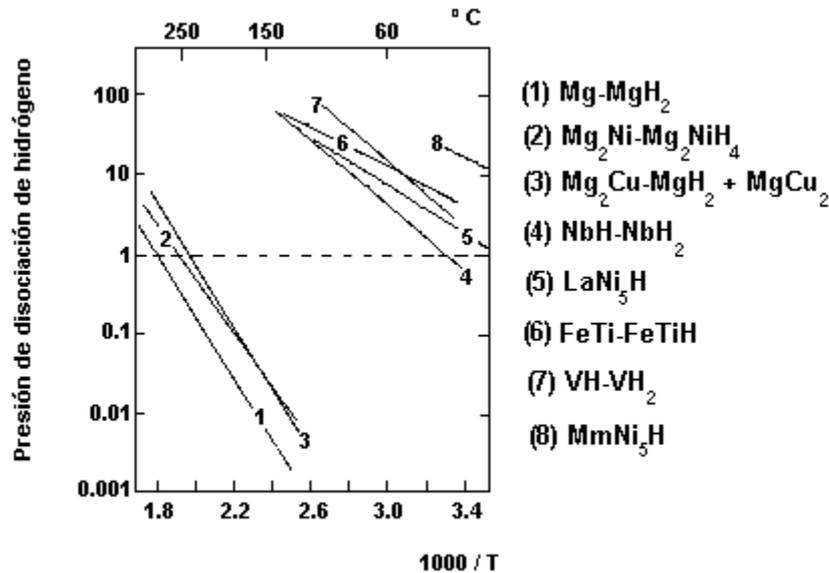


Figura 20: Presión de disociación de hidrógeno en función de la temperatura para diferentes hidruros metálicos (Buchner, 1980)

Estos dos tipos de hidruros se denominan de "alta temperatura" (HTH) o de "baja temperatura" (LTH). Los hidruros con calor de reacción bajo (LTH) son también aquellos que presentan un menor contenido en H<sub>2</sub>.

Existe una gran cantidad de hidruros comerciales, con ciclos de carga/descarga a diferentes presiones y temperaturas. Es preciso ser especialmente cuidadoso con la selección o diseño del contenedor. Los ciclos de operación del hidruro traen consigo unos ciclos térmicos que afectan a estructura del sólido y lo pulverizan. Esto provoca que las partículas más finas migren por gravedad a las zonas más bajas del depósito, pudiendo producir deformaciones en el mismo al aumentar de volumen durante la hidrogenación. Asimismo, es necesario tener en cuenta la forma de eliminar y suministrar calor al sistema durante los procesos de absorción y desorción. De la efectividad del proceso de transferencia de calor depende en gran medida la cinética de la reacción, haciendo más cortos los períodos de carga y descarga de hidrógeno. Los límites de temperatura del sistema deben ser fijados con el fin de evitar sobrepresiones en el depósito.

Otros requisitos a tener en cuenta a la hora de diseñar el depósito son:

- Seleccionar un material apropiado. Entre sus principales características se deberán tener en cuenta su resistencia, con el fin de disminuir peso, y su coste.
- Disminuir en lo posible los volúmenes "muertos" o sin uso dentro del contenedor.
- Seleccionar una configuración que facilite una uniforme absorción y desorción uniforme del gas en el seno del hidruro.

- Tener en cuenta en el diseño del contenedor las contracciones y expansiones que sufre el hidruro durante los procesos de carga y descarga.
- La estructura debe permitir una fácil retención del hidruro pulverizado en las superficies de intercambio de calor, y evitar su salida al exterior con los gases.
- La estructura diseñada ha de tener una baja capacidad térmica y un alto coeficiente de transferencia de calor entre el hidruro y las superficies de intercambio de calor.

En la mayor parte de las aplicaciones, la transferencia de calor desde el seno del hidruro a las superficies de intercambio y la conductividad térmica de los hidruros suponen dos serias restricciones en el diseño y construcción de un sistema de almacenamiento basado en hidruros (Toepler et al., 1980; Askri et al., 2009)

Un procedimiento que mejora sustancialmente la relativamente pobre conductividad térmica de los hidruros consiste en la adición de polvo metálico y su posterior compactación o la adición de soportes porosos de materiales metálicos. Suele elegirse un material de bajo peso específico y alta conductividad, como por ejemplo, aluminio. (Buchner, 1980; Bernauer, 1988; Bernauer, 1989; Mellouli et al., 2009)

El campo de aplicación de los hidruros metálicos no se centra únicamente en el almacenamiento de hidrógeno, sino que puede ampliarse a nuevos desarrollos en bombas de calor, compresores de hidrógeno y equipos de purificación (Lynch, 1979; Choi y Mills, 1990; Güther y Otto, 1999; Muthukumar y Groll, 2010; Miura et al. 2012; Talagañis et al., 2011; Wang et al., 2007).

### 2.2.3.2 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros complejos

Una prometedora línea de investigación en el campo de almacenamiento de hidrógeno en compuestos sólidos se basa en el desarrollo de hidruros complejos. Estos hidruros complejos son formados por ciertos metales de transición que forman hidruros con elementos de los grupos IA y IIA cuando el hidrógeno se encuentra presente. En estos casos, el metal de transición sirve para estabilizar el complejo de hidrógeno.

Los hidruros complejos son especialmente interesantes para estas aplicaciones gracias a su ligero peso y al elevado número de átomos de hidrógeno por átomo de metal presentes (dos en muchos casos) (Filiou, 2003), que pueden alcanzar. La principal diferencia entre los hidruros complejos y los intermetálicos radica en la transición hacia compuestos covalentes o iónicos durante la absorción de hidrógeno. En los hidruros complejos, el hidrógeno se sitúa a menudo en las esquinas de un tetraedro, con átomos de Al o B en el centro. La carga negativa de los aniones,  $[\text{BH}_4]^-$  y  $[\text{AlH}_4]^-$ , se compensa con la de los cationes, como por ejemplo Li, Na o Mg, que dona dos electrones al complejo  $[\text{NiH}_4]^-$  para formar  $\text{Mg}(\text{NiH}_4)_2$  (Zuttel, 2003).

Estos compuestos presentan un elevado potencial de almacenamiento de hidrógeno, pero la cinética de la reacción, en particular el proceso de descarga,

es más lenta que los hidruros de compuestos intermetálicos, adicionalmente, el proceso de liberación de hidrógeno suele tener lugar a elevadas temperaturas, del orden de 423 K (150 °C) (Nion y Guillén Amigo, 2001; Petrovic, 2002).

Otra barrera al uso de estos compuestos como medio de almacenamiento de hidrógeno se encuentra en la baja reversibilidad de la reacción de absorción, que debe ser incrementada con el uso de catalizadores (Hottinen, 2001). Las curvas PCT para la reacción reversible de adsorción y desorción de hidrógeno en  $\text{NaAlH}_4$ , en presencia de catalizador, a 453 y 483 K (180°C y 210°C respectivamente) fueron descritas por Bogdanovic y Schwickardi en 1997 (Bogdanovic y Schwickardi, 1997). Estas isotermas muestran una meseta de presión prácticamente horizontal, sin presencia de histéresis. Este sistema catalizado alcanzó una capacidad de almacenamiento del 4.2% en masa.

Son objeto de investigación a consecuencia de las buenas perspectivas que presentan como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, ya que, en teoría, pueden alcanzarse contenidos en hidrógeno superiores al 10 % en masa. Algunos metales diferentes de los de transición también pueden formar hidruros complejos (alanatos y borohidruros tales como  $\text{LiAlH}_4$  y  $\text{NaBH}_4$  (complejos  $[\text{AlH}_4]^-$  y  $[\text{BH}_4]^-$ ). Los hidruros complejos de boro y aluminio son estables, descomponiéndose a elevadas temperaturas, a menudo por encima del punto de fusión del complejo.

Precisamente los alanatos constituyen una de las familias de hidruros complejos más prometedoras. La Figura 21 muestra los porcentajes teóricos de almacenamiento de hidrógeno de algunos alanatos (Thomas, 2002).

### Contenido en hidrogeno de algunos alanatos

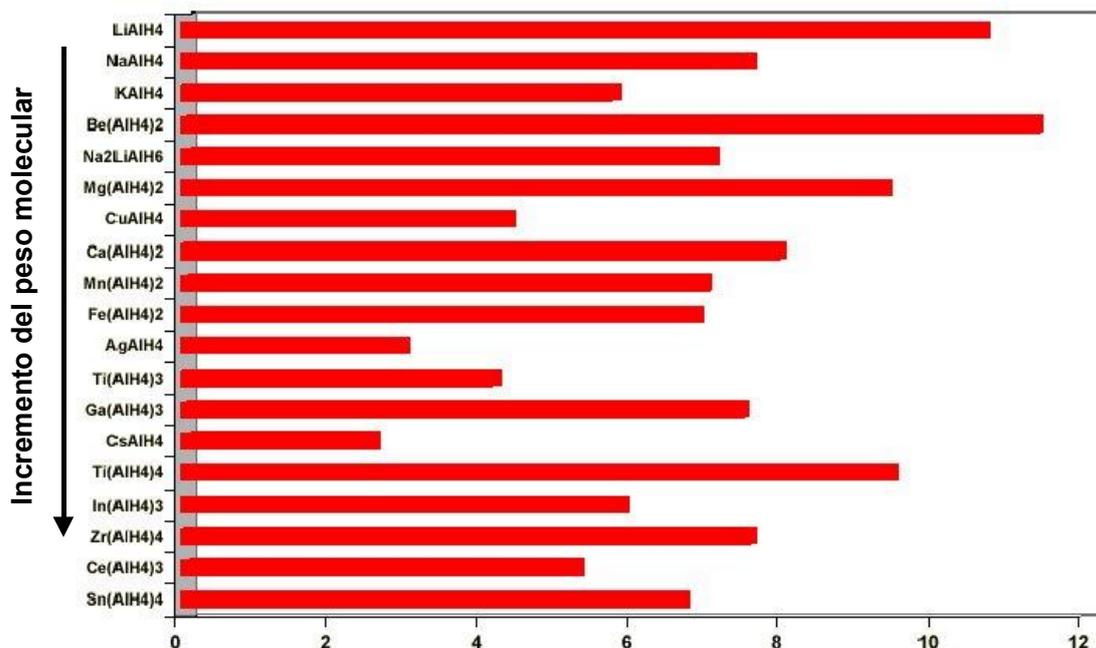


Figura 21: Porcentaje teórico de almacenamiento de hidrógeno de alanatos

El compuesto con la mayor densidad gravimétrica teórica de hidrógeno

conocida en condiciones estándar es el  $\text{LiBH}_4$ , que alcanza un 18% en masa. Este complejo sería por tanto un candidato idóneo para almacenar hidrógeno. Sin embargo,  $\text{LiBH}_4$  desorbe tres de sus cuatro átomos de hidrógeno en su fusión a 553 K (280 °C), descomponiéndose en LiH y B. A pesar de la adición de catalizadores que disminuyan la temperatura de desorción y favorezcan la estabilidad del compuesto, se está aún lejos de poder utilizar de forma efectiva este compuesto, y otros complejos similares, en sistemas de almacenamiento de hidrógeno (Zuttel, 2003).

Uno de los esfuerzos más importantes realizados en Europa para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno, basados en hidruros complejos, para aplicaciones concretas, como es la automoción, ha sido el proyecto STORHY. En uno de sus subproyectos se investigó la posible utilización de alanatos (compuestos con el complejo  $[\text{AlH}_4^-]$ ) para esta aplicación (STORHY, 2008).

Los candidatos considerados fueron el alanato de magnesio,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ , y el alanato de sodio  $\text{NaAlH}_4$ . Para ambos compuestos se han desarrollado técnicas de síntesis sin uso de solventes, se ha caracterizado su estructura y se han obtenido sus curvas de descomposición isotérmica. Se ha investigado la influencia de compuestos dopantes basados en Ti en su comportamiento y finalmente se ha construido uno de los primeros sistemas de almacenamiento de hidrógeno basado en alanato de sodio, a escala de laboratorio y con una capacidad de 5% en masa de hidrógeno, con una masa de 500 g de alanato, al que siguió un depósito a escala de prototipo con 8 kg de alanato.

De los resultados obtenidos hasta el momento, se deduce que el alanato de magnesio presenta unas pobres propiedades termodinámicas que no lo hacen apto para su uso como método de almacenamiento de hidrógeno. Adicionalmente, ni el alanato de magnesio ni el de sodio han alcanzado los objetivos previstos de densidad de energía por unidad de peso y volumen planteados al inicio del proyecto. Se plantea una nueva línea de investigación basada en combinaciones de diferentes alanatos (STORHY, 2008).

Entre todos los alanatos,  $\text{NaAlH}_4$  es un potencial candidato para sistemas de almacenamiento de hidrógeno, aunque su relativamente baja capacidad de almacenamiento, en torno al 5% en masa, limita su uso en aplicaciones móviles. Otros hidruros complejos como  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{LiBH}_4$  presentan también buenas perspectivas en aplicaciones prácticas, con un 10.8% y un 13.4% de capacidad respectivamente, en condiciones moderadas de carga, aunque la lentitud en el proceso de liberación de hidrógeno es una de las principales barreras que deben ser superadas para alcanzar este objetivo (Jain et al., 2010).

Como conclusión, se tiene que estos compuestos presentan un elevado potencial teórico, pero para alcanzar una aplicación práctica en sistemas de almacenamiento de hidrógeno deben superarse diferentes barreras relacionadas con la estabilidad de los complejos, la reversibilidad de las reacciones de absorción y desorción de hidrógeno (carga y descarga del sistema), elevadas temperaturas y elevadas entalpías de reacción. En relación

con este último punto, la gestión térmica de posibles sistemas basados en estos complejos implica la necesidad de suministrar y evacuar grandes cantidades de calor en cortos espacios de tiempo (tiempo de recarga del sistema), lo que, dependiendo de la cantidad de hidrógeno involucrado en la reacción, puede llevar a la necesidad de evacuar del orden de MWh de energía térmica, con la consiguiente necesidad de sistemas auxiliares y consumos energéticos adicionales (DOE, 2008). Todos estos factores están siendo estudiados en diferentes laboratorios y centros de investigación, en particular de Estados Unidos, que ya ha realizado selecciones iniciales de materiales para concentrar los esfuerzos de desarrollo en aquellos que presenten mejores propiedades para su uso en aplicaciones prácticas (Keblanoff, 2007).

### 2.2.3.3 Almacenamiento de hidrógeno en carbono

Existen diversos métodos para almacenar hidrógeno en carbono. Sin embargo, ninguno de ellos ha logrado hasta el momento dar el salto de los laboratorios a las aplicaciones prácticas. Históricamente, los ensayos de las posibilidades del almacenamiento de hidrógeno en carbono comenzaron con el carbono activado, ampliamente usado en la industria química. A pesar de que se continúa investigando, los resultados hasta el momento son bastante modestos (0.5 % en masa de capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente). Se trabaja también en los procesos de crio-adsorción a bajas temperaturas y a presión, presentando estos procesos una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (5.2 % en masa por debajo de 150 K y 4.5-6.0 MPa) aunque tienen la dificultad de trabajar a muy bajas temperaturas.

En la actualidad, son tres las líneas de investigación más prometedoras para el almacenamiento de hidrógeno en carbono: las nanofibras de grafito, los nanotubos y los fulerenos.

#### a) Nanotubos de carbono

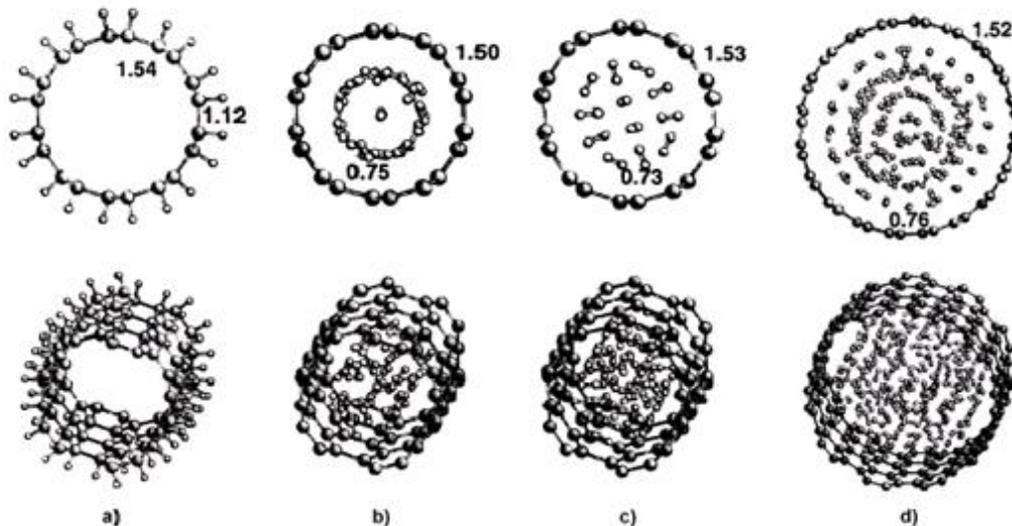
La investigación en nanotubos de carbono es relativamente reciente, ya que fueron descubiertos accidentalmente en 1991 al sintetizar fulerenos. Presentan unas interesantes propiedades físicas, químicas y electrónicas.

Un nanotubo de pared simple puede ser 100 veces más fuerte que uno de acero del mismo peso. El módulo de Young de un nanotubo de pared simple puede alcanzar hasta 1 TPa, que es cinco veces superior al del acero (230 GPa), mientras que su densidad es sólo de  $1.3 \text{ g/cm}^3$  (David, 2005).

Sus propiedades electrónicas pueden modificarse variando la quiralidad (grado de torsión) del tubo (Schönenberger y Forró, 2000; Hottinen, 2001). Por el momento, es precisamente en la industria electrónica donde tienen mayor aplicación.

En cuanto al almacenamiento de hidrógeno en los nanotubos, este se realiza mediante procesos simultáneos de adsorción y absorción de hidrógeno. No se conocen aún con exactitud la naturaleza de estos fenómenos ni cómo se producen (Lee et al., 2000; Bae et al., 2000), así que los modelos propuestos que

representan el fenómeno presentan numerosas limitaciones (Filiou, 2003; Zuttel, 2003). Existen dos tipos de nanotubos, de una o de varias paredes. La Figura 22 presenta un modelo de adsorción-absorción de hidrógeno en un nanotubo de varias paredes (MWNT según sus iniciales en inglés).



**Adsorción de hidrógeno en un nanotubo: a) adsorción exterior con cobertura H/C 1.0, b) adsorción interior con cobertura 1.0, c) adsorción interior con cobertura 1.2, d) adsorción interior con cobertura 2.4**

**Figura 22: Modelo de adsorción-absorción de hidrógeno en un nanotubo de paredes múltiples (Bae et al., 2000)**

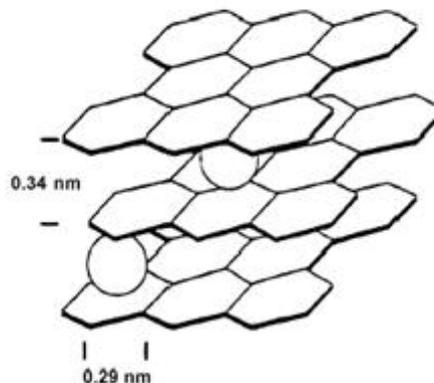
Según este modelo, el hidrógeno puede ser absorbido en el exterior de la pared del tubo mediante enlaces H-C, con una relación de cobertura H/C de 1.0, o dentro del tubo mediante enlaces H-H con una relación H/C de hasta 2.4 (Lee et al., 2000; Bae et al., 2000). Los tubos de paredes múltiples (MWNT) pueden también absorber hidrógeno entre las paredes individuales de los tubos. El hidrógeno hace que el radio de los tubos aumente, provocando que estos tubos de paredes múltiples sean menos estables (Bae et al., 2000)

Cálculos teóricos han señalado que nanotubos de carbonos de pared simple pueden contener hasta un 14 % de hidrógeno en masa (Lee et al., 2000; Bae et al., 2000) y un 7.7% los nanotubos de pared múltiple (Bae et al., 2000). Los resultados experimentales se encuentran entre el 5-10% (Dillon et al., 1997) hasta el 20% en un nanotubo dopado con un álcali, que se mostró inestable y precisó elevadas temperaturas (Chen et al., 1999). Los resultados más prometedores de ciclos estables se han alcanzado en torno a 0.067 MPa (0.67 bar) y 600 K (327 °C), con un contenido máximo del orden del 7% de hidrógeno en masa, en nanotubos de pared simple (Dillon et al., 2000). A temperatura y presión ambiente se ha alcanzado el 3.3% de hidrógeno en masa (Liu et al., 1999). Diversos factores influyen en este contenido máximo: la pureza de los nanotubos y el contenido máximo de almacenamiento de hidrógeno (Rashidi et al., 2010), número de capas y diámetro de los tubos (David, 2005), la orientación y disposición espacial (Gayathri et al., 2010) o la influencia de dopantes como el boro, el nitrógeno o el KOH (Zhou et al., 2006; Chen y Huang, 2007).

A pesar de estas buenas perspectivas de almacenamiento, aún es preciso resolver numerosos problemas técnicos antes de poder utilizar de forma práctica esta tecnología, como es la adecuada caracterización y conocimiento de los fenómenos involucrados, de forma que pueda asegurarse la reproducibilidad de resultados en diferentes condiciones de operación (Tzimas et al., 2003; Hirscher, 2001; Sholl y Gray, 2000; Zuttel y Schlapbach, 2001; Zuttel y Orimo, 2002; Yao et al., 2010). Uno de los problemas a resolver es el alto coste que por el momento tienen los nanotubos, cuyo valor medio se sitúa en torno a 80 US\$/g para SWNT y 130 US\$/kg para MWNT (Werner et al., 2010).

#### b) Nanofibras de grafito

Consisten en hojas de grafito perfectamente ordenadas de forma paralela, perpendicular o según un ángulo determinado respecto al eje de la fibra (Dillon y Heben, 2001). El hidrógeno es adsorbido entre las hojas de grafito. Por el momento los resultados alcanzados son modestos, 0.7 -1.5% de capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente y 10 MPa (Hottinen, 2001). La Figura 23 muestra las moléculas de hidrógeno contenidas en nanofibras de grafito:



**Nanofibra de grafito con hidrógeno adsorbido**

**Figura 23: Modelo de adsorción de hidrógeno en nanofibras de grafito (Baker et al. 1998)**

#### c) Fullerenos

Constituyen el tercer estado alotrópico del carbono, junto con el diamante y el grafito. Están formados por redes tridimensionales de átomos de carbono que forman diferentes estructuras geométricas. La más conocida es la del C<sub>60</sub> en la que 60 átomos de carbono se distribuyen formando una estructura similar a la de un balón de fútbol. El C<sub>70</sub> tiene forma de balón de rugby.

La Figura 24 muestra una estructura típica de un fullereno:

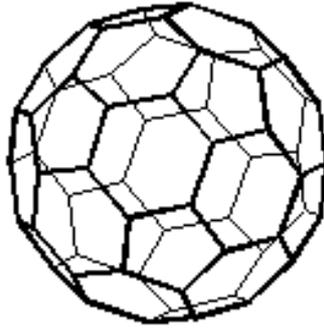
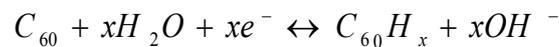


Figura 24: Estructura típica de un fullereno

El almacenamiento de hidrógeno se produce mediante la siguiente reacción:



Entre las posibles moléculas  $C_{60}H_x$  que pueden obtenerse, las más estables son  $C_{60}H_{24}$ ,  $C_{60}H_{36}$  y  $C_{60}H_{48}$ . Para  $C_{60}H_{48}$  se tendría una capacidad teórica de almacenamiento del 6.3 % de hidrógeno en masa (Hottinen, 2001). Algunos trabajos iniciales crearon grandes expectativas en torno a este posible método de almacenamiento, reportando en laboratorio capacidades de almacenamiento en torno al 6 % en masa a 453 K y 2.5 MPa (Chen et al., 1998). En la actualidad, los resultados presentados en condiciones controladas de ensayo son mucho más modestos, 0.45% en masa a 723 K y 5 MPa (Luzan, 2012).

Uno de los problemas a resolver es que suelen necesitarse temperaturas muy elevadas, entre 500 y 673 K, para liberar el hidrógeno, debido fundamentalmente a la fortaleza del enlace H-C (Sandrock, 1999). Adicionalmente, los ensayos de ciclos de carga y descarga de hidrógeno han mostrados pobres resultados, lo que dificulta su uso en aplicaciones prácticas (Ahn et al., 2000).

#### 2.2.3.4 Otros medios de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido

En este apartado pueden encontrarse las zeolitas y las microesferas de vidrio. Las zeolitas son compuestos inorgánicos microporosos con un tamaño efectivo de poro entre 0.3 y 1 nm (Hottinen, 2001). El tamaño de poro permite la difusión de pequeñas moléculas, como  $H_2$ , a elevadas temperaturas y presiones. Reduciendo la temperatura, el hidrógeno queda retenido en los poros. Entre 473-573 K y 10 -60 MPa, alrededor de un 0.1-0.8 % de hidrógeno en masa puede ser adsorbido (Ernst et al., 1995; Morgan y Sissine, 1995). La máxima capacidad de almacenamiento reportada hasta la fecha se sitúa en 2.5% (Tzimas et al., 2003).

A pesar de estos bajos porcentajes de hidrógeno, este medio de almacenamiento presenta la ventaja de un bajo coste, ser robusto y estable desde el punto de vista térmico y químico, y tener un elevado grado de reproducibilidad (Tzimas et al., 2003), por lo que existen líneas de investigación abiertas para mejorar la adsorción de hidrógeno a través del incremento de la superficie activa del soporte

y la modificación de la estructura química de las mismas (Petrovic, 2002).

Las microesferas de vidrio son huecas, y tienen un diámetro que puede variar entre 25 y 500  $\mu\text{m}$ , y con espesores de pared en torno a 1  $\mu\text{m}$  (Hottinen, 2001). Las esferas se rellenan de hidrógeno a altas presiones y temperaturas, entre 473 y 673 K. Cuando las esferas se enfrían, el gas queda retenido en su interior. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno podría alcanzar el 5-6 % en masa a 20 -50 MPa (Hottinen, 2001; Browning, 2000; Petrovic, 2002), aunque hasta la fecha se ha alcanzado un 2.2% de capacidad de almacenamiento en masa a 35 MPa (Shelby, 2008).

### 2.2.3.5 Otros métodos de almacenamiento de hidrógeno.

#### 2.2.3.5.1 Hidruros químicos en suspensión

Uno de los principales problemas a los que se enfrentan los sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en hidruros metálicos es asegurar una homogénea distribución de calor que se aporta para liberar el hidrógeno, ya que la cinética de la reacción está directamente relacionada con los procesos de transferencia de calor. Para asegurar este proceso de transferencia de calor, se están investigando en algunos hidruros químicos ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) en suspensión en un aceite mineral ligero (Hottinen, 2001).

Con este sistema se logra una mejor difusión térmica en el seno del hidruro y, por tanto, una cinética más rápida de las reacciones de descarga.

En teoría pueden alcanzarse buenas densidades energéticas (15.3% de capacidad en la reacción  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$ ) (McClaine et al., 2000; McClaine et al., 2004)

Sistemas de este tipo basados en  $\text{NaBH}_4$  han sido evaluados en automoción (Wu, 2003), aunque aún quedan por resolver numerosos problemas, siendo un factor crítico para el desarrollo de estos sistemas la recarga con hidrógeno del hidruro usado. La Figura 25 muestra un esquema de un sistema de almacenamiento de este tipo.

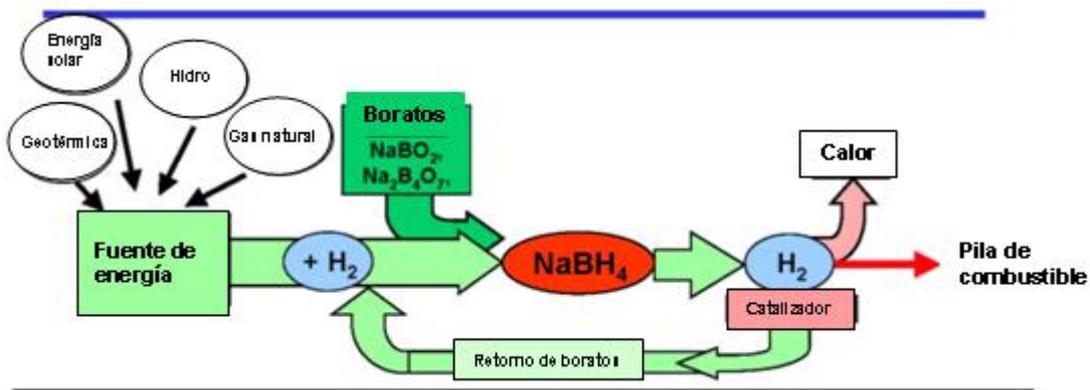


Figura 25: Esquema de sistema de almacenamiento basado en  $\text{NaBH}_4$

(Fuente: Millenium Cell)

#### 2.2.3.5.2 *Lodos de hidrógeno*

Constituyen un caso particular de almacenamiento criogénico de hidrógeno. Los lodos de hidrógeno son una mezcla de hidrógeno líquido, sólido y gas que se encuentra en equilibrio a una temperatura de 13.8 K, correspondiente al punto triple del hidrógeno.

En comparación con el hidrógeno líquido, los lodos de hidrógeno presentan la ventaja de tener una mayor capacidad para contener frío. Sin embargo, su mayor desventaja radica en que su tecnología de producción está aún en fase de desarrollo y sus costes serán mayores que los del hidrógeno líquido. No existe una infraestructura de producción, almacenamiento y distribución como es el caso del hidrógeno líquido. Su posible utilización quedaría restringida a aquellas aplicaciones que precisen una gran densidad de frío. (Isorna, 1992; Park, 2010; Gürsu, 1994)

#### 2.2.3.5.3 *Compuestos químicos*

Algunos compuestos químicos que contienen hidrógeno en su composición pueden ser considerados posibles métodos de almacenamiento: metanol, amoníaco, metilciclohexano, etc. (Padró et al., 1999; Lan et al., 2012; Ahluwalia et al., 2012)

Suelen ser líquidos en condiciones normales de presión y temperatura. Presentan numerosos problemas como método efectivo de almacenamiento de hidrógeno, principalmente la cuestión de liberar el hidrógeno contenido en el compuesto, por ejemplo, en el caso de metanol es preciso utilizar un proceso de reformado como los vistos anteriormente. Problemas adicionales son la corrosividad o toxicidad de algunos de estos compuestos (Strickland, 1984; Diwan, 2010; Christensen et al., 2006; Brown, 2001)

#### 2.2.3.5.4 *Conceptos avanzados de almacenamiento de hidrógeno*

Además de todos los procedimientos vistos hasta ahora, existen otros candidatos para llegar a ser, en un futuro más o menos lejano, sistemas efectivos de almacenamiento de hidrógeno y poder así resolver el gran desafío que presenta esta tecnología. Entre los muy diversos procesos objeto de investigación en laboratorios de todo el mundo, se tienen (Tzimas et al., 2003; Petrovic, 2002; Milliken, 2002; Tozzini y Pellegrini, 2013; Luzan, 2012):

- Compuestos organo-metálicos (MOFs)
- Grafeno
- Materiales cristalinos nanoporosos
- Microesferas de polímeros
- Nanocomposites autoensamblados
- Compuestos Inorgánicos – Orgánicos

- Nanotubos BN
- Carbono amorfo hidrogenado
- Materiales mesoporosos
- Hidrólisis de hierro
- Nanopartículas de materiales pulverizados
- Hidrógeno Metálico
- Alcohólisis de Hidruros

### 2.3 Almacenamiento de hidrógeno producido con energías renovables

Como se ha comentado en el apartado 2.1.9, entre las diferentes formas disponibles para almacenar energía, el almacenamiento en forma de hidrógeno ha despertado un gran interés en estos últimos años como una posible vía para almacenar energía eléctrica de origen renovable, detectándose notables sinergias entre el sector eólico y los usos energéticos del hidrógeno (Shaw y Peteves, 2008). Existen diversos precedentes de sistemas de producción y almacenamiento de hidrógeno acoplados a instalaciones eólicas como medio de almacenamiento de energía y de control de red, tanto en sistemas aislados (Gazey et al., 2006; Varkaraki, 2008; Argumosa y Cambreleng, 2009) como conectados a red con abundante recurso eólico (Gonzalez et al., 2003; Pedersen et al., 2005).

De hecho, existen proyectos de demostración que cubren las tres modalidades de almacenamiento de energía mencionadas en el punto 2.1.8, consistentes en:

- Suministro de energía de calidad (“Premium power”), en las que el sistema de almacenamiento se utiliza para garantizar la continuidad en el suministro de energía eléctrica de calidad durante cortos períodos de tiempo, de orden de segundo o menos. Aplicaciones típicas serían los sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI). El hidrógeno utilizado en pilas de combustible ofrece una excelente respuesta y calidad en la producción de electricidad en estos sistemas. Existen proyectos de demostración de almacenamiento y utilización de hidrógeno como SAI en equipos de telecomunicaciones, aunque la generación de hidrógeno no suele hacerse in situ, disponiéndose en este caso de sistemas de almacenamiento de reducida capacidad, a presión o en hidruros metálicos. Se trataría fundamentalmente de suministrar energía del orden de kW durante un período muy reducido de tiempo (Argumosa y Schucan, 2005; Ulleberg, 2007)
- Suministro continuo de energía ante eventuales fallos en la red (sistemas de respaldo): En estas aplicaciones se precisa almacenar energía eléctrica que será utilizada en períodos de tiempo del orden de segundos o minutos, para asegurar la continuidad del servicio cuando se cambia de una fuente de generación de energía a otra. Al igual que en la modalidad anterior, los sistemas basados en hidrogeno almacenado y pila de combustible pueden utilizarse en estas aplicaciones, incrementándose la capacidad de almacenamiento

respecto al caso anterior. Las potencias típicas en aplicaciones de este tipo rondarían las decenas de kW. Dependiendo del tiempo de funcionamiento previsto para la instalación, puede plantearse la producción in situ, total o parcialmente, del hidrógeno almacenado (Ulleberg, 2007)

- Gestión de la energía: En estas aplicaciones, el sistema de almacenamiento se utiliza para desacoplar en el tiempo la generación y el consumo de energía eléctrica. Una aplicación típica es la regulación de carga, que consiste en almacenar cuando el coste de la energía es bajo, para utilizarla posteriormente cuando sea necesario. Esta modalidad de almacenamiento podría también permitir a los consumidores operar de forma independiente de la red durante horas. Dentro de esta modalidad se encuentran la mayoría de los proyectos de demostración desarrollados hasta la fecha, tanto en sistemas aislados de potencia baja o media como en sistemas con conexión a red. Se incluyen aquí diversos casos con diferentes requisitos de almacenamiento, desde la gestión de un parque eólico, que involucraría una capacidad de almacenamiento del orden de horas, hasta un almacenamiento estacional verano-invierno en una aplicación de alimentación a viviendas o equipos de telecomunicaciones a partir de energía solar fotovoltaica (Gómez et al., 2009; Zoulias et al., 2006; Hollmuller et al., 2000).

Mención especial merece la posibilidad de utilizar parte del hidrógeno generado y almacenado como combustible en automoción, siendo necesaria en este caso la construcción de dispositivos especiales, compresores y dispensadores de hidrógeno fundamentalmente, si el repostado se realiza en la propia instalación, o tuberías que conduzcan el hidrógeno al punto de consumo (Gillie y Schoenung, 2010).

El almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones móviles, como vehículos, ha sido objeto de un amplio esfuerzo de investigación y desarrollo, fijándose de forma sistemática una serie de criterios y objetivos que estos sistemas deben cumplir (DOE, 2009; Thornton, 2011; Barral y Perrin, 2005), y de hecho, cuando por el Departamento de Energía de Estado Unidos detalla los desafíos tecnológicos que el almacenamiento de hidrógeno debe solventar, se refiere exclusivamente al almacenamiento de hidrógeno en vehículos, olvidando, o dando por resueltos, los desafíos que una instalación estacionaria de almacenamiento de hidrógeno para usos energéticos plantea (DOE, 2011). Tras una revisión bibliográfica de instalaciones de almacenamiento de energía basadas en hidrógeno, descrita en los siguientes párrafos, no se ha encontrado una metodología sistemática que contemple los diferentes aspectos que deben ser tenidos en cuenta a la hora del diseño, construcción y operación de sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno para el almacenamiento de energía, ni tampoco objetivos cuantificados en términos de capacidad, densidad energética global, vida útil, número de ciclos de carga/descarga, etc. Sí existe una metodología de diseño y construcción de instalaciones, relacionada fundamentalmente con la seguridad, y basada en el cumplimiento de la legislación y las normas existentes, desarrolladas

principalmente para instalaciones industriales en las que se utilice hidrógeno (H2BESTPRACTICES, 2013).

Por ello, en los proyectos de demostración que se plantean en la actualidad se acude habitualmente a soluciones típicas diseñadas para el uso del hidrógeno como materia prima en el sector industrial, no como vector energético, en los que los aspectos operacionales y energéticos, o no son tenidos en consideración, o si, son tenidos en cuenta, pasan a un segundo plano respecto al compromiso de cumplir la legislación existente al menor coste. En otros casos se acude a soluciones tipo piloto o experimentales, no suficientemente probadas en aplicaciones prácticas, lo que redundará en una menor operatividad de la instalación y problemas de operación y mantenimiento.

En una revisión de instalaciones de producción de hidrógeno y almacenamiento de hidrógeno a partir de energías renovables para fines energéticos, realizada por la Agencia Internacional de la Energía, en su Task “Integrated Systems Evaluation”, se describen con mayor o menor grado de detalle los sistemas de almacenamiento de hidrógeno utilizados en dichas instalaciones, habitualmente hidrógeno a presión e hidruros metálicos, pero no se describen las razones o criterios que han llevado a esa selección (Ulleberg, 2007; Våland et al., 2004; Gammon et al., 2006; Lutz et al., 2010; Aso et al., 2009), no disponiéndose en general de información sobre las razones que han llevado en cada proyecto a definir esa configuración y no otra.

En uno de los informes finales de esta tarea, los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno son brevemente mencionados para reseñar que los factores de densidad energética tienen en estos casos menor importancia que en las aplicaciones en automoción, y que la tendencia general es utilizar sistemas de almacenamiento de hidrógeno a baja presión (Gillie y Schoenung, 2010) Lo mismo sucede con diferentes proyectos de este tipo desarrollados en Estados Unidos, recogidos en una recopilación realizada por la organización Clean Energy States Alliance bajo contrato del Departamento de Energía de Estados Unidos (Lipman, 2011).

## 2.4 Referencias bibliográficas

Aceves S. M., Espinosa-Loza F., Ledesma-Orozco E., Ross T. O., Weisberg A. H., Brunner T. C., Kircher O., High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1219 – 1226

Agencia Andaluza de la Energía, Estado de las tecnologías del hidrógeno y de las pilas de combustible en Andalucía, 2010, [www.agenciaandaluzadelaenergia.es](http://www.agenciaandaluzadelaenergia.es)

Ahluwalia R.K., Hua T.Q., Peng J.K., On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 2891-2910, 2012.

Ahn C., Fultz B., Vajo J., Ye Y., Zinck J., hydrogen Adsorption and Phase Transition in Fullerite, Applied Physics Letters, Vol. 77, No., 14, pp. 2171-2173, 2000.

Albright G., Edie J., Al-Hallaj S., A comparison of lead acid to lithium-ion in stationary storage applications, AltEnergy eMagazine, April / May, 2012 (<http://www.altenergymag.com/emagazine/2012/04/a-comparison-of-lead-acid-to-lithium-ion-in-stationary-storage-applications/1884>) (último acceso 2013)

Argumosa M., Cambreleng T., RES2H2 Spanish Site. Case study data, International Energy Agency – Hydrogen Implementing Agreement - Annex18 Case Studies, June 2009.

Argumosa M., Schucan T., Fuel cell innovative remote energy system for telecom (FIRST), IEA Hydrogen Implementing Agreement, 2005.

Askri F., Ben Salah M., Jemni A., Ben Nasrallah S., Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 2, Pages 897-905, 2009.

Aso I., Arnedo J., Bernal J. L., Dufo R., Isolated Hybrid installation demonstration to cover single family house electrical consumptions with Hydrogen storage (IHAVU Project), IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2009.

Bae D., Bok J., Choi Y., Choi Y., Frauenheim T., Kim N., Lee S., Lee Y., Nahm K., Park K., Park Y., Yu S., Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes, Synthetic Metals, Volume 113, Issue 3, Pages 209-216, June 2000.

Baker R., Hidalgo R., Park C., Rodriguez N., Tan C., Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers, Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, USA 1998.

Barral K., Perrin J., StorHy On-Board Storage Targets, IPHE International Conference on Hydrogen Storage, STORHY Project, 2005, [www.storhy.net](http://www.storhy.net)

Bernauer O., Metal hydride technology , Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 13, pp. 181-190, 1988.

Bernauer O., Metal Hydride Storages, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 164, S. 1381-1390, 1989.

Blondin E., Garat A., Pottier J., Large Scale Storage and Transmission of Gaseous Hydrogen, hydrogen Energy Progress VII, Proc. of the 7th World Hydrogen Energy Conference, 1988.

Bogdanovic B., and Schwickardi M., Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, Journal of Alloys and Compounds, Volumes 253–254, Pages 1-9, 1997.

Brown L. F., A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 381-397, 2001.

Browning D., DERA Research on H<sub>2</sub> storage and generation methods for fuel cells, Presentation at the Hydrogen Storage Workshop, University of Birmingham, organised by the UK Hydrogen Energy Network, 22 November 2000.

Buchner H., Perspectives for Metal Hydride Technology, *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 6 pp. 331-346, 1980.

Bueno C., Carta J.A., Wind powered pumped hydro storage systems, means of increasing the penetration of renewable energy in the Canary Islands, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (2006) 312–340

Cabildo El Hierro, El Hierro será la primera isla del mundo que se abastecerá al 100% con energías renovables, [www.elhierro.es](http://www.elhierro.es) (último acceso 2012)

Carter T., Cornish L., Hydrogen in Metals, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 8, pp. 113-121, 2001.

Chen C. and Huang C., Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 2, Pages 237-246, 2007.

Chen F., Li W., Loutfy R., Murphy R., Wang J., Hydrogen Storage in Fullerenes and in an Organic Hydride, *Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, USA 1998.

Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L., High H<sub>2</sub> Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures, *Science*, Vol. 285 no. 5424 pp. 91-93, July 1999.

Cheung K.Y.C, Cheung S.T.H, Navin De Silvia R.G, Juvonen M.P.T, Singh R, Woo J.J., *Large-Scale Energy Storage Systems*. Imperial College London: ISE2, 2002/2003.

Choi H., Mills A.F., Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 33, Issue 6, Pages 1281–1288, 1990.

Christensen C. H., Johannessen T., Sørensen R. Z., Nørskov J. K., Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?, *Catalysis Today*, Vol. 111, pp. 140-144, 2006.

Chuang K., Cui N., Luo J., Study of Hydrogen Diffusion in  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase Hydrides of Mg<sub>2</sub>Ni Alloy by Microelectrode Technique, *J. Electroanalytical Chem.*, Vol. 503, pp. 92-98, 2001.

Connolly D., An investigation into the energy storage technologies available, for the integration of alternative generation techniques, University of Limerick, 2007

David E., An overview of advanced materials for hydrogen storage, Journal of Materials Processing Technology, pp. 169–177, 2005.

Díaz-González F., Sumpera A., Gomis-Bellmunta O., Villafáfila-Robles R., A review of energy storage technologies for wind power applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2154– 2171

Dillon A., Heben M., Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future, Applied Physics A, Vol. 72, pp. 133-142, 2001.

Dillon A., Jones K., Alleman J., Gennett T., Parilla P., Carbon nanotube materials for hydrogen storage, Proceedings of the 2000 DOE/NREL Hydrogen Program Review, USA, 2000.

Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature 386, pp. 377 – 379, March 1997.

Diwan M., Hanna D., Varma A., Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 577-584, 2010.

DOE – Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Program, Hydrogen Storage – Metal Hydrides, 2008, [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/metal\\_hydrides.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/metal_hydrides.html) (último acceso en 2013)

DOE – Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Program, Gaseous and Liquid Hydrogen Storage, 2008, [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen\\_storage.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html) (último acceso en 2013)

DOE – Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, 2009.

DOE – Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Program, Hydrogen Storage Challenges, 2011. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/storage\\_challenges.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/storage_challenges.html) (último acceso en 2012)

Eastop, T.D. and McConkey, A., Applied Thermodynamics for Engineering Technologists, 5th Edition, Addison Wesley Longman Limited, Essex England, 1998.

Electricity Storage Association (ESA)

<http://energystorage.org>

(última actualización 2010, último acceso 2013)

Elkins W., AES Laurel Mountain Achieves Commercial Operation with Energy Storage and Wind Generation, October, 2011, [www.aesenergystorage.com](http://www.aesenergystorage.com).

Energías Renovables, Acciona almacena el sol de Navarra en baterías, 2 de octubre de 2012

(<http://www.energias-renovables.com/articulo/accion-a-almacena-el-sol-de-navarra-en-20121002>) (último acceso 2013)

EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission & Distribution Applications, Project Manager Imre P. Gyuk, Final Report, December 2003.

Ernst S., Fritz M., Weitkamp J., Zeolites as Media for Hydrogen Storage, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 12, pp. 967-970, 1995.

European Commission: High Level Group Final Report, Hydrogen Energy and Fuel Cells: A vision of our future, 2003

Evans A., Strezov V., Evans T. J., Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 4141– 4147

Filiou C., An overview of the hydrogen solid storage solution, JRC, 2003.

Fujihara T., Imano H., Oshima K. , Development of pump turbine for seawater pumped-storage power plant, Hitachi Review 47 (5): 199–202, October 1998, <http://www.hitachi.com/>

Gammon R., Roy A., Barton J., Little M., Hydrogen and Renewables Integration (HARI), CREST (Centre for Renewable Energy Systems Technology), IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2006.

Gayathri V., Devi N.R., Geetha R., Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 3, Pages 1313-1320, 2010.

Gazey R., Salman S., Aklil-D'Halluin D., A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location, J Power Sources 2006;157:841–7.

Gillie M., Schoenung S., Trends in Hydrogen Projects, IEA HIA Task 18, Project No:46080, February 2010.

Gómez G., Martínez G., Gálvez J., Gila R., Cuevas R., Maellas J., Bueno E., Optimization of the photovoltaic-hydrogen supply system of a stand-alone remote-telecom application, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 13, July 2009, Pages 5304-5310.

Gonzalez A., McKeogh, E., Gallachoir. B., The role of hydrogen in high wind energy penetration electricity systems: the Irish case, *Renewable Energy* 2003; 29:471–89.

Gordes J. N., Weisbrich A. L., Rainey D. L. and Olson P. W., Offshore WARP Wind Power and Integral H<sub>2</sub>—Gas Turbines or Fuel Cells, Proc. Offshore Wind Energy in Mediterranean and Other European Seas (OWEMES) Conference, Syracuse, Sicily, Italy, April, 2000.

Gürsu S., Sheriff S.A., Vezirocđlu T.N., Sheffield J.W., Review of slush hydrogen production and utilization technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 19, pp. 491-496, 1994.

Güther V., Otto A., Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 293–295, Pages 889-892, 1999.

#### H2BESTPRACTICES

##### Safety Planning

[www.h2bestpractices.org/safety\\_planning/](http://www.h2bestpractices.org/safety_planning/)

(última actualización en 2011, último acceso en 2013)

Hirscher M. (editor), A series of articles on Hydrogen storage in nanoscale carbon and metals, special issue of *Appl. Phys. A*, 72(2), 2001.

Hollmuller P., Joubert J., Lachal B., Yvon K., Evaluation of a 5 kWp photovoltaic hydrogen production and storage installation for a residential home in Switzerland, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 25, Issue 2, February 2000, Pages 97-109.

Hottinen T., Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies, thesis submitted to Helsinki University of Technology, 2001.

Ibrahim H., Ilinc, A. and Perron, J., Energy storage systems—Characteristics and comparisons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 1221–1250.

Incropera F., *Fundamentos de Transferencia de Calor*, Ed. PRENTICE HALL, México, 1999.

Isorna F., Almacenamiento de hidrógeno, Informe técnico INTA, 1992.

Jain I.P., Jain P., Jain A., Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 503, Issue 2, 6 August 2010, Pages 303–339

Kamath H., Energy Storage Technology Overview, Electric Power Research Institute (EPRI) ,2003, <http://www.netl.doe.gov/>

Kim Y., Lee J., Kim S., Favrat D., Potential and Evolution of Compressed Air

Energy Storage: Energy and Exergy Analyses, Entropy 2012, 14, 1501-1521

Klebanoff L., Materials Go/No-Go Decisions Made Within the Department of Energy Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE) In fulfillment of the end of Fiscal Year 2007 Project Milestone on Materials Down-selection, 2007.

Krainz G., Bartlok G., Bodner P., Casapicola P., Doeller Ch., Hofmeister F., Neubacher E., Zieger A., Development of Automotive Liquid Hydrogen Storage Systems, CEC/ICMC (Cryogenic Engineering Conference / International Cryogenic Materials Conference), STORHY Project, 2003, [www.storhy.net](http://www.storhy.net)

Lan R., Irvine J. T. S., Tao S., Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 1482-1494, 2012.

LBST – TÜV SÜD

Hydrogen Filling Stations Worldwide

<http://www.netinform.net/H2/H2Stations/Default.aspx> (último acceso en 2013)

Lee S., Lee Y., Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 76 (20) pp. 2877–2899, 2000.

Lipman T., Kammen D. M., Ogden J. and Sperling D. (plus additional co-authors), An Integrated Hydrogen Vision for California, prepared for the Kirsch Foundation, Renewable and Appropriate Energy Laboratory, UC Berkeley, 2004.

Lipman T., Ramos R., An assessment of battery and hydrogen energy storage systems Integrated with wind energy resources in California, prepared by University of California, Berkeley, for California Energy Commission Public Interest Energy Research (PIER) Program (Contract No. 500-02-004), September 2005.

Lipman T., An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable Hydrogen Case Studies, Clean Energy States Alliance Report under U.S. DOE Grant, 2011.

Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S., Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, Science, Vol. 286 no. 5442 pp. 1127-1129, November 1999.

Lutz A., Stewart E., Busquet S., Ewan M., Rocheleau R., Case Study: The Hawaii Hydrogen Power Park Demonstration at Kahua Ranch, IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2010.

Luzan S., Materials for Hydrogen Storage and Synthesis of New Materials by Hydrogenation, Doctoral Thesis, Department of Physics, Umeå University, 2012

Lynch F.E.; Snape E., The role of metal hydrides in hydrogen storage and utilization, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 5, No. 1, 1979.

McClaine A. W., Breault R. W., Larsen C., Konduri R., Rolfe J., Becker F., Miskolczy G., Hydrogen Transmission/Storage with Metal Hydride-Organic Slurry and Advanced Chemical Hydride/Hydrogen for PEMFC Vehicles, Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review, 2000.

McClaine A. W., Chemical Hydride Slurry for Hydrogen Production and Storage, 2004 DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Review, 2004.

Mellouli S., Dhaou H., Askri F., Jemni A., Ben Nasrallah S., Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 23, Pages 9393-9401, 2009.

Milborrow D. and Harrison, L., Hydrogen Myths and Renewables Reality, Windpower Monthly, pp. 47–53, May, 2003.

Milliken J. A., Summary of Hydrogen Storage Workshop, Presentation at the DOE – H<sub>2</sub>, fuel cells and infrastructure technologies program FORUM, 2002.

Miura S., Fujisawa A., Ishida M., A hydrogen purification and storage system using metal hydride, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 3, Pages 2794-2799, 2012.

Morgan D., Sissine F., Hydrogen: Technology and Policy, Congressional Research Service, Report for Congress, USA 1995.

Mueller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitt M., Peteves S., Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3797 – 3810.

Multon B, Ruer J., L'électricité: Oui, c'est indispensable, et c'est possible! pourquoi, où, comment? Publication ECRIN en contribution au de'bat national sur l'énergie; Avril 2003.

Muthukumar P., Groll M., Metal hydride based heating and cooling systems: A review, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 8, Pages 3817-3831, 2010.

Najjar Y. S. H. and Zaamout M. S., Performance Analysis of Compressed Air Energy Storage (CAES) Plant for Dry Regions, Energy Conversion and Management 39 (15) pp 1503– 1511. 1998.

Nion F., Guillén Amigo C., Metal hydrides as hydrogen storage system for fuel cells, Presentation at EEIGM project, 2001.

Padró C., Putsche V., Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, 1999.

Paivanas J., Roberts O., Wang D., Multishielding – An Advanced Superinsulation

Technique, Adv. Cryogen. Eng., Vol. 10, pp. 197-207, 1965.

Park Y. M., Literature research on the production, loading, flow, and heat transfer of slush hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 12993-13003, 2010.

Pedersen J., Eriksen P., Long term perspective on applying hydrogen as an energy carrier in power and energy systems with a large share of wind power, Fifth International Workshop on Large-scale Integration of Wind Power and Transmission Networks for Offshore Wind Farms, Glasgow, April 2005.

Perry R.H. (Editor), Chemical Engineering Handbook (7th Edition), Edited by Perry, R.H and Green, D.W, McGraw-Hill, 1997.

Peschka W., Liquid hydrogen Technology: Present State and Future Fuel Application. In: Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, pp. 517-528, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1998.

Petrovic J. J., Advanced Concepts for Hydrogen Storage, DOE Hydrogen Storage Workshop, Argonne National Laboratory, 2002.

Rabiee A., Khorramdel H., Aghaei J., A review of energy storage systems in microgrids with wind turbines, Renewable and Sustainable Energy Reviews 18 (2013) 316–326

Rashidi A.M., Nouralishahi A., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Karimi A., Kashefi K., Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 17, Pages 9489-9495, 2010.

Roads2HyCom Project, Final Report, Fuel Cells and Hydrogen in a Sustainable Energy Economy, 2009, [www.roads2hy.com](http://www.roads2hy.com)

Roads2HyCom Project , Large Hydrogen Underground Storage, Roads2HyCom Hydrogen and Fuel Cell Wiki, 2009, [http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Large\\_Hydrogen\\_Underground\\_Storage](http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Large_Hydrogen_Underground_Storage)

RWE Power, ADELE – Adiabatic Compressed-Air Energy Storage for Electricity Supply, 2010.

Sandrock G., A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293-295, pp. 877-888, 1999.

Sass J.P., Fesmire J.E., Nagy Z. F., Sojourner S.J., Morris D.L., Augustynowicz S.D., Thermal Performance Comparison of Glass Microsphere and Perlite Insulation Systems for Liquid Hydrogen Storage Tanks, NASA Kennedy Space Center, 2006

Sass J. P., St.Cyr W. W., Barrett T. M., Baumgartner R. G., Lott J. W., Fesmire J.

E., Glass Bubbles Insulation for Liquid Hydrogen Storage Tanks, NASA Kennedy Space Center, 2008

Schlapbach L., Introduction. In: Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Ed. Schlapbach, Springer-Verlag, Germany 1988.

Schlapbach, L. and Zuttel, A., Hydrogen storage materials-mobile applications, Nature, 414, pp. 353-358, Nov 2001.

Schoenung S. M., Eyer J. M., Iannucci J. J., and Horgan S. A., Energy Storage for a Competitive Power Market, Annual Review of Energy and the Environment, Vol. 21, pp. 347–370, 1996.

Schönenberger C., Forró L., Multiwall Carbon Nanotubes, Physics World, Vol. 13, June 2000.

Shaw S., Peteves E., Exploiting synergies in European wind and hydrogen sectors: A cost-benefit assessment, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3249 – 3263.

Shelby J. E., DOE Hydrogen Program 2008 Annual Progress Report, April 2008

Sholl C.A. and Gray M. (eds), Proc. Int. Symp. Metal Hydrogen Systems-Fundamentals and Applications, Australia, 1-6 Oct. 2000.

Specht M., Zuberbühler U., Baumgart F., Feigl B., Frick V., Stürmer B., Sterner M., Waldstein G., Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid Methane via Power-to-Gas (P2G): A Renewable Fuel for Mobility, 2011  
<http://www.solar-fuel.net/nc/en/information/publications/>

Stone H.B.J., Veldhuis I., and Richardson R.N, An Investigation into Large-Scale Hydrogen Storage in the UK, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005.

STORHY Final Event Hydrogen Storage Systems for Automotive Application, Solid Storage – Overview, 2008, [www.storhy.net](http://www.storhy.net)

Strickland G., Hydrogen Derived from Ammonia: Small Scale Costs, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, pp. 341-349, 1984.

Suda S., Recent Development of Hydride Energy Systems in Japan, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 10 , pp. 757-765, 1985.

Talagañis B.A., Meyer G.O., Aguirre P.A., Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 21, Pages 13621-13631, 2011.

Thomas G., Complex Hydrides for Hydrogen Storage, Sandia National

Laboratories, 2002.

Thornton M., System Design, Analysis, Modeling, and Media Engineering Properties for Hydrogen Energy Storage, NREL, 2011.

Toepler J., Bernauer O., Buchner H., The use of hydrides in motor vehicles, Journal of the Less Common Metals, Volume 74, Issue 2, Pages 385-399, 1980.

Tozzini V. and Pellegrini V., Prospects for hydrogen storage in graphene, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013,15, 80-89

Tzimas E., Filiou C., Peteves S.D. and Veyret J.B., Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective, JRC, 2003.

Ulleberg Ø. (Subtask B leader), Task 18 Subtask B Final Report: Hydrogen Demonstration Project Evaluations, November 2007, FINAL REPORT for IEA – International Energy Agency, HIA – Hydrogen Implementing Agreement, Task 18: Integrated Systems Evaluation.

Våland T., Bartholdsen W., Ottestad M., Våge M., Grimstad Renewable Energy Park, International Energy Agency's Hydrogen Program Case Study of Grimstad, 2004.

Varkaraki E., Wind-hydrogen systems and the plant in Keratea, Greece, International Conference "Hydrogen on Islands", Bol, Croatia, October 2008.

Wang X.H., Bei Y.Y., Song X.C., Fang G.H., Li S.Q., Chen C.P., Wang Q.D., Investigation on high-pressure metal hydride hydrogen compressors, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 16, Pages 4011-4015, 2007.

Werner M., Barbré I., Brand L., CNT and Nanodiamond, Focus Report 2010, April 2010, ObservatoryNANO, European Commission

Wu Y., Hydrogen Storage via Sodium Borohydride Current Status, Barriers, and R&D Roadmap, GCEP – Stanford University, 2003.

Yao Y., Hydrogen Storage Using Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes (2010), Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-054-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbonnanotubes/hydrogen-storage-using-carbon-nanotubes>

Zhou Z., Gao X., Yan J., Song et al. D., Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations, Carbon, Volume 44, Issue 5, Pages 939-947, 2006.

Zhou Z., Benbouzid M., Charpentier J. F., Scullier F., Tang T., A review of energy storage technologies for marine current energy Systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews 18 (2013) 390–400

Zoulias E., Varkaraki E., Lymberopoulos N., Christodoulou C.N., Karagiorgis

G.N., A Review on Water Electrolysis, Technical Cyprus Journal of Science and Technology (TCJST), 4(2), 2004, pp. 41-71.

Zuttel A. and Schlapbach L., Hydrogen carbon studies, Project C4 under IEA Task 12: Metal hydrides and carbon for Hydrogen Storage, pp. 108-113, 2001.

Zuttel A. and Orimo S., Hydrogen in nanostructured, carbon-related and metallic materials, MRS Bulletin, Vol. 27, No. 9, pp.705-711, September 2002.

Zuttel A., Materials for hydrogen storage, Materials Today, pp. 24-33, September 2003.

### **3 Criterios generales de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno.**

#### **3.1 Criterios de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable en instalaciones estacionarias: Antecedentes y justificación de Tesis Doctoral.**

La revisión presentada en el capítulo anterior pone de manifiesto la falta de una aproximación sistemática al diseño del almacenamiento estacionario de hidrógeno en instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable.

Un caso representativo típico de proyecto en el que sería conveniente abordar de forma sistemática e integrada el diseño del sistema de almacenamiento de hidrógeno, podría ser una instalación de generación de electricidad a partir de energía eólica en la que se tengan que minimizar los desvíos de suministro de energía eléctrica respecto a la prevista (Pino, 2010).

Con este objeto se dispone la instalación de un sistema de almacenamiento de energía que complementa el aporte del parque eólico en caso de que la energía real suministrada sea menor que la ofertada al operador de la red en base a las herramientas disponibles de predicción del recurso eólico, evitando así posibles penalizaciones al operador del parque eólico. Este aporte adicional suele ser de corto alcance temporal, lo que implica un tamaño reducido del sistema de almacenamiento y una rápida disponibilidad. En este caso, la opción ideal podría consistir en almacenar el hidrógeno a baja presión, a la que salga directamente del electrolizador, siempre que los requerimientos de espacio lo permitan.

Otro posible caso en el que se podría utilizar el hidrógeno como vector energético se tendría cuando la producción de energía eléctrica sea superior a la admisible por las líneas de evacuación existentes. En esta situación, el exceso de producción eléctrica que no es vertido a la red se destina a producir hidrógeno mediante electrolisis, que es almacenado y posteriormente empleado para la generación de energía eléctrica si la demanda de la red es superior a la generación eólica, o bien por criterios económicos. En este caso los requerimientos de tiempo de utilización del sistema serían mayores, lo que implica un mayor tamaño del sistema de almacenamiento.

Si deben combinarse los dos casos anteriores para el almacenamiento de energía a corto y medio-largo plazo, podría plantearse un sistema de almacenamiento de hidrógeno mixto, con depósitos a baja y alta presión y el empleo de compresores, siempre y cuando exista disponibilidad de espacio para su instalación.

Evidentemente, esta primera selección debe ser contrastada con el resto de criterios de diseño antes mencionado, teniendo en cuenta la disponibilidad de equipos, precio, condiciones de seguridad, etc.

Como se ha visto en el apartado 2.1.9, existen proyectos de demostración que muestran la viabilidad técnica del almacenamiento de energía solar en forma de hidrógeno. En relación con la producción electrolítica, y al igual que en el caso eólico, existen diversos proyectos de demostración que involucran el acoplamiento de campos fotovoltaicos con electrolizadores, tanto mediante acoplamiento directo como empleando seguidores del punto de máxima potencia o conjuntos inversor/rectificador.

Estas instalaciones de demostración suelen ser de menor tamaño que en el caso eólico, y en su mayoría están conectadas a la red eléctrica, de forma que la energía eléctrica producida en el campo fotovoltaico puede ser inyectada en red o almacenada en forma de hidrógeno, dependiendo de criterios tales como precio de la energía, disponibilidad de la red, necesidades estacionales de energía, etc.

En el caso concreto de almacenamiento estacional, se plantea la necesidad de utilizar parte de la energía solar disponible en verano para producir hidrógeno, que es almacenado en sistemas de gran capacidad con el fin de ser reutilizado para la producción de electricidad en invierno, cuando el recurso solar es menor, manteniendo así un nivel de generación de energía eléctrica de la instalación global (campo fotovoltaico más sistema de almacenamiento y generación de electricidad a partir de hidrógeno) relativamente constante a lo largo del año (López, 2010; Rosa, 2003; García-Conde y Rosa, 1993; Gómez et al., 2009).

Existen a día de hoy diversas herramientas informáticas que facilitan el dimensionado global de instalaciones de estas características, empleando modelos matemáticos de los principales componentes de la instalación: sistema de generación (eólico o fotovoltaico fundamentalmente), electrolizador, utilización de hidrógeno (particularmente en pilas de combustible de polímero sólido), y, obviamente, el sistema de almacenamiento en hidrógeno. Estas herramientas de simulación ofrecen resultados que reflejan generalmente el comportamiento global del sistema en un periodo determinado, habitualmente prestaciones anuales, o resultados dinámicos que reflejan la variación en las condiciones del sistema en momentos específicos de operación (Pino, 2010).

Los resultados de estas herramientas de simulación ofrecen información general sobre las necesidades de almacenamiento de hidrógeno de la instalación, sirviendo para definir la masa de hidrógeno que se precisa almacenar, pero no ofrecen información sobre las condiciones más adecuadas, desde el punto de vista operacional, energético, exergético, económico, de seguridad, etc. en las que este hidrógeno debe ser almacenado.

Esta información debe ser complementada con otros criterios en los que se tenga en cuenta los requerimientos específicos de la aplicación concreta que se considere, al objeto de definir y diseñar el sistema real de almacenamiento de hidrógeno más adecuado que cumpla estos requerimientos. Como se ha comentado en el punto 2.3, no se dispone de una metodología en la que se reflejen de forma organizada estos criterios, que el responsable de diseñar y definir la instalación debe tener en consideración de forma general.

**La presente Tesis Doctoral trata de paliar la carencia de una aproximación sistemática al diseño de sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones energéticas, identificando y ofreciendo información básica sobre los principales criterios y factores a tener en consideración, basados en resultados experimentales, que faciliten la implantación de futuras instalaciones de estas características.**

### **3.2 Identificación de los principales criterios de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable en instalaciones estacionarias.**

A partir de la revisión de las instalaciones de almacenamiento de energía de origen renovable en hidrógeno desarrolladas en los diferentes proyectos de demostración descritos en el apartado anterior, se deduce la necesidad de considerar una serie de parámetros y criterios de diseño aplicables a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno de estas instalaciones, que, junto a las especificaciones de uso final, condicionadas por el modo de operación de la instalación, permitirían seleccionar y definir el sistema de almacenamiento de hidrógeno más adecuado para cada instalación.

Como se ha visto anteriormente, la potencial utilización de hidrógeno como combustible va a requerir dos tipos principales de instalaciones de almacenamiento, con muy diferentes requerimientos entre sí: los sistemas estacionarios y los sistemas móviles.

Los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno se utilizan en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable, basados en hidrógeno, en la generación de energía eléctrica y térmica en el sector residencial, en la generación descentralizada de electricidad, en aplicaciones industriales, etc. En estas aplicaciones, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno tienen menos limitaciones en cuanto a superficie ocupada, peso y volumen, necesidad de sistemas auxiliares, etc.

Por otro lado, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones móviles, y en particular en automoción, presentan fuertes restricciones de utilización en cuanto a peso y volumen, existiendo unos límites mínimos de cantidad de hidrógeno almacenado que deben alcanzarse para que los vehículos alcancen autonomías equivalentes a los vehículos convencionales. Existen, además otras restricciones en cuanto a condiciones de operación y cinética de suministro de hidrógeno que permitan su uso combinado con pilas de combustible en automóviles, autobuses, camiones, etc.

Por tanto, los requerimientos de un sistema de almacenamiento de hidrógeno en automoción serán diferentes que los necesarios para las aplicaciones estacionarias, con una mayor incidencia en cuanto a la densidad de almacenamiento de energía en masa y volumen. No obstante, los volúmenes de hidrógeno almacenado en estas aplicaciones estacionarias serán significativamente mayores, lo que conllevará otro tipo de requerimientos en

cuanto a seguridad, coste y disponibilidad.

Por tanto, en función de el uso final de la instalación, se tendrán diferentes requisitos y especificaciones (asegurar una producción máxima de hidrógeno, garantizar una disponibilidad de hidrógeno para diferentes usos, como automoción o autoconsumo, búsqueda de un máximo rendimiento energético, mínimos costes, mínimas instalaciones auxiliares, restricciones de espacio, etc.) que deberán ser tenidas en consideración a la hora de diseñar los diferentes sistemas de la instalación, y en particular el sistema de almacenamiento de hidrógeno. Estos criterios pueden clasificarse a priori en las siguientes categorías:

- Seguridad en la construcción y operación de la instalación (criterios de seguridad).
- Emplazamiento y uso final de la instalación (criterios de emplazamiento y uso).
- Operación y mantenimiento de la instalación (criterios operacionales).
- Prestaciones energéticas y exergéticas de la instalación (criterios energéticos y exergéticos).
- Coste de la instalación, considerando tanto los costes de inversión, como los costes de operación, mantenimiento y sustitución y, si los hubiere, los costes de retirada y reciclado (criterios económicos).

Estas categorías no son estancas, ya que, por ejemplo, un factor a tener en cuenta a la hora de definir las prestaciones energéticas puede también influir en los costes de la instalación.

A título comparativo, la Tabla 4 presenta los objetivos técnicos que deben satisfacer los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en automoción, de acuerdo al Departamento de Energía de Estados Unidos, para diferentes horizontes temporales (DOE, 2009):

Capítulo 3: Criterios generales de diseño de sistemas de almacenamiento de hidrógeno

Storage Parameter	Units	2010	2017	Ultimate
System Gravimetric Capacity: Usable, specific-energy from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system mass) <sup>a</sup>	kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg system)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.5 (0.075)
System Volumetric Capacity: Usable energy density from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system volume)	kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L system)	0.9 (0.028)	1.3 (0.040)	2.3 (0.070)
Storage System Cost <sup>b</sup> :	\$/kWh net (\$/kg H <sub>2</sub> )	TBD (TBD)	TBD (TBD)	TBD (TBD)
• Fuel cost <sup>c</sup>	\$/gge at pump	3-7	2-4	2-4
Durability/Operability:				
• Operating ambient temperature <sup>d</sup>	°C	-30/50 (sun)	-40/50 (sun)	-40/60 (sun)
• Min/max delivery temperature	°C	-40/85	-40/85	-40/85
• Operational cycle life (1/4 tank to full) <sup>e</sup>	Cycles	1000	1500	1500
• Min delivery pressure from storage system; FC= fuel cell, ICE= internal combustion engine	bar (abs)	5 FC/35 ICE	5 FC/35 ICE	3 FC/35 ICE
• Max delivery pressure from storage system <sup>f</sup>	bar (abs)	12 FC/100 ICE	12 FC/100 ICE	12 FC/100 ICE
• Onboard Efficiency	%	90	90	90
• "Well" to Powerplant Efficiency	%	60	60	60
Charging / Discharging Rates:				
• System fill time (5 kg)	min (kg H <sub>2</sub> /min)	4.2 (1.2)	3.3 (1.5)	2.5 (2.0)
• Minimum full flow rate	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02
• Start time to full flow (20°C) <sup>g</sup>	s	5	5	5
• Start time to full flow (-20°C) <sup>g</sup>	s	15	15	15
• Transient response 10%-90% and 90% - 0% <sup>h</sup>	s	0.75	0.75	0.75
Fuel Purity (H <sub>2</sub> from storage) <sup>i</sup> :	% H <sub>2</sub>	SAE J2719 and ISO/PDTS 14687-2 (99.97% dry basis)		
Environmental Health & Safety:				
• Permeation & leakage <sup>j</sup>	Scch	Meets or exceeds applicable standards		
• Toxicity	-			
• Safety	-			
• Loss of useable H <sub>2</sub> <sup>k</sup>	(g/h)kg H <sub>2</sub> stored	0.1	0.05	0.05

**Tabla 4: Objetivos técnicos del DOE para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos**

Esta identificación y clasificación de los principales parámetros que caracterizan las prestaciones del sistema del almacenamiento, es la que se va a utilizar como punto de partida en la presente Tesis para identificar y clasificar los parámetros y criterios de diseño representativos de las instalaciones estaciones de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable con fines energéticos.

En el caso de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en automoción, el uso final del hidrógeno consiste en suministrar combustible a una pila de combustible o un motor de combustión interna en un vehículo. Los parámetros y criterios de diseño fijados en la Tabla 4 están orientados a satisfacer principalmente criterios operacionales y de uso relacionados con la aplicación, criterios económicos, criterios energéticos y criterios relacionados con la seguridad en la instalación y utilización de los depósitos.

Entre los criterios relacionados con la aplicación se tiene la capacidad total de sistema y la densidad de energía por unidad de masa y volumen. Entre los criterios relacionados con la operación se tendrían la velocidad de carga y descarga, los rangos de operación para temperaturas y presiones, la vida útil del sistema en términos de ciclos de carga/descarga y la pureza exigida al

hidrógeno almacenado a la salida del sistema.

Los criterios económicos se centran en el coste específico del sistema, en términos de coste por unidad de masa de hidrógeno almacenado o por unidad de energía, considerando exclusivamente el coste de los componentes del sistema de almacenamiento, pero no otros costes como los asociados a la operación y mantenimiento del sistema (DOE, 2009).

El criterio energético se enfoca en dos parámetros: la eficiencia energética del sistema, y la eficiencia parcial del pozo a la planta de potencia del vehículo (pila de combustible o motor de explosión interna). La eficiencia del sistema se define como el cociente entre la energía total suministrada al sistema de potencia del vehículo, según su poder calorífico inferior, y la energía contenida en el depósito de almacenamiento de hidrógeno. Según el objetivo técnico del DOE, un sistema de almacenamiento en un vehículo debe superar el 90% de eficiencia, lo que implica que si el depósito contiene 5 kg de hidrógeno, equivalentes aproximadamente a 166.5 kWh, más de 150 kWh deben llegar al motor de combustión o la pila de combustible para satisfacer el objetivo.

El segundo parámetro energético tiene en consideración también la energía que se consume en el proceso de producción, transporte y recarga del hidrógeno en el depósito del vehículo.

Los criterios relacionados con la seguridad hacen referencia tanto a la seguridad de uso en condiciones normales, como al control de posibles pérdidas de hidrógeno en condiciones normales. En el primer caso se hace referencia a la necesidad de satisfacer, e incluso exceder en su cumplimiento, la legislación y normativa existente al respecto.

En la presente Tesis se propondrá por tanto, para los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno en sistemas de almacenamiento de energía de origen renovable, una organización y clasificación similar a la existente para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos, y que ha sido adoptada también, con diferentes matices y objetivos técnicos, por el proyecto europeo sobre almacenamiento de hidrógeno en vehículos STORHY (Barral y Perrin, 2005).

Para los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno se podrían establecer por tanto una serie de parámetros, organizados según las anteriores categorías, cuyos valores serían fijados en la fase de diseño del proyecto, a partir de experiencias previas y del estado del arte de las tecnologías y equipos susceptibles de ser utilizados en el proyecto. Estos parámetros o requisitos se agruparían conforme a los anteriores criterios según la Tabla 5.

<b>Criterios</b>	<b>Id.</b>	<b>Descripción de parámetro de diseño</b>
Seguridad	1	Seguridad para personas y equipos durante la construcción de la instalación. Se satisface cumpliendo la legislación y

		normativa existente al respecto.
	2	Seguridad para personas y equipos en condiciones de uso normal, y riesgo aceptable en condiciones anormales. Se satisface cumpliendo la legislación y normativa existente. Es aconsejable, e incluso puede ser obligatorio, el uso de herramientas de prevención como el análisis de riesgos.
Emplazamiento y uso	3	Máxima capacidad de almacenamiento, de acuerdo a las especificaciones de cada aplicación. Habitualmente, este parámetro viene dado por herramientas de simulación y dimensionado global de la instalación. Este parámetro debe ser adaptado a posibles limitaciones o restricciones en el espacio existente. A partir de este parámetro, del uso final y de las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno disponibles, se seleccionarán las tecnologías a utilizar, dimensionando cada sistema por separado, de forma que se cumplan las especificaciones de uso y capacidad máxima de almacenamiento.
	4	Mínimas necesidades de instalaciones auxiliares. Parámetro también relacionado con criterios operacionales (menos necesidades de mantenimiento y posibilidades de fallo), energéticos (menos consumos en la instalación) y económicos (menor coste de inversión, operación y mantenimiento).
	5	Selección de tecnologías fiables y experimentadas para cada aplicación concreta (en base a experiencias previas y al estado del arte de las tecnologías disponibles). Disponibilidad de componentes en el mercado.
	6	Modularidad y facilidad de ampliación y /o escalado de la instalación.
	7	Pureza del hidrógeno suministrado al sistema de potencia (pila de combustible, motor de combustión interna, turbina, etc.). Parámetro relacionado tanto con la pureza obtenida en el sistema de producción y

		purificación de hidrógeno, como la posible introducción o producción de impurezas en el sistema de almacenamiento.
Operacionales	8	Elevada vida útil y máximo número de ciclos de operación. Ambos parámetros están relacionados, ya que la vida útil se fija en años y ciclos de carga/descarga.
	9	Duración de los ciclos de carga y descarga. Grado de utilización de la instalación: horas anuales de operación global, horas anuales en modo de carga y horas anuales en modo de descarga. También se puede fijar el número total de horas de operación en cada modo respecto a la vida útil esperada.
	10	Capacidad de almacenamiento durante prolongados períodos de tiempo sin pérdidas o con las mínimas pérdidas posibles. Parámetro operacional también relacionado con los criterios de uso de la instalación, económicos y energéticos (las pérdidas de hidrógeno son pérdidas energéticas, exergéticas y económicas), así como de seguridad (las pérdidas o venteos controlados deben realizarse de forma segura).
	11	Rápida cinética de los procesos de carga y descarga de hidrógeno en las diferentes etapas intermedias del sistema de almacenamiento y en el suministro de hidrógeno al sistema de potencia. Relacionado con este parámetro, se tiene también el tiempo de recarga del sistema, que debe ser el mínimo posible según las características del proyecto, la tecnología utilizada y el sistema de producción de hidrógeno. En este sentido, este parámetro se relaciona con los criterios de uso de la instalación, que fijarán tanto las condiciones de recarga desde el sistema de producción de hidrógeno, como las condiciones de utilización del hidrógeno en el sistema de producción de energía eléctrica.
	12	Elevada resistencia mecánica y durabilidad, lo que redundará en la vida útil de la instalación. Parámetro también relacionado

		con criterios de coste total de la instalación (económicos) y con criterios de seguridad (adecuada selección de materiales y componentes).
	13	Disponibilidad para operar en diferentes condiciones de operación y ambientales, considerando aquí los valores máximos y mínimos de presión y temperatura de carga y descarga, y los valores máximos y mínimos de temperatura ambiente. Se consideran también otros factores ambientales que puedan influir en las condiciones de operación del sistema: humedad relativa, posible presencia de agentes tóxicos, contaminantes, corrosivos, etc., partículas o polvo en suspensión, etc.
	14	Selección de adecuados modos de operación de la instalación que satisfagan simultáneamente criterios operacionales y de uso con criterios energéticos y exergéticos de mínimo consumo y máximo rendimiento.
Energéticos y exergéticos	15	Mínimo consumo energético posible en equipos y sistemas auxiliares, así como mínimas pérdidas de hidrógeno. El requerimiento de mínimos sistemas auxiliares se relaciona con criterios de emplazamiento y uso. El requerimiento de mínimas pérdidas de hidrógeno se relaciona también con criterios operacionales, económicos y de seguridad.
	16	Máximas densidades gravimétricas y volumétricas de almacenamiento de energía, estimadas como objetivo en cada proyecto en función del estado del arte de las tecnologías aplicables, el uso final del hidrógeno, las posibles limitaciones o restricciones del espacio disponible y las posibles limitaciones económicas existentes.
	17	Máxima eficiencia energética y exergética. Relacionado con el parámetro anterior. Necesidad de optimizar la integración energética de componentes y adecuada selección de los mismos (incremento de la eficiencia energética), utilización de energía

		<p>térmica procedente de flujos de energía residual, de cogeneración o energía solar térmica de baja temperatura (incremento de la eficiencia exergética).</p> <p>Para el cálculo de las eficiencias en el sistema de almacenamiento de hidrógeno, deben considerarse todos las entradas y salidas de energía y exergía en límites del mismo, según se detalla en las secciones 3.4 y 3.5 y en la aplicación experimental descrita en el capítulo 4.</p>
Económicos	18	<p>Mínimo coste posible, desglosado si es posible en costes de inversión, costes de operación y mantenimiento y otros costes (licencias y permisos, costes de sustitución, costes de retirada y reciclado, etc.). A efectos de comparación entre proyectos de diferentes rangos de potencia y energía, definir tanto coste total como coste específico, por unidad de masa de hidrógeno o por unidad de energía almacenada.</p>

**Tabla 5: Criterios y parámetros de diseño para sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno**

En último extremo, la seguridad en condiciones de uso normal, y riesgo aceptable en condiciones anormales seguridad de uso será un factor determinante en el diseño y selección.

Algunos de estos parámetros pueden cuantificarse y dar lugar a objetivos técnicos de un proyecto o instalación, en tanto que otros parámetros son de difícil cuantificación, y su implantación sólo podría verificarse de forma cualitativa en comparación con otras instalaciones o con el estado del arte.

Los beneficios que conllevaría la adopción de estos criterios y parámetros se centrarían en dos aspectos:

- Disponer al inicio del proyecto de parámetros y valores cuantificables que permitan valorar su grado de cumplimiento en función de los resultados finales.
- Evaluar y comparar, considerando las condiciones de contorno de cada proyecto en particular, los valores alcanzados en los anteriores parámetros en diferentes proyectos de demostración de estas tecnologías, de forma que se disponga de información contrastada sobre las mejores opciones disponibles, y evaluadas técnicamente. Esta información permitiría abordar nuevos proyectos con mayores garantías de éxito y fiabilidad, pudiendo ofrecer mayores garantías en las

prestaciones globales de estos sistemas.

Estos aspectos cubren toda la vida útil del proyecto, desde la fase preliminar de definición de especificaciones y diseño de la instalación, hasta su operación y evaluación de prestaciones. En estas diferentes etapas, la determinación de los anteriores parámetros se realiza a través de análisis específicos, relacionados con las principales categorías de criterios de diseño.

Es decir, por ejemplo, para evaluar los parámetros relacionados con la seguridad de la instalación, además de verificar el cumplimiento de la legislación y normativa existente, de carácter general, se realiza un análisis de riesgos específico para la instalación, con el fin de detectar y corregir potenciales eventos no deseados que podrían conllevar peligro para las personas y equipos. De igual forma, una vez que se dispongan datos de operación de la instalación en diferentes condiciones, se realizan análisis energéticos y exergéticos de la misma, mediante los cuales se determinan los principales parámetros relacionados con estos criterios de diseño, y se evalúa el grado de aproximación a los objetivos iniciales, si es que se establecieron en la fase de diseño.

Estos criterios de diseño se han definido a partir de especificaciones y objetivos técnicos fijados para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos, por lo que su aplicación puede ser general para cualquier aplicación que conlleve la utilización de hidrógeno como sistema de almacenamiento de energía eléctrica. Por ejemplo, la potencial aplicación de sistemas regenerativos basados en pilas de combustible en satélites de telecomunicaciones. Esta aplicación ha sido estudiada para la Agencia Espacial Europea por diferentes organismos, entre los que cabe citar a Strand y Weydahl, 2008. En este trabajo se fijan las especificaciones de un hipotético sistema regenerativo consistente en un electrolizador y una pila de combustible de 20 KW, destinado a suministrar energía eléctrica a un satélite de telecomunicaciones durante la fase eclipse. Estas especificaciones de diseño pueden ajustarse a los criterios definidos anteriormente, según se refleja en la Tabla 6.

Criterios	Id.	Parámetro	Objetivo
Emplazamiento y uso	3	Potencia de salida	20 kW
	3	Energía almacenada	25 kWh
	3	Capacidad de almacenamiento de H <sub>2</sub>	1.18 kg
Operacionales	9	Ciclos de carga totales	1300
	9	Vida útil esperada	>= 15 años
	10	Duración del modo de descarga	1.25 h
	10	Tiempo disponible para carga	22.5 h
	10	Tiempo total en modo descarga	1300 h
	10	Tiempo total en modo carga	23000 h
	12	Caudal H <sub>2</sub> en modo	7.8 mol/min

		descarga	
	12	Caudal H2 en modo carga	0.43 mol/min
Energéticos	15	Eficiencia por ciclo	58%

**Tabla 6: Criterios de diseño para sistema regenerativo basado en pila de combustible para aplicaciones en satélites**

Un aspecto fundamental, que condiciona en gran medida las características y configuración de los sistemas estacionarios de almacenamiento de hidrógeno que se utilizan en la actualidad para almacenar energía de origen renovable, consiste en la opción seleccionada para almacenar el hidrógeno.

En el apartado **2.2** se han descrito diferentes formas de almacenar hidrógeno que pueden satisfacer, en mayor o menor medida, los anteriores parámetros de diseño de instalaciones. **De todos estas opciones, solamente tres (almacenamiento a presión, en forma líquida y en hidruros metálicos) presentan en la actualidad la suficiente fiabilidad como para estar disponibles comercialmente, y poder ser utilizadas con suficientes garantías en el diseño y construcción de sistemas de almacenamiento de hidrógeno.** El resto de opciones se encuentra aún en fases tempranas de investigación y desarrollo, incluyendo el resto de métodos de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, por lo que su aplicación en proyectos de demostración, a nivel de planta piloto, no se ha contemplado hasta la fecha, y su implementación a corto-medio plazo no parece viable.

En cuanto al almacenamiento en hidrógeno líquido, sus elevados costes de inversión y el alto consumo energético que se precisa en el proceso de licuefacción, hacen que se no se contemple su utilización en sistemas de almacenamiento de energía renovables en hidrógeno, con reducidos volúmenes de producción hasta la fecha, a pesar de ser una opción técnicamente viable. (Ulleberg, 2007).

Cada una de estas diferentes opciones de almacenamiento presentan sus ventajas e inconvenientes con relación a los parámetros de diseño anteriormente vistos (densidad energética en masa y volumen, eficiencia energética, tiempo de llenado, coste, seguridad, etc.), que deben ser tenidas en cuenta de forma ponderada para cada aplicación.

La aplicación de los anteriores criterios, teniendo siempre en cuenta los requerimientos finales de uso del hidrógeno, permitirían por un lado, realizar una adecuada selección de componentes y un diseño conforme al uso final, y por otro operar la instalaciones en las mejores condiciones desde el punto de vista operacional, energético, exergético, económico y de seguridad. En los siguientes apartados se detallan los principales tipos de análisis a realizar para tener en consideración todos estos aspectos, comenzando por una la descripción general de una instalación tipo de almacenamiento de energía de origen renovable en forma de hidrógeno, de forma que puedan establecerse unos límites del sistema de almacenamiento de hidrógeno, así como su interrelación con el resto de sistemas que conforman la instalación (producción de energía, producción de hidrógeno, utilización de hidrógeno, sistemas

auxiliares, etc.).

### 3.3 Descripción general de principales equipos y componentes

De forma general, un sistema de almacenamiento de energía renovable en forma de hidrógeno consta de una serie de equipos y componentes comunes a todos ellos. Puesto que en la presente Tesis se presentará un análisis de los anteriormente vistos criterios de diseño, particularizado para una instalación experimental específica de almacenamiento de hidrógeno, cuyas principales opciones se han desarrollado en el capítulo 4, en este apartado se realizará un breve repaso del resto de sistemas, sin entrar en una descripción exhaustiva de los mismos. Por tanto, los principales equipos o componentes de un sistema de almacenamiento de energía de origen renovable en forma de hidrógeno se agrupan en los siguientes subsistemas:

- Sistema de generación de hidrógeno
- Sistema de almacenamiento de hidrógeno
- Sistema de utilización de hidrógeno
- Sistema de control y adquisición de datos de la instalación
- Sistemas auxiliares y de servicio de la instalación
- Sistemas de seguridad de la instalación

La relación entre estos sistemas puede verse en la Figura 26.

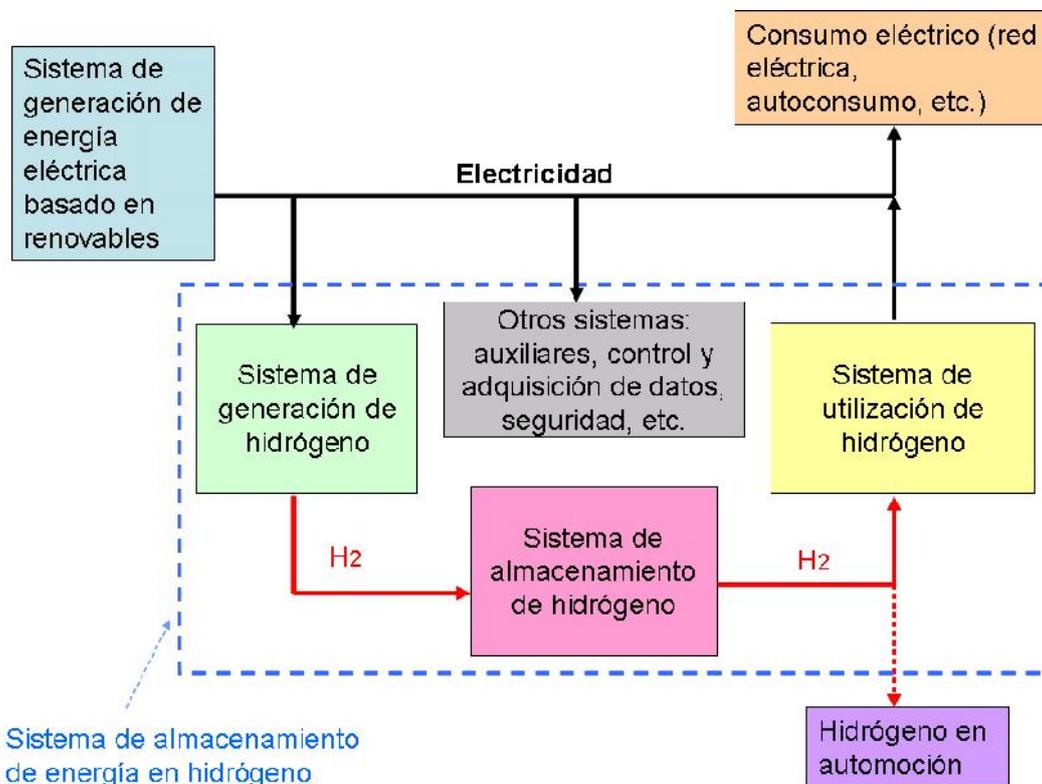


Figura 26: Diagrama de bloques de un sistema de almacenamiento de energía de origen renovable en forma de hidrógeno

A continuación se detallan las principales características de cada uno de estos

subsistemas.

### 3.3.1 Sistema de generación de energía eléctrica basado en renovables.

Como se aprecia en la Figura 26, este subsistema no forma parte del sistema de almacenamiento de energía propiamente dicho, aunque se ofrecen a continuación algunas características generales de las plantas de generación de energía eléctrica de origen renovable, susceptibles de emplear hidrógeno como medio de almacenamiento.

A priori, en este bloque entraría cualquier dispositivo capaz de generar energía eléctrica a partir de energías renovables, pero a día de hoy, y como se ha comentado a lo largo de este trabajo, sólo existen experiencias basadas en instalaciones fotovoltaicas y eólicas. Tanto en un caso como otro, la configuración y tamaño puede variar enormemente, desde W hasta MW, dependiendo de la aplicación.

En general, las instalaciones fotovoltaicas consideradas hasta la fecha en aplicaciones de este tipo alcanzan una potencia máxima del orden de varias decenas de kW, empleándose diferentes tecnologías fotovoltaicas y de instalación (con y sin concentración; con y sin seguimiento; de silicio monocristalino, policristalino y amorfo; etc.), agrupados según diferentes configuraciones y topologías que combinan cadenas de paneles en serie y en paralelo. En este sentido, los paneles fotovoltaicos producen energía eléctrica en forma de corriente continua, adecuada para alimentar directamente al electrolizador, aunque habitualmente las condiciones de diseño y operación de la instalación fotovoltaica no coinciden con los requerimientos de tensión e intensidad del electrolizador. Por tanto, para acoplar el sistema de generación de energía eléctrica y el electrolizador, se tienen tres opciones principales:

- Disponer un convertidor DC/DC que adapte la corriente continua de salida del campo fotovoltaico a las condiciones nominales de operación del electrolizador en cuanto a tensión e intensidad. Este convertidor puede incluir también dispositivos de seguimiento del punto de máxima potencia, con el fin de optimizar la producción de energía eléctrica. Esta solución se aplica sobre todo en instalaciones aisladas.
- Convertir toda la energía eléctrica del campo fotovoltaico en corriente alterna mediante un inversor (convertidor DC/AC), de forma que esta energía se inyecta en la red eléctrica, siendo necesario por tanto disponer de un rectificador (convertidor AC/DC) para alimentar al electrolizador. Esta configuración se utiliza principalmente en instalaciones conectadas a red o configuraciones híbridas solar-eólica.
- Diseñar la topología del campo fotovoltaico (la configuración de las cadenas en serie y en paralelo) de forma que la tensión e intensidad de salida en condiciones nominales sean las óptimas para operar el electrolizador. Se trata por tanto de un acoplamiento directo sin pérdidas de conversión.

Cada una de estas opciones presenta sus ventajas e inconvenientes desde el

punto de vista de rendimiento energético, operación y mantenimiento, costes de inversión, etc.

En el caso eólico, la potencia de la instalación puede llegar a ser sustancialmente mayor, con sistemas de producción y almacenamiento del orden de MW en parques eólicos. No obstante, también se tienen aplicaciones minieólicas de baja potencia, del orden de decenas de kW, en las que la energía eléctrica puede almacenarse en forma de hidrógeno, incluso, como ya se ha mencionado, en combinación con paneles fotovoltaicos. En estos casos, lo habitual es inyectar la energía en red en forma de corriente alterna, y utilizar posteriormente un rectificador para alimentar al electrolizador, como sucede en el proyecto de demostración de Utsira (Riis, 2005).

### 3.3.2 Sistema de generación de hidrógeno.

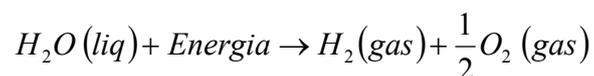
A pesar de ser el elemento más abundante del Universo, en la superficie terrestre no podemos encontrar hidrógeno libre. Para poder utilizarlo, ya sea como combustible o en aplicaciones industriales, es preciso obtenerlo a partir de los dos recursos más importantes que tenemos hoy día: el agua y los compuestos de hidrógeno y carbono, que pueden tener un origen fósil (petróleo, gas natural, etc.) o renovable (biomasa).

Por tanto, a grandes rasgos, los principales procesos de obtención de hidrógeno pueden englobarse en dos grupos principales (Holladay et al., 2009):

- Obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de agua
- Obtención de hidrógeno a partir de compuestos de hidrógeno y carbono: petróleo, gas natural, biomasa, etc.

En el caso del almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en hidrógeno, la materia prima utilizada para la obtención de hidrógeno es agua, utilizándose la energía eléctrica para su descomposición en hidrógeno y oxígeno. La obtención de hidrógeno a partir de compuestos de hidrógeno y carbono se basa en la utilización de energía térmica, a diferentes niveles de temperatura según el procedimiento y la materia prima utilizada.

La descomposición de agua tiene lugar mediante la reacción:



Para que esta reacción tenga lugar, es preciso suministrar una energía igual a la variación de entalpía en la misma. La forma en la que se suministre esta energía dará lugar a diversos procesos de obtención de hidrógeno.

Así, la variación de entalpía de la reacción es:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

(2)

donde  $\Delta H$  es la variación de entalpía o calor de reacción (68.3 kcal/mol), y sería la energía mínima que se debe suministrar para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno si el proceso tuviese lugar en condiciones ideales,  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre de Gibbs, equivalente a la energía eléctrica necesaria para la reacción, y  $Q = T\Delta S$  es el calor intercambiado reversiblemente en un proceso ideal.

Según se actúe sobre  $\Delta G$ , sobre  $Q$ , o sobre ambos, se tienen diferentes métodos de producción de hidrógeno (Zini y Tartarini, 2012). Estos métodos de descomposición de agua son los que potencialmente podrían usarse para almacenar energía eléctrica de origen renovable, ya que esta energía eléctrica sería la responsable de aportar la energía libre de Gibbs a la reacción de descomposición. Entre los posibles métodos de descomposición de agua para la obtención de hidrógeno se tienen:

- Procesos Electrolíticos.
- Procesos Fotoelectroquímicos.
- Procesos Fotoquímicos.
- Procesos Fotobiológicos.
- Procesos Termolíticos.
- Procesos Termoquímicos.

En la actualidad, sólo los procesos electrolíticos tienen aplicación práctica, siendo utilizado a escala industrial desde hace más de un siglo (aunque de forma minoritaria frente a la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, particularmente gas natural). Es un método conocido y experimentado que proporciona un hidrógeno muy puro de alta calidad.

Una celda electrolítica está formada por dos electrodos denominados ánodo y cátodo, una membrana que los separa y un medio conductor de iones o electrolito. Las celdas elementales se combinan para dar lugar a electrolizadores. Estos pueden ser unipolares (conexión en paralelo) o bipolares (conexión en serie). Los electrolizadores unipolares se caracterizan por operar con bajas tensiones y altas intensidades, mientras que los bipolares operan con altas tensiones y bajas intensidades. Además de la agrupación de celdas electrolíticas, en lo que se denomina “stack”, un electrolizador incluye todo el equipamiento necesario para su correcta operación (separadores gas-líquido, sistema de refrigeración, desionización de agua, etc.). La configuración modular de los “stacks” facilita la amplia oferta de potencias disponibles, desde kW a MW, con unas presiones típicas de 0.6 a 3 MPa. (Zeng y Zhang, 2010; Smolinka, 2009; Roads2HyCom, 2008; Holladay et al., 2009)

La electrolisis más difundida es la electrolisis alcalina a baja temperatura (entre 70 y 90° C), en la que el electrolito es una solución de una base, habitualmente NaOH o KOH. En menor medida, pero de manera creciente, se están utilizando también electrolizadores con electrolito de polímero sólido, también llamados PEM, en los que el electrolito es una membrana polimérica que permite el paso de especies iónicas. Otras posibilidades en fase de desarrollo son la electrolisis alcalina a media temperatura (entre 150° y 250° C para disminuir las

sobretensiones mediante la aportación de energía térmica), electrolisis en fase vapor a alta temperatura en óxido sólido, etc. (Zoulias et al., 2004; Dönitz y Erdle, 1985; Dutta, 1990; Pletcher y Li, 2011; Zeng y Zhang, 2010; Brisse et al. 2008; O'Brien, 2011; Laguna-Bercero, 2012).

De acuerdo con la ley de Faraday, la producción de hidrógeno de una celda electrolítica es directamente proporcional a la velocidad de transferencia de electrones en los electrodos, que a su vez depende de la intensidad de corriente. La tensión mínima requerida para descomponer agua a 25 °C es 1.23 V. Para que la reacción tenga lugar a esta tensión, es preciso aportar energía en forma de calor. A 1.47 V y la misma temperatura no es preciso aportar calor, y cuando sobrepasamos este voltaje, la descomposición de agua produce un exceso de energía en forma de calor que es preciso evacuar (Ohta, 1979).

En teoría son necesarios 3.24 kWh para producir un metro cúbico de hidrógeno en condiciones normales. Sin embargo, en la práctica, el rendimiento actual de los electrolizadores se sitúa entre el 70 y el 80%, lo que supone entre 4 y 4.6 kWh para producir un metro cúbico de hidrógeno en condiciones normales. Esta energía corresponde a la que se utiliza en el stack para la producción de hidrógeno, si se añade la energía consumida en los sistemas auxiliares, el consumo específico puede llegar a 6 kWh/Nm<sup>3</sup> de hidrógeno (Rosa, 2003; RoadsHyCom, 2008; Zoulias et al., 2004).

Desde el punto de vista de la pureza, en un electrolizador alcalino se obtiene hidrógeno con una pureza de 99.8% de H<sub>2</sub> en volumen, el resto es oxígeno y vapor de agua. Para obtener una pureza superior es preciso incorporar a la unidad un sistema de purificación adicional (habitualmente un deoxo y varias etapas de secado), que permite alcanzar una pureza de 99.999% en volumen. Esta unidad de purificación suele tener un alto consumo energético, incrementando así el consumo global del sistema (CUTE Project, 2006; León, 2008; Gandía et al., 2007).

### 3.3.3 Sistema de almacenamiento de hidrógeno.

En este sistema se recoge y almacena el hidrógeno procedente del electrolizador ya sea a la pureza de salida directamente del stack (en electrolizadores tipo PEM) o los separadores gas-líquido (en electrolizadores alcalinos) o, si se ha instalado, a la pureza dada por el sistema adicional de purificación. Este almacenamiento es necesario tanto si el consumo de hidrógeno se realiza en la misma instalación o si es transportado, mediante tuberías o camiones, al punto de consumo. Como se ha mencionado en capítulos anteriores, su dimensionamiento y diseño vendrán condicionados por el uso final del hidrógeno y el modo de operación de la instalación. En el apartado 3.2 se pone de manifiesto que, de los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno descritos en el apartado 2.2, solamente tres (almacenamiento a presión, en forma líquida y en hidruros metálicos) presentan en la actualidad la suficiente fiabilidad como para estar disponibles comercialmente, y poder ser utilizadas con suficientes garantías en el diseño y construcción de sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Concretando aún más, y teniendo en cuenta los tamaños de las plantas de producción de

hidrógeno con energías renovables, los costes de inversión y operación que implica una planta de licuefacción de hidrógeno serían económicamente y energéticamente inviables, por lo que las opciones actuales se reducen al almacenamiento a presión (en diferentes niveles), en hidruros metálicos o combinaciones de ambos. Algunos proyectos contemplan la utilización de este hidrógeno de origen renovable para la fabricación de combustibles sintéticos (Hansen, 2011), aunque en cualquier caso, siempre será necesaria una etapa previa de almacenamiento como hidrógeno.

#### 3.3.4 Sistema de utilización de hidrógeno.

Existen diferentes tecnologías susceptibles de ser utilizadas para la generación de energía eléctrica a partir de hidrógeno. Unas se basan en la combustión del gas (en turbinas y microturbinas de gas, motores de combustión interna, turbinas de vapor directo y dispositivos de combustión catalítica), y la posterior conversión de energía mecánica en eléctrica, en tanto que otros sistemas se basan en la conversión directa de la energía química del combustible en energía eléctrica, utilizando para ellos dispositivos electroquímicos denominados células o pilas de combustible.

Aunque existen proyectos que emplean motores de combustión interna adaptados al uso de hidrógeno (Riis, 2005; Harrison et al., 2010), la mayor parte de los proyectos de demostración existentes hasta la fecha opta por la utilización de pilas de combustible (Sherif S. et al., 2005; Ulleberg, 2007; Lutz et al., 2010; Aso et al., 2009; Gillie y Schoenung, 2010; FuelCellToday, 2012).

Tanto las pilas de combustible como los motores de combustión interna pueden utilizar hidrógeno procedente de diversas fuentes, no sólo el electrolítico, sino también el obtenido a partir de hidrocarburos de origen renovable o fósil. En ambos casos, la reacción que tiene lugar es la combinación de hidrógeno y oxígeno del aire, generando agua como única emisión. No obstante, dependiendo de la temperatura a la que tenga lugar esta reacción, pueden producirse también óxidos de nitrógeno. Los principales atractivos que ofrecen las pilas de combustibles son:

- alta eficiencia de conversión incluso a cargas parciales
- rápida respuesta frente a variaciones de la carga
- diseño modular
- nulas emisiones químicas (en pilas de baja temperatura, en las de alta temperatura, como se ha mencionado anteriormente, pueden producirse emisiones de NOx, aunque siempre en mucha menor medida que en las tecnologías convencionales de generación) y acústicas (en lo referente al stack, sin considerar el balance de planta)

Desde el punto de vista físico, una celda individual, o elemental, de una pila de combustible consta de dos electrodos porosos separados por un electrolito. El combustible en forma gaseosa es suministrado de forma continua al ánodo (electrodo negativo) y un oxidante (normalmente el oxígeno del aire), suministrado al cátodo (electrodo positivo). En los electrodos tienen lugar

reacciones electroquímicas que producen una corriente eléctrica. A pesar de ser similar en algunos aspectos a las baterías, las pilas de combustibles se diferencian en otros aspectos, entre ellos, uno fundamental: mientras que las baterías son sistemas de acumulación de energía, las pilas de combustible son sistemas de conversión de energía.

Las celdas individuales se agrupan en stacks. El número de celdas en el stack determina la tensión total, y el área de cada celda determina la intensidad total. En automoción y en aplicaciones estacionarias de baja potencia (hasta 100-200 kW), las pilas de combustible más utilizadas corresponden al tipo de membrana de polímero sólido (PEM). Esta tecnología se caracteriza por su moderada temperatura de operación (60-80°C), sus buenas prestaciones en cuanto a densidad de potencia por unidad de peso y volumen, y su alto rendimiento (puede alcanzar el 60 % en el stack). En estas pilas el electrolito es una membrana polimérica permeable al paso de protones (Appleby, 2009; Fuel Cell Handbook, 2004).

En general, un sistema de potencia basado en pila combustible consta principalmente de los siguientes subsistemas:

- Stack de la pila de combustible
- Sistema de suministro de aire al stack (dependiendo de la presión y el caudal de aire nominal de operación puede precisarse un compresor o una soplante).
- Suministro de hidrógeno al stack procedente del sistema de almacenamiento.
- Sistema de evacuación de gases y agua producida en la reacción.
- Sistema de evacuación del calor de reacción, ya sea al ambiente o mediante un circuito de agua de refrigeración.

Todos los subsistemas necesarios para el correcto funcionamiento del stack de pila de combustible constituyen lo que se denomina Balance de Planta del sistema (BoP) (Fuel Cell Handbook, 2004; Rayment y Sherwin, 2003).

Además de los anteriores, de particular importancia es el sistema de acondicionamiento de potencia, que adapte la tensión e intensidad de la corriente continua producida en el stack a las condiciones finales de uso de la energía eléctrica en la instalación. En muchos casos, esta energía eléctrica es inyectada en la red eléctrica, ya sea para autoconsumo o distribución, por lo que se precisa un inversor (convertidor DC/AC) que transforme esta energía eléctrica en corriente alterna con las características requeridas por la red. El principio de funcionamiento de estos dispositivos electrónicos es trabajar en paralelo con la red, sincronizados con la misma. El inversor operará de forma que la potencia que se inyecte en la red tenga un contenido de potencia activa (P) y reactiva (Q) conocidos y controlables. Asimismo, estos dispositivos deben controlar la calidad de la potencia inyectada, en términos de armónicos de baja y alta frecuencia. En ciertos casos, habitualmente sistemas aislados de baja potencia, la energía eléctrica producida por la pila de combustible puede utilizarse para alimentar dispositivos en la instalación que funcionan con corriente continua, por lo que es preciso utilizar convertidores DC/DC que

adaptan la tensión de salida de la pila de combustible a la tensión que precisan estos equipos, normalmente 12, 24 o 48 VDC. Este acondicionamiento de la potencia producida en la pila de combustible supone una pérdidas de energía que oscilan entre el 2 y el 6% (DOE, 2008; Yu et al., 2007).

Además de generar energía eléctrica a partir del hidrógeno almacenado, existe la posibilidad de utilizar parte de este hidrógeno de origen renovable para repostar vehículos (Harrison et al., 2010). En este tipo de instalaciones de hidrógeno renovable, este dispensador suministra hidrógeno a presión (del 35 MPa o 70 MPa) al sistema de almacenamiento de hidrógeno en vehículo. Aunque también existen vehículos que utilizan hidrógeno líquido como combustible, ninguna instalación de producción de hidrógeno renovable dispone de sistemas criogénicos para la licuefacción, almacenamiento y posterior distribución del mismo (Appleby, 2009; Perrin y Lemaire-Potteau, 2009; Benz et al., 2009; Hochgraf, 2009; Rayment y Sherwin, 2003; Ulleberg, 2007).

### *3.3.5 Sistema de control y adquisición de datos de la instalación.*

El carácter de demostración y evaluación de tecnologías que tienen en común los proyectos existentes hasta la fecha hace imprescindible la incorporación de adecuados sistemas de adquisición de datos y control (SCADA), con una doble misión: registrar todos aquellos parámetros significativos que permitan evaluar y caracterizar la planta desde diferentes aspectos y, por otro lado, supervisar y controlar la operación de vista, asegurando que la misma se realiza siempre dentro de las especificaciones de diseño y las condiciones de seguridad adecuadas (Ulleberg, 2007; Zoulias y Lymberopoulos, 2008).

Aunque muchos de los dispositivos de los sistemas descritos anteriormente (generación de energía eléctrica, producción de hidrógeno, almacenamiento, etc.) incorporan sus propios sistemas de control, debe implementarse un nivel superior que relacione las señales procedentes de estos diferentes sistemas, gestionando así el funcionamiento de la instalación en su conjunto (Menzl, 2004). Está claro que un fallo en la generación de energía eléctrica o en su transformación puede afectar al sistema de producción de hidrógeno o al almacenamiento si existen medios que actúen para prevenir fallos en cadena. Por tanto en el diseño de este sistema se deben considerar aspectos de evaluación, definiendo todos aquellos parámetros que deben ser medidos en la instalación así como sus sensores correspondientes en la ubicación adecuada, como de seguridad, implementando protocolos de actuación en caso de detección de funcionamiento anormal en algún dispositivo o sistema. En este último caso, el sistema de control está estrechamente relacionado también con los sistemas de seguridad que se implementen en la instalación, y que se verán posteriormente.

### *3.3.6 Sistemas auxiliares y de servicio de la instalación.*

Aunque necesarios para el correcto funcionamiento de la instalación, los sistemas auxiliares deben ser seleccionados y diseñados cuidadosamente,

tanto para optimizar su consumo energético y aumentar así el rendimiento global de la instalación, como para evitar averías y problemas de mantenimiento que puedan afectar a la operación del conjunto de la instalación.

En una instalación típica de producción de hidrógeno de origen renovable, con almacenamiento a presión, algunos sistemas auxiliares que pueden ser necesarios son los siguientes (Ulleberg, 2007; Zoulias y Lymberopoulos, 2008; Rosa, 2003; Zini y Tartarini, 2012):

- Instalación de suministro de agua de red, de aljibe o de pozo. Necesaria tanto para la operación (suministro de agua a la unidad de desionización que alimenta al electrolizador, reposición a los circuitos de refrigeración o calefacción si están instalados, etc.), como para sistemas de seguridad (instalación contraincendios basada en rociadores de agua, bocas de incendio equipadas, etc.) o tareas de mantenimiento (limpieza)
- Gases inertes ( $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ ) para purga y limpieza de tuberías y depósitos. También puede disponerse de  $\text{CO}_2$  como agente de extinción de incendios.
- Unidad de desionización de agua (a instalar aparte si no está ya incluida dentro del electrolizador), necesaria para alimentar de agua desionizada al electrolizador y, si es preciso, al circuito de refrigeración del sistema de pila de combustible.
- Sistema de refrigeración, necesario para mantener la temperatura de operación del electrolizador y de la pila de combustible. En algunos casos, la unidad de electrolisis incluye sistemas de refrigeración aire-agua. La refrigeración de los sistemas de pila de combustible se realiza habitualmente con aire en sistemas de baja potencia. Este sistema puede ser también necesario en caso de instalación de un almacenamiento en hidruros metálicos, ya que, dependiendo del tipo de hidruro, cuanto menor sea la temperatura de carga, más rápido y más capacidad de almacenamiento alcanzará el sistema. Adicionalmente, aunque la mayoría de los convertidores eléctricos suelen estar refrigerados por aire, la disponibilidad de un circuito de agua de refrigeración permite disponer de equipos más compactos y de mayor rendimiento, que pueden llegar a ser interesantes en grandes instalaciones.
- Sistema de suministro de aire comprimido para instrumentación neumática de actuadores y compresores neumáticos. En particular, algunas instalaciones de baja potencia que necesitan comprimir hidrógeno han de recurrir a compresores neumáticos de hidrógeno por razones de disponibilidad de equipos en el mercado.
- Instalación de suministro eléctrico en corriente alterna. Aunque, como se ha comentado anteriormente, en algunas instalaciones aisladas todos los principales sistemas se encuentran conectados a un bus de continua, en la mayoría de las instalaciones existen dispositivos en operación continua o esporádica (labores de mantenimiento) que requieren alimentación en corriente alterna convencional, tanto monofásica como trifásica. Por ello, en estos sistemas aislados es preciso instalar inversores que tomen parte de la energía eléctrica de origen renovable generada para alimentar a los sistemas auxiliares.

Incluso se contemplan opciones con reducidos sistemas de batería como apoyo o con entrada en operación del sistema de pila de combustible para alimentar estos sistemas auxiliares. En el caso de sistemas conectados a red, lo habitual es que estos sistemas auxiliares se alimenten directamente de la misma, realizando a posteriori un balance neto de energía entre la producida e inyectada en red y la consumida internamente en la instalación.

- Otros sistemas y equipamientos auxiliares: iluminación, cerramiento, adecuada protección contra las condiciones climáticas y la fauna del emplazamiento (principalmente insectos, reptiles y roedores), etc.
- Sistemas adicionales de análisis. No es habitual, pero algunas instalaciones requieren hidrógeno de gran pureza, lo que implica la instalación de sistemas específicos de análisis de la composición del gas en diferentes puntos de la planta, como cromatógrafos en línea. Las medidas realizadas por estos dispositivos pueden incorporarse al sistema de control y adquisición de datos global y/o al de seguridad, de forma que si se detecta cualquier anomalía en la composición de la corriente de hidrógeno se actúa sobre el equipo correspondiente, ya sea sobre el sistema de pila de combustible para evitar el envenenamiento de catalizadores, sobre el compresor de hidrógeno si a la entrada del mismo se detectan porcentajes de oxígeno demasiado elevados en la corriente de hidrógeno, etc.
- Adicionalmente, en el caso de instalar un sistema de almacenamiento basado en hidruros metálicos, puede ser necesario o conveniente disponer de una instalación de suministro de un fluido caloportador, normalmente agua, a temperaturas superiores a 60 °C (dependiendo del tipo de hidruro). Este circuito calefactor aporta energía térmica a los depósitos de hidruros para favorecer la descarga de hidrógeno del mismo, cuanto mayor sea el salto térmico, mayor cantidad de hidrógeno se extraerá del sistema, evitando así la aparición de volúmenes “muertos” que restan capacidad y rendimiento al sistema global. No obstante, además de esta ventaja en la operación deben evaluarse también los inconvenientes que este sistema de calefacción conlleva en términos de complejidad de diseño y operación, coste, consumos energéticos, etc.

### 3.3.7 *Sistemas de seguridad de la instalación.*

Como se ha mencionado anteriormente y se desarrollará posteriormente, las especiales características del hidrógeno como combustible hacen que la seguridad sea un parámetro fundamental a considerar en las instalaciones de almacenamiento de energía de origen renovable en hidrógeno. En general, este condicionante se incorpora a la instalación desde la fase de especificaciones y diseño, teniendo en cuenta toda la legislación exigible, la normativa existente al respecto, códigos de buenas prácticas en la industria, experiencias previas en proyectos similares, etc. (Rainer, 1998; López et al., 2006).

En toda instalación por tanto se tienen medidas pasivas y medidas activas. Las

medidas pasivas se orientan fundamentalmente a evitar posibles incidentes. Entre las medidas pasivas tenidas en cuentas en el diseño e implementadas durante la construcción se tienen la adecuada selección de materiales, la disposición de distancias de seguridad entre los equipos, el adecuado diseño de recintos cerrados para facilitar el venteo de posibles fugas de hidrógeno y evitar así su acumulación (ventilación natural), clasificación de zonas ATEX y cumplimiento estricto de legislación en la selección de equipos, etc. (Gammon et al., 2006; Lutz et al., 2010; Argumosa y Cambreleng, 2009).

Las medidas activas se orientan a la detección y control de posibles incidentes. Entre las principales medidas activas se tienen la instalación de detectores de hidrógeno, de diferentes tecnologías, y la instalación de sistemas de extracción (ventilación forzada). También pueden instalarse detectores de incendio, teniendo en cuenta que un incendio puede ser causado no sólo por un escape de hidrógeno, sino también por cualquier dispositivo eléctrico, así como las medidas de extinción correspondientes. En el caso de los depósitos de almacenamiento de hidrógeno, en particular si éste es a presión, estas medidas de extinción se centran en cortar si es posible la salida de hidrógeno de los mismos, para evitar suministrar más combustible al incendio, y pulverizarlos con agua para reducir su temperatura y evitar la ruptura de los mismos por sobrepresión y una posible explosión del hidrógeno almacenado ([HySafe](#), 2006; Hydrogen and Fuel Cell Safety, 2013; H2BESTPRACTICES, 2013).

Además de estos aspectos técnicos, es fundamental un adecuado mantenimiento de los equipos y una completa formación del personal responsable del mismo y, si no son sistemas autónomos, de su operación (Roads2HyCom, 2009).

### **3.4 Análisis energético de sistemas**

De acuerdo con la Tabla 5, uno de los criterios de diseño que se proponen para instalaciones estacionarias de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable, consiste en maximizar la eficiencia energética. Si se considera la instalación como un sistema de almacenamiento de energía eléctrica, la eficiencia energética se definiría como el cociente entre la energía eléctrica que sale del sistema (ya sea en sistemas aislados o conectados a red) y la energía eléctrica de origen renovable que entra al mismo. En este caso pueden incluirse las eficiencias de los convertidores necesarios para adaptar la energía eléctrica que sale del sistema de generación a las condiciones adecuadas para el electrolizador. En ocasiones, en particular en sistemas aislados, en la eficiencia energética del sistema se incluye también la del sistema de generación de electricidad, fotovoltaico o eólico, representando entonces la energía eléctrica que puede consumirse, tras ser almacenada, por unidad de energía del recurso renovable utilizado.

De acuerdo a la Figura 26 del apartado 3.3, para el cálculo de esta eficiencia global en el sistema de almacenamiento de energía eléctrica, deben considerarse los aportes de energía a cada uno de los bloques que aparecen en la mismo, considerando en esta energía tanto los aportes de energía

eléctrica, de energía térmica y energía química contenida en el hidrógeno.

Existe diversa bibliografía sobre proyectos de demostración de este tipo de instalaciones en la que se ofrecen valores típicos de rendimientos para cada uno de estos bloques. Teniendo en cuenta la intermitencia característica de las fuentes de energía renovable a las que están acopladas, el rendimiento del sistema de producción de hidrógeno varía notablemente a lo largo del año, e incluso a lo largo del día en aplicaciones eólicas y fotovoltaicas. Por tanto, suelen considerarse un rendimiento medio calculado a partir de valores acumulados durante períodos de tiempo representativos del comportamiento del sistema en diferentes condiciones de operación, generalmente un año. La definición de rendimiento energético, habitualmente utilizada en electrolizadores, puede encontrarse en (Rosa, 2003), y se describe como la relación existente entre la variación de entalpía del proceso y la energía aportada al sistema por mol de hidrógeno.

En general, el rendimiento del sistema de electrolisis, considerando el poder calorífico superior del hidrógeno, se sitúa para electrolizadores alcalinos, dependiendo del fabricantes y modo de operación, en torno al 65-75 % de rendimiento medio, obteniendo este rendimiento eléctrico a partir del consumo eléctrico específico del sistema, en kWh/Nm<sup>3</sup> (Holladay et al., 2008; Zeng y Zhang, 2010; Smolinka, 2009).

Adicionalmente, si en el sistema de electrolisis se incluye también la unidad de desionización de agua, la unidad de purificación de hidrógeno u otros sistemas, este consumo específico puede incrementarse notablemente. Por ejemplo, algunos electrolizadores tipo PEM que incorporan algunos de estos sistemas presentan un rendimiento del 53 % (considerando el poder calorífico superior del hidrógeno) (Rosa, 2003; Rosa et al., 1994; Roy et al., 2005; Gazey et al, 2006).

Complementando la definición de rendimiento realizada por el DOE para sistemas de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos, descrita en el apartado 3.2, se propone, para sistemas estacionarios, definir el rendimiento energético del sistema de almacenamiento como el cociente entre la energía que sale del mismo en forma de hidrógeno, y la energía almacenada en forma de hidrógeno más la que se aporta en otras formas de energía (térmica, eléctrica, etc.). Con esta definición se tiene en cuenta que en ocasiones no es posible utilizar todo el hidrógeno contenido en el sistema de almacenamiento, con la consiguiente pérdida de energía. Se observa que esta definición es más completa que la definida por el DOE en 3.2, ya que se tiene en cuenta también la energía aportada al sistema para que tenga lugar la carga o descarga de hidrógeno según sus condiciones de uso. No obstante, esta eficiencia energética puede ser muy diferente si se calcula para un ciclo de carga y descarga o para un período representativo de la operación y del comportamiento real del sistema, que incluya un determinado número de ciclos. Por ello, en la presente Tesis se utilizarán dos definiciones de eficiencia energética: una eficiencia energética por ciclo y otra calculada para un año de operación del sistema global de producción, almacenamiento y utilización de hidrógeno.

Dentro de los posibles consumos de energía de este sistema se tienen: el consumo de energía eléctrica para compresión, el consumo de energía para calefacción/refrigeración de agua para los hidruros metálicos en caso de disponer de ellos, los consumos en electroválvulas y sensores, etc.

Si sólo existe almacenamiento en alta presión, el principal consumo es el del compresor de hidrógeno. Así, por ejemplo, en la instalación de producción y almacenamiento de hidrógeno a presión del centro griego CRES (Centre for Renewable Energy Sources), con un electrolizador alcalino de 25 kW a 20 bar, las potencias necesarias en los diferentes sistemas y equipos para producir 0.45 kg/h de hidrógeno son (Varkaraki, 2008):

- 29 kW en el sistema de electrolisis
- 2.4 kW en el compresor a 220 bar
- 1.5 kW en el sistema de refrigeración
- 0.7 kW en aire comprimido para instrumentación

Con estos datos, el rendimiento total desde la energía eléctrica que entra al electrolizador hasta el hidrógeno almacenado a 220 bar es del 53 %, siendo en este caso el rendimiento específico del sistema de electrolisis del 60%. Esta instalación dispone también de un sistema de almacenamiento en hidruros metálicos de 42 Nm<sup>3</sup> de capacidad, que necesita una caldera eléctrica de 4 kW para la producción del agua caliente utilizada en el proceso de desorción de hidrógeno (Varkaraki, 2008). Se observa que no se calcula un rendimiento específico del sistema de almacenamiento, sino del conjunto producción y almacenamiento, por lo que no sería posible, en este caso, comparar este sistema de almacenamiento con otras posibles opciones, más favorables desde el punto de vista energético. Aunque existen precedentes de estimación de la eficiencia energética en el almacenamiento de hidrógeno en vehículos (Jensen et al., 2010), en la bibliografía consultada sobre instalaciones estacionarias de almacenamiento de energía de origen renovable en hidrógeno, no se han encontrado análisis energéticos específicos del sistemas de almacenamiento de hidrógeno, sino, si acaso, sólo datos globales sobre toda la cadena de producción y almacenamiento (Ulleberg, 2007; Våland et al., 2004; Gammon et al., 2006; Lutz et al., 2010; Aso et al., 2009).

### 3.5 Análisis exergético de sistemas

Además del criterio puramente energético, un criterio adicional muy útil para ayudar en la selección del sistema más adecuado a cada aplicación concreta es el análisis exergético. El primer principio de la termodinámica dice que la energía se conserva en cualquier proceso y que no se puede crear ni destruir; la energía que entra en un sistema con el combustible, la electricidad, el calor, los flujos de materia, etc., está también presente en los productos finales y en los subproductos que se generan en el sistema. Sin embargo, el principio de conservación de la energía no aclara otros aspectos relativos a la utilización de los recursos energéticos o a la capacidad que tienen para producir trabajo útil. El análisis exergético integra primer y segundo principios de la termodinámica

con unas condiciones ambiente de referencia. Se define exergía como la cantidad de trabajo que puede obtenerse de un sistema o un flujo de materia cuando es llevado de forma reversible al equilibrio con el ambiente.

Toda sustancia o sistema que no esté en equilibrio con el ambiente de referencia dispone de cierta cantidad de exergía, mientras que una sustancia o sistema en equilibrio con el ambiente de referencia tiene exergía nula, puesto que no tiene capacidad de producir ningún cambio respecto al medio ambiente de referencia. La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma. La exergía, como capacidad para producir trabajo, sí se destruye, pudiéndose evaluar la degradación en la transformación de la energía a través de la medida de la exergía destruida. Un análisis exergético es similar a un análisis energético, con la particularidad de tomar en consideración la calidad de la energía además de la cantidad. La destrucción de exergía durante un proceso es proporcional a la producción de entropía debida a irreversibilidades en el mismo, por lo que el análisis de exergía permite determinar la localización, el tipo y verdadera magnitud de las pérdidas de energía e ineficiencias en un sistema, proporcionando una herramienta muy útil para la optimización de sistemas energéticos (Dincer, 2002).

La exergía total de un sistema comprende diferentes tipos de exergía, en general, en ausencia de fenómenos nucleares, magnéticos, eléctricos y de tensión superficial, la exergía total de un sistema sería (Hussain et al., 2005):

$$Ex = Ex^{TM} + Ex^{KE} + Ex^{PE} + Ex^{CH} \quad (3)$$

que representan, respectivamente, las exergías termomecánica, cinética, potencial y química. Las exergías termomecánica, cinética y potencial pueden englobarse en lo que se denomina exergía física.

En muchos casos, la exergía potencial y la cinética son despreciables frente a la termomecánica, por lo que la exergía física prácticamente coincide con la termomecánica. En este caso, la exergía física está asociada fundamentalmente con la temperatura y la presión del sistema, y se expresa en términos de diferencia de energía interna, volumen y entropía respecto a las condiciones de temperatura y presión del medio ambiente, que suelen tomarse a condiciones estándar, es decir  $T_0 = 298 \text{ K}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ . Así, la expresión general de la exergía física de un sistema cerrado sería:

$$Ex^{PH} = (E - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (4)$$

donde  $E_1$  es la energía total del sistema, incluyendo energía cinética y potencial, y  $U_0$  es la energía interna en condiciones del entorno.

Para el caso particular de la exergía física de un flujo de materia, la ecuación anterior puede expresarse en función de la entalpía y la entropía del flujo como:

$$Ex^{PH} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (5)$$

La exergía química  $Ex^{CH}$  está asociada a la composición química de la sustancia a considerar, y su desviación respecto a la composición química del medio ambiente. En nuestro caso, la composición química de referencia será la del aire en condiciones normales, que se definirán con mayor grado de detalle en el apartado 5.3. En estas condiciones, la exergía específica del hidrógeno molecular en forma gaseosa ( $ex^{CH}$ ) se estima en 245 kJ/mol (Gómez Camacho, 2006).

El caudal másico de hidrógeno se expresa en función de su densidad y el caudal volumétrico de la siguiente forma:

$$\dot{m}_{H_2,P} = \rho_{H_2} \dot{V}_{H_2,P} \quad (6)$$

En la determinación de la densidad, y puesto que el hidrógeno puede ser usado a elevadas presiones, ha de tenerse en cuenta de forma general el factor de compresibilidad  $Z$  según la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{P}{ZRT} \quad (7)$$

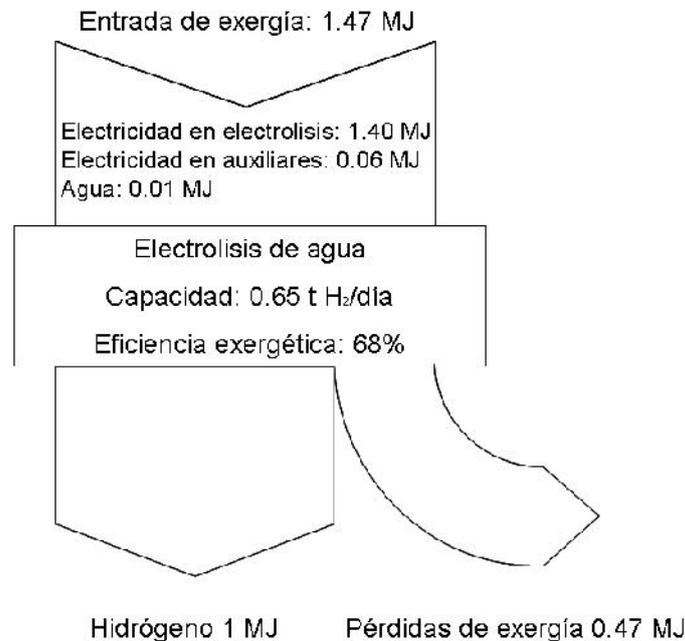
Con lo que la exergía química total de una corriente de hidrógeno que entra o sale de un sistema sería:

$$Ex_{H_2,P}^{CH} = \dot{m}_{H_2,P} ex_{H_2,P}^{CH} \quad (8)$$

En el caso particular del almacenamiento en hidruros metálicos, el hidrógeno se encuentra absorbido en forma atómica en el seno de una malla cristalina metálica, como se ha visto en 2.2.3.1. En este caso, la exergía química específica de la fase hidruro debe calcularse a partir de la exergía química de las especies constituyentes del hidruro y la energía libre de formación de la reacción.

En el análisis exergético de un sistema se consideran todas las entradas y salidas de exergía al mismo, ya sea en forma de calor, trabajo, o las asociadas a la entrada y salida de sustancias.

Neelis y otros autores han realizado el análisis exergético de una instalación de producción de hidrógeno electrolítico, utilizando datos reales de operación de una unidad de Norsk Hydro Electrolysers AS de 650 kg/día de producción de hidrógeno (Neelis et al., 2004). Los resultados, basados en la producción de 1 MJ de hidrógeno, pueden verse gráficamente en la Figura 27.



**Figura 27: Análisis exergético de producción de hidrógeno por electrolisis (Neelis et al., 2004)**

### 3.6 Análisis económico de sistemas

La estructura de costes del hidrógeno suministrado a un usuario final incluye, en general, costes de producción, almacenamiento, distribución y suministro final. Estos costes están asociados a los diferentes métodos de producción, almacenamiento y distribución utilizados. En el anexo I.5 se ofrece información detallada sobre los costes de producción de hidrógeno por electrolisis, incluyéndose en el presente apartado información sobre los costes de almacenamiento.

En la actualidad existen sólo dos métodos comerciales de almacenar hidrógeno y prepararlo para su transporte y distribución: gas comprimido e hidrógeno líquido.

El gas comprimido requiere el uso de compresores, eléctricos o neumáticos, que en última instancia implican el consumo de energía eléctrica. En general, puede considerarse que los costes del almacenamiento de hidrógeno a presión tienen unos costes fijos (depósitos y tuberías, compresor, válvulas y dispositivos de control y regulación, dispositivos de seguridad, etc.) y unos costes variables, asociados principalmente al coste de la energía eléctrica y los costes de mantenimiento de los componentes de la instalación, particularmente

el compresor. De forma aproximada, se estima que el consumo de energía necesario para comprimir hidrógeno se sitúa en torno al 10-15% del contenido energético de ese hidrógeno.

Con este rango de consumo energético, el coste del consumo eléctrico asociado puede estimarse entre 0.3-0.45 €/kg, suponiendo un coste de la electricidad de 66 €/MWh, un valor del poder calorífico superior del hidrógeno 12.1 MJ/Nm<sup>3</sup> y una eficiencia del motor del compresor del 85 % (Raine, 2009).

En relación con los costes de capital, un compresor pequeño, del orden de 20 Nm<sup>3</sup>/h a 300 bar, puede costar entre 45.000 y 90.000 Euros, lo que supone un coste en el hidrógeno en torno a 0.63-1.26 €/kg si se supone una vida útil del compresor de 10 años, operando 360 días al año (Raine, 2009). Evidentemente, si se aplican economías de escala, el coste repercutido sobre el hidrógeno podría reducirse.

Por tanto, si se combinan los costes fijos y los variables, se tiene que el coste de compresión de hidrógeno estaría en un rango de 0.93 a 1.71 €/kg.

En cuanto al almacenamiento en forma líquida, el principal hándicap que esta tecnología presenta en cuanto a costes se encuentra en el elevado consumo de energía que requiere el proceso de licuefacción de hidrógeno, estimadas en torno al 30% del contenido energético del mismo para grandes instalaciones. La Figura 28 muestra este consumo de energía, en relación con el poder calorífico superior (PCS) del hidrógeno, en función del tamaño de la planta de licuefacción.

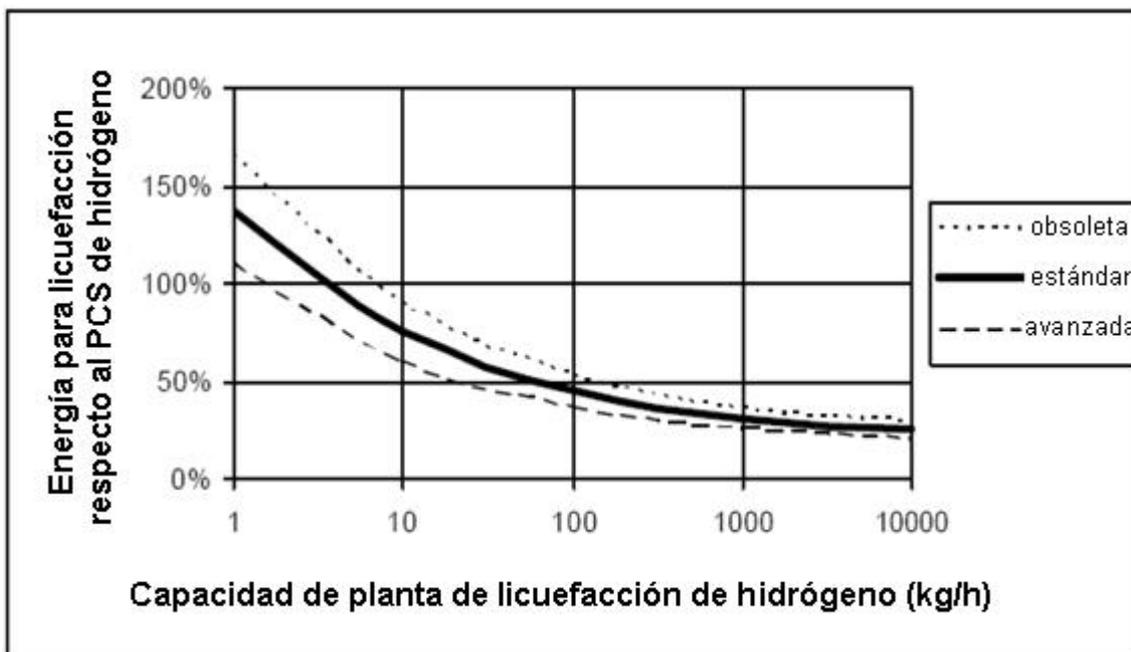


Figura 28: Consumo de energía, en relación con el poder calorífico superior (PCS) del hidrógeno, en función del tamaño de la planta de licuefacción (Raine, 2009).

Los costes de inversión de plantas de tamaño medio, con capacidades entre

200 y 1000 kg/h, se sitúan entre 0.49 y 1.07 €/kg de hidrógeno licuado (Raine, 2009). Sin embargo, teniendo en cuenta el intensivo consumo de energía, especialmente eléctrica, del proceso, el mayor impacto sobre el coste final del hidrógeno líquido lo tendrán los costes variables, fundamentalmente el coste de la energía eléctrica. Así, suponiendo un coste de la energía eléctrica del orden de 66 €/MWh, su impacto sobre el coste del hidrógeno rondaría los 0.80 €/kg (Raine, 2009).

Existen otros costes de difícil cuantificación, y que están asociados al resto de sistemas y equipos necesarios para la adecuada operación de la instalación, y que han sido descritos en el apartado 3.3, en particular en los puntos 3.3.5 y 3.3.6 correspondientes a los sistemas de adquisición de datos y control y servicios auxiliares como puede ser el sistema de refrigeración. A título de ejemplo, y en lo que se refiere a los costes de inversión de una instalación completa de producción y almacenamiento de hidrógeno de origen renovable, se tienen los datos de la instalación del CRES con un electrolizador alcalino de 25 kW, almacenamiento a 220 bar e hidruros metálicos (Varkaraki, 2008):

- Electrolizador: 135 kEuro
- Compresor de hidrógeno: 50 kEuro
- Depósito de hidruros metálicos: 40 kEuro
- Sistemas auxiliares: 11 kEuro
- Estación de repostado de vehículos: 23 kEuro
- Acondicionamiento de potencia y control: 40 kEuro
- TOTAL: 300.000 Euros

A este coste habría que añadir 40.000 Euros por la operación y mantenimiento de la instalación durante tres años.

### **3.7 Análisis de riesgos de sistemas. Seguridad**

Entre las medidas que deben adoptarse para garantizar una adecuado diseño y operación de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno, desde el punto de vista de la seguridad, detalladas de forma pormenorizada en el Anexo I.6, el análisis de riesgos es una de las primeras a tener en cuenta desde la fase de diseño de cualquier instalación de producción, almacenamiento, transporte, suministro o utilización de hidrógeno.

De forma general, “riesgo” puede definirse como la probabilidad de ocurrencia de un efecto adverso sobre la salud de las personas, los bienes materiales o el medio ambiente, como consecuencia de la exposición a un “peligro”, como pueden ser ciertos productos químicos, determinadas tecnologías, fenómenos naturales, etc.), cuya materialización puede concretarse a través de un suceso accidental. El análisis de riesgos consistiría en el uso de la información disponible en la identificación de los peligros existentes y en la estimación del nivel de riesgo presente. La evaluación de riesgos consiste en juzgar la aceptabilidad del riesgo estimado, teniendo en cuenta tanto la evaluación de sus consecuencias (severidad del daño) como la probabilidad de ocurrencia del suceso (Ruiz Gimeno, 2004).

La identificación y evaluación de potenciales riesgos se realiza habitualmente mediante la evaluación de la seguridad del sistema, utilizando alguno de los diversos métodos de valoración y gestión de riesgos existentes para la comprobación sistemática de las estructuras y funciones del sistema, a fin de identificar potenciales fuentes de eventos no deseados, evaluar el riesgo asociado a los mismos y, por último, disponer de las medidas adecuadas para la reducción o mitigación de dichos riesgos.

La implementación de estas prácticas ya desde la fase de diseño de sistemas de hidrógeno, y en particular en los sistemas de almacenamiento, es una medida necesaria para evitar riesgos y promover una cultura en la que la seguridad sea un parámetro consustancial al ciclo de vida de la instalación. En este sentido una de las herramientas más utilizadas a la hora de evaluar riesgos e identificar áreas para la reducción de los mismos de forma razonable en términos económicos es la Valoración Cuantitativa de Riesgos (QRA según sus siglas en inglés) (Håland y Paaske, 2008; H2BESTPRACTICES, 2013). Las fases que conforman este análisis se muestran en la Figura 29.



Figura 29: Fases de un Análisis Cuantitativo de Riesgos

Se observa que este proceso conlleva dos partes claramente diferenciadas: una de análisis de riesgos y otra de control de los mismos. Usualmente, este proceso en su conjunto se denomina también “análisis de riesgos”, sobreentendiendo que un análisis completo lleva asociadas medidas de control y mitigación. En la parte de análisis, una etapa de particular importancia, por condicionar totalmente el desarrollo del resto de etapas, es la de identificación de potenciales fuentes de daño. Con esta etapa se pretende responder a la pregunta “¿Qué puede fallar?”, elaborando una lista de potenciales eventos que pueden dar lugar a incidentes o accidentes con mayor o menor potencial para causar daños en personas e instalaciones (Rosyid, 2005).

Esta etapa de identificación se realiza de forma sistemática, pudiendo seguirse

diversos procedimientos. A su vez, estos procedimientos pueden ser cualitativos, cuantitativos o semicuantitativos, dependiendo de si se valoran las consecuencias y la probabilidad de ocurrencia asociadas a estos eventos o no. Entre los cualitativos, los más comunes son el análisis de modo de fallos y efectos (FMEA según sus siglas en inglés), el análisis funcional de operabilidad (AFO o HAZOP en inglés), árbol de fallos, árbol de eventos o sucesos, la identificación de peligros (HAZID), las listas de comprobación, etc. Si a estos procedimientos se añade el análisis de consecuencias y probabilidad, se tienen análisis cuantitativos (Venkatesh, 2004).

### 3.8 Referencias bibliográficas

Appleby A.J., Fuel Cells – Overview: Introduction, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, pages 277-296, 2009, ISBN 9780444527455, 10.1016/B978-044452745-5.00221-5.

Argumosa M., Cambreleng T., RES2H2 Spanish Site. Case study data, International Energy Agency – Hydrogen Implementing Agreement - Annex18 Case Studies, June 2009.

Aso I., Arnedo J., Bernal J. L., Dufo R., Isolated Hybrid installation demonstration to cover single family house electrical consumptions with Hydrogen storage (IHAVU Project), IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2009.

Barral K., Perrin J., StorHy On-Board Storage Targets, IPHE International Conference on Hydrogen Storage, STORHY Project, 2005, [www.storhy.net](http://www.storhy.net)

Benz U., Busche D., Lutterbeck D., Applications – Stationary: Uninterruptible and Back-up Power: Fuel Cells, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, pages 135-145, Elsevier, 2009, ISBN 9780444527455, 10.1016/B978-044452745-5.00347-6.

Brise A., Schefold J., Zahid M., High temperature water electrolysis in solid oxide cells, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 20, October 2008, pages 5375-5382.

CUTE Project,  
Detailed Summary of achievements,  
[http://ec.europa.eu/energy/res/fp6\\_projects/doc/hydrogen/deliverables/summary.pdf](http://ec.europa.eu/energy/res/fp6_projects/doc/hydrogen/deliverables/summary.pdf), 2006.

Dincer I., Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002), pages 265-285.

DOE, Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, 2009.

DOE, Hydrogen Storage Challenges, Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), Fuel Cell Systems, Content Last Updated: 12/19/2008  
[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\\_systems.html#converter](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_systems.html#converter)

Dönitz W., Erdle E., High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 10, Issue 5, 1985, pages 291–295.

Dutta S., Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 15, Issue 6, 1990, pages 379–386.

Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), by EG&G Technical Services, Inc., under contract of U.S. Department of Energy (DOE), 2004.

FuelcellToday

INGRID Project to Launch 1.2 MW Electrolyser with 1 ton of Storage for Smart Grid Balancing in Italy

23 Jul 2012

[www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2012/july/ingrid-project-to-launch-12-mw-electrolyser-with-1-ton-of-storage-for-smart-grid-balancing-in-italy](http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2012/july/ingrid-project-to-launch-12-mw-electrolyser-with-1-ton-of-storage-for-smart-grid-balancing-in-italy) (último acceso 2013)

Gazey R., Salman S., Aklil-D'Halluin D., A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location, J Power Sources 2006;157:841–7.

Gammon R., Roy A., Barton J., Little M., Hydrogen and Renewables Integration (HARI), CREST (Centre for Renewable Energy Systems Technology), IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2006.

Gandía L.M., Oroz R., Ursúa A., Sanchís P., Diéguez P.M., Renewable Hydrogen Production: Performance of an Alkaline Water Electrolyzer Working under Emulated Wind Conditions, Energy & Fuels, 21, pp.1699-1706, 2007.

García-Conde A.G. and Rosa, F., Solar hydrogen production: A Spanish experience, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 18, Issue 12, December 1993, Pages 995-1000.

Gillie M., Schoenung S., Trends in Hydrogen Projects, IEA HIA Task 18, Project No:46080, February 2010.

Gómez Camacho C., Termodinámica aplicada, 3º Curso de Ingenieros Industriales, Curso 2005-2006, Dpto. de Ingeniería Energética, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla.

Gómez G., Martínez G., Gálvez J., Gila R., Cuevas R., Maellas J., Bueno E., Optimization of the photovoltaic-hydrogen supply system of a stand-alone remote-telecom application, International Journal of Hydrogen Energy, Volume

34, Issue 13, July 2009, Pages 5304-5310.

#### H2BESTPRACTICES

H2 Safety Best Practices

[www.h2bestpractices.org](http://www.h2bestpractices.org)

(último acceso 2013)

Håland E., Paaske B.J., Survey of Hydrogen Risk Assessment methods: Report no.: 2005-1621 Rev 2, IEA-HIA Task 19 Hydrogen Safety, January 2008.

Hansen J. B., Production of synthetic fuels from CO<sub>2</sub>, TOPSOE FUEL CELL A/S, 2011.

Harrison K., Remick R., Hoskin A., Martin G., Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries, Proceedings of the 18 th World Hydrogen Energy Conference, Essen, Germany, 2010

Hochgraf C., Applications – Transportation: Electric Vehicles: Fuel Cells, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Pages 236-248, Elsevier, 2009, ISBN 9780444527455, 10.1016/B978-044452745-5.00863-7.

Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today Volume 139, Issue 4, 2009, pages 244–260.

Hussain M. M., Baschuka J.J., Li, X., Dincer I., Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system, International Journal of Thermal Sciences 44 (2005), pages 903-911.

#### Hydrogen and Fuel Cell Safety

[www.hydrogenandfuelcellsafety.info](http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info)

(último acceso 2013)

#### HySafe Project

The EC Network of Excellence for Hydrogen Safety "HySafe"

Biennial Report on Hydrogen Safety, 2006

[www.hysafe.org](http://www.hysafe.org)

(último acceso 2013)

Jensen J. O., Li Q., Bjerrum N. J., The Energy Efficiency of Different Hydrogen Storage Techniques, Energy Efficiency, InTech, ISBN: 978-953-307-137-4, 2010,

<http://www.intechopen.com/books/energy-efficiency/the-energy-efficiency-of-different-hydrogen-storage-techniques>

Laguna-Bercero M.A., Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, Journal of Power Sources, Volume 203, April 2012, pages 4-16.

León A., Hydrogen technology: mobile and portable applications, Chap. 3 - Hydrogen Storage, Springer, 2008.

López E., Isorna F., Rosa F., Optimization of a solar hydrogen storage system: Safety considerations, 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC), Lyon, Francia, 2006.

López E., Proyecto Hércules. Proyecto integrado para la utilización de hidrógeno solar en vehículos con pila de combustible. Capítulo del libro "Hidrógeno y pilas de combustible: estado actual y perspectiva inmediata", ISBN 978-84-9359050-6-7, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI-Universidad Pontificia Comillas, 2010

Lutz A., Stewart E., Busquet S., Ewan M., Rocheleau R., Case Study: The Hawaii Hydrogen Power Park Demonstration at Kahua Ranch, IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2010.

Menzl F., Windmill – Electrolyser System for Hydrogen Production at Stralsund, International Energy Agency's Hydrogen Program Case Study of the Windmill-Electrolyser system at Stralsund, Germany, 2004.

Neelis M.L., van der Kooi H.J., Geerlings J.J.C., Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage systems for automotive applications, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 537 – 545.

O'Brien R., High temperature electrolysis for large scale hydrogen and liquid fuels production, 1st ADEL International Workshop, "Electrolysis concept - RES integration, systems modelling and components development", ADEL project (ADvanced ELectrolyser for Hydrogen Production with Renewable Energy Sources), 20 / 21 October 2011.

Ohta T. (Editor), Thermodynamics of Water-Splitting, Chap.2 in Solar Hydrogen Energy Systems, Pergamon Press, 1979.

Perrin M., Lemaire-Potteau E., Applications – Stationary, Remote Area Power Supply: Batteries and Fuel Cells, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Pages 65-75, Elsevier, 2009, ISBN 9780444527455, 10.1016/B978-044452745-5.00381-6.

Pino F.J., Análisis de sistemas integrados de producción de hidrógeno a partir de energía eólica: aportaciones al modelado dinámico de sistemas, Tesis doctoral dirigida por Dr. Manuel Felipe Rosa Iglesias, Universidad de Sevilla (2010).

Pletcher D., Li X., Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 23, November 2011, pages 15089-15104.

Raine D., Williams R., Strøm H., Maissonier G., Vinot S., Linnemann J., Trümper S.C., Analysis of the current hydrogen cost structure, Deliverable D2.4, Roads2HyCom Project, January 2009.

Rainer H., Safety concept of the Solar Hydrogen Demonstration Plant at Neunburg vorm Wald, XII World Hydrogen Energy Conference, June 1998

Rayment C., Sherwin S., Introduction to Fuel Cell Technology, Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, May 2003.

Riis, T., The Utsira wind –hydrogen project, IPHE ILC meeting, Rio de Janeiro, March, 2005.

Roads2HyCom Project, On-site Electrolysis, [http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/On-site Electrolysis](http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/On-site_Electrolysis), 2008.

Roads2HyCom Project Final Report, Fuel Cells and Hydrogen in a Sustainable Energy Economy, 2009, [www.roads2hy.com](http://www.roads2hy.com)

Rosa F., López E., García-Conde A.G., Luque R., del Pozo F., Intermittent operation of a solar hydrogen production facility: Yearly evaluation, Proc. of the 10th World Hydrogen Energy Conference, Pag. 421-430, 1994.

Rosa F., “Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica: Diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h”, Tesis doctoral dirigida por Dr. Valeriano Ruiz Hernández, Universidad de Sevilla (2003).

Rosyd O. A., Hauptmanns, U., System Analysis Safety Assessment of Hydrogen Cycle for Energetic Utilization, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, 2005.

Roy A., Watson, S., Compatibility of pressurised and atmospheric electrolysers with stand alone renewable-hydrogen energy systems. Proceedings of the 2nd European Hydrogen Energy Conference, 2005.

Ruiz Gimeno J. (Coordinador), Análisis de riesgos en los establecimientos afectados de nivel inferior (en el ámbito del Real Decreto 1254/1999 (Seveso II)), Guía Técnica Protección Civil, 2004.

Sherif S., Bardir F., Yeziroglu T., Wind energy and the hydrogen economy – review of the technology, Solar Energy, 78:647-660, 2005.

Smolinka T., Water Electrolysis, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Ed. Elsevier, 2009, pages 394–413, ISBN 9780444527455, 10.1016/B978-044452745-5.00221-5.

Strand A., Weydahl H., Regenerative fuel cell systems for satellites, Proceedings of the 8th European Space Power Conference, 2008.

Ulleberg Ø. (Subtask B leader), Task 18 Subtask B Final Report: Hydrogen Demonstration Project Evaluations, November 2007, FINAL REPORT for IEA – International Energy Agency, HIA – Hydrogen Implementing Agreement, Task

18: Integrated Systems Evaluation.

Våland T., Bartholdsen W., Ottestad M., Våge M., Grimstad Renewable Energy Park, International Energy Agency's Hydrogen Program Case Study of Grimstad, 2004.

Varkaraki E., Wind-hydrogen systems and the plant in Keratea, Greece, International Conference "Hydrogen on Islands", Bol, Croatia, October 2008.

Venkatesh S. et al, (Tiax LLC) (2004), Failure Modes and Effects Analysis for Hydrogen Fueling Options, Consultant report prepared for the California Energy Commission.

Yu X., Starke M.R., Tolbert L.M., Ozpineci B., Fuel cell power conditioning for electric power applications: a summary, IET Electr. Power Appl., 1, (5), pp. 643–656, 2007.

Zeng K., Zhang D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, Progress in Energy and Combustion Science Volume 36, Issue 3, 2010, pages 307–326.

Zini G., Tartarini P., Solar Hydrogen Energy Systems, Science and Technology for the Hydrogen Economy, Ed. Springer, ISBN 978-88-470-1997-3, 2012.

Zoulias E., Varkaraki E., Lymberopoulos N., Christodoulou C.N., Karagiorgis G.N., A Review on Water Electrolysis, Technical Cyprus Journal of Science and Technology (TCJST), 4(2), 2004, pp. 41-71.

Zoulias E., Lymberopoulos N., Hydrogen-Based Autonomous Power Systems: Techno-Economic Analysis of the Integration of Hydrogen in Autonomous Power Systems, Springer, 2008.

## 4 Descripción de la instalación experimental de ensayos: Sistema de almacenamiento de H<sub>2</sub> solar del INTA en El Arenosillo (Huelva). Plan de ensayos de la instalación.

El Área de Energías Renovables del INTA, gracias a la colaboración con la Junta de Andalucía, construyó en El Arenosillo, Huelva, la primera planta piloto de producción de hidrógeno solar de España, que posteriormente se complementó con un sistema de almacenamiento de hidrógeno, diseñado con objeto de que su evaluación permitiese obtener información sobre los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno disponibles para este tipo de aplicaciones. La descripción en detalle de la planta de producción y los resultados de su evaluación anual fueron objeto de una Tesis Doctoral presentada en 2003 en la Universidad de Sevilla (Rosa, 2003). En este capítulo se describirá la instalación de almacenamiento y los resultados correspondientes a su evaluación considerando diferentes parámetros. Los resultados de esta evaluación han dado lugar a diferentes presentaciones en congresos y artículos (López et al, 1994, 1996, 2002, 2004, 2006, 2007).

### 4.1 Criterios y parámetros de diseño

En el apartado 3.1 se fijaron los criterios y parámetros de diseño a tener en consideración a la hora de establecer las especificaciones y diseñar el sistema de almacenamiento de hidrógeno en instalaciones de almacenamiento de energía de origen renovable en forma de hidrógeno. Así mismo, se determinó que las opciones comercialmente disponibles, a día de hoy, a la hora de elegir el método de almacenamiento a utilizar en dicho sistema pueden ser únicamente tres: hidrógeno a presión, hidrógeno líquido e hidruros metálicos. La elección entre un método u otro, o posibles combinaciones entre ellos, vendrá determinado por el grado de cumplimiento de los valores para los diferentes parámetros de diseño en cada aplicación concreta.

Considerando por tanto los criterios y parámetros de la Tabla 5, los criterios de diseño de la instalación de almacenamiento de hidrógeno del INTA en El Arenosillo, clasificados conforme a las categorías e identificadores descritos en dicha Tabla 5, se recogen en la Tabla 7.

Criterios	Id.	Descripción de parámetro de diseño
Seguridad	1	<p><i>Seguridad en la fase de diseño y montaje:</i></p> <p>El diseño final e implantación de la instalación fue realizado en colaboración con una empresa gasista, con amplia experiencia en instalaciones industriales de almacenamiento de hidrógeno. En todo momento se ha cumplido la legislación y normativa existente al respecto en la fase de</p>

		montaje.
	2	<p><i>Seguridad en la operación:</i></p> <p>La seguridad en la operación del sistema, tanto para personas como para equipos, debía ser un requisito básico a la hora de definir el diagrama de proceso de la instalación. Se considera necesario emprender en este ámbito las siguientes acciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• diseñar y seleccionar los componentes de la misma, incluyendo los materiales</li> <li>• elaborar un análisis de riesgos de la instalación basado en un FMEA</li> <li>• monitorizar y controlar los principales parámetros relacionados con la seguridad</li> <li>• definir medidas activas y pasivas que minimicen los efectos de incidentes en caso de que se produzcan</li> <li>• formar en temas de seguridad y manejo de hidrógeno al personal responsable de la operación y mantenimiento de la instalación.</li> </ul> <p>Estas consideraciones sobre la seguridad de la instalación se verán con mayor grado de detalle en el apartado 5.6.</p>
Emplazamiento y uso		<p><i>Objetivo de la instalación:</i></p> <p>El sistema de almacenamiento debía suministrar hidrógeno al laboratorio de ensayos de pilas de combustible que el INTA tiene en sus instalaciones de El Arenosillo, con el fin de evaluar el ciclo completo producción-almacenamiento-utilización. Esta utilización consistía tanto en la alimentación de pilas de combustible estacionarias operadas en los bancos de ensayos disponibles en el laboratorio.</p> <p>Otro objetivo principal de la instalación consistía en la validación tecnológica y evaluación de las posibles opciones de almacenamiento de hidrógeno de origen renovable que pueden plantearse en la instalación.</p>
	3	<p><i>Capacidad de almacenamiento de la instalación:</i></p>

		<p>Se plantea una capacidad máxima de almacenamiento del sistema del orden de 60 Nm<sup>3</sup>.</p> <p>Teniendo en cuenta que la máxima producción del electrolizador es de 1.2 Nm<sup>3</sup>/h, esta capacidad de almacenamiento sería suficiente para contener la producción de dos semanas sin ningún consumo en los laboratorios de ensayos de pilas de combustible.</p> <p>El consumo habitual de hidrógeno en los laboratorios de ensayo es muy superior a la producción en el electrolizador, por lo que se plantea una estrategia de operación consistente en operar el sistema de producción e ir almacenando en los sistemas de almacenamiento hasta que se tenga un volumen de hidrógeno almacenado suficiente para garantizar una operación continua en la realización de los ensayos. Esto obliga a que la duración de los ciclos de carga sea superior a los ciclos de descarga, estando habitualmente el sistema en condiciones de carga, con unos ciclos de descarga de mucha menor duración. De hecho la diferencia entre hidrógeno producido, y almacenado, y el consumido hace que sea necesario el aporte externo de hidrógeno, suministrado por empresas gasistas.</p> <p>Contemplando los tres métodos disponibles comercialmente para el almacenamiento de hidrógeno, de acuerdo a lo visto en el apartado 3.1 (almacenamiento en gas a presión, en hidruros y en forma líquida), se ha optado por desarrollar un sistema combinado de almacenamiento en gas a presión y en hidruros metálicos.</p>
	4	<p><i>Sistemas auxiliares:</i></p> <p>En el objetivo de la instalación se ha puesto de manifiesto que en este caso no se trataba únicamente de almacenar hidrógeno para dar servicio a los laboratorios, sino que se pretendía también validar las tecnologías</p>

		<p>empleadas en la misma, con lo que la fiabilidad y flexibilidad de la instalación prevaleció sobre la conveniencia de minimizar las instalaciones auxiliares.</p> <p>Por ello, se implementaron sistemas auxiliares que, en otras aplicaciones, no serían necesarios o no tendrían el alcance aquí previsto.</p> <p>Se aprovecharon sistemas auxiliares, como agua de refrigeración, previamente existentes en el laboratorio, aunque también se incorporaron nuevos (suministro de agua caliente). Estos sistemas se describen en detalle en el apartado 4.2.2.2</p>
	5	<p><i>Tecnologías fiables:</i></p> <p>Pese al carácter experimental de la instalación, en el parámetro 3 se ha visto que se ha seleccionado un sistema combinado basado en almacenamiento a presión y en hidruros metálicos. Ambas tecnologías han sido utilizadas (en mayor grado el almacenamiento a presión) y ofrecen un alto grado de fiabilidad y seguridad. La selección de componentes se hizo en base a experiencias previas, a contactos con empresas gasistas, a información disponible sobre instalaciones similares y del estado del arte, y a la disponibilidad de dichos componentes en el mercado.</p>
	6	<p><i>Modularidad y facilidad de ampliación y /o escalado de la instalación:</i></p> <p>El sistema seleccionado presenta una configuración modular, basada en tres subsistemas principales:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Almacenamiento a baja presión</li> <li>• Almacenamiento en hidruros metálicos</li> <li>• Almacenamiento en alta presión</li> </ul> <p>Estos tres subsistemas están totalmente interconectados, y conectados a su vez con la instalación de utilización de hidrógeno, como se describe en detalle en los apartados 4.2.1 y 4.2.2.</p>

		<p>Con esta configuración se garantiza:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Modularidad</li> <li>• Flexibilidad, permitiendo diferentes modos de operación</li> <li>• Facilidad de ampliación y escalabilidad</li> <li>• Fiabilidad en el suministro, gracias a la redundancia y la posibilidad de usar los diferentes subsistemas de almacenamiento de forma independiente.</li> </ul> <p>No obstante, esta configuración hace que el sistema total sea complejo en su instalación y operación, con numerosos dispositivos de control y actuación para operar en diferentes condiciones. En este caso, esta complejidad puede ser asumible a tratarse de una instalación experimental, pero debe ser tomada en consideración en instalaciones reales de almacenamiento de energía de origen renovable.</p>
	7	<p><i>Pureza del hidrógeno:</i></p> <p>La pureza del hidrógeno producido en el electrolizador, tras pasar por una etapa de purificación, debería ser suficiente para satisfacer los requerimientos de calidad de las pilas de combustible. A partir de estos requerimientos, se fijó un valor de pureza de hidrógeno del 99.995 %, sin contenido de CO ni azufre.</p> <p>La ausencia de CO y azufre se garantiza por la procedencia del hidrógeno (hidrógeno electrolítico procedente de la descomposición de agua). El grado de pureza se obtiene en el sistema de purificación descrito en detalle en el apartado 4.2.1.1.</p> <p>Adicionalmente, el sistema de hidruros metálicos actúa también como un filtro, ofreciendo una pureza en el hidrógeno de salida superior a la del hidrógeno que entra, ya que posibles impurezas quedan retenidas en el seno del hidruro metálico, como se comentará en 4.2.2.1.</p> <p>Para evaluar periódicamente la pureza del hidrógeno almacenado, y evitar posibles</p>

		<p>contaminaciones dentro del sistema de almacenamiento, se disponen diversos puntos de toma de muestras en la instalación, con objeto de analizar estas muestra en un cromatógrafo existente en el laboratorio de ensayos, obteniéndose resultados similares al representado en la Figura 46.</p>
Operacionales	8	<p><i>Vida útil de la instalación:</i></p> <p>Además de tener un carácter experimental y de validación de tecnologías, la instalación de almacenamiento de hidrógeno también debe dar servicio al laboratorio de ensayos de pilas de combustible, por lo que se prevé un largo período de operación, estimándose la vida útil de los diferentes componentes del sistema entre 15 y 25 años, con posibilidad de ampliación de esta vida útil mediante adecuados procesos de regeneración (hidruros metálicos) y revisiones periódicas (depósitos de almacenamiento a presión).</p> <p>El período de evaluación de la instalación se ha fijado en un año, representativo de diferentes condiciones de producción de hidrógeno solar y utilización en el laboratorio de pilas de combustible. La producción media de hidrógeno de la instalación en este período es del orden de 408 Nm<sup>3</sup> (Rosa, 2003). Teniendo también en cuenta el grado medio de utilización de la instalación de producción, estimado en 122 día (Rosa, 2003), este período de ensayo se estima equivalente a los siguientes ciclos de carga y descarga para los principales subsistemas:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Almacenamiento a baja presión: 100 ciclos completos</li> <li>• Hidruros metálicos: 12 ciclos completos</li> <li>• Almacenamiento en alta presión: 10 ciclos completos</li> </ul>
	9	<p><i>Grado de utilización de la instalación:</i></p> <p>Se preveía que la planta de almacenamiento operase durante 48 semanas anuales, quedando un mes para mantenimiento de la</p>

		<p>instalación y otro para vacaciones.                  Durante estas 48 semanas, la planta producirá hidrógeno durante el día, quedando en reposo durante la noche. Como se ha mencionado anteriormente, la instalación de producción de hidrógeno solar fue previamente ensayada durante un año solar en estas condiciones, pudiéndose operar la instalación durante 122 días (Rosa, 2003).                  Una mayor información sobre el modo y grado de operación se ofrece en los apartados 4.3.2 y 5.2.1.</p>
	<p>10</p>	<p><i>Pérdidas de hidrógeno:</i></p> <p>Capacidad de almacenamiento durante prolongados períodos de tiempo sin pérdidas o con las mínimas pérdidas posibles. Dadas las características del almacenamiento seleccionado, las pérdidas de hidrógeno previstas (hidrógeno no utilizado finalmente en el laboratorio de pilas de combustible) se deberían sólo a venteos periódicos y controlados en zona segura.</p>
	<p>11</p>	<p><i>Velocidad de carga y descarga de hidrógeno:</i></p> <p>Rápida cinética de los procesos de carga y descarga de hidrógeno en las diferentes etapas intermedias del sistema de almacenamiento y en el suministro de hidrógeno al sistema de potencia. La máxima capacidad de producción del electrolizador es de 1.2 Nm<sup>3</sup>/h, a una presión máxima de 0.6 MPa (6 bar). El depósito pulmón en el almacenamiento de baja presión puede proporcionar hidrógeno a esta presión, con un diámetro de tubería suficiente para no imponer ninguna restricción al caudal de hidrógeno. El punto crítico del sistema de almacenamiento vendrá dada por la velocidad de carga y descarga del depósito de hidruros, relacionada directamente con los procesos de transferencia de calor que tengan lugar en el seno del hidruro, conforme a lo visto en 2.2.3.1.</p>

	12	<p><i>Resistencia mecánica y durabilidad:</i></p> <p>Los equipos y materiales empleados en la instalación han sido seleccionados por su compatibilidad y adecuación al uso final previsto, siendo en gran parte los habitualmente utilizados en instalaciones industriales de almacenamiento y utilización de hidrógeno. En esta tarea se contó también con el asesoramiento de la empresa gasista responsable de la construcción de la planta de almacenamiento de hidrógeno, con dilatada experiencia en este campo. Adicionalmente se han tenido en cuenta las especiales características ambientales del emplazamiento, a la hora de seleccionar adecuados métodos de recubrimiento y protección al ambiente de componentes y equipos.</p>
	13	<p><i>Condiciones de operación y ambientales:</i></p> <p>Las especificaciones de diseño de para las condiciones de operación y diseño en las diferentes etapas de la instalación de almacenamiento fueron:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de suministro en baja presión (depósito pulmón): máxima 80 °C, sin restricciones de temperatura mínima (la temperatura ambiente mínima en el emplazamiento se sitúa en torno a 0° C).</li> <li>• Presión de suministro en baja presión: máximo 0.8 MPa (presión de trabajo nominal del electrolizador de 0.6 MPa). Si la presión en el depósito pulmón es superior a la de producción en el electrolizador no se producirá la recarga del depósito. Con el depósito vacío, la mínima presión de recarga es de 0.2 MPa.</li> <li>• Temperatura de suministro de hidrógeno a depósito de hidruros: temperatura ambiente.</li> <li>• Presión de suministro de hidrógeno al depósito de hidruros: máximo 1 MPa (presión máxima de salida del depósito de baja presión 0.6 MPa), mínimo 0.2 MPa.</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de salida de hidrógeno del depósito de hidruros: máximo 80 °C</li> <li>• Presión de salida de hidrógeno del depósito de hidruros: máximo 0.6 MPa, mínimo 0.2 MPa.</li> <li>• Temperatura de suministro de hidrógeno al compresor: máxima 80° C; mínima, temperatura ambiente.</li> <li>• Presión normal de entrada de hidrógeno al compresor: 0.3 MPa</li> <li>• Presión normal de salida de hidrógeno del compresor: 20.26 MPa</li> <li>• Presión máxima de salida de hidrógeno: 24 MPa</li> </ul> <p>Otras condiciones ambientales (humedad relativa, elevada temperatura media en verano, ambiente salino corrosivo, presencia de insectos y roedores, etc.), no han influido en las condiciones de operación de la planta, aunque se han tenido en cuenta en la adecuada selección de materiales y componentes.</p>
	14	<p><i>Modos de operación:</i></p> <p>A partir de los criterios de uso final y operacionales, se han definido cuatro posibles modos de operación de la instalación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Suministro de hidrógeno al laboratorio de pilas de combustible directamente desde el depósito pulmón a baja presión.</li> <li>• Suministro de hidrógeno al laboratorio de pilas de combustible desde el depósito de hidruros.</li> <li>• Suministro de hidrógeno al laboratorio de pilas de combustible desde botellas de alta presión, comprimiendo el hidrógeno desde el depósito pulmón.</li> <li>• Suministro de hidrógeno al laboratorio de pilas de combustible desde botellas de alta presión, comprimiendo el hidrógeno desde de depósito de hidruros metálicos.</li> </ul> <p>Estos posibles modos de operación serán evaluados energética y exergéticamente</p>

		para definir las mejores condiciones de operación de la instalación.
Energéticos y exergéticos	15	<p><i>Mínimo consumo energético:</i></p> <p>No se establecieron valores mínimos a priori, tomándose como referencia en el diseño los disponibles en bibliografía e información técnica de equipos y componentes similares a los previstos para su utilización en la instalación de almacenamiento.</p>
	16	<p><i>Densidad gravimétrica y volumétrica de energía:</i></p> <p>Sin objetivos técnicos fijados a priori, aunque se pretende comparar los valores obtenidos con otras tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica, como las baterías de plomo ácido e ion litio. Valores a alcanzar dados por el estado del arte de las tecnologías empleadas, la disponibilidad comercial de los equipos y el coste de los mismos. No existieron en este caso limitaciones de espacio en la instalación que limitasen la selección final de componentes.</p>
	17	<p><i>Máxima eficiencia energética y exergética:</i></p> <p>No se establecieron a priori objetivos técnicos a alcanzar en la evaluación de la instalación, aunque se intentó diseñar y construir la misma de forma que estos valores fuesen lo más elevado posible, de acuerdo con la bibliografía e información técnica disponible sobre equipos y componentes similares a los previstos para su utilización en la instalación de almacenamiento.</p> <p>Para el cálculo de las eficiencias en el sistema de almacenamiento de hidrógeno, se han considerado todas las entradas y salidas de energía y exergía en límites del mismo, según se detalla en las secciones 3.4 y 3.5 y en la aplicación experimental descrita en el capítulo 4.</p>

Económicos	18	<p><i>Mínimo coste posible:</i></p> <p>Dado el carácter experimental de la instalación, otros criterios, como seguridad y fiabilidad en la operación, predominaron sobre los criterios económicos en cuanto a los costes de inversión para el diseño y construcción de la instalación.</p> <p>Adicionalmente, se detectó que el mercado de equipos y componentes para este tipo de instalaciones era muy limitado, por lo que las posibilidades de selección por precio, entre productos de similares características, eran reducidas.</p> <p>Sí se tuvo en cuenta este criterio económico a la hora de definir la operación de la instalación y el plan de mantenimiento, de particular incidencia en el coste del material fungible utilizado, nitrógeno para inertización de tuberías por ejemplo, y en el coste de la energía utilizada.</p>
------------	----	--

**Tabla 7: Criterios de diseño de la instalación de almacenamiento de hidrógeno del INTA, clasificados por categorías**

A partir de estos parámetros, y considerando como posibilidades el almacenamiento en gas a presión, en hidruros y en forma líquida; se ha optado por desarrollar un sistema combinado de almacenamiento en gas a presión y en hidruros metálicos. Se ha buscado un diseño de la instalación integrado y flexible, de forma que ambos sistemas compartan equipos y que, por ejemplo, el hidrógeno producido pueda seguir diferentes caminos para su almacenamiento y utilización, como por ejemplo que se almacene en el depósito de hidruros y posteriormente pueda ser comprimido o utilizado directamente en la pila de combustible si se desea. Los equipos y componentes utilizados son similares a otros proyectos de demostración (Gammon et al., 2006; Varkaraki, 2008), aunque la conexión y configuración de los mismos permite en este caso una mayor flexibilidad y modos diferentes de operación, conforme a los requerimientos de la instalación de almacenamiento de hidrógeno y utilización en pilas de combustible.

Las características que han llevado a seleccionar el almacenamiento en gas a presión son:

- Es un sistema fiable y muy empleado, siendo independiente de la capacidad de producción.
- Las botellas de 20.26 MPa (200 atm) de presión pueden transportarse y emplearse en rampas de suministro ubicadas en zonas distintas a la de la rampa de llenado.

- Es un sistema relativamente barato, aunque hay que incluir los costes de la unidad de producción de aire comprimido que alimenta al grupo de bombeo de hidrógeno. Precisamente, los costes operativos más elevados se encuentran en el consumo eléctrico de este compresor de aire.

Como requisito fundamental se tiene la necesidad de guardar estrictas medidas de seguridad tanto por el hecho de operar a presión como por trabajar con hidrógeno, aunque éste requisito debe ser común a cualquier sistema seleccionado.

Como se ha visto en el apartado 2.2.1, el almacenamiento de hidrógeno a 20.26 MPa se utiliza principalmente en aplicaciones estacionarias, debido fundamentalmente a su baja densidad energética, utilizándose en automoción hidrógeno comprimido a mayores presiones (35 o 70 MPa).

Para seleccionar también el sistema de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos se ha tenido en cuenta:

- Elevada capacidad de almacenamiento por unidad de volumen.
- Es un método bastante seguro, puesto que el hidrógeno se almacena en un sólido pulverizado a temperatura ambiente.
- La instalación ofrece una gran compacidad, eliminando partes móviles del sistema.
- Permite estudiar un mayor abanico de tipos y formas de almacenamiento de hidrógeno solar.
- Los costes de instalación no son muy elevados si no se tienen en consideración los sensores puestos para monitorización y adquisición de datos.

Como principales inconvenientes se tiene el elevado peso del sistema y la necesidad de circuitos de agua de refrigeración para los ciclos de carga y de agua caliente para los procesos de descarga. No obstante, ya se describirá que estos circuitos pueden integrarse con otras instalaciones mejorando el rendimiento del sistema.

Para evitar en lo posible el envenenamiento de los hidruros, y también para asegurar la calidad del hidrógeno que se suministra a las pilas de combustible, se hace necesaria la instalación de una unidad de purificación bastante costosa y que obliga a tener en cuenta los ciclos de producción-parada para regenerar sus equipos. Adicionalmente, es preciso tener en cuenta que el hecho de que sea un sistema de almacenamiento muy seguro no implica que dejen de tomarse las adecuadas medidas de seguridad en su utilización.

La tercera opción posible, el almacenamiento criogénico, se ha desechado dada la inversión que requeriría una planta de liquefacción, tanto desde el punto de vista de instalaciones como operativo. Además, dado la capacidad de producción del electrolizador, el tiempo necesario para amortizar la inversión realizada sobrepasaría en mucho un límite razonable.

## 4.2 Descripción general del sistema

A continuación se describe en profundidad la instalación de almacenamiento de hidrógeno solar del INTA, detallando los equipos de cada uno de los dos sistemas de almacenamiento de hidrógeno seleccionados: una planta de envasado de gas a presión y un contenedor de hidruros metálicos, ambos con sus correspondientes instalaciones auxiliares, haciendo especial hincapié en la interconexión existente entre ambos sistemas.

La Figura 30 muestra el diagrama de bloques global de la instalación. Ambos sistemas de almacenamiento comparten un depósito intermedio común que actúa como regulador. Cuando en el depósito se alcanza una presión determinada, en función del modo de operación elegido, el hidrógeno se almacena en botellas de gas a presión, en forma de hidruros metálicos o se envía directamente al laboratorio de ensayos de pilas de combustible para su consumo.

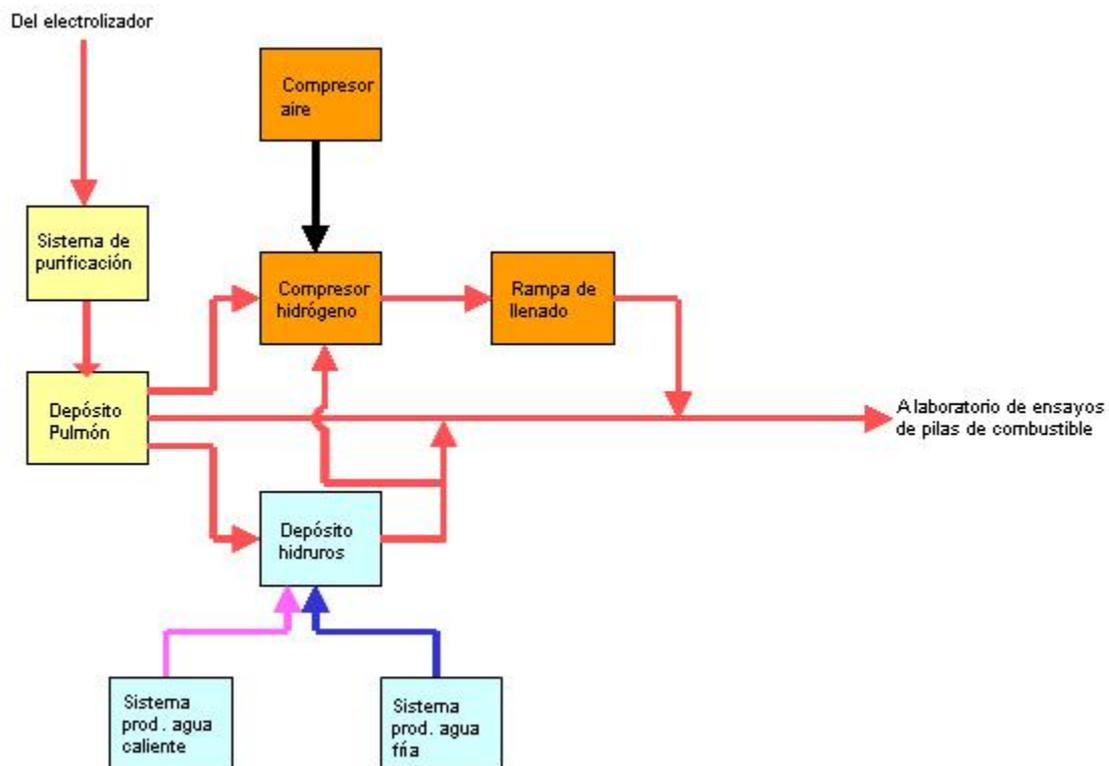


Figura 30: Diagrama de bloques de la instalación de almacenamiento de hidrógeno

### 4.2.1 Descripción de la instalación de almacenamiento de hidrógeno a presión.

Los motivos por los que se ha optado por una instalación de estas características se han expuesto brevemente en el apartado anterior.

Después de sucesivas revisiones, el esquema definitivo de la planta de envasado de gas a presión viene dado en la Figura 31. En ella pueden verse los principales equipos que componen la planta.

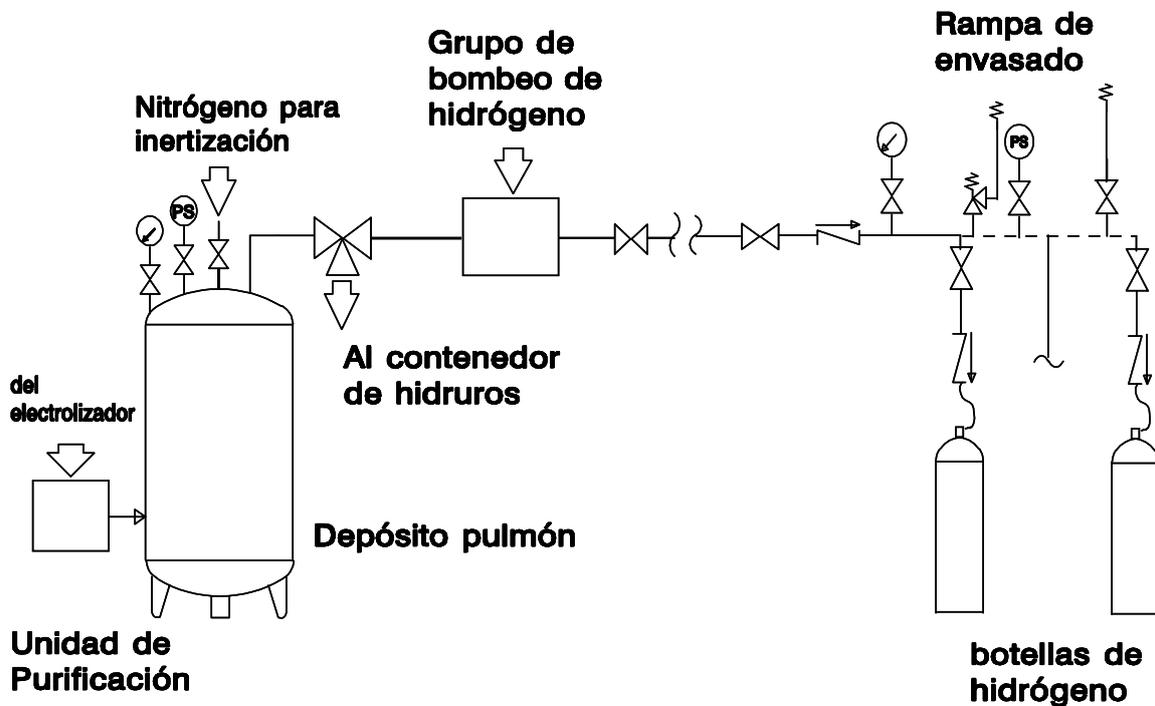


Figura 31: Componentes de la instalación de almacenamiento de hidrógeno a presión

En este esquema pueden distinguirse tres zonas principales:

- Área de baja presión y purificación.
- Unidad de compresión de hidrógeno.
- Zona de embotellado y almacenamiento a alta presión.

Estas tres áreas de trabajo se ubican en una caseta de gases, totalmente ventilada y debidamente señalizada, situada junto al edificio donde se encuentran las instalaciones de producción y utilización de hidrógeno.

Como complemento a estas zonas de trabajo, tenemos una unidad de producción de aire comprimido situada en la zona de servicios auxiliares del edificio que alberga al electrolizador y la sala de control.

En paradas prolongadas, para purga de depósitos y tuberías, se hace necesaria la utilización de un gas inerte como el  $N_2$ . Por lo que se ha de disponer de una rampa de botellas de nitrógeno conectada al sistema de almacenamiento de hidrógeno.

A continuación se detallan los equipos ubicados en cada zona, así como su disposición.

#### 4.2.1.1 Área de baja presión y purificación

En la zona de almacenamiento a baja presión, el primer dispositivo que se dispone a la salida del electrolizador es una unidad de purificación cuyo esquema se refleja en la Figura 32.

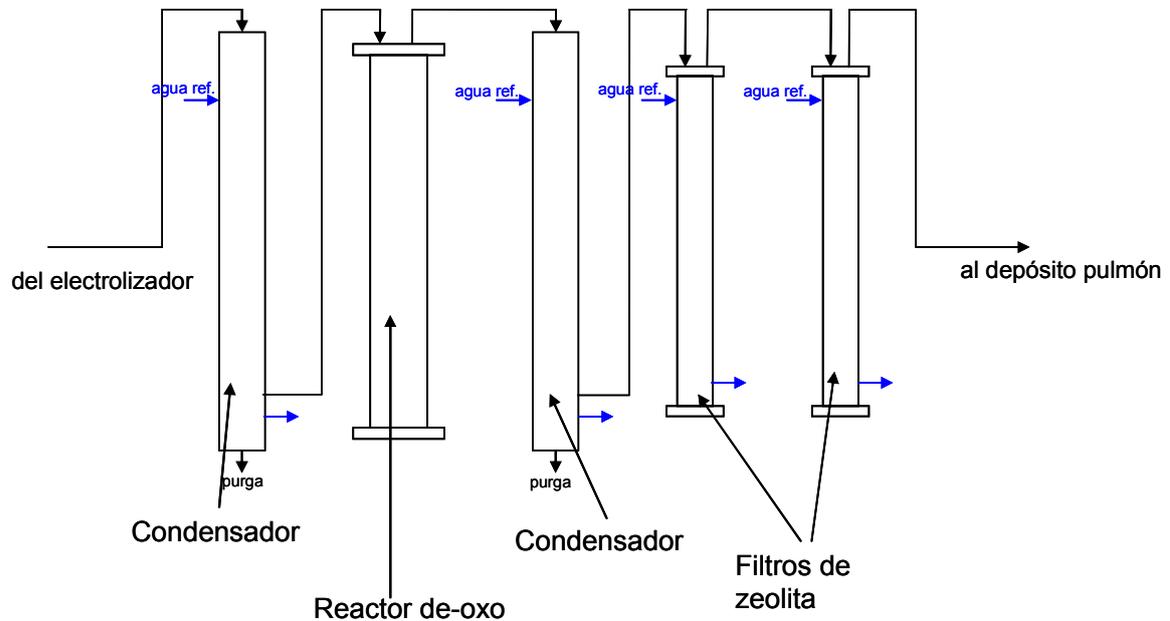


Figura 32: Unidad de purificación de hidrógeno

El primer dispositivo es un condensador en el que la corriente saturada de gas que sale del electrolizador es enfriada con agua de refrigeración, bajando su temperatura y provocando la condensación de agua que es eliminada por el fondo del dispositivo.

El segundo dispositivo de esta unidad es un reactor de-oxo, que elimina  $O_2$  en la corriente de  $H_2$ . Este equipo consiste en un reactor tubular de lecho fijo de alúmina catalizada con Pd en el que se produce la reacción química:



Mediante esta reacción, el oxígeno se combina estequiométricamente con el hidrógeno para dar agua. Para iniciar esta reacción química es preciso suministrar energía térmica al reactor, para lo que se disponen una serie de resistencias a lo largo del mismo. Tras el reactor de-oxo se dispone un nuevo condensador donde se separa el vapor de agua condensado, que es purgado.

Para eliminar el agua restante en la corriente de hidrógeno se usa un doble filtro de material granulado absorbente, normalmente zeolitas. Dado que la planta de producción opera únicamente cuando se alcanza cierto nivel de radiación, puede regenerarse este filtro en los períodos en los que no se alcancen estos niveles. Para aumentar la capacidad de retención de estos filtros, ambos están dotados de una carcasa por la que circula agua de refrigeración. La regeneración de los

filtros se realiza calentándolos mediante resistencias eléctricas dispuestas a su alrededor.

Tras la unidad de purificación, la instalación dispone de un depósito pulmón de acero al carbono de grano fino FG36T, que actúa como almacenamiento intermedio entre el electrolizador y la unidad de compresión. Este depósito cilíndrico dispuesto verticalmente tiene una capacidad de 1000 l y una presión de trabajo de 1 MPa (10 bar). En la práctica, el electrolizador puede producir hidrógeno a una presión máxima de 0.6 MPa (6 bar), que será la máxima presión de trabajo en la zona de baja presión.

Este depósito se encuentra en un compartimento abierto al exterior de la caseta de gases, rodeado por una verja metálica como medida de protección.

En el depósito se sitúa un presostato con contactos de máxima y mínima conectado a un cuadro de señalización y protegido por una barrera doble de separación galvánica.

Este cuadro se encuentra en la sala de control del edificio de hidrógeno. Las señales proporcionadas por el presostato se encuentran igualmente integradas en el sistema de adquisición de datos de la planta, por lo que en pantalla del ordenador de seguimiento puede detectarse cualquier alarma. La señal de mínima saltará cuando la presión en el depósito baje de 0.25 MPa (2.5 bar). La señal de alta se producirá cuando la presión del depósito sobrepase los 0.55 MPa (5.5 bar). La planta de almacenamiento operará dentro de este rango de presión.

El depósito dispone de una entrada de nitrógeno procedente de la rampa de botellas de N<sub>2</sub> situada en la sala de equipos auxiliares. Esta entrada de nitrógeno permite purgar el depósito y las tuberías siguientes en paradas prolongadas, evitando que quede hidrógeno retenido susceptible de ser contaminado con aire y alcanzar niveles peligrosos. El depósito dispone igualmente de una válvula de purga y de una válvula de seguridad conducida. La Figura 33 muestra una imagen de este depósito.



**Figura 33: Depósito pulmón para almacenamiento en baja presión**

Como medida de seguridad adicional, tras el depósito se dispone un analizador de oxígeno con alarma que controla en todo momento que no se alcancen niveles

de oxígeno que supongan algún riesgo en el posterior proceso de compresión del gas. Este analizador está formado por una toma de muestra con adaptador, indicador de caudal y accesorios de control, ensamblados en una unidad con protección antideflagrante. La unidad de control remoto se encuentra en la sala de control, donde se muestra el contenido de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> en el rango 0-1%. Esta señal también es exportada al sistema de adquisición de datos.

Como se comentará posteriormente, esta zona es común al sistema de almacenamiento en gas a presión y al sistema de almacenamiento en hidruros metálicos, puesto que el gas, una vez depurado, puede ser destinado directamente a compresión o pasar a un segundo almacenamiento intermedio en el depósito de hidruros, a partir del cual, cuando se desee, el hidrógeno puede ser llevado a la unidad de compresión o puede consumirse directamente en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible.

#### 4.2.1.2 Unidad de compresión de hidrógeno.

Una vez que se comprueba que la corriente de hidrógeno procedente del depósito y purificada no contiene una proporción de oxígeno tal que haga peligrar el proceso de compresión, se pasa a una unidad de compresión de hidrógeno. Sus principales características son:

- Marca: Haskel Energy Systems Ltd.
- Primera etapa: Bomba modelo AGD-4
- Segunda etapa: Bomba modelo AGT 15/30
- Presión normal de entrada de hidrógeno: 0.3 MPa (3 bar)
- Presión normal de trabajo entre etapas: 3 MPa (30 bar)
- Presión normal de salida de hidrógeno: 20.26 MPa (200 atm)
- Presión máxima de salida de hidrógeno: 24 MPa (240 bar)
- Presión normal de aire comprimido: 0.62 MPa (6.2 bar)

Esta unidad de compresión de hidrógeno puede empezar a operar cuando en el depósito se han alcanzado los 0.25 MPa (2.5 bar) de presión, aunque es conveniente esperar hasta que se alcancen los 0.55 MPa (5.5 bar) para optimizar el proceso de compresión y almacenamiento.

La unidad de compresión está formada por un conjunto de dos bombas de accionamiento neumático con un pequeño almacenamiento intermedio. Este equipo permite subir la presión del hidrógeno hasta 20.26 MPa (200 atm), permitiendo la regulación de las diferentes etapas en función de la presión del aire de instrumentación y de la regulación del equipo. Estos grupos de bombeo se basan en el movimiento alternativo de un pistón diferencial: utilizan un pistón de accionamiento de gran superficie conectado con un pistón de bombeo de área reducida. El accionamiento de las bombas se produce mediante aire de red que actúa sobre el pistón de gran tamaño, mientras que el fluido a presurizar incide sobre un pistón de área reducida conectado al anterior. La relación entre las dos áreas proporciona el factor de multiplicación de la bomba, análogamente al principio de la prensa hidráulica.

En la carrera hacia la sección pequeña, el fluido se comprime, mientras que en la carrera contraria es aspirado. El movimiento alternativo es monoestable con mando neumático. La válvula distribuidora envía aire primero a un lado del pistón neumático y luego al otro; la conmutación se realiza mediante un circuito piloto interior presurizado y despresurizado alternativamente por dos válvulas de fin de carrera situadas en los cabezales del cilindro neumático. El equipo de bombeo se ha dispuesto en posición horizontal, apoyado sobre el suelo, para soportar mejor las vibraciones que se pueden producir por el movimiento alternativo de los émbolos.

El aire comprimido de impulsión que se utiliza precisa de una presión mínima de 0.17 MPa (1.7 bar) para que actúe la válvula corredera, siendo 1 MPa (10 bar) la máxima presión admisible. Se requieren aproximadamente 2 Nm<sup>3</sup>/min de aire como caudal punta instantáneo para el funcionamiento de la bomba, a fin de obtener una frecuencia aceptable de ciclos. Cualquier reducción de este caudal de aire implica invertir un mayor tiempo para alcanzar 20.26 MPa (200 atm).

Para producir este aire comprimido se dispone de un compresor con motor eléctrico de 7.46 kW (10 HP), trifásico 220/380V, montado sobre un depósito horizontal de 450 litros de capacidad timbrado a 1.52 MPa. No es deseable que el aire esté lubricado, por lo que se disponen una serie de filtros antes de la entrada al grupo de bombeo para eliminar del circuito neumático la humedad y las gotas de aceite que arrastre el aire comprimido. La sección neumática de las bombas ha sido lubricada en el período de montaje con un lubricante especial.

En ciclos de trabajo con frecuencias elevadas, el aire de escape puede resultar más frío que el aire ambiente, pudiendo llegar a producirse escarchado en el silenciador de escape. Este efecto se reduce con los filtros secadores de aire. La presión de impulsión puede ser regulada con bastante precisión mediante la regulación de la presión del aire motriz. Esta regulación está limitada por un manostato neumático regulable.

Inicialmente, la bomba efectúa los ciclos de impulsión con una frecuencia muy alta. Conforme va aumentando la contrapresión, la frecuencia de estos ciclos disminuye hasta pararse finalmente cuando se alcance la presión de salida deseada, esto es, 20.26 MPa (200 atm). Un presostato en la entrada de aire comprimido al grupo de bombeo asegura que la presión del mismo se encuentre siempre por encima del mínimo necesario para hacer funcionar al equipo.

#### 4.2.1.3 Zona de almacenamiento y de alta presión.

Tras el grupo de bombeo la presión del hidrógeno es de 20.26 MPa (200 atm), por lo que las características de las tuberías y equipos se adaptan a esta alta presión. El principal equipo de esta zona es una rampa de llenado para cuatro botellas de hidrógeno. Recordemos que la capacidad geométrica de estas botellas es de 50 l. y pueden contener 8.8 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno a 20.26 MPa.

Unos manómetros situados en la rampa indican el estado de carga de las botellas. Una vez que una botella se haya llenado completamente, se cambia manualmente y se sustituye por otra botella vacía.

Un presostato de alta presión sirve para señalar alarmas de máxima presión. Como el resto de las señales de presostatos, el cuadro se sitúa en la sala de control, y su señal se exporta al sistema de adquisición de datos.

La rampa se completa con válvulas de seguridad y de purga. Como medida de seguridad para purgar la rampa en períodos de parada y mantenimiento, se dispone de una entrada procedente del circuito de nitrógeno con su correspondiente válvula antirretorno. La Figura 34 muestra una imagen del grupo de bombeo de hidrógeno y la rampa de llenado.



**Figura 34: Grupo de bombeo de hidrógeno y rampa de llenado de gas a presión**

La rampa de llenado de gases se emplaza en un compartimento de la caseta de gases. A continuación se ubica un parque de almacenamiento donde se depositan las botellas vacías y las llenas debidamente separadas y señalizadas.

Un plano en planta de esta caseta puede verse en la Figura 35. La caseta está totalmente abierta al aire, rodeada por una malla metálica autorresistente.

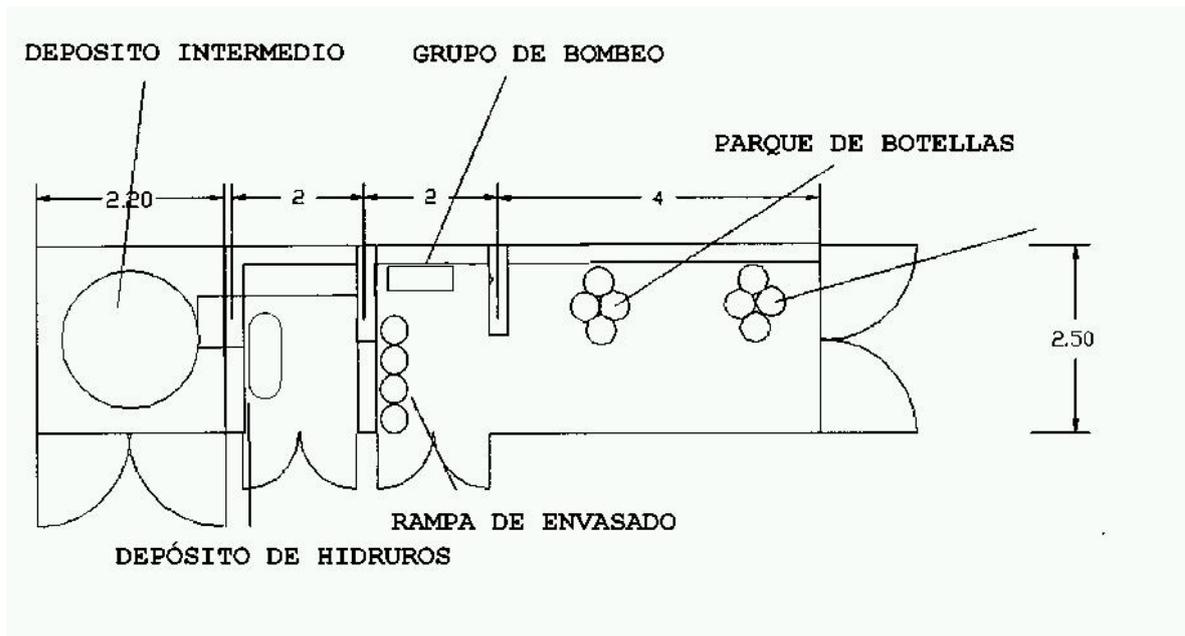


Figura 35: Planta de la caseta exterior para almacenamiento de hidrógeno a presión

#### 4.2.2 Descripción de la instalación de almacenamiento en hidruros metálicos.

La Figura 36 muestra el esquema de la instalación de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. En ella se puede ver cómo algunos equipos son comunes a la planta de almacenamiento de hidrógeno en gas a presión.

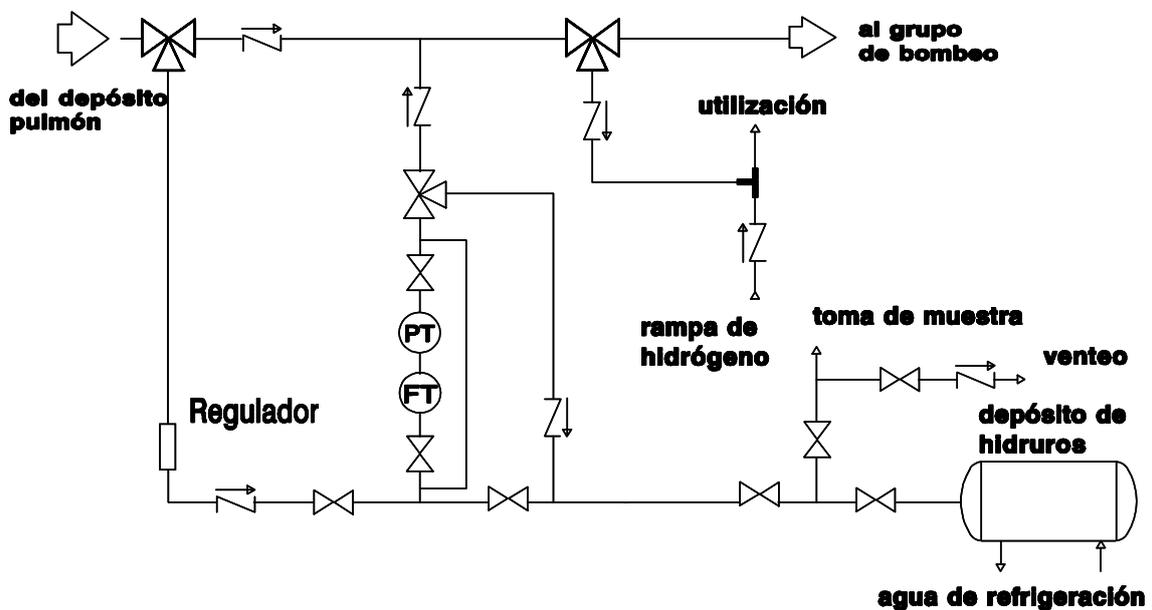


Figura 36: Componentes de la instalación de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos

Como en el caso anterior, se pueden distinguir varias zonas en este sistema:

- Área de baja presión y purificación.

- Depósito de hidruros y sensores de medida
- Unidad de refrigeración y calefacción de agua

Tanto el área de baja presión como la unidad de purificación son comunes para ambos sistemas, por lo que no se entrará en detalle en esta zona.

#### 4.2.2.1 Depósito de hidruros y sensores de medida.

Tras la unidad de purificación se dispone una válvula de tres vías mediante la que se opta por utilizar el sistema de almacenamiento en gas a presión o en hidruros metálicos. Esta válvula de tres vías es automática con accionamiento neumático. Tras la válvula se encuentra un regulador de presión entre 0.1 y 0.6 MPa (1 y 6 bar respectivamente), para controlar la presión de entrada al depósito de hidruros. Un caudalímetro de tipo térmico y un transmisor de presión permiten obtener los datos de caudal y presión de hidrógeno para ser enviados al sistema de adquisición de datos.

El suministrador del depósito de hidruros es la empresa alemana GfE GmbH. Las principales características de este sistema son:

- Modelo: KW 24
- Capacidad de almacenamiento: aprox. 24 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno.
- Máxima presión de diseño: 1 MPa (10 bar) a 80 °C.
- Máximo tiempo de descarga: 2 horas.
- Peso del depósito: 210 kg aproximadamente.
- Volumen del depósito: 54 l.
- Cantidad de hidruros: 130 kg aproximadamente.
- Dimensiones: 1600 x 300 mm (longitud/diámetro).
- Tipo de hidruro: HYDRALLOY® C20, basado en TiMn<sub>2</sub>.

El ciclo de vida del hidruro depende fundamentalmente de la clase y concentración de las impurezas que arrastre la corriente de hidrógeno. La Tabla 8 muestra la capacidad de almacenamiento que queda, referida a la inicial, tras 100 ciclos de carga dependiendo del tipo y concentración de varias impurezas.

<b>Capacidad remanente de almacenamiento de H<sub>2</sub> en HYDRALLOY C20 tras 100 ciclos de carga/descarga ante distintas impurezas</b>	
Contaminante	Capacidad restante
CO (50 ppm vol.)	45 %
CO <sub>2</sub> (50 ppm vol.)	70 %
H <sub>2</sub> O (50 ppm vol.)	90 %
O <sub>2</sub> (50 ppm vol.)	90 %
N <sub>2</sub> (50 ppm vol.)	100 % *

Tabla 8: Capacidad de almacenamiento remanente tras 100 ciclos de carga/descarga del depósito de hidruros

\* La presencia de esta concentración de N<sub>2</sub> reduce la cinética de la reacción

No obstante, en la mayoría de los casos, el hidruro puede regenerarse entre un 90 y un 95% si se somete a varios ciclos de carga/descarga con hidrógeno puro. La Figura 37 y la Figura 38 muestran las curvas PCT de este tipo de hidruro para los procesos de absorción y desorción.

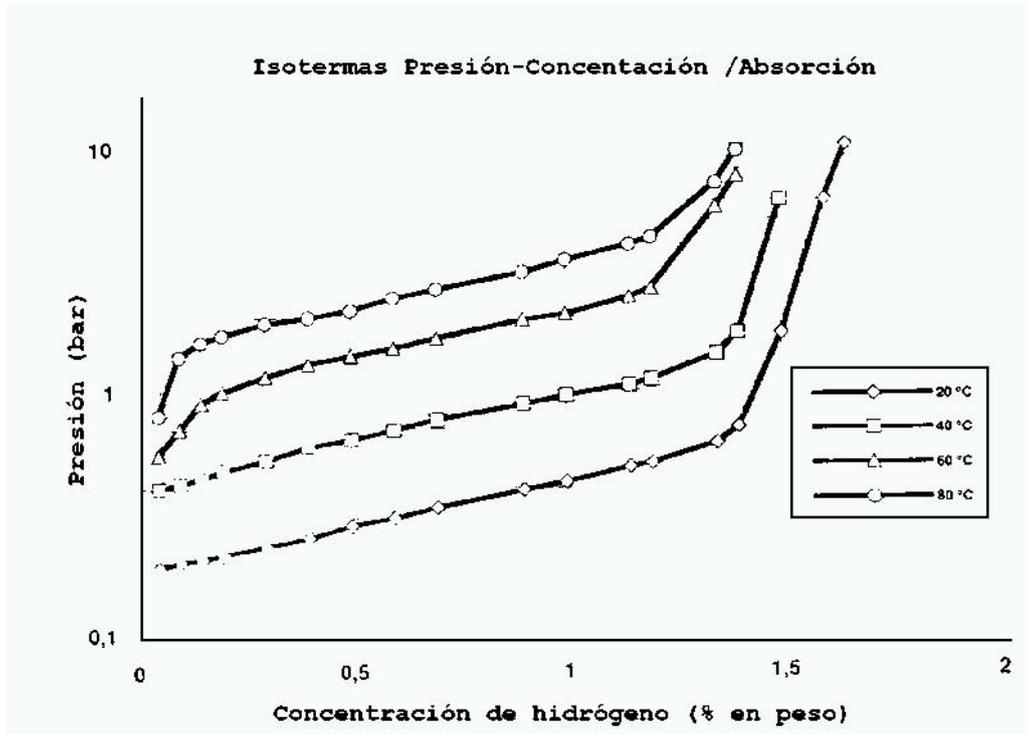


Figura 37: Curva PCT del hidruro para el proceso de absorción

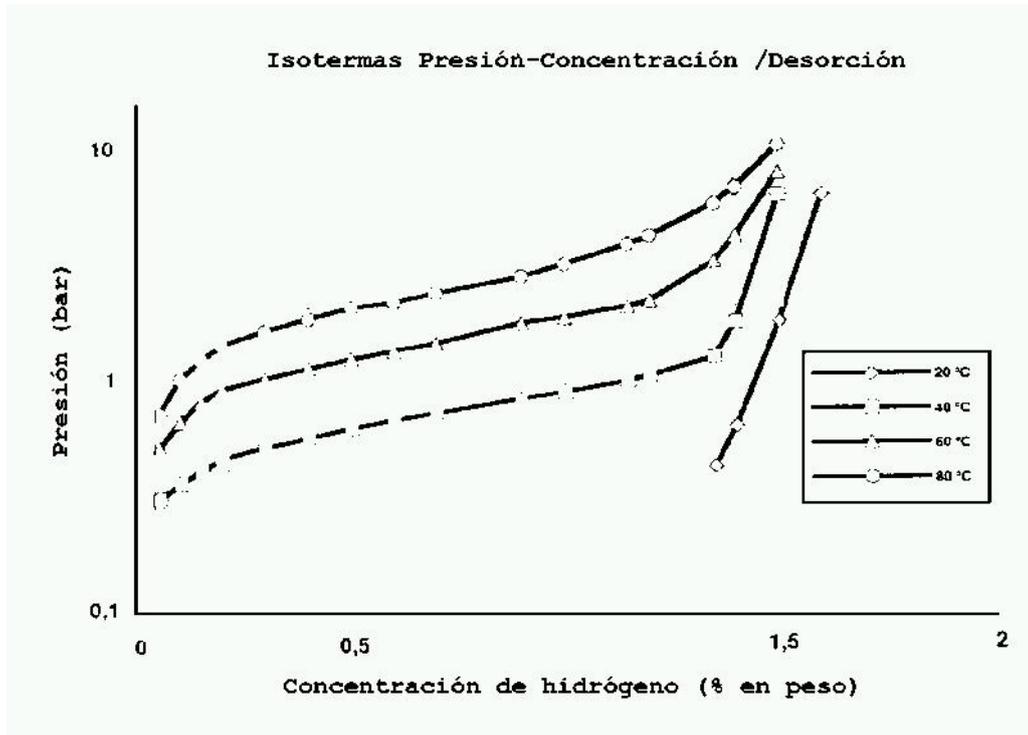


Figura 38: Curva PCT del hidruro para el proceso de desorción

El contenedor consiste en un tanque presurizado, en cuyo interior se disponen cuatro cilindros rellenos de hidruros. En el interior del tanque se tienen unos colectores que recogen el hidrógeno producido y lo canalizan hacia una única tubería que sale al exterior. El depósito dispone de una envolvente a través de la cual circula el agua, caliente o fría, en los procesos de carga y descarga. Dispone también de válvulas de seguridad y parada. En la Figura 39 se presenta un plano del depósito de hidruros.

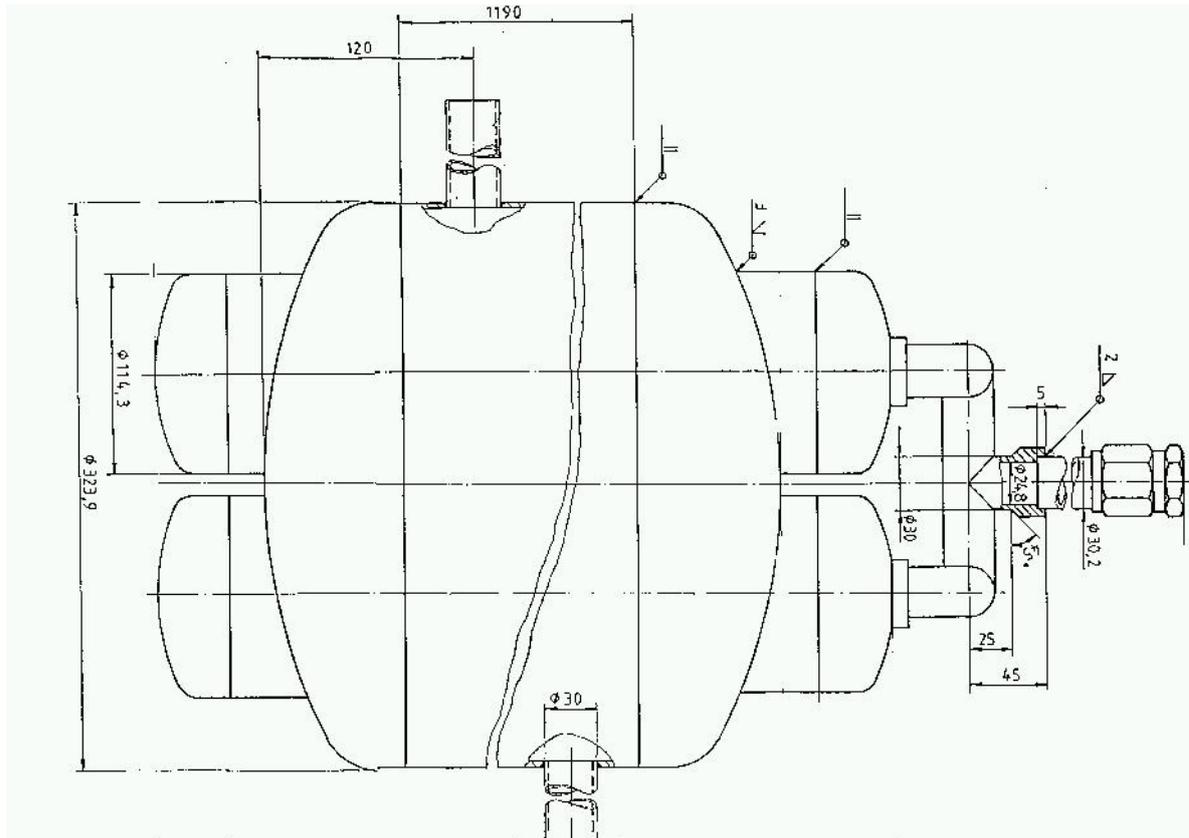


Figura 39: Plano del depósito de hidruros.

Puesto que el contenedor dispone de una única conexión de entrada y salida de hidrógeno, parte de la tubería de entrada coincide con la de salida. Es necesario disponer de una serie de válvulas de corte y tres vías que, según opere en proceso de carga o de descarga, permitan suministrar hidrógeno desde el depósito pulmón al contenedor o del contenedor al lugar de utilización, como puede ser el laboratorio de ensayos de pilas de combustible, al grupo de bombeo de hidrógeno para su compresión y posterior almacenamiento en botellas, o venteo a la atmósfera.

Para operar con el sistema de almacenamiento de hidruros, es necesario disponer de agua caliente para el proceso de descarga y agua fría para el proceso de carga. En las curvas PCT vistas anteriormente puede comprobarse que el proceso de carga tiene lugar a presiones más bajas cuanto más baja es la temperatura del sistema, por lo que a 15° C el contenido de hidrógeno en hidruro que se alcance será el máximo para una presión dada.

De la misma forma, cuanto mayor sea la temperatura durante el proceso de descarga, más profundamente se realizará ésta. Por motivos constructivos, la máxima temperatura de trabajo son 100 °C, siendo 80 °C una temperatura óptima de operación.

Con el fin de minimizar las pérdidas de energía térmica al ambiente y asegurar que la mayor parte de la energía térmica cedida o evacuada por el fluido caloportador es cedida o evacuada del seno de los hidruros, el depósito y las tuberías han sido adecuadamente aislados.

La Figura 40 muestra la instalación del depósito de hidruros metálicos.



**Figura 40: Contenedor de hidruros metálicos**

#### 4.2.2.2 Unidad de refrigeración y calefacción de agua.

El agua fría se suministra a 15 °C desde una unidad de refrigeración central existente en las instalaciones del Laboratorio de Energía en El Arenosillo. Esta unidad suministra agua de refrigeración a otras instalaciones tales como el electrolizador, los banco de ensayos de captadores solares y sistemas solares térmicos, etc.

Para el suministro de agua caliente, se cuenta actualmente con un depósito provisto de dos resistencias eléctricas que permiten un control fiable de la temperatura de salida del depósito. Estos equipos se encuentran situados en la sala de sistemas auxiliares del edificio de hidrógeno.

En la tubería de entrada al depósito de hidruros se disponen un caudalímetro electromagnético y dos sondas de temperatura, para la entrada y la salida de agua, con objeto de establecer balances de energía y determinar rendimientos en el sistema.

### 4.3 Descripción del plan de ensayos

Distinguiendo si se ensayan componentes por separado o se considera el sistema de forma global, los ensayos que van a permitir la caracterización y evaluación del sistema de almacenamiento de hidrógeno se pueden agrupar en tres categorías. De forma resumida, la Tabla 9 ofrece la configuración general de los ensayos que se realizaron en la instalación.

Tipo de ensayo	Alcance
Ensayos de caracterización de componentes individuales: contenedor de hidruros metálicos.	Ensayos de tipo cinético.
	Ensayos de capacidad de hidrógeno.
Ensayos de operación: Evaluación energética y exergética del sistema.	Operación y determinación de la eficiencia energética.
	Operación y determinación de la eficiencia exergética.
Ensayos de comportamiento de componentes	Fiabilidad y degradación de componentes

**Tabla 9: Configuración de ensayos para evaluación de la instalación experimental**

La Figura 41 muestra un diagrama de bloques del sistema de almacenamiento. Los números situados entre bloques indican sensores que se detallan a continuación, y a los que se hará referencia a la hora de definir la sistemática de la realización de ensayos.

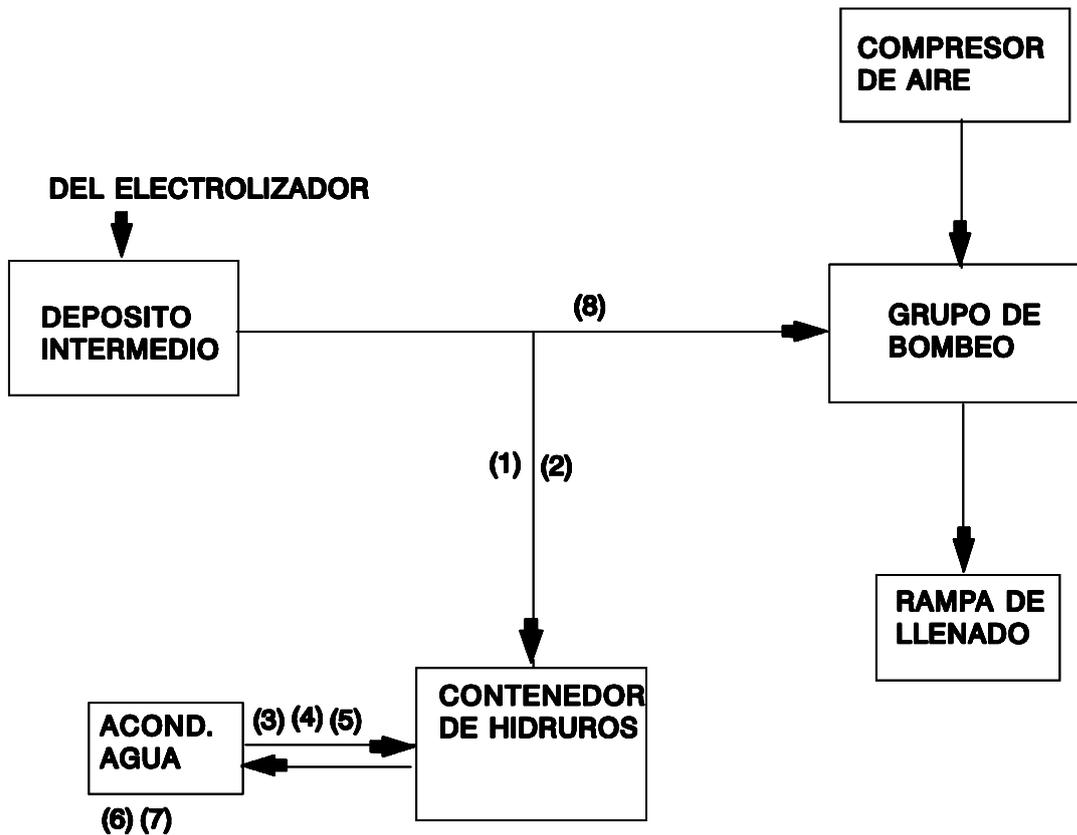


Figura 41: Diagrama de boques del sistema de almacenamiento de hidrógeno y ubicación de sensores

Estos sensores son los siguientes:

- (1) Transmisor de presión
- (2) Caudalímetro de  $H_2$
- (3) Caudalímetro de agua fría/caliente
- (4) Termorresistencia Pt-100 de entrada al contenedor de hidruros
- (5) Termorresistencia Pt-100 de salida del contenedor de hidruros
- (6) Termorresistencia Pt-100 de salida del depósito de agua caliente
- (7) Termorresistencia Pt-100 de entrada del depósito de agua caliente
- (8) Analizador de  $O_2$  en  $H_2$
- (9) Cromatógrafo de gases en laboratorio

La señal de todos estos sensores, excepto la del cromatógrafo que es tratada de forma independiente fuera de la línea de proceso, se recogen en el mismo sistema de adquisición de datos distribuido. Estas señales se muestran en pantallas especiales del programa general de adquisición de datos de

hidrógeno solar. En estas pantallas se ofrece información de las variables del sistema y su estado ante posibles alarmas. En un fichero dedicado al sistema de almacenamiento se recogen cada 30 segundos los valores de las señales más importantes como son las temperaturas de agua de refrigeración/calefacción a la entrada y a la salida del depósito de hidruros, el caudal de agua de refrigeración/calefacción, la presión en el depósito de hidruros, el caudal de hidrógeno que llega o sale del depósito de hidruros y la cantidad total de hidrógeno acumulado en el mismo.

En determinados ensayos como pueden ser las caracterizaciones, interesará que la velocidad de almacenamiento de datos en el anterior fichero sea de 5 segundos. Posteriormente se realiza la evaluación de estos datos obteniéndose las curvas y gráficas que reflejan el comportamiento del sistema de almacenamiento de hidrógeno solar.

En los siguientes apartados se describe el objeto de los grupos de ensayos mencionados en la Tabla 9, y la sistemática necesaria para su realización.

#### *4.3.1 Plan de ensayos para caracterización de componentes*

El principal objetivo de estos ensayos es evaluar y conocer el funcionamiento de los equipos en unas condiciones predeterminadas. Estos ensayos de caracterización se realizan previamente a la evaluación del sistema de almacenamiento en operación conjunta con el sistema de producción de hidrógeno solar, así como periódicamente, en condiciones preestablecidas, para determinar posibles variaciones, o degradación, respecto a las condiciones iniciales de operación. La caracterización inicial aporta unos valores de referencia con los que comparar los obtenidos en la evaluación real del sistema, siendo por tanto de particular importancia para validar las hipótesis realizadas en los criterios de diseño de la planta. Así mismo, los datos obtenidos a partir de estos ensayos de caracterización facilitan la optimización de las condiciones de funcionamiento que se presentan posteriormente durante la operación normal de la instalación.

Estos ensayos de caracterización se han realizado sobre el contenedor de hidruros metálicos. En otros dos equipos, el grupo de bombeo de hidrógeno y el compresor de aire, se realizaron pruebas para garantizar que su operación se ajusta a las especificaciones fijadas en las condiciones de diseño y las características del producto dadas por el fabricante, en particular en materia de seguridad.

Como se ha comentado anteriormente, los ensayos que se definieron para caracterizar la unidad de hidruros metálicos fueron de dos tipos:

- Ensayos de tipo cinético.
- Ensayos de capacidad de hidrógeno.

En ambos tipos de ensayo se determinó la influencia de las condiciones de operación (presión, temperatura, impurezas) en la velocidad y capacidad de

absorción y desorción de los hidruros.

i.1) Ensayos de tipo cinético.

El objetivo de este tipo de ensayos es determinar las condiciones en las que el proceso de carga y descarga del contenedor de hidruros se realiza lo más rápidamente posible. La cinética de la reacción de absorción/desorción de hidrógeno en hidruros metálicos depende únicamente de la capacidad de intercambio de calor de la unidad de almacenamiento, lo que implica que los fenómenos de transferencia de masa (hidrógeno) que tienen lugar en el seno de los hidruros están íntimamente relacionados con los fenómenos de intercambio de calor de distintas superficies que componen el sistema, y en particular con el coeficiente de transferencia global del sistema, que comprende los coeficientes de transferencia de calor de los conductos y la de la masa de hidruros contenidos en el depósito.

Un sistema de hidruros metálicos tiene dos grados de libertad según la regla de Gibbs. Como se ha visto en capítulos anteriores, el comportamiento de estos sistemas se describe principalmente mediante curvas Presión-Concentración-Temperatura, llamadas curva PCT. La Figura 37 del punto 4.2.2.1 mostraba la curva PCT característica del proceso de carga del hidruro HYDRALLOY® C20. A partir de esta curva, puede observarse cómo fijando dos variables, el valor de la tercera viene dado. Para realizar estos ensayos de tipo cinético, en los se pretende variar la concentración de hidrógeno en los hidruros del depósito, se puede actuar directamente sobre presión y temperatura. Esto se traduce en que, si por ejemplo se considera el proceso de carga, fijando una presión de entrada al depósito, la presión en el mismo y, por tanto la concentración de hidrógeno, se irá incrementando hasta alcanzar la máxima concentración fijada por la presión de entrada dada y la temperatura a la que se encuentre el sistema.

Esta temperatura puede mantenerse constante a través de una refrigeración por agua o bien dejar que varíe en función de la capacidad de evacuación de calor del sistema. Se puede, por tanto, actuar en el proceso de caracterización de dos formas: manteniendo constantes la presión y la temperatura durante el ensayo, o manteniendo la presión constante y dejando variar la temperatura.

Las variables que se medirán respecto a la presión y la temperatura serán la velocidad de absorción/desorción de hidrógeno y el tiempo de carga/descarga del sistema. El proceso de carga del contenedor de hidruros ofrece una mayor seguridad para la determinación de la velocidad de absorción, controlando la presión de carga y el caudal de hidrógeno que se suministra al contenedor. Por ello, para la caracterización del sistema desde el punto de vista cinético se ha optado por elaborar un procedimiento y una instalación que permita evaluar el proceso de carga del depósito. El esquema de dicha instalación se refleja en la Figura 42.

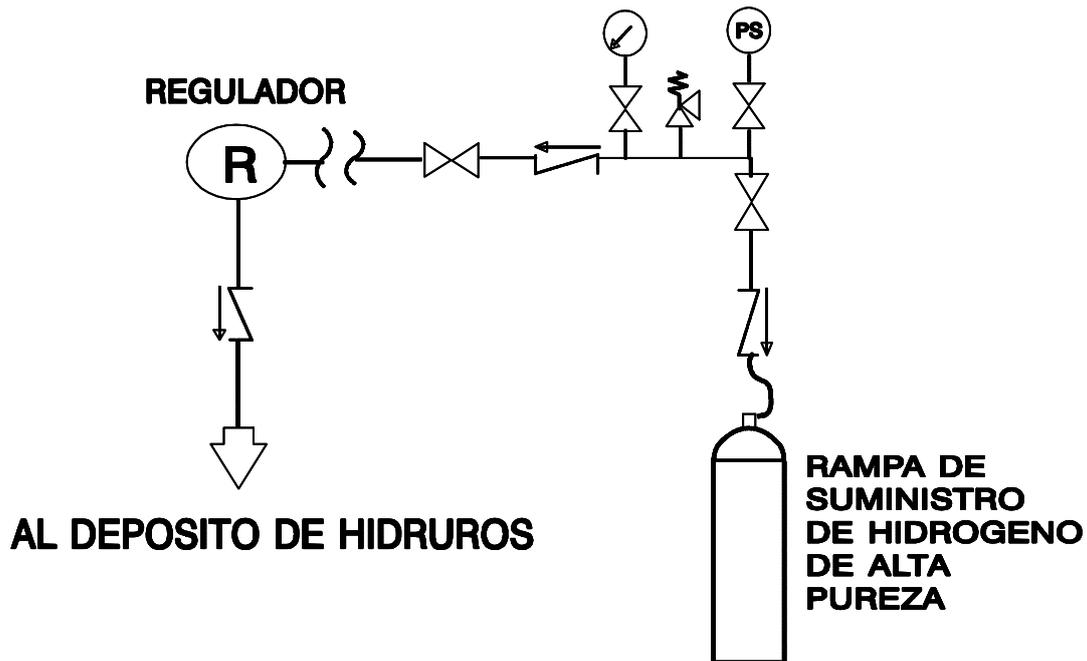


Figura 42: Instalación de evaluación del proceso de carga del depósito de hidruros

Este dispositivo opera con hidrógeno de calidad 50, es decir, con un grado de pureza del 99.999 %, con lo que aseguramos que las impurezas no interfieran, o lo hagan en la menor medida posible, en la determinación de la velocidad de absorción. Éste es un factor muy importante a tener en cuenta, ya que, de acuerdo a la información suministrada por el fabricante del depósito de hidruros, la presencia de impurezas en el hidrógeno, concretamente la presencia de nitrógeno, puede disminuir la velocidad de absorción en este tipo de hidruros hasta en un 50 %, dependiendo de la concentración.

A continuación se describe brevemente la instalación de caracterización de hidruros, así como el modo de operación para la realización de estos ensayos.

La instalación cuenta con una rampa de hidrógeno que emplea botellas comerciales de hidrógeno a 20.26 MPa (200 atm) y 8.8 Nm<sup>3</sup> de capacidad. Esta rampa cuenta con un regulador de alta que disminuye la presión de 20.26 a 1 MPa.

A la salida de la rampa de hidrógeno, y en las proximidades del depósito de hidruros, se sitúa un segundo regulador de presión, que permite controlar y mantener constante la presión de carga del depósito, pudiendo ajustarse esta presión entre 0.1 y 1 MPa. Realmente, en condiciones normales de operación del sistema de almacenamiento conectado al electrolizador, la máxima presión de operación será de 0.6 MPa, pero la máxima presión de operación del contenedor de hidruros metálicos es de 1 MPa, por lo que durante el proceso de caracterización a partir de una rampa de hidrógeno puede realizarse a una presión superior a la máxima presión de trabajo del electrolizador.

Para determinar la presión de caracterización se debe tener en cuenta dos condicionantes: la máxima presión de trabajo de depósito de hidruros es de 1 MPa y la presión inicial del depósito debe ser lo menor posible, con el fin de

favorecer el proceso de carga.

La salida del regulador está conectada con la línea de hidrógeno procedente del depósito pulmón, con el objeto de que la presión y el caudal instantáneo de hidrógeno pasen por el transmisor de presión (1) y el caudalímetro de hidrógeno (2) de la Figura 41.

Además de la medida instantánea de caudal, para determinar la velocidad de absorción el proceso a seguir consiste en introducir un volumen determinado de hidrógeno en el contenedor de hidruros y registrar el tiempo empleado. Para controlar la temperatura durante los procesos de carga y descarga, se cuenta con dos instalaciones diferentes, una que suministra agua de refrigeración hasta 5° C y otra que suministra agua caliente a temperatura regulable hasta 80° C.

Puesto que esta caracterización se realizará exclusivamente para el proceso de carga, sólo es preciso emplear en esta etapa agua de refrigeración a la menor temperatura posible. Para asegurar la repetitividad de los ensayos, en todos ellos las condiciones iniciales de presión y temperatura en el depósito de hidruros han de ser las mismas, con lo que se asegura una misma concentración inicial de hidrógeno de partida.

#### i.2) Ensayos de capacidad de hidrógeno.

El objeto de estos ensayos es determinar las condiciones en las que la capacidad de carga/descarga de hidrógeno del sistema es máxima, es decir, en qué condiciones de operación la cantidad de hidrógeno absorbidos/desorbidos por los hidruros es la máxima posible. La curva PCT de los hidruros muestra que la concentración de hidrógeno viene condicionada por la presión y la temperatura, por lo que actuando sobre estos parámetros se actuará sobre el contenido de hidrógeno del contenedor. Se buscará el par presión-temperatura, y el modo de alcanzarlo, que hagan máxima la concentración de hidrógeno, teniendo en cuenta siempre los límites de seguridad del sistema.

La instalación usada es la misma que se empleó en la caracterización de la cinética del sistema. Por razones de seguridad, mayor control en el ensayo, y mayor fiabilidad de los resultados obtenidos, se procedió a determinar la capacidad del sistema de hidruros a partir de un proceso de carga a presión constante y temperatura constante.

Una vez iniciado el proceso de carga con hidrógeno puro 50, el proceso continúa hasta que la velocidad de absorción es cero, lo que significa que los hidruros metálicos han absorbido en las condiciones dadas todo el hidrógeno que son capaces de absorber. Esto se traduce también en que las temperaturas del agua de refrigeración a la entrada y a la salida del contenedor de hidruros se igualan, lo que supone otra indicación para determinar el punto final de este proceso de caracterización.

Las condiciones de presión y temperatura del ensayo se fijan de forma que el hidrógeno almacenado sea el máximo posible, respetando en todo momento

los requisitos de seguridad del depósito.

#### 4.3.2 *Plan de ensayos de operación: Evaluación energética y exergética del sistema.*

Estos ensayos tienen como finalidad evaluar el comportamiento del sistema de almacenamiento de hidrógeno, tanto por separado, como de forma integrada con la planta de producción de hidrógeno solar y el consumo en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible.

Se estudió el comportamiento de los componentes en condiciones de operación ajustadas a las condiciones climáticas solares reales para la producción de hidrógeno, con lo que la frecuencia de los ciclos de carga/descarga o compresión/utilización vendrá condicionada en última instancia por las condiciones de radiación.

A partir de estos ensayos se determinaron los rendimientos energéticos y exergéticos de las diversas posibilidades de almacenamiento y utilización que pueden plantearse con objeto de determinar las condiciones óptimas de funcionamiento y determinar una metodología en la operación del conjunto del sistema.

Esta evaluación energética y exergética puede relacionarse muy directamente con una evaluación de tipo económico de los diferentes modos de operación de la planta de almacenamiento.

Tanto el sistema de almacenamiento de hidrógeno en hidruros como el almacenamiento en gas a alta presión precisan de unas normas de operación y seguridad. Una vez determinado el modo de operación de la planta, éste se llevará a cabo durante un tiempo suficiente para obtener resultados significativos sobre el comportamiento de la misma y la validez del método de operación propuesto.

A continuación se refleja el método de operación propuesto inicialmente para el sistema de almacenamiento de hidrógeno solar. Este método se basa en el supuesto de que la producción media diaria es del orden de  $4 \text{ Nm}^3$  de hidrógeno, considerando una jornada típica de 8 a 15 horas ajustada al horario laboral del INTA, aunque también se han realizado ensayos de mayor duración, de salida a puesta de sol. Si la jornada es completa, es decir, desde la salida hasta la puesta de sol, la producción de hidrógeno es del orden de  $6 \text{ Nm}^3$ .

El hidrógeno producido diariamente es acumulado durante el período de producción en el depósito pulmón de 1000 l de capacidad. Como se ha supuesto, al final de la jornada el depósito dispone de aproximadamente  $4 \text{ Nm}^3$  susceptibles de ser almacenados. La máxima presión de operación del electrolizador es de 0.6 MPa (6 bar), lo que implica que la máxima cantidad de hidrógeno que se puede almacenar en el pulmón es de  $6 \text{ Nm}^3$ .

El día siguiente, a primera hora y antes de comenzar la operación de la planta de producción, el hidrógeno acumulado en el depósito pulmón se pasa al

contenedor de hidruros metálicos. El realizar esta operación a primera hora de la mañana tiene por objeto optimizar los consumos energéticos del proceso, puesto que cuanto menor sea la temperatura de absorción, más fácilmente y mayor cantidad de hidrógeno podrá absorberse. No obstante, a medida que vaya aumentando la presión en el contenedor de hidruros, menor será la cantidad de hidrógeno que podemos pasar del depósito pulmón a los hidruros metálicos. Por ello, es preciso considerar no sólo la cantidad de hidrógeno que puede absorber el depósito de hidruros metálicos, sino también las condiciones de presión en las que es capaz de absorber este hidrógeno.

Durante el proceso de carga del contenedor de hidruros, con el fin de eliminar el calor producido por la reacción de absorción, es preciso hacer pasar agua de refrigeración por la unidad. Midiendo la temperatura de entrada y salida del agua de refrigeración, y registrando el caudal empleado, puede determinarse el consumo energético en agua fría por unidad de hidrógeno absorbido.

También puede determinarse si este salto térmico en las condiciones de caudal dadas es susceptible de ser empleado en alguna otra instalación relacionada con el sistema, con lo que se aumentaría el balance exergético global.

Teóricamente, en 4 o 5 días de operación el contenedor de hidruros habrá alcanzado su máxima capacidad, siempre teniendo en cuenta que las descargas de esta unidad no son exhaustivas y que, por tanto, siempre quedará una cantidad de hidrógeno remanente.

Una vez que el contenedor de hidruros ha completado su ciclo de carga, se debe proceder a la descarga del mismo, bien dirigiendo el hidrógeno a compresión, bien empleando este hidrógeno en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible.

Es preciso distinguir entre estos dos destinos, ya que las condiciones de presión en las que habrá que suministrar el hidrógeno desde el contenedor de hidruros serán distintas en uno u otro caso.

Dado el carácter endotérmico de la reacción de desorción, para separar el hidrógeno del hidruro, es preciso suministrar calor al sistema. Se cuenta a tal efecto con una unidad que suministra agua caliente hasta 353 K (80 °C). La temperatura de entrada y salida de este agua caliente se registra, así como su caudal, con lo que se pueden establecer los balances energéticos del sistema.

En un amplio intervalo de concentraciones, la presión de hidrógeno que suministra el contenedor de hidruros para una temperatura dada permanece constante, según puede apreciarse en las curvas PCT de la Figura 37 y Figura 38 comentadas anteriormente. Por debajo de este rango de concentración de hidrógeno, la presión de hidrógeno disminuye bruscamente.

La optimización del proceso de descarga a una temperatura dada procurando que el volumen no útil de hidrógeno sea el mínimo posible es otro de los aspectos que se pretende alcanzar con la realización del plan de ensayos.

Si el hidrógeno es destinado a compresión, el contenido del depósito de hidruros puede almacenarse en dos o tres botellas de tipo estándar de 8.8 Nm<sup>3</sup> a 20.26 MPa. En este proceso se evaluarán fundamentalmente los tiempos de llenado y los consumos de aire comprimido en el grupo de bombeo con el fin de optimizar el proceso en duración y eficiencia energética.

La duración de este período de operación ha sido de un año, abarcando durante este tiempo una amplia gama de condiciones de radiación y temperatura que determinarán la producción y, por tanto, el almacenamiento de hidrógeno solar.

Durante este año de ensayos, periódicamente, en función de la disponibilidad, se han realizado paradas de la planta de almacenamiento para revisión y sustitución de componentes. Durante estas paradas, el depósito pulmón y el resto del circuito fueron inertizados con nitrógeno por motivos de seguridad. Es preciso evitar que este nitrógeno llegue al contenedor de hidruros, donde actuaría como un contaminante que disminuye la velocidad de las reacciones de absorción y desorción.

Tras la parada, y previamente al proceso de arranque, es necesario eliminar el nitrógeno, tanto del depósito pulmón como de la línea, mediante varios ciclos de dilución con hidrógeno y posterior venteo a la atmósfera.

#### *4.3.3 Fiabilidad y degradación de componentes.*

Durante este período de evaluación se realizó un seguimiento de los principales componentes del sistema, esto es: contenedor de hidruros, grupo de bombeo de hidrógeno y compresor de aire, así como de los instrumentos y sensores asociados a ellos.

Se recogieron las principales incidencias en estos equipos durante dicho período de evaluación, con el fin de detectar posibles puntos de fallo en el sistema y poder prever repuestos de componentes que minimicen los tiempos de parada y mantenimiento del sistema de almacenamiento.

Adicionalmente, se realizaron nuevas caracterizaciones del sistema, independientemente de las condiciones solares de funcionamiento, con el fin de obtener información sobre posibles procesos de degradación en los equipos, fundamentalmente en el contenedor de hidruros metálicos, que es el dispositivo más susceptible de ver disminuidas sus prestaciones con el tiempo y el uso.

#### **4.4 Referencias bibliográficas**

Gammon R., Roy A., Barton J., Little M., Hydrogen and Renewables Integration (HARI), CREST (Centre for Renewable Energy Systems Technology), IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 18 Case Study, 2006.

López E., Rosa F., González A., Luque R., Del Pozo F., Solar Hydrogen Storage, 10th World Hydrogen Energy Conference, Cocoa Beach, Estados Unidos, 1994

López E., Rosa F., Isorna F., González A., Evaluation of a Solar Hydrogen Storage System, 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart. Alemania, 1996

López E., Isorna F., Rosa F., Visión general de las actividades del INTA en pilas de combustible y tecnología del hidrógeno, XI Congreso Ibérico e VI Iberoamericano de Energía Solar, Vilamoura, Portugal, 2002.

López E., Isorna F., Rosa F., Almacenamiento de hidrógeno solar, XII Congreso Ibérico y VII Congreso Iberoamericano de Energía Solar, Vigo, España, 2004

López E., Isorna F., Rosa F., Optimization of a solar hydrogen storage system: Safety considerations, 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC), Lyon, Francia, 2006

López E., Rengel R., Isorna F., Rosa F., Optimization of a solar hydrogen storage system: Safety considerations, II International Conference on Hydrogen Safety (ICHS), San Sebastián, España, 2007

López E., Isorna F., Rosa F., Optimization of a solar hydrogen storage system: Exergetic considerations, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1537-1541.

Rosa F., “Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica: Diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h”, Tesis doctoral dirigida por Dr. Valeriano Ruiz Hernández, Universidad de Sevilla (2003).

Varkaraki E., Wind-hydrogen systems and the plant in Keratea, Greece, International Conference “Hydrogen on Islands”, Bol, Croatia, October 2008.

## 5 Evaluación de los resultados de operación

En el apartado 4.3 del capítulo anterior se ha descrito el plan de ensayos del sistema de almacenamiento de hidrógeno solar. Con la realización de los ensayos recogidos en este plan se pretende establecer el mejor modo de operación de la instalación, validando así los criterios de diseño considerados para la instalación.

Adicionalmente, de los datos recogidos se realizará la evaluación energética y exérgica del sistema, cuyos resultados se muestran en los siguientes apartados.

### 5.1 Caracterización de componentes individuales.

Antes de iniciar el período de operación normal de la planta de almacenamiento en condiciones de jornada solar se procedió a ejecutar los ensayos de caracterización de componentes definidos anteriormente. Con estos ensayos de caracterización se evalúan los principales parámetros que definen la operación del sistema. Como se mencionó en el apartado 4.3.1, el principal equipo a caracterizar es el contenedor de hidruros metálicos, aunque se han incluido también datos relativos a la operación del grupo de bombeo de hidrógeno y el compresor de aire, con el fin de determinar las condiciones de operación más adecuadas en el proceso de evaluación de la instalación.

#### 5.1.1 Caracterización del contenedor de hidruros metálicos.

Las pruebas de caracterización del contenedor de hidruros metálicos consistieron fundamentalmente en medir la velocidad de absorción de hidrógeno por los hidruros y la capacidad máxima de absorción de hidruros por el contenedor. Estas pruebas pueden considerarse, por tanto, ensayos de tipo cinético y de capacidad. A continuación se describen detalladamente los ensayos realizados, su metodología y los resultados obtenidos.

##### 5.1.1.1 Ensayos de tipo cinético.

Para realizar estos ensayos se empleó una instalación descrita previamente que consiste fundamentalmente en conectar una rampa de suministro de hidrógeno de alta pureza (99.999% de pureza) con el depósito de hidruros, con el fin de proporcionar hidrógeno al mismo en unas condiciones controladas de presión y pureza.

Por el mismo motivo de asegurar un mayor control sobre el proceso y una mayor fiabilidad de los resultados obtenidos, se eligió un proceso de carga del contenedor de hidruros metálicos para realizar los ensayos de tipo cinético.

Previamente al inicio del proceso de carga, es necesario acondicionar el depósito de hidruros a la temperatura a la que se desea realizar el ensayo.

Como se podía observar en la curva PCT de la Figura 37 del punto 4.2.2.1, cuanto menor es esta temperatura, más se favorece el proceso de absorción y mayor será la velocidad de la reacción.

Para acondicionar el depósito se hace circular agua fría por el mismo hasta que la temperatura del agua de refrigeración sea la misma a la entrada y a la salida del depósito durante un determinado período de tiempo, con lo que se habrá asegurado una distribución homogénea de la temperatura en el seno del depósito, y que el hidrógeno liberado en su interior esté en equilibrio con la temperatura y la concentración.

Una vez alcanzado este equilibrio de temperaturas, se purga el depósito hasta alcanzar 0.05 MPa (0.5 bar), que se considerará como la presión inicial del depósito en los ensayos.

Cuando se han establecido las condiciones deseadas de presión y temperatura en el contenedor de hidruros, se inicia la carga de hidrógeno procedente de la rampa de suministro. Se introducen en el contenedor volúmenes conocidos de hidrógeno y se registra el tiempo empleado en el proceso con el fin de determinar la curva de velocidad de carga para las condiciones iniciales dadas.

Se realizaron dos ensayos de caracterización de tipo cinético en las siguientes condiciones:

a) Ensayo 1:

Se procedió al acondicionamiento del depósito de hidruros a una temperatura media de 7 °C durante una hora antes de iniciar el proceso de carga. El valor inicial del depósito de hidruros quedó establecido en 0.5 bar. En la Tabla 10 se refleja el volumen absorbido por los hidruros, el tiempo empleado y la presión en el contenedor de hidruros medida a la salida del mismo.

Volumen cargado (l)	Presión en hidruros (bar)	Tiempo ( min)
0	0.5	0
425.71	1.5	1.91
851.4	2.5	4.41
1277.1	3.6	7.75
1702.8	4.25	12.25
2128.6	4.5	19.33
2554.3	4.55	35.25

Tabla 10: Ensayo 1 de caracterización del contenedor de hidruros

b) Ensayo 2:

Se procedió al acondicionamiento del depósito de hidruros a una temperatura media de 8 °C durante una hora antes de iniciar el proceso de carga. El valor

inicial del depósito de hidruros quedó establecido en 0.5 bar. En la Tabla 11 se refleja el volumen absorbido por los hidruros, el tiempo empleado y la presión en el contenedor de hidruros medida a la salida del mismo.

Volumen cargado (l)	Presión en hidruros (bar)	Tiempo (min)
0	0.5	0
425.71	1.2	1.33
851.4	2.1	3.63
1277.1	2.7	6.2
1702.8	3.1	9.13
2128.6	3.45	12.45
2554.3	3.7	16.33

Tabla 11: Ensayo 2 de caracterización del contenedor de hidruros

Asimismo, la Figura 43 muestra en el eje de abcisas el tiempo empleado en la realización del ensayo, y en el eje de ordenadas los valores de velocidad de absorción obtenidos. En la misma figura se presenta un ajuste polinómico para cada ensayo que muestra la tendencia de la curva de la velocidad de absorción y como tiende a estabilizarse y disminuir paulatinamente conforme se incrementa el tiempo. Esta tendencia se podrá observar mejor en los resultados del ensayo de caracterización de capacidad, ya que, al ser la escala de tiempo utilizada mucho mayor, se podrá como el volumen cargado por unidad de tiempo va siendo progresivamente menor, hasta llegar un momento a partir del cual el depósito no admita más hidrógeno y la velocidad de absorción es cero.

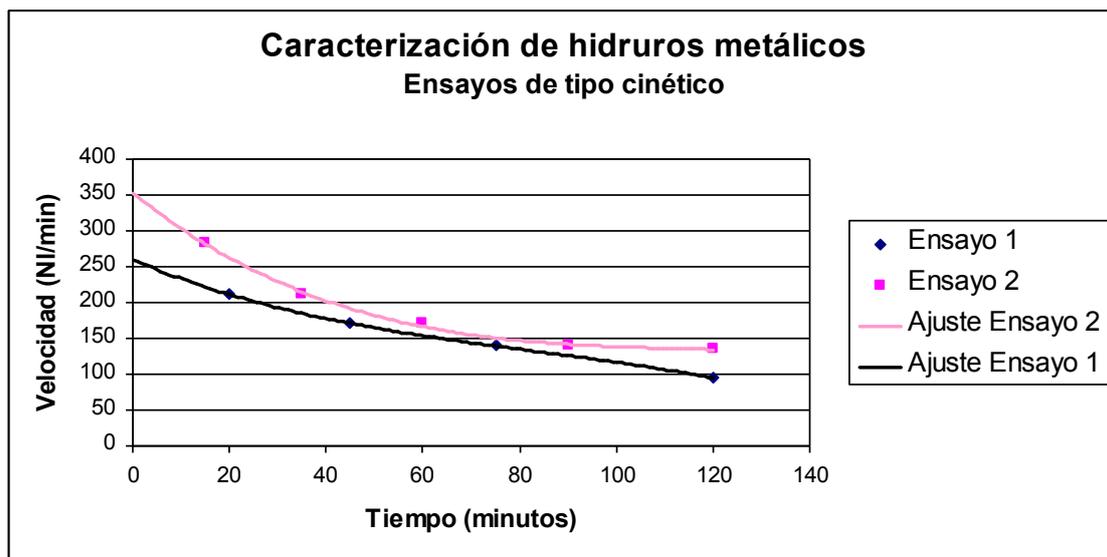


Figura 43: Caracterización de hidruros metálicos. Ensayos cinéticos

En el instante inicial el valor de la velocidad de absorción es cero, y tras la apertura de la válvula se produce un escalón de velocidad que puede alcanzar valores instantáneos de 400 NI/min. Normalmente, los valores máximos de

velocidad en esta etapa oscilan entre 250 y 300 NI/min, y van disminuyendo rápidamente, de forma que a los 5 minutos, el valor típico de velocidad es del orden de 170 NI/min, para ir disminuyendo a partir de aquí la velocidad más lentamente.

A partir de los 12 minutos de ensayo aproximadamente, la velocidad de carga del ensayo 2 es mucho mayor que la del ensayo 1, lo que hace suponer que las condiciones de partida del ensayo no fueron exactamente las mismas en cuanto a concentración inicial de hidrógeno en el depósito de hidruros.

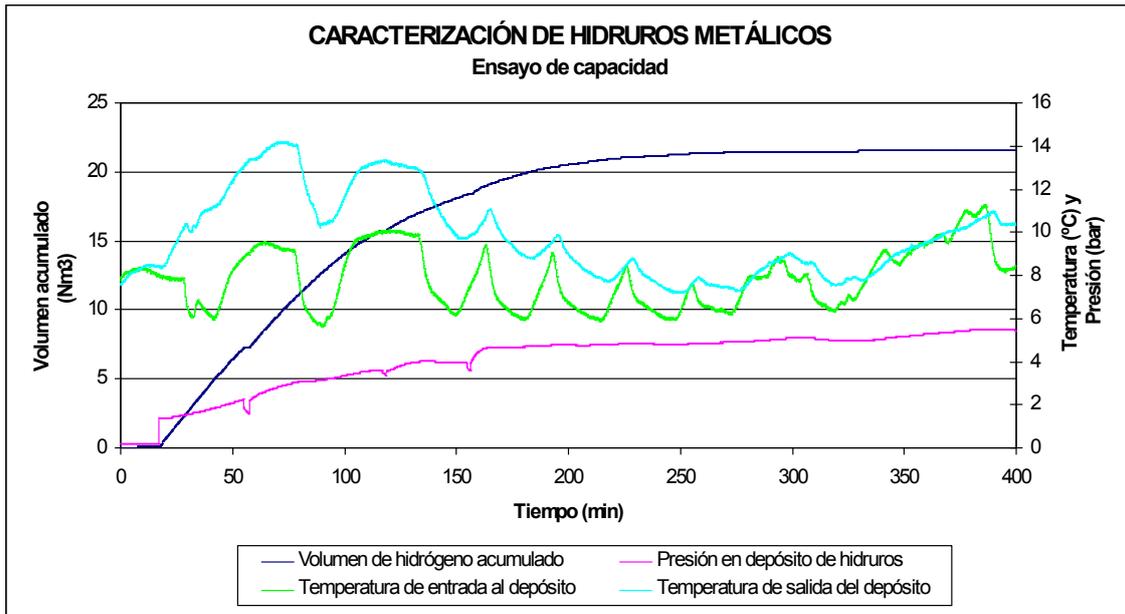
Por tanto, se toma como tramo significativo del ensayo el comprendido entre el instante inicial y el minuto 12, en el que las velocidades en uno y otro ensayo son del mismo orden.

#### 5.1.1.2 Ensayos de capacidad.

Para la realización de estos ensayos se empleó la misma instalación del punto anterior, siendo necesario emplear varias botellas de hidrógeno de alta pureza durante el proceso de carga completa del depósito de hidruros.

Como paso previo a la realización de este ensayo, se procedió a una descarga lo más profunda posible del sistema, sin comprometer su integridad. Para ello se procedió a calentar agua a 60 °C, y hacerla pasar a través del depósito de hidruros con el fin de desorber la mayor cantidad de hidrógeno posible. En las curvas PCT del proceso de descarga del hidruro HYDRALLOY® C20 puede observarse que a esta temperatura el contenido de hidrógeno en el hidruro es mínimo, estando la mayor parte en forma gaseosa. Esto se traduce en un incremento de la presión de hidrógeno en el depósito. Este hidrógeno gas es venteadado hasta observar que la presión de hidrógeno en el depósito es ligeramente superior a la atmosférica. No es conveniente alcanzar presiones menores que esta para evitar la posibilidad que se introduzca aire en el contenedor y envenene el hidruro.

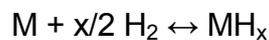
Una vez terminado el proceso de descarga, se procede a acondicionar el depósito para el proceso de carga, haciendo pasar agua fría a 8 °C durante dos horas. La Figura 44 muestra la cantidad de hidrógeno almacenado, las temperaturas de agua de refrigeración a la entrada y a la salida del depósito, y la variación de presión en el depósito de hidruros frente al tiempo de duración del ensayo.



**Figura 44: Caracterización de hidruros metálicos. Ensayos de capacidad.**

Recurriendo nuevamente a las curvas PCT del hidruro, los fenómenos que tienen lugar en el seno del hidruro durante el proceso de carga pueden explicarse de la siguiente forma (Ono, 1984):

- En el punto inicial del ensayo, se ha logrado tras los anteriores procesos que el compuesto se encuentra con el mínimo hidrógeno absorbido posible, es decir, en fase de metal casi puro. A medida que se incrementa la presión de hidrógeno suministrada al sistema, el metal absorbe hidrógeno hasta un punto en el que el sistema se halla compuesto fundamentalmente de gas y metal saturado de hidrógeno. A fin de mantener la temperatura constante y seguir a lo largo de la curva, es necesario eliminar el calor producido por esta reacción de absorción haciendo pasar como se ha dicho agua fría a través del contenedor.
- Si se continúa añadiendo hidrógeno al sistema, se forma una nueva fase de acuerdo con la reacción química vista en el apartado 2.2.3.1:



- Esta reacción es relativamente invariable a la presión. La concentración de  $H_2$  se incrementa progresivamente en una región donde coexisten dos fases, metal saturado de hidrógeno e hidruro metálico. De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, la pendiente de este tramo de la curva debería ser teóricamente cero, aunque en la práctica se observa una ligera pendiente, siendo la presión en el punto final de este tramo superior a la del punto inicial. Esta es la zona de la curva denominada comúnmente "meseta" de absorción.
- Más allá de esta meseta de absorción, la adición de más gas al sistema provoca pequeños aumentos en el contenido de hidrógeno del sistema.

Esto se debe a la formación de una solución sólida de hidrógeno en la fase hidruro. Más allá de este tramo, la adición de más hidrógeno al sistema no incrementa la concentración de hidrógeno en el hidruro, sino que queda en fase gas y únicamente incrementa la presión en el contenedor.

El ensayo duró 6 horas y media, aunque a partir de la quinta hora y media, la velocidad de absorción de hidrógeno se redujo prácticamente a cero, por lo que el ensayo se podía haber finalizado en este momento. El total de hidrógeno almacenado durante este ensayo fue de 21 Nm<sup>3</sup> aproximadamente. Puesto que el proceso de descarga no fue completo y quedó una cierta cantidad de hidrógeno no cuantificada remanente en el depósito, podemos determinar que la capacidad total del contenedor de hidruros metálicos se aproxima bastante a los 24 Nm<sup>3</sup> especificados por el fabricante.

De la observación de la Figura 44 se deduce un hecho importante para la operación normal del sistema: casi el 75% de la carga se realizó durante las dos primeras horas del proceso, por lo que puede ser interesante llegar a un compromiso entre la carga de hidrógeno del sistema y la velocidad a la que realiza dicha carga.

Observando dicha figura puede verse también como la diferencia entre la temperatura de salida de y la de entrada de agua de refrigeración al depósito de hidruros es máxima al inicio del proceso de carga, para ir disminuyendo conforme avanza el mismo, de forma que llegan a ser prácticamente iguales cuando este proceso ha terminado. Esto se debe al carácter exotérmico de la reacción de formación del hidruro, de forma que al reaccionar en las primeras etapas del proceso una mayor cantidad de hidrógeno, el calor liberado también será mayor, incrementando así la temperatura del agua de refrigeración utilizada para evacuar este calor. En la fase final del proceso de carga, muy poco hidrógeno reacciona para formar hidruro, con lo que se libera muy poco calor, y la temperatura de entrada de agua es prácticamente igual a la de salida. En la gráfica también se observa como, a la vez que se incrementa el hidrógeno acumulado en forma de hidruro, también se incrementa la fase gas del mismo presente en depósito, de forma que esta presión es también un indicador de la evolución del proceso de carga, ya que cuando alcanza un valor relativamente constante, indica que la reacción de formación del hidruro ha finalizado, terminado así el proceso de carga.

#### *5.1.2 Caracterización del grupo de bombeo de hidrógeno.*

Para la caracterización del grupo de bombeo de hidrógeno, se operó con el mismo durante 10 horas aproximadamente, en tres sesiones diferentes.

En la primera sesión se procedió a comprimir hidrógeno con el fin de llenar una única botella de la rampa. Esta botella pasó de presión atmosférica a una presión final de 18 MPa (180 bar), lo que supone un volumen de casi 8 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno. El hidrógeno comprimido procedía del depósito de hidruros, cuya presión inicial era de 1 MPa (10 bar) y que finalizó tras el proceso de compresión con una presión de 0.5 MPa (5 bar). Durante todo el proceso de

compresión fue preciso suministrar agua caliente al depósito de hidruros con el fin de asegurar una presión de hidrógeno a la entrada del grupo de bombeo lo suficientemente alta.

La Figura 45 muestra la evolución del volumen comprimido en la botella frente al tiempo empleado en el ensayo. En esta curva puede apreciarse como el volumen se incrementa de forma casi constante, de acuerdo al ajuste lineal de los datos experimentales, excepto en un primer tramo en el que la pendiente (la velocidad de compresión) es superior al resto de la curva. Esto implica que la velocidad de compresión del grupo de bombeo se mantuvo prácticamente constante durante todo el proceso, excepto en el tramo reseñado, en el rango de presiones de salida del grupo de bombeo considerado, y con las condiciones de presión de hidrógeno de entrada señaladas. Esta velocidad, no obstante podría ser mayor si el caudal de aire comprimido suministrado por el compresor de aire fuese mayor.

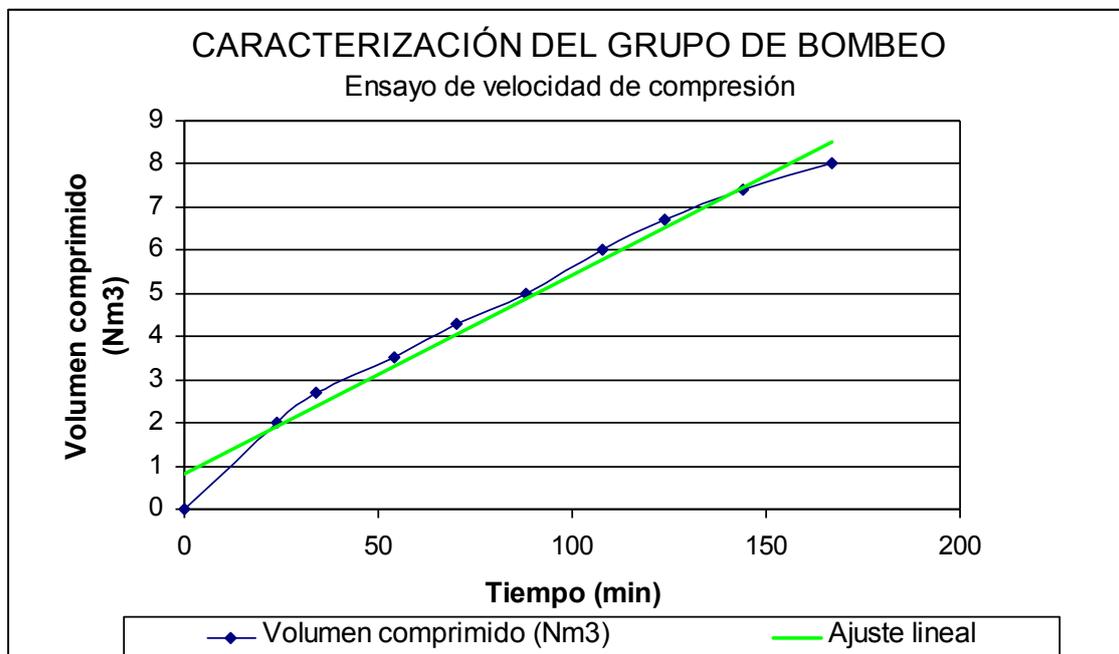


Figura 45: Caracterización del grupo de bombeo de hidrógeno

En las otras dos sesiones, se procedió a llenar las cuatro botellas que forman la rampa de llenado. Se verificó también la capacidad del grupo de bombeo de alcanzar los 21 MPa de presión, y su parada cuando la presión del aire comprimido desciende por debajo de 0.17 MPa (1.7 bar).

### 5.1.3 Caracterización del compresor de aire.

La caracterización de este equipo se realizó simultáneamente a la del grupo de bombeo de hidrógeno, ya que ambas unidades operan de forma conjunta durante el proceso de compresión de hidrógeno.

En el período considerado, se determinó un caudal de aire comprimido suministrado por el compresor de 0.7 Nm<sup>3</sup>/min, lo que se reveló suficiente para asegurar una buena velocidad de compresión de hidrógeno si la presión de

salida del grupo de bombeo no es muy elevada, pero cuando la presión de salida se aproxima a los 20.26 MPa (200 atm), este caudal de aire comprimido se revela totalmente insuficiente para asegurar un buen ritmo de compresión.

Inicialmente, se procedió a llenar el calderín del compresor, con una capacidad de 450 l, hasta una presión de 0.8 MPa (8 bar). Una vez puesto en marcha el grupo de bombeo e iniciada la compresión de hidrógeno, se observó que la presión del calderín disminuía hasta quedar en un valor de 0.25 MPa (2.5 bar) aproximadamente durante todo el ensayo, lo que implicaba que mientras el grupo de bombeo de hidrógeno estuviese funcionando, el compresor de aire también tenía que estar funcionando.

## **5.2 Evaluación energética del sistema.**

En el presente apartado se muestran los resultados correspondientes a los ensayos de operación y evaluación energética del sistema. Estos ensayos tenían como finalidad evaluar el comportamiento del sistema de almacenamiento de hidrógeno, tanto por separado, como de forma integrada con la planta de producción de hidrógeno solar y el laboratorio de ensayos de pilas de combustible como punto de utilización de hidrógeno, aunque centrando la evaluación de datos fundamentalmente en el sistema de almacenamiento, afectando exclusivamente a dicho sistema la mayoría de las conclusiones que resulten de esta evaluación.

Se estudió el comportamiento de los componentes en condiciones de operación ajustadas a las condiciones climáticas solares reales para la producción de hidrógeno, con lo que la frecuencia de los ciclos de carga/descarga o compresión/utilización vendrá condicionada en última instancia por las condiciones de radiación y por el tamaño del campo fotovoltaico disponible. En estos ensayos se han calculado los rendimientos energéticos de las diversas posibilidades de almacenamiento y utilización que pueden plantearse con objeto de determinar las condiciones óptimas de funcionamiento y determinar una metodología en la operación del conjunto del sistema.

### *5.2.1 Método de evaluación.*

En el capítulo anterior se ha resumido el plan de ensayos propuesto así como los objetivos que se pretenden alcanzar llevando a cabo este plan de ensayos. Para alcanzar los objetivos enunciados debe procederse a la evaluación de los datos obtenidos durante la operación del sistema de almacenamiento. Estos datos proceden de sensores distribuidos en la instalación y cuya información es recogida y almacenada por el sistema de adquisición de datos. Además, se disponen de otros datos recogidos periódicamente de forma manual en indicadores analógicos distribuidos por la planta. Fundamentalmente, los parámetros medidos en la planta son:

- Temperatura del agua de refrigeración/calentamiento a la salida del depósito de hidruros (TSH)

- Temperatura del agua de refrigeración/calentamiento a la entrada del depósito de hidruros (TEH)
- Presión de hidrógeno en el depósito pulmón (PP)
- Presión de hidrógeno a la entrada/salida del depósito de hidruros metálicos (PD)
- Presión de hidrógeno en las botellas de la rampa de llenado durante el proceso de compresión (PR)
- Presión de hidrógeno en las botellas de la rampa de vaciado durante el proceso de caracterización (PB)
- Caudal de agua de refrigeración/calentamiento en el depósito de hidruros (CAH)
- Caudal de hidrógeno a la entrada/salida del depósito de hidruros (CHH)
- Potencia eléctrica consumida en el compresor de aire durante el proceso de compresión de hidrógeno (PEC)

Otras medidas que se realizan y que son importantes para el proceso pero no intervienen en los cálculos son:

- Contenido de O<sub>2</sub> en la corriente de H<sub>2</sub> antes de su compresión.
- Composición del gas contenido en el depósito pulmón.
- Composición del gas a la salida del depósito de hidruros.

Para efectuar la evaluación energética y exergética del sistema, se han considerado representativos dos consumos energéticos principales:

- Consumo de energía térmica en el depósito de hidruros metálicos en forma de agua caliente/fría durante los procesos de carga/descarga de hidrógeno. A éste consumo energético se le denomina consumo energético térmico específico y se calculará en kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.
- Consumo de energía eléctrica, fundamentalmente en el compresor de aire conectado al grupo de bombeo de hidrógeno. Vendrá dado en kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Es indicativo de la energía eléctrica necesaria para comprimir 1 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno desde el depósito de hidruros hasta las botellas a 20.26 MPa (200 atm) de presión.

La determinación de éstos consumos específicos se realizará a partir de balances energéticos elementales entre las corrientes de agua de refrigeración a la entrada y salida del contenedor de hidruros. A tal efecto se han utilizado las lecturas de los sensores instalados y conectados al sistema de adquisición de datos que fueron presentados anteriormente.

Otro parámetro importante en la evaluación del sistema es el calor de reacción del proceso de absorción/desorción de hidrógeno en el hidruro metálico. Este calor de reacción  $Q$  coincide, en reacciones isobaras, con la entalpía de la reacción de formación del hidruro ( $\Delta H$ ), y está íntimamente relacionado con el consumo energético térmico específico. El valor teórico esperado se encuentra en el rango 35-40 KJ/ mol H<sub>2</sub>.

En la optimización de los procesos de carga/descarga de hidrógeno en el depósito de hidruros metálicos, compresión de hidrógeno en el grupo de bombeo y alimentación al laboratorio de ensayo de pilas de combustible, los principales parámetros a tener en cuenta son:

- Presión de hidrógeno en el depósito pulmón durante el proceso de carga del contenedor de hidruros.
- Temperatura media de entrada de agua de refrigeración durante el proceso de carga del contenedor de hidruros.
- Temperatura media de entrada de agua caliente durante el proceso de descarga del contenedor de hidruros.
- Caudal medio de agua de refrigeración/calentamiento en el depósito de hidruros.
- Volumen total de hidrógeno absorbido/desorbido.
- Tiempo del proceso de carga/descarga de hidrógeno.
- Presión de hidrógeno en el contenedor de hidruros metálicos durante el proceso de descarga de hidrógeno para su posterior compresión o utilización en pilas de combustible.
- Presión de hidrógeno en la rampa de llenado de botellas durante el proceso de compresión.
- Presión de hidrógeno en la entrada de la pila de combustible de ácido fosfórico.
- Tiempo del proceso de compresión de hidrógeno.
- Contenido en impurezas ( $N_2$ ,  $H_2O$ ) del hidrógeno almacenado en el depósito pulmón.

En cuanto a la evaluación económica del sistema, hemos de distinguir unos gastos fijos relacionados fundamentalmente con la amortización de la planta, y unos gastos variables, relacionados fundamentalmente con los consumos energéticos y los costes de mantenimiento.

### *5.2.2 Desarrollo del plan de ensayos.*

El plan de ensayo se desarrollo durante 14 meses, aunque los ensayos de los tres primeros meses sirvieron fundamentalmente para caracterizar los principales componentes de la instalación. Posteriormente se realizaron ensayos que cubren toda la variedad de condiciones de operación en que puede funcionar el sistema de almacenamiento:

- Carga del depósito de hidruros desde el depósito pulmón.
- Descarga del contenedor de hidruros y compresión del hidrógeno liberado. Posterior utilización en pilas de combustible del hidrógeno almacenado.
- Descarga del contenedor de hidruros y alimentación de las pilas de combustible
- Suministro de hidrógeno al banco de ensayo de pilas de combustible desde el depósito pulmón.
- Compresión de hidrógeno desde el depósito pulmón y posterior utilización en pilas de combustible del hidrógeno almacenado.

Durante aproximadamente dos meses de este período de ensayo, en invierno, se tuvieron condiciones climatológicas adversas que no permitieron la producción de hidrógeno con energía fotovoltaica, y sólo se realizaron en la planta labores de mantenimiento y ajuste.

Cuando los niveles radiación fueron adecuados, se produjo hidrógeno en el electrolizador a partir de la energía suministrada por el campo fotovoltaico. Este hidrógeno producido se almacenaba en el depósito pulmón, de forma que cuando éste se llenaba se volcaba en el contenedor de hidruros. Por limitaciones de la jornada laboral, pocos días pudo operarse el electrolizador más de 5 horas. Teniendo en cuenta el tiempo necesario para que el electrolizador alcance las adecuadas condiciones de operación, con unos niveles de radiación de 800-900 W/m<sup>2</sup> se producirían 2-3 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno. En estas condiciones se requieren 2-3 días para llenar el depósito pulmón, con lo que, dependiendo del nivel de carga del contenedor de hidruros, eran necesarios del orden de 10 a 12 días de operación para cargar el contenedor de hidruros. Se redujo, por tanto, el número de ciclos de carga/descarga realizados en realidad respecto a las previsiones reflejadas inicialmente en el plan de ensayos.

También hay que tener en cuenta que, como se ha comentado anteriormente, la cantidad de hidrógeno contenida en el depósito de hidruros influye decisivamente en la cantidad de hidrógeno que puede pasarse desde el depósito pulmón. Así, por ejemplo, cuando el nivel de carga en el contenedor de hidruros es alto, la presión en el contenedor de hidruros también es elevada, por lo que la diferencia de presiones entre el depósito pulmón y el contenedor es pequeña, lo que influye negativamente en la velocidad de la reacción de absorción.

En general, cuanto mayor sea la presión de hidrógeno en el depósito pulmón, mayor cantidad de hidrógeno podremos almacenar en el depósito de hidruros para un nivel de carga dado.

De igual forma, cuanto menor sea la temperatura del depósito de hidruros, menor será la presión de hidrógeno en el mismo, y más fácilmente tendrá lugar la reacción de absorción para una presión dada de hidrógeno en el depósito pulmón.

Varios ensayos de carga del depósito de hidruros se prolongaron más de día con objeto de determinar lo más exactamente posible la duración de este proceso. No obstante, se observó que, en el caso más desfavorable, la duración real del proceso de carga no se prolongó más de 2 horas, por lo que se pudo establecer un protocolo de realización del proceso de carga durante la mañana a primera hora o a última hora de la jornada de producción, según las condiciones de operación y los niveles de presión alcanzados en el depósito pulmón. De estas dos opciones, energéticamente hablando era preferible la primera, en la que la temperatura ambiente era menor y por consiguiente la energía consumida en agua de refrigeración para mantener una presión baja en el contenedor de hidruros era también menor.

En cuanto a la incidencia de la pureza del hidrógeno. El sistema de purificación de hidrógeno descrito en el apartado no estuvo totalmente operativo durante el período de ensayo, por lo que para asegurar la calidad del hidrógeno utilizado se procedió al análisis cromatográfico de muestras de gas que se tomaban periódicamente. No se detectaron contaminantes que afectasen a las prestaciones de los principales componentes de la instalación de almacenamiento, aunque si se detectó la presencia esporádica de nitrógeno utilizado para inertización. Durante las paradas y en las alarmas, el electrolizador se inertiza como medida de seguridad con nitrógeno. La mayor parte de este nitrógeno se ventea a la atmósfera; otra parte, arrastrada por el hidrógeno cuando comienza a generarse en el electrolizador, es retenida en el sistema de purificación cuando éste está en operación, pero una pequeña parte llega al depósito pulmón donde se va acumulando, de forma que el contenido de nitrógeno en el gas del depósito pulmón puede alcanzar valores del 2 % en volumen. En la Figura 46 se muestra un ejemplo de cromatograma obtenido.

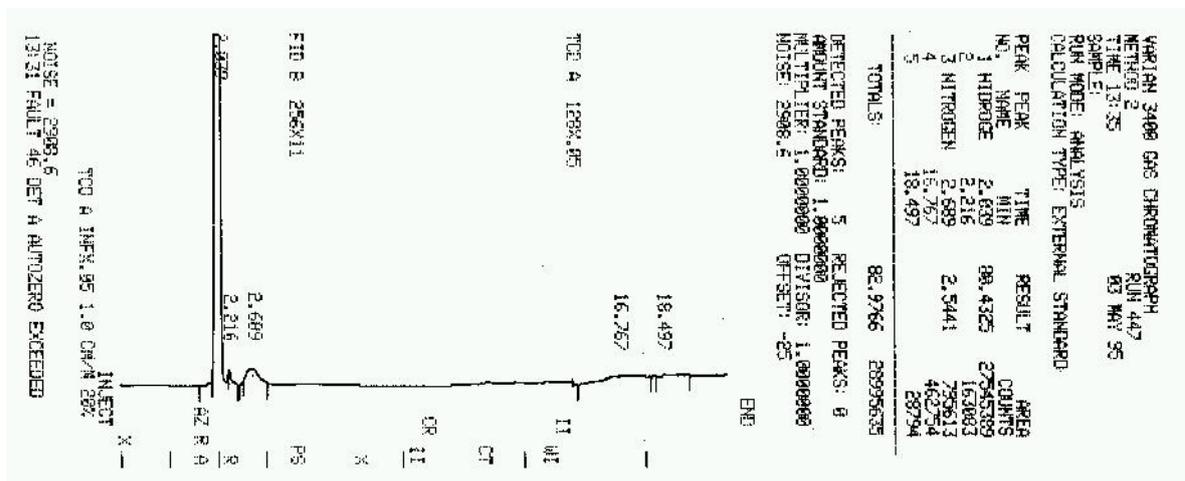


Figura 46: Resultado del análisis cromatográfico de una muestra de hidrógeno

Puesto que las especificaciones del fabricante del depósito de hidruros indicaban que un contenido a nivel de ppm de N<sub>2</sub> reducía la cinética de la reacción de absorción, un contenido de N<sub>2</sub> a nivel de tanto por ciento hace que la velocidad de reacción se vuelva muy lenta y absorción de hidrógeno casi no tenga lugar.

Para subsanar este problema, se procedió a una constante supervisión del contenido de nitrógeno en el gas del depósito pulmón, evitando en lo posible la inertización durante las paradas del electrolizador, dejando el mismo conectado permanentemente con el depósito pulmón y a la misma presión que éste.

En los procesos que suponen una descarga del depósito de hidruros, conviene distinguir el destino final del hidrógeno liberado. En el caso de alimentación al banco de ensayos de pilas de combustible, en ocasiones era preciso regular el caudal de hidrógeno suministrado mediante una válvula controladora a la entrada de la misma. Este dispositivo supone una considerable pérdida de carga, por lo que para asegurar un caudal que mantenga las condiciones de operación de la pila, la presión inicial en el depósito de hidruros ha de

mantenerse por encima de los 0.42 MPa (4.2 bar), lo que hace que quede una importante cantidad de hidrógeno residual en el contenedor de hidruros que no puede ser utilizado en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible. Esta limitación se presentaba también a la hora de utilizar el hidrógeno almacenado directamente en el depósito pulmón, siempre y cuando la pureza del hidrógeno almacenado fuese adecuada a las especificaciones de la pila de combustible a ensayar. En otras ocasiones los requerimientos de caudal y presión no eran tan estrictos, por lo que la presión mínima de suministro de hidrógeno al banco de ensayos de pilas de combustible se situaba en torno a 0.2 MPa, conforme a las especificaciones de la instalación.

En el caso de que el hidrógeno suministrado por el depósito de hidruros sea comprimido en el grupo de bombeo y almacenado en botellas a 20.26 MPa, la limitación de presión no es tan grande como en el caso anterior, puesto que el grupo de bombeo puede funcionar con presiones superiores a 0.24 MPa (2.4 bar), lo que hace que el hidrógeno residual que queda en el contenedor de hidruros sea mucho menor, y de esta forma se aprovechen mucho mejor los ciclos de carga/descarga.

En este proceso, se observa que la velocidad de compresión va disminuyendo progresivamente a medida que la presión aumenta en las botellas, de forma que cuando ésta se va acercando a las 20.26 MPa, la velocidad de compresión se hace muy lenta, lo que conlleva un aumento en el consumo de energía eléctrica.

Desde el punto de vista energético, para el proceso de compresión de hidrógeno desde el depósito pulmón sólo fue necesario monitorizar el tiempo de llenado (tiempo de funcionamiento del compresor de aire), a efectos de cálculo de la energía eléctrica consumida, aparte de la cantidad de hidrógeno comprimida, que se considera como entrada de energía al sistema.

Bajo ese mismo criterio, en la evaluación energética del proceso de suministro de hidrógeno al banco de ensayo de pilas de combustible desde el depósito pulmón no se contempló ninguna entrada ni salida de energía adicional a la energía química contenida en el hidrógeno.

No obstante, es conveniente tener en cuenta en estos procesos no sólo la cantidad de energía que interviene, sino también su "calidad", por lo que se plantea en el apartado 5.3 un análisis exergético de la instalación, en el que se contemplan de forma sistemática las entradas y salidas de energía y exergía en los principales componentes que conforman la instalación durante los posibles modos de operación de la misma.

Desde el punto de vista de la evaluación energética del sistema, la evaluación de los diferentes modos de operación del contenedor de hidruros es la que ha sido objeto de especial atención, dado el gran número de parámetros operacionales involucrados en este proceso. La Tabla 12 muestra un resumen de resultados de algunos ensayos realizados, representativos de los modos de operación anteriormente reseñados que involucran al contenedor de hidruros metálicos. En esta tabla se muestra información acerca del proceso que se ha

seguido (carga del depósito pulmón, descarga y compresión, descarga y alimentación a la pila de combustible).

	<b>Carga de hidruros desde depósito pulmón</b>	<b>Descarga de hidruros a laboratorio de pilas de combustible</b>	<b>Descarga de hidruros y compresión a 20.26 MPa</b>
Caudal medio de agua (l/min)	10	6.9	7.3
Temperatura media de ensayo (°C)	9.3	49.2	68.8
Incremento/ disminución de temperatura (°C)	2.1	2.7	2.4
Tiempo de ensayo (min)	64.0	126.0	150.0
Presión inicial botellas (bar)	-	-	55.0
Presión final botellas (bar)	-	-	90.0
Presión inicial pulmón (bar)	5	-	-
Presión final pulmón (bar)	1.9	-	-
Presión inicial hidruros (bar)	0.2	8.5	7.2
Presión final hidruros (bar)	0.7	6.5	2.4
Energía suministrada (kJ)	5691.2	9904.5	10859.8
Entrada/salida H2 (Nm <sup>3</sup> )	3.1	5.3	6.2
Entrada/salida H2 (moles)	138.5	235.6	275.2
$\Delta H$ (kJ/Mol H2)	41.1	42.0	39.5
Tiempo de funcionamiento compresor (h)	-	-	2.5
Energía térmica suministrada (kWh)	1.6	2.8	3.0
Energía eléctrica consumida en compresor (kWh)	-	-	18.4
Total energía suministrada (kWh)	1.6	2.8	21.4
Energía térmica consumida	0.51	0.53	0.48

(kWh/Nm <sup>3</sup> )			
Energía eléctrica consumida en compresión	-	-	2.97
(kWh/Nm <sup>3</sup> )			
Energía total consumida	0.51	0.53	3.45
(kWh/Nm <sup>3</sup> )			

**Tabla 12: Ensayos sobre contenedor de hidruros para diferentes modos de operación**

En estos ensayos se han evaluado únicamente los consumos de energía en el proceso, distinguiendo si este consumo es de energía eléctrica o de energía térmica, pero sin tener en cuenta la producción de esta energía térmica. Este análisis se realiza con mayor grado de detalle en el apartado correspondiente al análisis exergético. Como era previsible, se observa que el mayor consumo específico de energía total, eléctrica y térmica, se tiene en el caso de descarga de hidruros y posterior compresión del hidrógeno a 20.26 MPa. En este caso, el aporte de energía eléctrica es sensiblemente mayor que el aporte requerido de energía térmica.

En los tres casos se observa que el consumo específico de energía térmica es similar, relacionado directamente con la entalpía de formación de la fase hidruro, mostrado en la tabla como  $\Delta H$ . Estos valores son similares tanto en el proceso de carga del depósito como en el de descarga. Se observa también que estos valores son coherentes con los valores de exergía específica para en las diferentes entradas consideradas en los casos individuales del análisis exergético del apartado 5.3. Así, por ejemplo, la energía térmica utilizada en la descarga de hidruros para suministrar hidrógeno al banco de ensayo de pilas de combustible, se correspondería con la entrada de exergía (13) en el Caso 4 descrito en 5.3.4. El valor por unidad de volumen de esta entrada de exergía es de 0.46 kWh/Nm<sup>3</sup>, del mismo orden de magnitud que el valor de 0.53 kWh/Nm<sup>3</sup> reflejado en la Tabla 12. Aunque es preciso tener en cuenta que el valor de la exergía de entrada corresponde a la energía eléctrica suministrada para calentar el agua que circula por el depósito, suponiendo un rendimiento del 100% en el sistema de calefacción de agua.

La Figura 47 muestra la evolución de diversos parámetros representativos del ensayo de caga de hidruros desde el depósito pulmón. Se observan dos etapas claramente diferenciadas, una correspondiente al acondicionamiento del depósito, y otra correspondiente al proceso de carga en sí. El máximo del caudal de hidrógeno cargado se alcanza en los momentos iniciales de este proceso, obteniéndose un valor de aproximadamente 200 NI/min, menor que el obtenido en la caracterización del depósito de hidruros vista en el apartado 5.1.1.1. No obstante, el valor obtenido a los 5 minutos de la carga, del orden de 170 NI/min, sí se ajusta con lo obtenido en dicha caracterización.

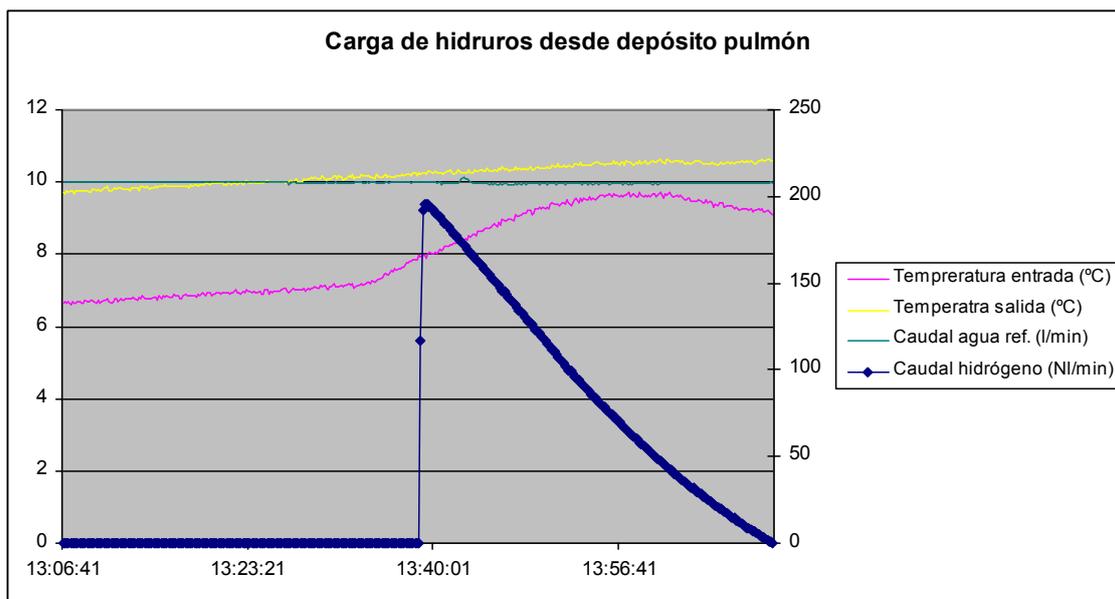


Figura 47: Carga de hidruros desde depósito pulmón

Finalmente, ha de reseñarse que, en determinadas ocasiones, se ha procedido a la purga del contenedor de hidruros sometiéndolo a un calentamiento y venteando el hidrógeno liberado, con objeto de eliminar parte del hidrógeno residual no utilizable que se ha comentado en párrafos anteriores y poder disponer de una mayor capacidad de carga de hidrógeno procedente del depósito pulmón.

### 5.2.3 Evaluación de resultados experimentales.

La Tabla 13 muestra los principales parámetros de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso de evaluación de la instalación:

<b>Parámetros de operación</b>	
<i>Parámetros de operación del depósito de hidruros</i>	
Temperatura media del agua de refrigeración en el proceso de carga de hidruros	7.5 °C
Caudal medio de agua de refrigeración del depósito de hidruros en el proceso de carga de hidruros	6 - 10 l/min
Rango de temperatura del agua de calefacción en el proceso de descarga de hidruros	50 - 75 °C
Caudal medio del agua de calefacción en el proceso de descarga de hidruros	7 - 8 l/min
Presión máxima alcanzada en el depósito de hidruros	0.85 MPa
Presión mínima en depósito de hidruros para compresión de hidrógeno	0.24 MPa

Presión mínima en depósito de hidruros para alimentación del laboratorio de pilas de combustible	0.2 MPa
<i>Parámetros de operación del grupo de bombeo de hidrógeno</i>	
Presión de entrada de aire comprimido	0.3 MPa
Presión mínima de entrada de hidrógeno	0.2 MPa
<b>Resultados de evaluación</b>	
<i>Consumos específicos de energía</i>	
Entalpía media de reacción en el proceso del proceso de carga y descarga del depósito de hidruros	36.66 kJ/mol
Consumo específico medio de energía térmica en el proceso de carga y descarga del depósito de hidruros	0.46 kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Consumo específico medio de energía eléctrica en el proceso de compresión de hidrógeno	2.77 kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>

**Tabla 13: Parámetros de operación y resultados de operación**

De estos resultados de evaluación cabe reseñar los siguientes aspectos:

- El valor medio de la variación de entalpía del sistema de hidruros obtenido experimentalmente es de 36.66 kJ/mol de H<sub>2</sub>, dentro del rango de valores teóricos esperados (35- 40 kJ/mol H<sub>2</sub>). No se aprecia una diferencia significativa entre los valores registrados en los procesos de carga y descarga del depósito de hidruros.
- El consumo eléctrico específico medio del sistema en el proceso de compresión es de 2.77 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Este valor es comparable a la energía contenida en un Nm<sup>3</sup> de hidrógeno. No obstante, conviene tener en cuenta las características de planta piloto de la instalación y el pequeño tamaño y capacidad de producción de la misma, lo que hace que los consumos eléctricos por unidad de volumen de hidrógeno comprimida sean muy elevados.
- Los datos experimentales ponen de manifiesto que el consumo energético requerido en el proceso de carga/descarga del contenedor de hidruros metálicos requiere utilizar una cantidad de energía comparable al 20% de la contenida en el hidrógeno.
- Comparando los dos puntos anteriores, se observa que, desde un punto de vista energético y para una instalación de las características dadas, sea mucho más favorable energéticamente almacenar hidrógeno en hidruros metálicos que comprimirlo en botellas a 20.26 MPa. Esta conclusión se detallará también en las conclusiones del análisis exergético de la instalación.

- En relación al consumo eléctrico específico, se observa que, para la instalación considerada, el modo de operación con compresión de hidrógeno procedente de hidruros metálicos es una opción muy desfavorable desde el punto de vista energético.

En cuanto a los parámetros operacionales de la instalación durante los ensayos realizados, las principales conclusiones serían:

- En los ensayos correspondientes al proceso de carga, la temperatura media del agua de refrigeración ha estado en torno a 7.5 °C, aunque también se han realizado ensayos con agua de red a temperatura ambiente en torno a 25 °C. El caudal medio utilizado en los ensayos ha variado en un rango de 6 a 10 l/min. Ensayos de carga del depósito de hidruros realizados sin refrigeración, a temperatura ambiente, no han dado resultados satisfactorios debido a que una elevada temperatura ambiente supone, según la curva Presión-Concentración-Temperatura de los hidruros, una elevada presión en el contenedor. Esto hace que la diferencia de presiones entre el depósito pulmón y el contenedor de hidruros sea pequeña y se disminuya la cantidad de hidrógeno susceptible de ser absorbido. Además, la reacción de absorción se ralentiza puesto que la capacidad de eliminar el calor de la reacción del contenedor sin circulación de agua es pequeña.
- Los parámetros de funcionamiento óptimos durante el proceso de descarga que se han obtenidos han sido una temperatura media del agua de calentamiento en el rango de 50 a 75 °C, y un caudal en torno a 7 - 8 l/min, aunque este último viene limitado por la capacidad de la bomba empleada.

Respecto a otros resultados relacionados con la optimización de las condiciones de operación, se tiene:

- La presión de hidrógeno en el depósito pulmón, junto con la presión de hidrógeno en el depósito de hidruros son parámetros que influyen fuertemente en el proceso de carga del contenedor de hidruros. Cuanto mayor sea la diferencia entre estas presiones más se favorecerá el proceso de carga. Puesto que la presión máxima en el depósito pulmón viene fijada por la máxima presión de trabajo del electrolizador (en torno a 0.6 MPa), el único parámetro que se puede variar es la presión en el depósito de hidruros. Esta presión viene dada por la temperatura y la concentración de hidrógeno en los hidruros. Si la temperatura del depósito disminuye mediante la utilización de agua de refrigeración, normalmente, si no nos encontramos en la meseta de la curva PCT, la presión también disminuye. Sin embargo, la curva PCT muestra también que, cuando la concentración de hidrógeno en el hidruro es alta, por mucho que baje la temperatura la presión no disminuye apreciablemente. Por tanto, a medida que más cerca se esté de la carga máxima del depósito, más difícil será completar este proceso y más tiempo se empleará.

- Adicionalmente, el hecho de utilizar o no el sistema de purificación para eliminar el agua, el oxígeno y el nitrógeno del gas de salida del electrolizador puede hacer que la máxima presión efectiva que se alcance en el depósito pulmón sea del orden de los 0.5 MPa considerando la pérdida de carga en el sistema de purificación. Esta presión máxima es totalmente insuficiente para asegurar una óptima operación de carga del depósito de hidruros.
- Durante el proceso de descarga de hidrógeno, la presión en el depósito de hidruros jugará igualmente un importante papel, puesto que, cuanto mayor sea, más fácil será operar en conexión con la pila de combustible o con el grupo de bombeo de hidrógeno. De los resultados experimentales se deduce que la presión mínima en el depósito de hidruros debe estar en torno a 0.35 – 0.4 MPa para que el caudal y presión de salida del sistema sean compatibles con los requerimientos de operación de las pilas de combustible del laboratorio. De igual forma, por debajo de una presión de 0.25 MPa, el grupo de bombeo de hidrógeno no puede funcionar.

#### 5.2.4 Cálculo de la densidad de almacenamiento de energía de la instalación.

A partir de los datos de masa y volumen de los componentes de la instalación que almacenan hidrógeno en sus diferentes modos (depósito pulmón para almacenamiento a baja presión, depósito de hidruros metálicos y rampa de cuatro botellas para almacenamiento a 20.26 MPa), así como de sus capacidades teóricas de almacenamiento de hidrógeno, pueden obtenerse los siguientes parámetros:

- Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en masa, en términos de masa de hidrógeno almacenado por unidad de masa del medio de almacenamiento (%)
- Densidad gravimétrica de almacenamiento de energía, en términos de energía almacenada en forma de hidrógeno por unidad de masa (kWh/kg o Wh/kg)
- Densidad volumétrica de almacenamiento de energía, en términos de energía almacenada en forma de hidrógeno por unidad de volumen (kWh/l o Wh/l)

Estos parámetros son útiles para comparar las prestaciones reales de los componentes individuales de almacenamiento de hidrógeno con otros sistemas de almacenamiento de hidrógeno en particular y otros sistemas de almacenamiento de energía en general, como pueden ser los sistemas basados en baterías.

A partir de las capacidades reales de almacenamiento de los diferentes componentes obtenidas en el proceso de evaluación de la instalación, y del hidrógeno realmente disponible para su uso final (inferior a la capacidad real de

almacenamiento del componente, como se verá en detalle en el apartado dedicado al cálculo del rendimiento energético de cada componente y modo de operación), la Tabla 14 muestra los datos utilizados para el cálculo de estos parámetros, los valores obtenidos para cada componente, y a modo de resumen, los valores que se obtendrían si se considerase la masa y el volumen total de la instalación que se dedica al almacenamiento efectivo de hidrógeno, sin considerar la masa y el volumen de otros equipos y componentes necesarios para la operación de la misma, pero no dedicados al almacenamiento permanente de hidrógeno, como sería por ejemplo el grupo de bombeo.

<b>Depósito de hidruros</b>	
Masa de hidruros	130 kg
Masa de deposito, incluyendo hidruros	210 kg
Volumen depósito	54 l
Volumen de hidrógeno disponible	22 Nm <sup>3</sup>
Masa hidrógeno disponible	1.98 kg
Energía almacenada en hidrógeno	65.93 kWh
Capacidad de almacenamiento en masa (sin envolvente)	1.50%
Capacidad de almacenamiento en masa (con envolvente)	0.93%
Densidad de almacenamiento de energía en masa (sin envolvente)	0.50 kWh/kg
Densidad de almacenamiento de energía en masa (con envolvente)	0.31 kWh/kg
Densidad de almacenamiento de energía en volumen	1.22 kWh/l
<b>Depósito pulmón</b>	
Masa estimada del componente	210 kg
Volumen del componente	1000 l
Volumen de hidrógeno disponible	4 Nm <sup>3</sup>
Masa hidrógeno disponible	0.36 kg
Energía almacenada en hidrógeno	11.99 kWh
Capacidad de almacenamiento en masa	0.17%
Densidad de almacenamiento energía en masa	0.06 kWh/kg
Densidad de almacenamiento de energía en volumen	0.01 kWh/l
<b>Rampa de hidrógeno a presión</b>	
Masa total estimada de las botellas (4 unidades)	248 kg
Volumen total de las botellas (4 unidades)	200 l
Volumen de hidrógeno disponible	35 Nm <sup>3</sup>
Masa de hidrógeno disponible	3.15 kg
Energía almacenada en hidrógeno	104.88 kWh
Capacidad almacenamiento en masa	1.25%
Densidad de almacenamiento de energía en masa	0.42 kWh/kg

Densidad de almacenamiento de energía en volumen	0.52 kWh/l
<b>Total instalación</b>	
Volumen total de la instalación dedicado al almacenamiento efectivo de hidrógeno	668 kg
Masa total estimada de la instalación dedicada al almacenamiento de hidrógeno	1254 l
Volumen total de hidrógeno disponible	61 Nm <sup>3</sup>
Masa total de hidrógeno disponible	5.48 kg
Energía almacenada en hidrógeno disponible	182.80 kWh
Capacidad de almacenamiento en masa	0.82%
Densidad de almacenamiento de energía en masa	0.27 kWh/kg
Densidad de almacenamiento de energía en volumen	0.15 kWh/l

**Tabla 14: Capacidad y densidad de almacenamiento de energía de la instalación**

Si se compara el porcentaje de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en masa, se observa que el porcentaje de hidrógeno contenido en hidruros, considerando sólo el medio de almacenamiento, es superior que la capacidad correspondiente a las botellas a presión, aunque si se considera la masa del depósito, pasa a ser ligeramente más favorable el almacenamiento a presión. Igual consideración puede hacerse para la densidad de energía almacenada por unidad de masa, que queda en 0.31 kWh/kg en el depósito de hidruros, y 0.42 kWh/kg en las botellas a presión.

En términos de densidad de energía por unidad de volumen, se observa que el almacenamiento en hidruros metálicos es notablemente superior a las otras dos opciones, siendo el almacenamiento a baja presión en el depósito pulmón el método que ofrece una menor densidad de almacenamiento de energía en hidrógeno por unidad de volumen. Tanto para la densidad de energía gravimétrica como volumétrica, se observa que los valores obtenidos para esta instalación quedan lejos de las especificaciones fijadas por el DOE en la Tabla 4 para sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos.

La Tabla 15 ofrece la comparación de la densidad gravimétrica y volumétrica de energía de los componentes y del sistema global con sistemas de almacenamiento de energía eléctrica basados en baterías de plomo ácido, húmedas y con válvula de regulación, y de ion litio con tecnología NCM en el cátodo (níquel-cobalto-manganeso), conforme los valores vistos en los apartados 2.1.3 y 2.1.4. Puesto que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno almacenan energía química, y las baterías la almacenan como energía eléctrica, para poder comparar en términos similares todos los sistemas de almacenamiento, se considera que todo el hidrógeno almacenado se utiliza para generar energía eléctrica en una sistema comercial de pila de combustible de polímero sólido para aplicaciones estacionarias, con un 48% de rendimiento eléctrico medio considerando el PCI del hidrógeno (Hydrogenics, 2010).

Método de	Densidad gravimétrica	Densidad volumétrica
-----------	-----------------------	----------------------

almacenamiento	de energía eléctrica (Wh <sub>e</sub> /kg)	de energía eléctrica (Wh <sub>e</sub> /l)
Almacenamiento de hidrógeno a baja presión en depósito pulmón	27	6
Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos (sin considerar el depósito)	240	586
Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos (incluyendo el depósito)	149	586
Almacenamiento de hidrógeno en botellas a presión	200	252
Almacenamiento de hidrógeno en la instalación global	131	70
Baterías de plomo ácido húmedas	30	80
Baterías de plomo ácido con válvula de regulación	40	180
Baterías de ion litio (NCM)	150	250

**Tabla 15: Comparación de densidad de almacenamiento de energía eléctrica de la instalación con otros sistemas de almacenamiento de energía**

Se observa que la densidad gravimétrica de la instalación global es sólo ligeramente inferior a la tecnología más avanzada disponible a día de hoy de baterías de ion litio, y muy superior a la densidad gravimétrica de energía de las baterías de plomo ácido. Por componentes cabe reseñar que, tanto el almacenamiento a presión en botellas como el almacenamiento en hidruros, presentan valores de este parámetro superiores al de las baterías de ion Li. Este hecho señala que, si en el diseño de una instalación estacionaria de almacenamiento de energía eléctrica en hidrógeno existen limitaciones en cuanto a la masa final del sistema, debería considerarse a priori una importante presencia del almacenamiento en hidruros metálicos y/o a presión.

En cuanto a la densidad volumétrica de energía, se observa que el valor de la instalación global es notablemente inferior al ofrecido por las baterías de ion litio, debido fundamentalmente a la baja densidad volumétrica de energía que presenta el almacenamiento a baja presión en el depósito pulmón. No obstante, el valor para la instalación global es similar al que ofrecen las baterías de plomo ácido húmedas. Se observa que, por componentes de la instalación, el almacenamiento a presión en botellas ofrece un valor similar al de las baterías de ion litio, en tanto que el almacenamiento en hidruros metálicos ofrece más del doble de densidad volumétrica de energía que este tipo de baterías. Quiere esto decir que, si existen limitaciones en cuanto a volumen disponible en una

instalación de almacenamiento de energía eléctrica en hidrógeno, debería aquí considerarse también una importante presencia del almacenamiento en hidruros metálicos y/o a presión.

Esta recomendación cuando existen limitaciones en masa y volumen se contrapone a los criterios de rendimiento energético de componentes y de la instalación global, que se verán a continuación, y que priorizan la utilización de sistemas de almacenamiento a baja presión. Se debe por tanto encontrar un compromiso que satisfaga simultáneamente los criterios de diseño de rendimiento energético y densidad de almacenamiento de energía en masa y volumen.

### *5.2.5 Cálculo del rendimiento energético de la instalación.*

En cuanto al cálculo del rendimiento energético de la instalación, en sus diferentes modos de operación, se utilizará para su cálculo la definición recogida en el apartado 3.4. Aquí se definía el rendimiento del sistema de almacenamiento se define como el cociente entre la energía que sale del mismo en forma de hidrógeno, y la energía almacenada en forma de hidrógeno más la que se aporta en otras formas de energía (térmica y eléctrica). Con esta definición se tiene en cuenta que en ocasiones no es posible utilizar todo el hidrógeno contenido en el sistema de almacenamiento, con la consiguiente pérdida de energía. En esta definición se tiene en cuenta la energía aportada al sistema para que tenga lugar la carga o descarga de hidrógeno según sus condiciones de uso. Puesto que este rendimiento depende del número de ciclos de carga y descarga considerados, en la presente Tesis se ha calculado el rendimiento energético por ciclo y un valor estimado correspondiente a un año de operación del sistema global de producción, almacenamiento y utilización de hidrógeno.

Para el cálculo de estos rendimientos, se ha procedido a considerar los principales subsistemas de la instalación de forma individual (depósito pulmón, contenedor de hidruros metálicos e instalación de almacenamiento a presión), realizándose un balance de energía para cada uno, utilizando una metodología similar a la que se ha empleado en el análisis exergético de la instalación, expuesta en el apartado 5.3. En la estimación de las entradas y salidas de energía de cada componente se han utilizado los valores medios obtenidos a partir de la evaluación de los resultados experimentales. La Tabla 16 muestra las entradas y salidas de energía del depósito pulmón, así como el rendimiento energético calculado a partir de las mismas. Se han considerado diferentes ciclos de carga y descarga: un ciclo de llenado y vaciado, teniendo en cuenta la cantidad de hidrógeno no utilizable que queda en el depósito, seis ciclos de carga y descarga del depósito pulmón, considerando que todo el hidrógeno que sale ( $24 \text{ Nm}^3$ ), se destina a cargar el depósito de hidruros, y 8.75 ciclos de carga y descarga, considerando aquí que todo el hidrógeno que sale del depósito pulmón en estos ciclos sucesivos ( $35.2 \text{ Nm}^3$ ) se comprimen para llenar las botellas a 20.26 MPa.

<b>Depósito pulmón</b>
------------------------

<i>Un ciclo de carga y descarga</i>			
	Entrada de hidrógeno	Hidrógeno no utilizable en el depósito	Salida de hidrógeno
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	6	2	4
Energía (kWh)	17.96	5.99	11.97
<i>Rendimiento energético</i>	<i>0.67</i>		
<i>6 ciclos de carga y descarga (correspondientes al llenado del depósito de hidruros desde el depósito pulmón)</i>			
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	26	2	24
Energía (kWh)	77.84	5.99	71.85
<i>Rendimiento energético</i>	<i>0.92</i>		
<i>8.75 ciclos de carga y descarga (correspondientes al llenado de las botellas a presión desde el depósito pulmón)</i>			
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	37.2	2	35.2
Energía (kWh)	111.36	5.99	105.38
<i>Rendimiento energético</i>	<i>0.95</i>		

**Tabla 16: Cálculo de rendimientos energéticos en depósito pulmón**

De igual forma, la Tabla 17 muestra las entradas y salidas de energía del depósito de hidruros metálicos, incluyendo la energía eléctrica utilizada en la refrigeración y calentamiento de agua para los procesos de carga y descarga, así como el rendimiento energético calculado a partir de las mismas. Se han considerado diferentes ciclos de carga y descarga: un ciclo de llenado y vaciado, teniendo en cuenta la cantidad de hidrógeno no utilizable que queda en el depósito, y 1.5 ciclos de carga y descarga, considerando aquí que todo el hidrógeno que sale del depósito de hidruros metálicos en estos ciclos sucesivos (35.2 Nm<sup>3</sup>) se comprimen para llenar las botellas a 20.26 MPa.

<b>Depósito de hidruros metálicos</b>					
<i>Un ciclo de carga y descarga</i>					
	Entrada de hidrógeno	Hidrógeno no utilizable en el depósito	Salida de hidrógeno	Entrada de energía eléctrica para refrigeración (carga)	Entrada de energía eléctrica para calefacción (descarga)
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	24	2	22		

Energía (kWh)	71.85	5.99	65.86	3.36	10.07
Rendimiento energético en proceso de carga	0.88				
Rendimiento energético en proceso de descarga	0.80				
<i>Rendimiento energético total</i>	<i>0.77</i>				
<i>1.5 ciclos de carga y descarga (correspondientes al llenado de las botellas a presión desde el depósito de hidruros metálicos)</i>					
	Entrada de hidrógeno	Hidrógeno no utilizable en el depósito	Salida de hidrógeno	Entrada de energía eléctrica para refrigeración (carga)	Entrada de energía eléctrica para calefacción (descarga)
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	37.2	2	35.2		
Energía (kWh)	111.36	5.99	105.38	4.92	14.77
Rendimiento energético en proceso de carga	0.91				
Rendimiento energético en proceso de descarga	0.84				
<i>Rendimiento energético total</i>	<i>0.80</i>				

**Tabla 17: Cálculo de rendimientos energéticos en depósito de hidruros metálicos**

Finalmente, la Tabla 18 muestra las entradas y salidas de energía de la rampa de almacenamiento de gas a presión, incluyendo la energía eléctrica utilizada en el proceso de compresión de hidrógeno en el proceso de carga, así como el rendimiento energético calculado a partir de las mismas. Se han considerado en este caso un ciclo de llenado y vaciado, teniendo en cuenta la cantidad de hidrógeno no utilizable que queda en las botellas.

<b>Almacenamiento en botellas a presión</b>				
<i>Un ciclo de carga y descarga</i>				
	Entrada de hidrógeno	Hidrógeno no utilizable	Salida de hidrógeno	Entrada de energía eléctrica compresión de hidrógeno (carga)
Volumen de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> )	35.2	0.2	35	
Energía (kWh)	105.38	0.60	104.78	96.95
<i>Rendimiento energético</i>	0.52			

Tabla 18: Cálculo de rendimientos energéticos en almacenamiento en botellas a presión

Resumiendo, para cada componente, el valor de rendimiento energético por ciclo de carga/descarga es el mostrado en la Tabla 19.

<b>Componente</b>	<b>Rendimiento energético por ciclo (%)</b>
Depósito pulmón	67
Depósito de hidruros metálicos	77
Almacenamiento en botellas a presión	52

Tabla 19: Rendimiento energético por ciclo y componente de la instalación

Como se ha mencionado anteriormente, este rendimiento está influido por el número de ciclos de carga y descarga, y la proporción entre hidrógeno que queda en el sistema sin utilizar, hidrógeno total que sale del sistema, y energía (térmica o eléctrica) que entra al sistema. Esta variación es especialmente importante en el depósito pulmón, en el que el rendimiento para un ciclo es del 67%, pero para 10 ciclos se tiene un rendimiento del 98% que asciende al 99,5% para 32 ciclos. En otros casos, el número de ciclos no es relevante en el rendimiento del sistema, como sucede en el almacenamiento de hidrógeno a presión, en el que el principal factor que condiciona el bajo rendimiento obtenido es el consumo de energía eléctrica en el compresor de aire. En este caso, la energía contenida en el hidrógeno remanente que queda en las botellas sin usar es muy pequeña en relación con esta energía eléctrica consumida, por lo que el rendimiento es prácticamente constante.

Para calcular el rendimiento energético por modo de operación, es preciso tener en cuenta que, dada la diferente capacidad de almacenamiento de los anteriores subsistemas, el ciclo de carga de uno puede implicar numerosos ciclos de carga de otro. Así, por ejemplo, para cargar 24 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno en el depósito de hidruros metálicos, es preciso cargar y descargar 6 veces el depósito pulmón, teniendo en cuenta que la cantidad máxima de hidrógeno que puede salir de este sistema en estas condiciones es del orden de 4 Nm<sup>3</sup>. De igual forma, si se alimenta el compresor de hidrógeno desde el depósito pulmón para cargar las botellas a 20.26 MPa, se precisan casi nueve ciclos

completos de carga y descarga del depósito pulmón. En estas condiciones, los rendimientos energéticos por modo de operación serían los reflejados en la Tabla 20, suponiendo que al final de este modo de operación todos los subsistemas estuviesen a su máxima capacidad (ciclo de carga de la instalación completa o de los componentes considerados en cada modo de operación).

Modo de operación	Rendimiento energético (%)
Depósito pulmón a pilas de combustible	67
Compresión de H <sub>2</sub> desde depósito pulmón	49
Compresión de H <sub>2</sub> desde hidruros	39
Descarga de hidruros a pilas de combustible	71

Tabla 20: Rendimiento energético por modo de operación

Si se analiza el rendimiento de estos modos de operación durante todo el período de ensayo, con sus correspondientes ciclos de carga y descarga por componentes y subsistemas tal y como se especificaba en la Tabla 7 del apartado 4.1, se tiene que aproximadamente el 10% de la producción anual de hidrógeno almacenado en el depósito pulmón se ha utilizado directamente en el banco de ensayos de pilas de combustible, el resto fue almacenado en hidruros metálicos, aproximadamente 240 Nm<sup>3</sup>, o comprimido a 20.26 MPa, del orden de 130 Nm<sup>3</sup>. Del hidrógeno almacenado en hidruros metálicos, aproximadamente 40 Nm<sup>3</sup> se utilizaron directamente en el banco de ensayos de pilas de combustible, en tanto que el resto fue comprimido a 20.26 MPa. Con esta operación anual del sistema, los rendimientos en cada modo de operación fueron los representados en la Tabla 21.

Modo de operación	Rendimiento energético anual (%)
Depósito pulmón a pilas de combustible	96
Compresión de H <sub>2</sub> desde depósito pulmón	52
Compresión de H <sub>2</sub> desde hidruros	43
Descarga de hidruros a pilas de combustible	79

Tabla 21: Rendimiento energético anual por modo de operación

Se observa como a medida que se incrementa el número de ciclos, el rendimiento en general aumenta, ya que la cantidad de hidrógeno remanente que queda sin poder ser utilizado en aplicaciones prácticas es progresivamente menor en proporción al hidrógeno total que sale del sistema, siendo este aumento inferior en aquellos modos de operación en los que se comprime hidrógeno, por las razones expuestas anteriormente.

### 5.3 Evaluación exergetica del sistema.

Para la evaluación exergetica de la instalación se consideró el sistema formado por los equipos que aparecen en la Figura 48. La unidad de purificación no estuvo operativa durante el proceso de evaluación de la instalación, por lo que no se ha considerado a efectos de la evaluación exergetica del sistema. No obstante, a partir de datos del suministrador de esta unidad de purificación, se

ha estimado que el consumo medio de energía eléctrica en esta unidad estaría en torno a 0.5 kWh/Nm<sup>3</sup>. Esta energía eléctrica se usa fundamentalmente en acondicionar el reactor de-oxo a 300 °C y en el proceso de regeneración de los filtros de zeolitas, con el consiguiente incremento en el consumo específico de energía eléctrica (exergía) por unidad de hidrógeno producido en la instalación.

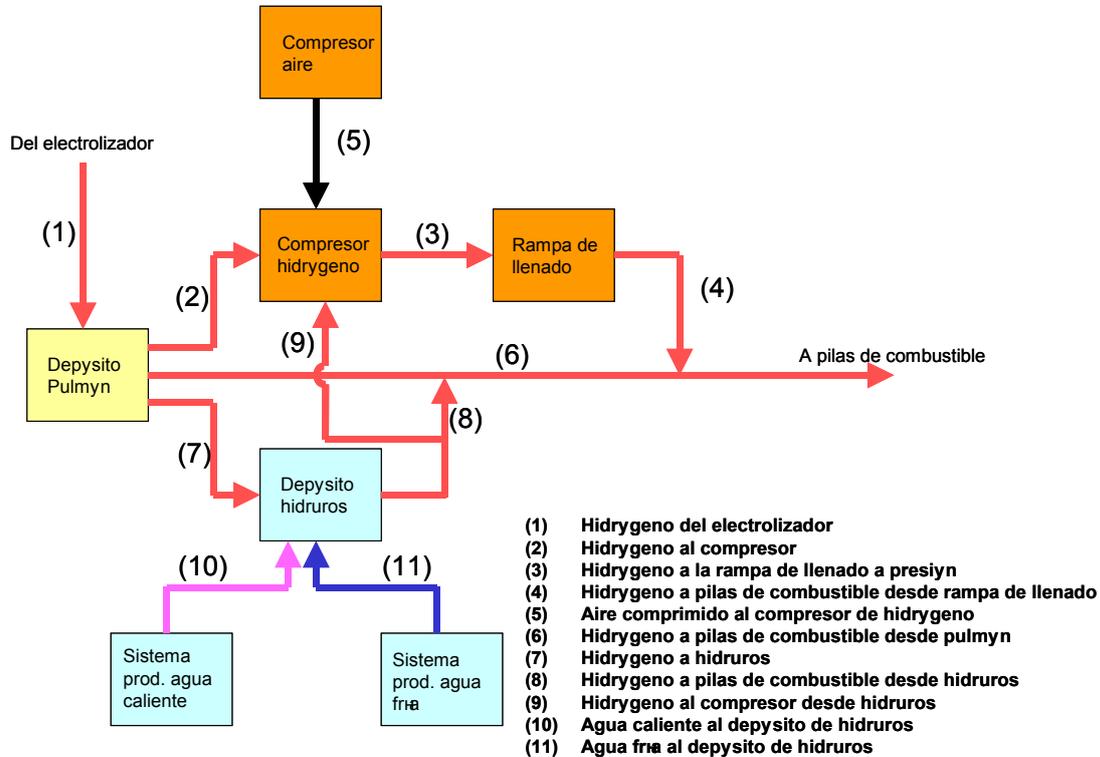


Figura 48: Límites de sistema y productos para análisis exergético

Una vez descrito el sistema y sus límites, se detallan las distintas corrientes de exergía, ya sea en forma de calor, trabajo o exergía contenida en los productos que entran y salen del mismo, de acuerdo con lo que se tendrá toda la información necesaria para realizar el análisis.

El medio ambiente de referencia se define como aire a  $T_0=298$  K y  $P_0= 0.1$  MPa (condiciones estándar de presión y temperatura). La composición del aire en estas condiciones se refleja en la Tabla 22.

Componentes	Fracción molar
N <sub>2</sub>	$X_{N_2,O} = 0.7898 (1-X_{H_2O,O})$
O <sub>2</sub>	$X_{O_2,O} = 0.2099 (1-X_{H_2O,O})$
CO <sub>2</sub>	$X_{CO_2,O} = 0.0003 (1-X_{H_2O,O})$
H <sub>2</sub> O	$X_{H_2O,O} = P_{V,H_2O}(T_0)/P_0$

Tabla 22: Composición del aire en el estado de referencia (Lozano y Valero, 1986)

Puesto que no se han encontrado experiencias previas en el análisis exergético de sistemas de almacenamiento de hidrógeno solar, ha sido preciso desarrollar una metodología específica para abordar este problema.

Se han definido todos los posibles procesos elementales o básicos en los que estén involucrados los principales dispositivos del sistema, teniendo en cuenta para cada uno un estado inicial, un estado final y todas las entradas y salidas de exergía, tanto en forma de hidrógeno como de energía, necesarias para pasar del estado inicial al estado final. Los estados finales e iniciales de cada dispositivo se alcanzan cuando los mismos están llenos o vacíos. En la práctica, en algunos sistemas, como el depósito de hidruros, siempre quedará una determinada cantidad de hidrógeno remanente, no utilizable a efectos prácticos durante la operación normal de la instalación, por lo que se desprecia la energía contenida en dicha cantidad de hidrógeno, considerándose a efectos del análisis únicamente la contenida en el hidrógeno que entra y sale del sistema.

A partir de estos datos de entradas y salidas de exergía por etapa elemental y estado, puede obtenerse un valor de destrucción de exergía específica, por unidad de masa de hidrógeno, para cada etapa (Neelis et al., 2004). Es decir, para cada etapa elemental se realiza el siguiente balance de exergía:

$$Ex^{in} = Ex^{out} + Ex^{residuos} + I \quad (9)$$

donde las pérdidas de exergía incluyen las emisiones de exergía asociadas a los desechos o residuos (exergía perdida,  $Ex^{residuos}$ ) y la destrucción de exergía (irreversibilidad,  $I$ ) pueden agruparse un término denominado pérdidas de exergía ( $Ex^{perdida}$ ), parámetro íntimamente relacionado con las irreversibilidades e ineficiencias termodinámicas del sistema, con lo que la ecuación (9) queda:

$$Ex^{in} = Ex^{out} + Ex^{perdida} \quad (10)$$

El rendimiento exergético se define como la relación entre la exergía en los productos (salida de exergía) y la entrada de exergía, según la expresión (Neelis et al., 2004):

$$\eta_{ex} = \frac{Ex^{out}}{Ex^{in}} \quad (11)$$

A partir de la expresión (10), el rendimiento exergético también puede definirse como:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{Ex^{perdida}}{Ex^{in}} \quad (12)$$

Puesto que en ninguno de los casos contemplados en este estudio existen emisiones de exergía asociadas a residuos ( $Ex^{residuos} = 0$ ), la eficiencia exergética que se calculará en cada etapa elemental queda:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{I}{Ex^{in}} \quad (13)$$

donde  $I$  es la destrucción de exergía debidas a las irreversibilidades en el proceso. Esta eficiencia exergética se calculará para el ciclo completo de carga y descarga de cada uno de los tres sistemas de almacenamiento que conforman la instalación, es decir, el depósito pulmón a baja presión, el contenedor de hidruros metálicos y la rampa de almacenamiento en botellas a alta presión. La eficiencia exergética de modos de operación que involucren a más de uno de estos componentes se calculará como el producto de las eficiencias energéticas de los componentes individuales.

Para este análisis es preciso tener en cuenta las características especiales de los sistemas de almacenamiento, que no operan en régimen estacionario con una configuración de entradas de productos por un lado, salidas de productos por otro y entradas/salidas de exergía en forma de calor o trabajo. En el análisis exergético de un sistema de almacenamiento de hidrógeno solar, se ha optado por distinguir entre el ciclo de carga y el de descarga, realizando este análisis mediante el cálculo total de las exergías utilizadas desde un estado inicial del sistema a otro estado final.

Para el cálculo de las exergías físicas y químicas se han utilizado las expresiones definidas en el apartado 3.5 por las ecuaciones (4), para el cálculo de la exergía de un sistema cerrado en unas condiciones determinadas de presión y temperatura; (5), para el cálculo de la exergía física en un flujo de materia; y (8), para el cálculo de la exergía química.

En el caso de la exergía asociada a un estado 1 de un sistema cerrado, como serían los depósitos de almacenamiento de hidrógeno, definido por una presión  $P_1$  y una temperatura  $T_1$ , la exergía física se obtendría a partir de (4), despreciando la energía cinética y potencial, quedando la expresión:

$$Ex^{PH} = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (14)$$

A bajas presiones, como sería el caso del almacenamiento en el depósito pulmón, se puede considerar que el hidrógeno se comporta como un gas perfecto, con lo que utilizando la ecuación de estado del gas ideal, la ecuación (14) puede expresarse como:

$$Ex^{PH} = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(nc_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}) \quad (15)$$

En el caso de gas no ideal, como sería el hidrógeno almacenado a 20.26 MPa, la exergía física se ha calculado utilizando la expresión (30) del anexo I.2, correspondiente a la ecuación del factor de compresibilidad, que introduce la

variable  $Z$  para representar la desviación que experimenta el comportamiento de un gas real respecto al gas ideal conforme se incrementa la presión. Así, la expresión de (14) correspondiente a la variación del volumen puede ponerse como:

$$P_0(V - V_0) = P_0 \left( \frac{m}{\rho} - \frac{m}{\rho_0} \right) = P_0 m \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (16)$$

donde  $m$  es la masa del gas y  $\rho$  su densidad. El valor de la densidad del hidrógeno a elevadas presiones, cuando se comporta como un gas no ideal, está tabulado en función de la temperatura (Perry, 1997; Zhou y Zhou, 2001; HyWeb, 2013). Por tanto, sustituyendo (16) en (14), se tiene que la exergía física de estado de un sistema cerrado, para gases reales, puede expresarse como:

$$Ex^{PH} = (U - U_0) + P_0 m \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) - T_0 (S - S_0) \quad (17)$$

Los valores de la entropía específica para el gas real se obtienen a partir de tablas de propiedades termodinámicas (Perry, 1997). Puesto que la energía interna  $U$  depende de la temperatura, si  $T$  es igual a  $T_0$ , el término de diferencia de energía interna sería cero, y las ecuaciones (15), para gas ideal, y (17), para gas real, quedarían:

- Gas ideal:

$$Ex^{PH} = PV \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right) + PV \ln \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

- Gas real:

$$Ex^{PH} = P_0 m \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) - T_0 (S - S_0) \quad (19)$$

En el caso de exergía física asociada a un flujo de materia, hidrógeno en este caso, considerado gas ideal, la exergía física específica de un flujo de hidrógeno, por unidad de masa, se calcula en términos de la capacidad térmica a presión constante,  $c_p$ , y la razón de calores específicos,  $\gamma$ , de la siguiente forma:

$$ex^{PH} = c_p T_0 \left[ \frac{T}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (20)$$

Para elevadas presiones, la anterior expresión no es válida, utilizándose entonces directamente la expresión (5) para el cálculo de la exergía física de un flujo de hidrógeno considerado gas real. Para determinar el valor de la entropía y la entalpía específica en estas condiciones de gas real se recurre a tablas de propiedades termodinámicas (Perry, 1997).

En cada caso, para la determinación de la exergía química de flujos de hidrógeno o de estados de componentes que contengan hidrógeno gaseoso, se calcula el producto de la masa, en el caso de estados, o el caudal másico, en el caso de flujos de hidrógeno, por la exergía específica del hidrógeno ( $ex^{CH}$ ), estimada en 245 kJ/mol (Gómez Camacho, 2006) como se vio en el apartado 3.5.

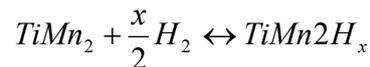
En el caso particular del cálculo de la exergía química en los estados del depósito de hidruros, debe calcularse la exergía química de la fase hidruro en ambos estados, considerando el depósito vacío y el depósito lleno, teniendo en cuenta la reacción de formación del hidruro y la de liberación de hidrógeno a partir del mismo. El balance de exergía en una reacción química puede expresarse como:

$$\sum Exergid^{CH}_{reactivos} = \sum Exergid^{CH}_{productos} - \Delta G_{reacci\grave{o}n} \quad (21)$$

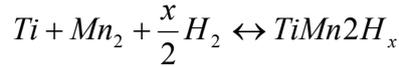
donde  $\Delta G_{reacci\grave{o}n}$  es la variación de la energía libre en la reacción. Se observa que precisamente esta variación de energía libre se corresponde con la exergía destruida en la reacción. Para una reacción química a T constante, la variación de la energía libre viene dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

El almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos de la instalación del INTA utiliza TiMn<sub>2</sub>, con lo que la reacción de formación del hidruro sería en este caso:



No se han encontrado valores de exergía química para la aleación TiMn<sub>2</sub>, por lo que para el cálculo de la exergía química de la fase TiMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub> se propone utilizar la reacción de formación del hidruro a partir de los elementos químicos que lo forman:



A partir del balance de exergía propuesto en (21), la exergía química de la fase hidruro quedaría como:

$$Ex^{CH}_{TiMn_2H_x} = Ex^{CH}_{Ti} + 2Ex^{CH}_{Mn} + \frac{x}{2}Ex^{CH}_{H_2} - \Delta G_{f,TiMn_2H_x} \quad (23)$$

donde

$$\Delta G_{f,TiMn_2H_x} = \Delta H_{f,TiMn_2H_x} - T\Delta S_{f,TiMn_2H_x} \quad (24)$$

Suponiendo que la reacción tiene lugar a temperatura constante. En la anterior expresión, el valor de la entalpía de formación del hidruro que se considera es el valor calculado a partir de datos experimentales en el apartado 5.2.3, correspondiente a - 36.66 kJ/mol H<sub>2</sub>, ya que la reacción es exotérmica. El valor de ΔS para esta reacción corresponde fundamentalmente al cambio de hidrógeno molecular a hidrógeno atómico disuelto en la malla cristalina, y se corresponde aproximadamente con la entropía estándar del hidrógeno, S<sup>0</sup> = 130 J/mol K, con lo que ΔS ≈ 130 J/mol K para todos los sistemas hidrógeno-metal (Züttel, 2004).

Los valores de las exergías químicas estándar del Ti y del Mn se toman de tablas (Szargut et al., 1988), tomándose para el hidrógeno molecular el valor anteriormente mencionado de 245 kJ/mol (Gómez Camacho, 2006)

Con estos valores, la destrucción de exergía química del hidruro desde un estado a otro se corresponde con la variación de la energía libre, que a su vez depende de la variación de la entalpía y entropía entre ambos estados, suponiendo que el proceso tiene lugar a temperatura constante.

En función de los equipos utilizados en estos procesos de carga o descarga, se tienen diferentes casos que serán analizados de forma separada en los siguientes apartados. En cada caso, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total se calcula como la exergía que entra al sistema, menos la exergía que sale del sistema y la que queda en él, correspondiente a la diferencia de exergía entre el estado final (2) e inicial (1). En forma de ecuación:

$$I = \sum Ex_{in} - \left[ \sum Ex_{out} - (Ex_2 - Ex_1) \right] \quad (25)$$

donde I representa la irreversibilidad o destrucción de exergía, siempre positiva en sistemas no reversibles.

Se calcula también la irreversibilidad específica, por Nm<sup>3</sup> y por kg de hidrógeno que entra o sale del dispositivo considerado en cada caso.

Los datos generales utilizados en todos los casos son los siguientes:

- Densidad de hidrógeno en condiciones normales:  $89.9 \text{ g/Nm}^3$
- Capacidad térmica a presión constante del hidrógeno ( $c_p$ ):  $14.3 \text{ kJ/kgK}$
- Cociente de capacidades térmicas ( $\gamma$ ) del hidrógeno: 1.4
- Exergía química de hidrógeno:  $245 \text{ kJ/mol}$
- Consumo medio de energía térmica en hidruros:  $0.46 \text{ kWh/Nm}^3$  ( $1649 \text{ kJ/Nm}^3$ ,  $18.33 \text{ kJ/g H}_2$ )
- Consumo estimado de energía eléctrica en compresor de aire:  $2.77 \text{ kWh/Nm}^3$  ( $9972 \text{ kJ/Nm}^3$ ,  $110.92 \text{ kJ/g H}_2$ )
- COP enfriadoras: 3
- Rendimiento calefactor para producción agua caliente para desorción de hidruros: 1
- Condiciones normales de referencia: aire a  $0^\circ \text{ C}$ , 1 atm.

### 5.3.1 Caso 1: Llenado del pulmón desde el electrolizador

La Figura 49 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo.

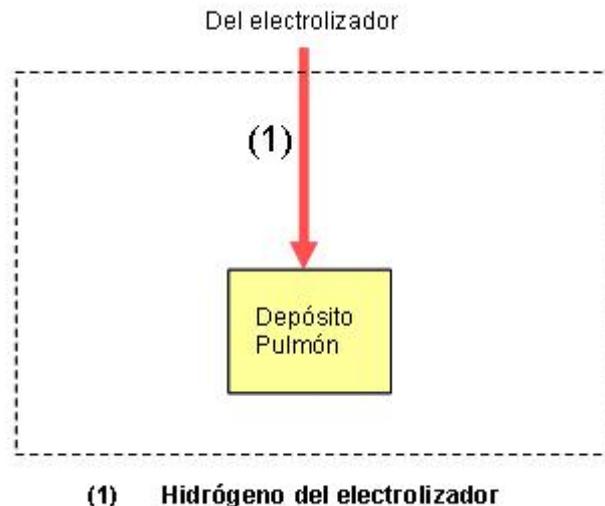


Figura 49: Caso 1: Llenado del pulmón desde el electrolizador

La Tabla 23 muestra el balance de exergía para el Caso 1. En ella se detallan las condiciones ambientales y especificaciones de los estados inicial y final, así como de las entradas y salidas al volumen de control. A partir de estas condiciones ambientales se determina la exergía química, la exergía física y la suma de ambas, denominada exergía total. El Estado 1 corresponde al depósito pulmón vacío, y el Estado 2 al depósito pulmón lleno. Para el cálculo de la exergía física de los Estados 1 y 2 se ha utilizado la expresión (18), y la expresión (20) para el cálculo de la exergía física de la Entrada (1). En todos los casos se ha supuesto que el hidrógeno se comporta como gas ideal en

estas condiciones de presión y temperatura. El volumen del depósito es 1000 l. La exergía química de los Estados 1, 2 y la Entrada (1) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de la Entrada (1) por la exergía específica del hidrógeno.

	Estado 1	Estado 2	Entrada (1)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno
Temperatura (K)	298	298	298
Presión absoluta (MPa)	0.3	0.7	0.7
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	1.82	5.46	3.64
Exergía química (MJ)	20.05	60.16	40.11
Exergía física (MJ)	0.13	0.77	0.78
Exergía total (MJ)	20.18	60.93	40.89
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			11.23

**Tabla 23: Balance de exergía para Caso 1**

A partir de estos datos iniciales y de entradas/salidas, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total se calcula como la exergía del sistema en el estado 1, más la exergía que entra al sistema (1), menos la exergía del sistema en el estado 2. Es decir:

$$I_{Caso1} = Ex^{Estado1} - Ex^{Estado2} + Ex^{Entrada(1)}$$

Los valores obtenidos de destrucción de exergía y de irreversibilidad específica son los siguientes:

- Irreversibilidad (destrucción de exergía): 0.14 MJ
- Irreversibilidad específica por unidad de volumen: 0.04 MJ/Nm<sup>3</sup>
- Irreversibilidad específica por unidad de masa: 0.41 MJ/kg

### 5.3.2 Caso 2: Vaciado del pulmón

La Figura 50 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo. Las salidas (2), (6) y (7) no son simultáneas, sino diferentes caminos que puede seguir el hidrógeno, dependiendo si va a compresión, al depósito de hidruros o directamente al uso final.

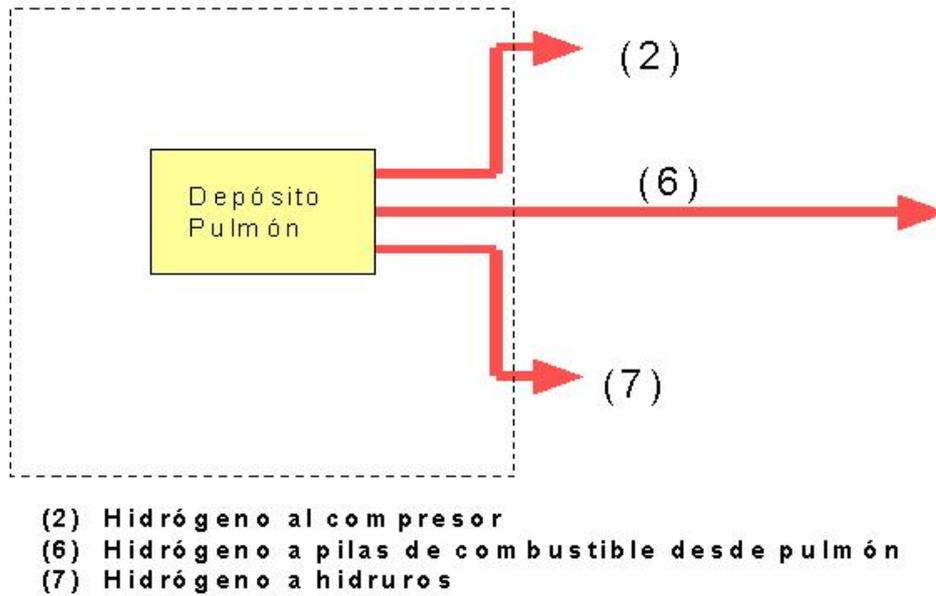


Figura 50: Caso 2: Vaciado del pulmón

La Tabla 24 muestra el balance de exergía para el Caso 1. El Estado 1 corresponde al depósito pulmón lleno, y el Estado 2 al depósito pulmón vacío. Para el cálculo de la exergía física de los Estados 1 y 2 se ha utilizado la expresión (18), y la expresión (20) para el cálculo de la exergía física de las Salidas (2), (6) y (7). En todos los casos se ha supuesto que el hidrógeno se comporta como gas ideal en estas condiciones de presión y temperatura. La exergía química de los Estados 1, 2 y las Salidas (2),(6) y (7) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de las Salidas (2),(6) y (7) por la exergía específica del hidrógeno.

	Estado 1	Estado 2	Salidas (2), (6) y (7)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno
Temperatura (K)	298	298	298
Presión absoluta (MPa)	0.7	0.3	0.5
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	5.46	1.82	3.64
Exergía química (MJ)	60.16	20.05	40.11
Exergía física (MJ)	0.77	0.13	0.64
Exergía total (MJ)	60.93	20.18	40.75
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			11.19

Tabla 24: Balance de exergía para Caso 2

La presión considerada en las salidas de hidrógeno es la presión media durante el proceso de descarga.

A partir de estos datos iniciales y de entradas/salidas, la destrucción de exergía

(irreversibilidad) total se calcula como la exergía del sistema en el estado 1, menos la exergía del sistema en el estado 2 y la exergía que sale del sistema por cualquiera de los diferentes caminos posibles (2), (6) y (7).

$$I_{Caso\ 2} = Ex^{Estado\ 1} - Ex^{Estado\ 2} - Ex^{Salidas\ (2),(6),(7)}$$

Los valores obtenidos de destrucción de exergía y de irreversibilidad específica son los siguientes:

- Irreversibilidad (destrucción de exergía): 0.01 MJ
- Irreversibilidad específica por unidad de volumen: 2.12 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Irreversibilidad específica por unidad de masa: 23.61 kJ/kg

El rendimiento exergético del proceso de carga y descarga del depósito pulmón (casos 1 y 2), se calcula como:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{(I_{Caso\ 1} + I_{Caso\ 2})}{Ex^{Entrada\ (1)}}$$

Obteniéndose así un rendimiento exergético del 99.6% en este proceso de carga y descarga.

### 5.3.3 Caso 3: Llenado del depósito de hidruros

La Figura 51 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo. En este caso se tiene una entrada de hidrógeno, Entrada (7) y una entrada de energía eléctrica, Entrada (12), utilizada para enfriar el agua de refrigeración que circula por el depósito de hidruros.

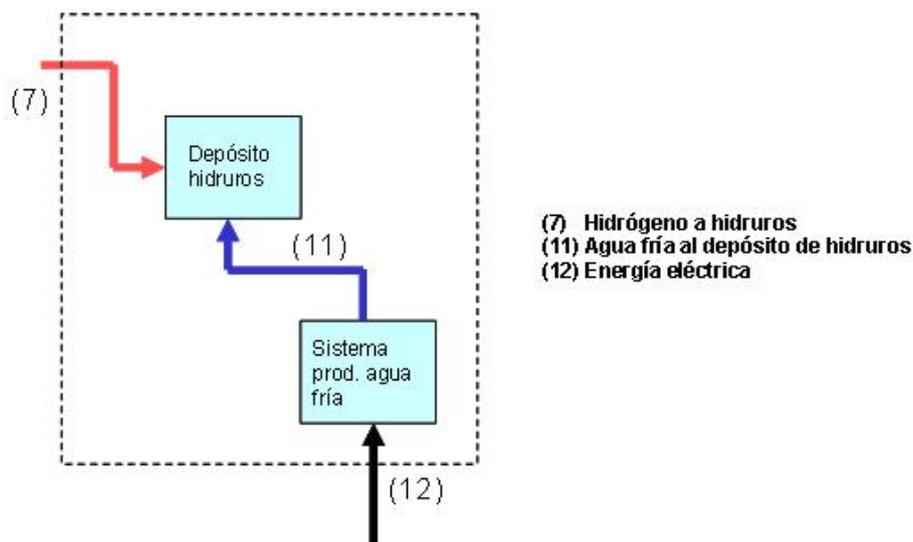


Figura 51: Caso 3: Llenado del depósito de hidruros

En este Caso 3, el hidruro reacciona con el hidrógeno que entra para pasar del Estado 1 al Estado 2, liberando en el proceso una energía térmica que es

evacuada del contenedor con agua fría, enfriada con el aporte de energía eléctrica de la Entrada(12). El Estado 1 corresponde al depósito de hidruros vacío, y el Estado 2 al depósito de hidruros lleno.

Para el cálculo de la exergía física de los Estados 1 y 2 se ha utilizado la expresión (18), y la expresión (20) para el cálculo de la exergía física de la Entrada (7). En todos los casos se ha supuesto que el hidrógeno se comporta como gas ideal en estas condiciones de presión y temperatura.

Puesto que la masa de Ti y Mn permanece constante en todo el proceso, su aportación a la exergía química del hidruro también permanece constante, con lo que de las expresiones (23) y (24) se deduce que la variación de la exergía química desde el Estado 1 al Estado 2 sería:

$$\Delta Ex_{TiMn_2H_x,1\rightarrow 2}^{CH} = \Delta Ex_{1\rightarrow 2, H_2}^{CH} - \Delta H_{1\rightarrow 2} + T\Delta S_{1\rightarrow 2} \quad (26)$$

Dependiendo por tanto de la variación de la concentración de hidrógeno en el hidruro y de la destrucción de exergía desde un estado a otro, que se corresponde con la variación de la energía libre como se ha visto anteriormente. Esta variación de la energía libre depende a su vez de la variación de la entalpía y entropía entre ambos estados, suponiendo que el proceso tiene lugar a temperatura constante. A partir del valor obtenido experimentalmente de  $\Delta H$  para la reacción de formación del hidruro (-36.66 kJ/mol  $H_2$ ), se comprueba que la variación de entalpía se corresponde con la energía térmica evacuada gracias a la energía eléctrica de la Entrada (12), aplicando el COP correspondiente de la enfriadora. La variación de exergía correspondiente a la variación en la concentración de hidrogeno en el hidruro se corresponde con la exergía química aportada por la Entrada (7) de hidrógeno al volumen de control. Por tanto, la variación de exergía química entre el estado 1 y el 2 puede expresarse como:

$$\Delta Ex_{TiMn_2H_x,1\rightarrow 2}^{CH} = Ex^{CH, Entrada (7)} - Ex^{Entrada (12)} + I_{1\rightarrow 2}^{CH} \quad (27)$$

La exergía química de los Estados 1 y 2, correspondiente a la exergía del hidruro  $TiMn_2H_x$ , se ha calculado multiplicando el número de moles de cada elemento por su exergía química, utilizándose los siguientes valores:

- $ex_{Ti}^{CH,0} = 906.9$  kJ/mol
- $ex_{Mn}^{CH,0} = 482.3$  kJ/mol
- $ex_{H_2}^{CH,0} = 245$  kJ/mol

La exergía química de la Entrada (7) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de la Entrada (7) por la exergía específica del hidrógeno. La Tabla 25 muestra el balance de exergía para el Caso 3.

	Estado 1	Estado 2	Entrada (7)	Entrada (12)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno	Energía eléctrica
Temperatura (K)	298	298	298	-
Presión absoluta (MPa)	0.15	0.95	0.5	-
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	2	24	22	-
Exergía química (MJ)	1564.31	1806.59	242.28	-
Exergía física (MJ)	0.00003	0.004	3.84	-
Exergía total (MJ)	1564.31	1806.59	246.13	12.08
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			11.19	0.55

Tabla 25: Balance de exergía para Caso 3

Se comprueba que la exergía física del depósito es prácticamente despreciable frente a la exergía química, ya que esta exergía física corresponde exclusivamente a la fracción de hidrógeno en fase gas no fijada en el hidruro. Puesto que el volumen ocupado por esta fase de hidrógeno a baja presión es muy pequeño, del orden de 3 l, el valor asociado de exergía física, conforme a la expresión (18) es del orden de 0.04 MJ en el caso del depósito lleno (Estado 2), muy inferior al valor de 1806.59 MJ correspondiente a la exergía química en dicho estado. En relación con las exergías químicas de los Estados 1 y 2, la aportación de los 130 kg de aleación de TiMn<sub>2</sub> a la exergía química total del depósito es muy superior a la del hidrógeno almacenado en ambos estados. En concreto, la exergía de los metales en ambos Estados suma 1542.28 MJ, ya que su masa es la misma en los dos estados; en tanto que la aportación del hidrógeno almacenado es de 264.31 MJ.

En la Entrada (12), se observa que toda la exergía corresponde al consumo de energía eléctrica en enfriadoras.

$$I_{\text{Caso 3}} = Ex^{\text{Estado 1}} - Ex^{\text{Estado 2}} + Ex^{\text{Entrada(7)}} + Ex^{\text{Entrada(12)}}$$

Se observa que, a pesar de los elevados valores de exergía en los Estados 1 y 2, puesto que gran parte de ella corresponde a la exergía química del hidruro que permanece constante en ambos estados, la diferencia de exergía entre los Estados 1 y 2 corresponde prácticamente con la diferencia de exergía del hidrógeno almacenado en ambos estados. A partir de los datos iniciales y de entradas/salidas de la Tabla 25, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica es la siguiente:

- Irreversibilidad (destrucción de exergía): 15.92 MJ
- Irreversibilidad específica por unidad de volumen: 0.72 MJ/Nm<sup>3</sup>

- Irreversibilidad específica por unidad de masa: 8.05 MJ/kg

#### 5.3.4 Caso 4: Descarga del depósito de hidruros

La Figura 52 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo. En este caso se tiene una entrada de energía eléctrica, Entrada (13), utilizada para calentar el agua de circula por el depósito de hidruros en el proceso de descarga, y dos posibles salidas de hidrógeno, Salidas (8) y (9), destinadas a uso final y almacenamiento a presión respectivamente.

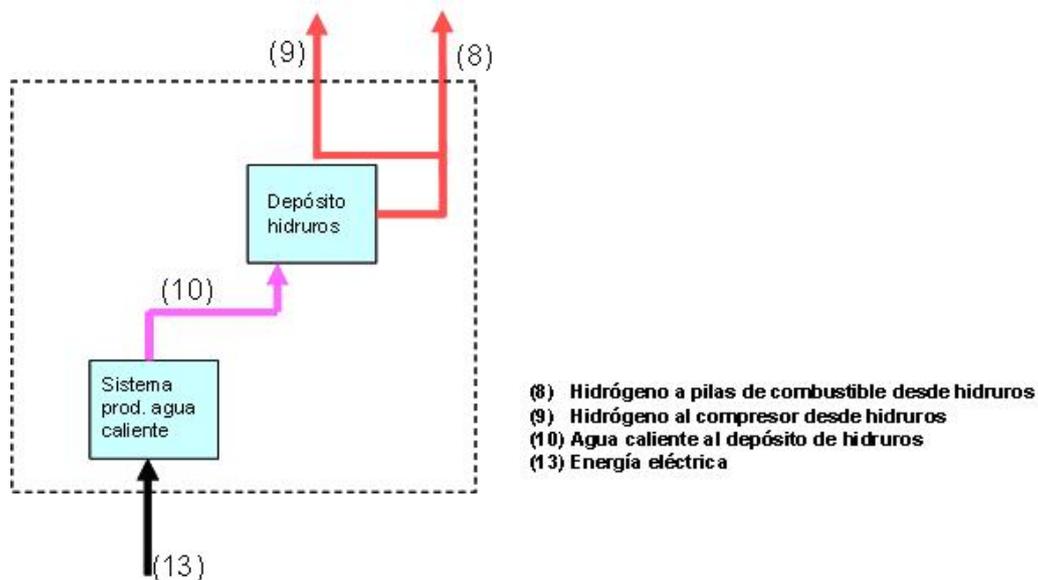


Figura 52: Caso 4: Descarga del depósito de hidruros

La Tabla 26 muestra el balance de exergía para el Caso 4. El Estado 1 corresponde al depósito de hidruros lleno, y el Estado 2 al depósito de hidruros vacío. Para el cálculo de la exergía física de los Estados 1 y 2 se ha utilizado la expresión (18), y la expresión (20) para el cálculo de la exergía física de las Salidas (8) y (9). En todos los casos se ha supuesto que el hidrógeno se comporta como gas ideal en estas condiciones de presión y temperatura. La exergía química de los Estados 1 y 2, correspondiente a la exergía del hidruro  $TiMn_2H_x$  se ha calculado de igual forma que en el caso anterior, se ha calculado multiplicando el número de moles de cada elemento por su exergía química. Para todos los elementos y moléculas se han empleado los mismos valores de exergía química estándar que en Caso 3.

La exergía química de las Salidas (8) y (9) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de las Salidas (8) y (9) por la exergía específica del hidrógeno.

	Estado 1	Estado 2	Entrada (13)	Salidas (8) y (9)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Energía eléctrica	Hidrógeno

Temperatura (K)	298	298	-	298
Presión absoluta (MPa)	0.95	0.15	-	0.4
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	24	2	-	22
Exergía química (MJ)	1806.59	1564.31	-	242.28
Exergía física (MJ)	0.004	0.00003	-	3.31
Exergía total (MJ)	1806.59	1564.31	36.25	245.59
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			1.65	11.16

**Tabla 26: Balance de exergía para Caso 4**

En la Entrada (13), se observa que toda la exergía corresponde al consumo de energía eléctrica en calefacción de agua. En este caso:

$$I_{Caso\ 4} = Ex^{Estado\ 1} - Ex^{Estado\ 2} + Ex^{Entrada(13)} - Ex^{Salida(8),(9)}$$

A partir de los datos iniciales y de entradas/salidas, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica es la siguiente:

- Irreversibilidad (destrucción de exergía): 32.95 MJ
- Irreversibilidad específica por unidad de volumen: 1.50 MJ/Nm<sup>3</sup>
- Irreversibilidad específica por unidad de masa: 16.66 MJ/kg

Nuevamente, el rendimiento exergético del proceso de carga y descarga del depósito de hidruros (casos 3 y 4), se calcula como:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{(I_{Caso\ 3} + I_{Caso\ 4})}{Ex^{Entrada(7)} + Ex^{Entrada(12)} + Ex^{Entrada(13)}}$$

Obteniéndose así un valor del 83% en este proceso de carga y descarga.

### 5.3.5 Caso 5: Llenado de botellas a presión

La Figura 53 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo. En este caso se tiene una entrada de energía eléctrica, Entrada (14), utilizada para alimentar el compresor de aire que proporciona aire comprimido a la bomba de hidrógeno, y dos posibles entradas de hidrógeno, Entradas (2) y (9), procedentes del depósito pulmón y del contenedor de hidruros respectivamente. Se tendría también una entrada de aire al compresor de aire, pero puesto que se considera aire a 298 K y 1 atm., en equilibrio con el medio ambiente de referencia, su exergía es cero.

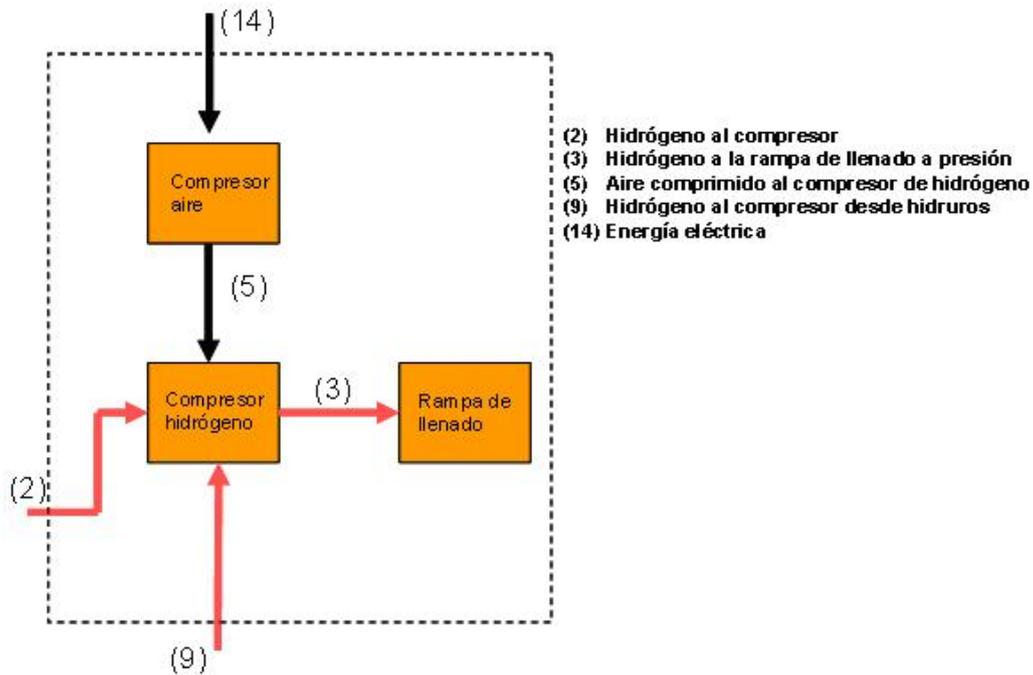


Figura 53: Caso 5: Llenado de botellas a presión

La Tabla 27 muestra el balance de exergía para el Caso 5 considerando el hidrógeno procedente del contenedor de hidruros metálicos, en tanto que la Tabla 28 muestra el balance de exergía para este Caso si se considera el hidrógeno procedente del depósito pulmón. El Estado 1 corresponde a las botellas a presión vacías, y el Estado 2 a las botellas a presión llenas. Para el cálculo de la exergía física del Estado 1 se ha utilizado la expresión (18), considerando gas ideal. Para el cálculo de la exergía física del Estado 2 se ha utilizado la expresión (19), considerando gas real con un valor de densidad a 200 atm de 14,49 g/l (NIST, 2013).

Para el cálculo de la exergía física de las Entradas (2) y (9) se ha utilizado la expresión (20) correspondiente a gas ideal. La exergía química de los Estados 1, 2 y las Entradas (2) y (9) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de las Entradas (2) y (9) por la exergía específica del hidrógeno.

	Estado 1	Estado 2	Entrada (14)	Entrada (9)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Energía eléctrica	Hidrógeno
Temperatura (K)	298	298	-	298
Presión absoluta (MPa)	0.2	20.1	-	0.4
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	0.2	35.2	-	35
Exergía química (MJ)	2.20	387.65	-	385.45
Exergía física (MJ)	0,0001	18.53	-	5.26

Exergía total (MJ)	2.20	406.18	349.02	390.71
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			9.97	11.16

Tabla 27: Balance de exergía para el Caso 5, considerando hidrógeno procedente de hidruros

	Estado 1	Estado 2	Entrada (14)	Entrada (2)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Energía eléctrica	Hidrógeno
Temperatura (K)	298	298	-	298
Presión (MPa)	0.2	20.1	-	0.5
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	0.2	35.2	-	35
Exergía química (MJ)	2.20	387.65	-	385.45
Exergía física (MJ)	0.0001	18.53	-	6.12
Exergía total (MJ)	2.20	406.18	349.02	391.56
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			9.97	11.19

Tabla 28: Balance de exergía para el Caso 5, considerando hidrógeno procedente de depósito pulmón

En la Entrada (14), se observa que toda la exergía corresponde al consumo de energía eléctrica en el compresor de aire. En este caso, se tienen dos posibles valores de irreversibilidad en el proceso, dependiendo de las entradas consideradas:

$$I_{Caso\ 5} = Ex^{Estado\ 1} - Ex^{Estado\ 2} + Ex^{Entrada\ (9)} + Ex^{Entrada\ (14)}$$

$$I_{Caso\ 5} = Ex^{Estado\ 1} - Ex^{Estado\ 2} + Ex^{Entrada\ (2)} + Ex^{Entrada\ (14)}$$

A partir de estos datos iniciales y de entradas/salidas, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica, considerando las dos opciones de entrada de hidrógeno, es la resumida en la Tabla 29.

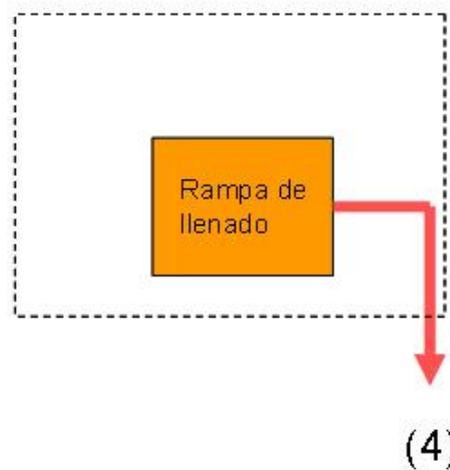
	Entradas (9) y (14)	Entradas (2) y (14)
Irreversibilidad (destrucción de exergía) (MJ)	335.75	336.61
Irreversibilidad específica por unidad de volumen (MJ/Nm <sup>3</sup> )	9.59	9.62

Irreversibilidad específica por unidad de masa (MJ/kg)	106.71	106.98
--	--------	--------

Tabla 29: Destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica para el Caso 5

### 5.3.6 Caso 6: Vaciado de botellas a presión

La Figura 54 muestra el volumen de control considerado para el proceso y las entradas y salidas que intervienen en el mismo. En este caso sólo se tiene la salida de hidrógeno hacia su uso final en el banco de ensayos de pilas de combustible, Salida (4).



(4) Hidrógeno a pilas de combustible desde rampa de llenado

Figura 54: Caso 6: Vaciado de botellas a presión

La Tabla 30 muestra el balance de exergía para el Caso 6. El Estado 2 corresponde a las botellas a presión vacías, y el Estado 1 a las botellas a presión llenas. Como en el caso anterior, para el cálculo de la exergía física del Estado 1 se ha utilizado la expresión (19), considerando gas real con un valor de densidad a 200 atm de 14,49 g/l (NIST, 2013). Para el cálculo de la exergía física del Estado 2 se ha utilizado la expresión (18), considerando gas ideal. Para el cálculo de la exergía física de la Salida (4) se ha utilizado la expresión (20) correspondiente a gas ideal. La exergía química de los Estados 1, 2 y la Salida (4) se ha calculado multiplicando la masa de hidrógeno en cada Estado y el caudal másico de la Salida (4) por la exergía específica del hidrógeno.

	Estado 1	Estado 2	Salida (4)
Producto	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno
Temperatura (K)	298	298	298
Presión absoluta (MPa)	20.1	0.2	0.4
Cantidad (Nm <sup>3</sup> )	35.2	0.2	35

Exergía química (MJ)	387.65	2.20	385.45
Exergía física (MJ)	18.53	0.0001	4.16
Exergía total (MJ)	406.18	2.20	389.61
Exergía total específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )			11.13

Tabla 30: Balance de exergía para el Caso 6

A partir de estos datos iniciales y de entradas/salidas, la destrucción de exergía (irreversibilidad) total y específica es la siguiente:

$$I_{Caso\ 6} = Ex^{Estado\ 1} - Ex^{Estado\ 2} - Ex^{Salida(4)}$$

- Irreversibilidad (destrucción de exergía): 14.37 MJ
- Irreversibilidad específica por unidad de volumen: 0.41 MJ/Nm<sup>3</sup>
- Irreversibilidad específica por unidad de masa: 4.57 MJ/kg

Como en casos anteriores, el rendimiento exergético del proceso de carga y descarga de las botellas a presión (casos 5 y 6), se calcula como 1- (destrucción de exergía/ entrada total de exergía). Puesto que en este caso se tienen dos posibles entradas de exergía diferentes, según se considere la carga a partir del depósito pulmón, Entrada (2), o del depósito de hidruros, Entrada (9), en cada caso se obtendría una expresión diferente del rendimiento:

- Carga desde el depósito pulmón

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{(I_{Caso\ 5} + I_{Caso\ 6})}{Ex^{Entrada(2)} + Ex^{Entrada(14)}}$$

- Carga desde el depósito de hidruros metálicos

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{(I_{Caso\ 5} + I_{Caso\ 6})}{Ex^{Entrada(9)} + Ex^{Entrada(14)}}$$

Puesto que en la práctica la diferencia entre la exergía de la entrada (2) y la de la entrada (9) es relativamente pequeña, el valor de rendimiento exergético obtenido en ambos modos de operación es del 53% para el proceso global de carga y descarga.

### 5.3.7 Análisis de resultados por modo de operación.

De la Tabla 31 a la Tabla 34 se muestran las irreversibilidades totales para los cuatro posibles modos de operación de la instalación.

**Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde las botellas a presión**

Casos	Irreversibilidad específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )	
1	0.04	
2	0.002	
5	9.62	
6	0.41	
<b>Total</b>	<b>10.07</b>	
<b>Volumen total de hidrógeno descargado (Nm<sup>3</sup>)</b>		<b>35</b>
<b>Irreversibilidad total (MJ)</b>		<b>352.35</b>

Tabla 31: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde las botellas a presión

**Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde pulmón**

Casos	Irreversibilidad específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )	
1	0.04	
2	0.002	
<b>Total</b>	<b>0.04</b>	
<b>Volumen total de hidrógeno descargado (Nm<sup>3</sup>)</b>		<b>3.64</b>
<b>Irreversibilidad total (MJ)</b>		<b>0.14</b>

Tabla 32: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde pulmón

**Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde hidruros**

Casos	Irreversibilidad específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )	
1	0.04	
2	0.002	
3	0.72	
4	1.50	
<b>Total</b>	<b>2.26</b>	
<b>Volumen total de hidrógeno descargado (Nm<sup>3</sup>)</b>		<b>22</b>
<b>Irreversibilidad total (MJ)</b>		<b>49.73</b>

Tabla 33: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde hidruros

**Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde las botellas a presión vía hidruros metálicos**

Casos	Irreversibilidad específica (MJ/Nm <sup>3</sup> )	
1	0.04	
2	0.002	

3	0.72	
4	1.50	
5	9.59	
6	0.41	
<b>Total</b>	<b>12.26</b>	
<b>Volumen total de hidrógeno descargado (Nm<sup>3</sup>)</b>		<b>35</b>
<b>Irreversibilidad total (MJ)</b>		<b>429.25</b>

Tabla 34: Irreversibilidad total en utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía hidruros metálicos

La Tabla 35 presenta la destrucción de exergía específica, en términos de MJ/kg de hidrógeno, para cada modo de operación del sistema.

Modo de operación del sistema	Casos	Destrucción específica de exergía (MJ/kg)
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde pulmón (No. 1)	1,2	0.44
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía pulmón (No. 2)	1,2,5,6	111.98
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía hidruros metálicos (No. 3)	1,2,3,4,5,6	136.42
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde hidruros (No. 4)	1,2,3,4	25.15

Tabla 35: Destrucción de exergía específica para cada modo de operación del sistema

Puede verse que el modo de operación más ineficiente, desde el punto de vista de eficiencia exergética, consiste en utilizar hidrógeno solar a alta presión en las pilas de combustible del laboratorio de ensayos, ya sea comprimido directamente desde el depósito pulmón (111.98 MJ/kg de hidrógeno) o desde el depósito de hidruros metálicos (136.42 MJ/kg de hidrógeno). Esta elevada destrucción de exergía se debe al alto consumo de exergía en el compresor de aire que alimenta al grupo de bombeo de hidrógeno. Como segunda opción más eficiente figura el uso de hidrógeno procedente directamente del depósito de hidruros metálicos (25.15 MJ/kg de hidrógeno), por lo que puede considerarse esta opción, desde el punto de vista de eficiencia exergética, una interesante solución si no existen limitaciones en otros aspectos (espacio disponible, peso del sistema, necesidad de instalaciones auxiliares, requisitos de calidad del hidrógeno, etc.). Obviamente, la opción más eficiente consiste en utilizar en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible el hidrógeno almacenado directamente en el depósito intermedio a baja presión (0.44 MJ/kg de hidrógeno).

Estos resultados pueden verse de forma gráfica en la Figura 55.

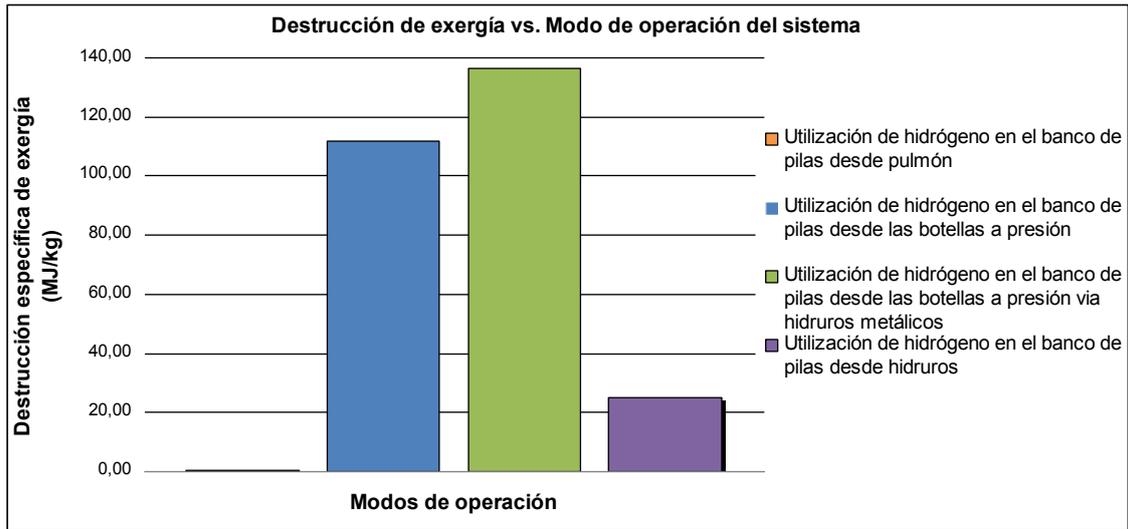


Figura 55: Destrucción de exergía específica para cada modo de operación del sistema

En términos de eficiencia exergética, el rendimiento para cada uno de los procesos de carga y descarga, en los diferentes componentes de la instalación, eran los mostrados en la Tabla 36.

Componente	Eficiencia exergética
Depósito pulmón	0.997
Depósito de hidruros metálicos	0.83
Rampa de botellas a alta presión	0.53

Tabla 36: Eficiencia exergética del proceso de carga/descarga en los principales componentes de la instalación

El rendimiento exergético total asociado a los diferentes modos de operación posibles se calculará como el producto de los rendimientos exergéticos de los componentes que intervienen en dichos modos de operación, obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 37.

Modo de operación del sistema	Casos	Eficiencia exergética (%)
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde pulmón (No. 1)	1,2	99.7
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía pulmón (No. 2)	1,2,5,6	53
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión vía hidruros metálicos (No. 3)	1,2,3,4,5,6	44
Utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde hidruros (No. 4)	1,2,3,4	83

Tabla 37: Eficiencia exergética para cada modo de operación del sistema

De forma análoga a las conclusiones extraídas sobre la destrucción de exergía específica en los diferentes modos de operación, se observa que la

configuración más eficiente desde el punto de vista exergético, y por tanto la que debería prevalecer siempre que fuese posible, consiste en el suministro de hidrógeno al uso final, el banco de pilas de combustible en este caso, a partir del almacenamiento en baja presión, directamente a la presión de suministro del electrolizador. Esta opción presenta un rendimiento exergético del 99.7%. No obstante, esta opción puede requerir grandes volúmenes de almacenamiento, por lo que, dependiendo de la masa de hidrógeno a almacenar, puede considerarse como segunda opción el almacenamiento en hidruros metálicos, y el suministro de hidrógeno al uso final directamente a la presión de salida del depósito de hidruros. Esta opción presenta un rendimiento del 83%. En caso de necesitarse un almacenamiento a presión, que involucre el uso de compresores, el rendimiento exergético puede caer al 50-40%. No obstante, otras instalaciones ofrecen datos de consumo de energía eléctrica en compresión de hidrógeno a 20.26 MPa notablemente inferiores (Varkaraki, 2008), gracias al uso de compresores eléctricos más eficientes. Si este tipo de compresores se utilizasen en la instalación experimental del INTA, el rendimiento exergético del proceso de carga y descarga de la rampa de hidrógeno a presión se situaría en torno al 87%, superior incluso al rendimiento exergético en el depósito de hidruros utilizado en dicha instalación. Bajo estas condiciones, el rendimiento global exergético de la instalación, considerando el caso más desfavorable que involucrase al depósito pulmón, el contenedor de hidruros y la rampa de almacenamiento en botellas, sería del 70%. Esto resalta la importancia de una adecuada selección del compresor para optimizar la instalación desde el punto de vista exergético, aunque siempre en conjunción con otros criterios como seguridad, fiabilidad, etc.

#### **5.4 Puesta en marcha de la instalación.**

La puesta en marcha de la instalación coincidió con la caracterización de componentes, aunque también se operó la planta de almacenamiento con hidrógeno producido en el electrolizador.

No hubo ningún incidente de especial importancia durante el proceso de puesta en marcha, aunque sí se registró un comportamiento anormal durante la carga inicial del contenedor de hidruros metálicos.

El depósito de hidruros fue suministrado por el fabricante conteniendo una atmósfera inerte de argón con el fin de proteger los hidruros y evitar su pasivación. Durante su instalación y acoplamiento con el resto de la instalación, fue necesario abrir el depósito, entrando aire al mismo y mezclándose con el argón existente.

Adicionalmente, durante la primera carga del depósito de hidruros, se empleó hidrógeno electrolítico con un alto contenido en nitrógeno procedente de la inertización del depósito pulmón y que había quedado residualmente en el mismo. El resultado fue que la velocidad de absorción de hidrógeno era muy lenta y el proceso de carga no avanzaba.

Para solucionar este problema, se procedió a una descarga profunda del

sistema, procedimiento ya descrito anteriormente, y que tenía como objetivo dejar la aleación como metal libre de todo gas. Esta descarga se realizó calentando el depósito y purgando varias veces para eliminar todo el gas contenido. Una vez terminado este proceso, el depósito de hidruros se encontró en condiciones para operar normalmente, y se pudieron realizar sin mayor problema los ensayos de caracterización.

De este suceso se deriva la importancia de emplear hidrógeno de alta pureza en los ensayos de caracterización del contenedor de hidruros, con el fin de evitar que la presencia de impurezas interfiera en los resultados obtenidos.

Desde el punto de vista de operatividad de la planta, se ha observado también que, dada la complejidad de la instalación, en cuanto a válvulas, interconexiones y posibilidades de funcionamiento, se hace necesario documentar un procedimiento de operación de la planta en sus diferentes modalidades, indicado de forma precisa en cada momento sobre qué válvula o componente actuar para que el sistema realice la operación que se desea.

### **5.5 Fiabilidad y degradación de componentes.**

Los componentes involucrados en el plan de ensayos han mostrado durante la campaña de medidas un comportamiento satisfactorio, tanto desde un punto de vista operacional como de fiabilidad.

Las dos excepciones a lo anteriormente apuntado lo constituyen la gran dependencia de la capacidad de almacenamiento del contenedor de hidruros en función del nitrógeno residual presente en la corriente de hidrógeno y, como se puso de manifiesto en la evaluación del sistema de producción de hidrógeno, la poca fiabilidad de la bomba de alimentación de agua al electrolizador.

### **5.6 Estudio de análisis de riesgos del sistema**

Como se ha comentado en el apartado 3.7, el análisis de riesgos es una poderosa herramienta que permite prever posibles incidentes en una instalación, así como minimizar sus efectos. Existen diversas metodologías para realizar análisis de riesgos, tanto cuantitativos como cualitativos. Habitualmente, estos análisis de riesgos se realizan en la fase de diseño, cuando los diferentes sistemas están ya totalmente definidos y se trabaja en su integración, de forma que los resultados y conclusiones de este análisis de riesgos pueda incorporarse a la fase de diseño y posteriormente a las de construcción y operación.

En el caso concreto de la instalación de producción y almacenamiento de hidrógeno solar de El Arenosillo, esta integración entre los sistemas de generación y almacenamiento se ha realizado en varias etapas, lo que no ha permitido realizar "a priori" este análisis de riesgos del sistema en la fase de diseño de la instalación. No obstante, esta actuación se ha desarrollado a

posteriori con el objeto de evaluar desde el punto de vista de la seguridad las instalaciones existentes, detectándose posibles eventos o sucesos que llevasen a situaciones de riesgo potencial, identificándose tanto estos eventos como los equipos críticos en la instalación. Posteriormente se ha analizado si los medios existentes en la instalación ofrecen suficientes garantías para reducir y mitigar los riesgos identificados, incorporando en su caso nuevas medidas de control de riesgos.

Esta identificación de riesgos se ha realizado mediante un análisis de modos de fallo y efectos (FMEA) del sistema. Anteriormente se ha mencionado de forma genérica este procedimiento. Su objetivo es identificar las situaciones en las que un equipo o proceso puede fallar, identificando también los efectos que este fallo produce, tanto en el resto de equipos como en posibles daños a personas o instalaciones. Por tanto, cada fallo tiene una causa y un potencial efecto. En general, un proceso FMEA se desarrolla conforme al siguiente procedimiento estandarizado (Venkatesh, 2004).

- Identificación de peligros y eventos a nivel de sistemas (nivel general)
- Identificación de equipos, componentes y procesos asociados
- Identificación de fallos potenciales
- Identificación de medidas de seguridad a incorporar en el diseño
- Identificación de acciones correctivas adicionales

En un FMEA típico y completo, los diferentes factores se ordenan con números, de forma que los primeros de la lista son los que mayores riesgos presentan asociados a sus efectos, en términos de consecuencias y probabilidad de ocurrencia. Esto suele ser labor de un grupo de trabajo que, a la vez, identifica las medidas existentes para controlar estos riesgos y, en su caso, proponer controles adicionales. En el caso de la instalación de almacenamiento de hidrógeno de El Arenosillo, se ha optado por un enfoque funcional o “top-down”, comenzando el análisis a nivel de sistemas. Se ha realizado un análisis cualitativo, llegándose hasta la identificación de los efectos, lo que ha permitido revisar las medidas de seguridad existentes conforme a esta evaluación de riesgos. Para la identificación de los diferentes modos de fallo, se ha acudido tanto a referencias bibliográficas de sistemas genéricos de almacenamiento de hidrógeno como a información específica del sistema considerado: diagramas de procesos e instrumentación, planos del emplazamiento y sistemas, especificaciones técnicas y manuales de operación, normas y reglamentos de seguridad, datos operacionales, guías de buenas prácticas, etc. Es obvio que cuanto mejor y más detallada información del sistema esté disponible, más garantías en cuanto a seguridad ofrecerá la identificación de peligros.

Los resultados de este análisis se presentan en formato de tabla, clasificados por proceso, sección y objetivo de diseño de la misma. Se identifican diversos posibles fallos en componentes de la sección, la causa que puede ocasionar ese fallo y sus potenciales efectos. Puesto que no se ofrece información sobre probabilidad de ocurrencia ni cuantificación de los efectos, este análisis es cualitativo.

La Tabla 38 resume los resultados del análisis realizado en las tres áreas

consideradas en la instalación:

- Almacenamiento a baja presión
- Almacenamiento en hidruros metálicos
- Almacenamiento a alta presión

De esta tabla se deduce que los principales riesgos que pueden presentarse pueden deberse a fallos en los sistemas de almacenamiento o en las tuberías de conexión (fallos mecánicos debidos a posible corrosión de componentes, pérdida de estanqueidad en juntas, fragilización o poros en soldaduras, etc.), operación inadecuada de la instalación (error humano), eventos externos a la instalación (incendios, impactos, etc.), etc. Estos fallos podrían causar fugas de hidrógeno que, si no se toman las medidas adecuadas, podrían llegar a formar atmósferas explosivas en presencia del oxígeno atmosférico. Gracias a este análisis se ha verificado que las medidas de prevención ya dispuestas son correctas, y se han implementado otras para incrementar la seguridad de la instalación, como dispositivos de alivio en caso de sobrepresión en el depósito de hidruros por fallo en el suministro de agua de refrigeración durante el proceso de carga de hidrógeno, o un adecuado plan de mantenimiento de componentes y equipos de la instalación, como el grupo de bombeo de hidrógeno para la comprobación del fluido lubricante, la revisión periódica del estado de las válvulas de seguridad, etc.

<b>Proceso:</b>	Almacenamiento de hidrógeno
<b>Área:</b>	Almacenamiento a baja presión
<b>Objeto de diseño:</b>	Almacenar 6 Nm <sup>3</sup> de hidrógeno a 6 bar

Nº	Modo de Fallo	Causa	Efectos
1	Fallo en el depósito de almacenamiento	Fallo mecánico, corrosión, fragilización por hidrógeno	Escape de hidrógeno. Riesgo potencial de incendio o explosión
2	Fuga en válvulas/tuberías	Fallo mecánico	Escape de hidrógeno. Riesgo potencial de incendio o explosión
3	Fallo en el proceso de carga	Fallo mecánico en la válvula de entrada de hidrógeno, error humano	Hidrógeno no almacenado. Influencia negativa en el electrolizador.
4	Fallo en el proceso de descarga	Fallo mecánico en la válvula de salida de hidrógeno, error humano	Sin suministro de hidrógeno al depósito de hidruros metálicos, a la sección de alta presión ni al laboratorio de ensayos de pilas de combustible.
5	Fallo en la activación del PRD	Fallo o defecto en PRD, fallo mecánico	Escape de hidrógeno. Riesgo potencial de incendio o explosión
6	Sobrepresión combinada con fallo en la apertura del PRD	Fallo mecánico en PRD, línea de venteo cerrada	Riesgo potencial de ruptura catastrófica de la unidad de almacenamiento.
7	Formación de mezclas de hidrógeno y nitrógeno en el depósito de almacenamiento	Fallo mecánico en la válvula de entrada de nitrógeno, error humano	Efectos negativos en la cinética de los hidruros metálicos. Disminución de rendimiento en las pilas de combustible ensayadas en el laboratorio.
8	Fallo en el depósito de almacenamiento	Incendio externo a la instalación	Escape de hidrógeno. Riesgo potencial de incendio o explosión. Riesgo potencial de ruptura catastrófica de la unidad de almacenamiento.

<b>Proceso:</b>	Almacenamiento de hidrógeno
<b>Área:</b>	Almacenamiento en hidruros metálicos
<b>Objeto de diseño:</b>	Almacenar 24 Nm <sup>3</sup> de hidrógeno en hidruros metálicos.

Nº	Modo de Fallo	Causa	Efectos
----	---------------	-------	---------

9	Fallo en el depósito	Fallo mecánico, corrosión, fragilización por hidrógeno	Fuga de hidrógeno a la atmósfera o al fluido caloportador. Riesgo potencial de incendio o explosión.
10	Fuga en válvulas/tuberías	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno a la atmósfera. Riesgo potencial de incendio o explosión.
11	Sobrepresión en depósito de hidruros metálicos	Fallo en el suministro del agua de refrigeración	Riesgo potencial de ruptura catastrófica de la unidad de almacenamiento.
12	Fallo en los hidruros metálicos	Alto contenido de nitrógeno en hidrógeno	Disminución de la velocidad de carga/descarga. No supone un riesgo desde el punto de vista de la seguridad.
13	Fallo en los hidruros metálicos	Presencia de impurezas en el hidrógeno de alimentación	Disminución de la velocidad de carga/descarga. Contaminación del hidruro metálico y pérdida de capacidad de almacenamiento. No supone un riesgo desde el punto de vista de la seguridad.
14	Fallo en el proceso de descarga	Fallo en el suministro de agua caliente	Sin suministro de hidrógeno a la sección de alta presión ni al laboratorio de ensayos de pilas de combustible.
15	Fallo en la carcasa del depósito de hidruros metálicos	Fallo mecánico, corrosión, fragilización por hidrógeno	Fuga de agua caliente o fría.
16	Escape de fluido en tuberías o válvulas del circuito de refrigeración y calefacción	Fallo mecánico	Fuga de agua caliente o fría.

**Proceso:** Almacenamiento de hidrógeno  
**Área:** Almacenamiento en alta presión  
**Objeto de diseño:** Comprimir y almacenar 35.2 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno a 200 bar

Nº	Modo de Fallo	Causa	Efectos
17	Fallo en la línea de aspiración del	Fallo mecánico en la línea o en las uniones	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.

compresor			
18	Fallo en la lubricación del sistema	Pérdida de fluido lubricante	Fallo en el compresor y fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
19	Fallo en el sellado del compresor	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
20	Fallo en la válvula de descarga o en la aspiración del compresor	Fallo mecánico	No hay suministro de hidrógeno a los depósitos en alta presión.
21	Fallo en la apertura de la PRD	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
22	Fallo en el suministro de aire comprimido	Fallo mecánico. Fallo en la línea de aire comprimido. Error humano.	No hay compresión de hidrógeno.
23	Fallo en la apertura de la válvula de descarga del compresor	Fallo mecánico o error humano y fallo en la apertura de la válvula de alivio de presión	Sobrepresión en el compresor y potencial ruptura de la línea. Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
24	Fallo en la línea de hidrógeno en alta presión (20.26 MPa)	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
25	Sobrepresión y fallo en el depósito de almacenamiento	Fallo mecánico en el regulador de presión de hidrógeno a la salida del compresor	Sobrepresión en el depósito de almacenamiento. Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
26	Fallo en la apertura del PRD de los depósitos de almacenamiento en alta presión	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
27	Fallo en el depósito de almacenamiento en alta presión	Fallo mecánico, corrosión, fragilización por hidrógeno	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
28	Fuga en válvulas/tuberías	Fallo mecánico	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
29	Fallo en las uniones en alta presión	Fallo mecánico. Error humano.	Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión. Riesgo potencial asociado a la alta presión

30	Fallo en el depósito de almacenamiento	Incendio externo a la instalación de hidrógeno.	de operación. Potencial fallo de los depósitos por sobrecalentamiento del metal. Fuga de hidrógeno con riesgo potencial del incendio o explosión.
----	--	---	--

**Tabla 38: Análisis FMEA de la instalación de almacenamiento de hidrógeno**

## 5.7 Referencias bibliográficas.

Gómez Camacho C., Termodinámica aplicada, 3º Curso de Ingenieros Industriales, Curso 2005-2006, Dpto. de Ingeniería Energética, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla.

Hydrogenics, HyPM® Fuel Cell Power Modules, 2010 (disponible en <http://www.h2fc-fair.com/hm10/images/pdf/hydrogenics02.pdf>, ultimo acceso en 2013)

HyWeb, LBST, <http://www.h2data.de/> (último acceso 2013)

Lozano M., Valero A., Determinación de la exergía para sustancias de interés industrial, Ingeniería Química, pp. 119-128, marzo 1986.

Neelis M.L., van der Kooi H.J., Geerlings J.J.C., Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage systems for automotive applications, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 537 – 545.

NIST - National Institute of Standards and Technology  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>  
(último acceso 2013)

Ono S., et al., Development of a large-sized hydrogen storage vessel using metal hydrides, Hydrogen Energy Progress 5 Vol. 3 (1984), pp. 1349-1357.

Perry R.H. (Editor), Chemical Engineering Handbook (7th Edition), Edited by Perry, R.H and Green, D.W, McGraw-Hill, 1997.

Szargut J., Morris D. R., Steward F. R., Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes, Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

Varkaraki E., Wind-hydrogen systems and the plant in Keratea, Greece, International Conference "Hydrogen on Islands", Bol, Croatia, October 2008.

Venkatesh S. et al, (Tiax LLC) (2004), Failure Modes and Effects Analysis for Hydrogen Fueling Options, Consultant report prepared for the California Energy Commission.

Zhou L., Zhou Y., Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage, Int. J. Hydrogen Energy, 26, 2001, pp. 597-601

Züttel A., Hydrogen storage methods, Naturwissenschaften (2004) 91:157–172

## 6 Conclusiones y recomendaciones de diseño

La presente tesis está formada por dos partes interrelacionadas. Por un lado la propuesta sistemática de criterios de diseños a tener en cuenta en instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en hidrógeno, y por otro la aplicación de estos criterios de diseño en una aplicación real, como es la planta de almacenamiento de hidrógeno solar del INTA, prestando particular atención a la evaluación de parámetros energéticos y exergéticos que permitan caracterizar las prestaciones reales de la instalación y compararlas con otras tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica.

En concreto, las principales conclusiones que pueden extraerse del presente trabajo de investigación son las siguientes:

### 6.1 Conclusiones de carácter general

- Existen diversas tecnologías susceptibles de ser usadas para almacenar energía eléctrica de origen renovable a gran escala, con diferentes grados de desarrollo y aplicabilidad. Una de las posibles opciones que se analizan es la de utilizar hidrógeno.
- Las soluciones que se utilizan a día de hoy para el almacenamiento de hidrógeno como vector energético se han adaptado de la industria química, en la que el hidrógeno se utiliza como materia prima. No se tiene en cuenta que los requisitos de una instalación de almacenamiento de energía son diferentes de los de una instalación de almacenamiento de un producto de proceso.
- Existe una metodología de diseño y construcción de instalaciones, relacionada con la seguridad, basada en el cumplimiento de la legislación y las normas existentes para instalaciones industriales de hidrógeno.
- Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno como vector energético en aplicaciones estacionarias carecen de una metodología sistemática de uso general que contemple los diferentes aspectos a tener en consideración en la selección de los métodos de almacenamiento, el diseño, la construcción y la definición de los modos de operación de este tipo de instalaciones, así como los criterios a seguir para fijar objetivos cuantificados e indicadores de las prestaciones de dicha instalación en términos de capacidad, densidad energética global, vida útil, número de ciclos de carga/descarga, etc.
- Esta carencia justifica la aportación de la presente Tesis Doctoral, mediante la identificación de los principales parámetros y factores de diseño que han de tenerse en cuenta en instalaciones de estas

características, clasificándolos y agrupándolos en categorías de criterios de diseño.

## 6.2 Conclusiones sobre la clasificación de criterios de diseño

Se han identificado 18 parámetros de diseño, muchos de ellos relacionados entre sí, que pueden dividirse en cinco bloques:

- Seguridad en la construcción y operación de la instalación (criterios de seguridad). Su objetivo es garantizar la seguridad para personas y equipos durante la construcción de la instalación y en condiciones de uso normal, minimizando los riesgos en condiciones anormales de operación. Además del cumplimiento estricto de la legislación, y la recomendación de utilización de la normativa existente, se recomienda también la realización de análisis de riesgos.
- Emplazamiento y uso final de la instalación (criterios de emplazamiento y uso). Se incluyen aquí la capacidad total de almacenamiento de la instalación, la selección de los métodos de almacenamiento más adecuado al uso final del hidrógeno, las necesidades de equipos auxiliares, etc.
- Operación y mantenimiento de la instalación (criterios operacionales). Se engloban aquí los requerimientos de vida útil y ciclos de carga/descarga de la instalación, las pérdidas de hidrógeno en operación normal, la cinética de los procesos involucrados en la carga y descarga del sistema, la selección de adecuados modos de operación, los requerimientos de resistencia mecánica y durabilidad, etc.
- Prestaciones energéticas y exergéticas de la instalación (criterios energéticos y exergéticos). Se busca alcanzar el mínimo consumo energético de la instalación, los máximos rendimientos energéticos y exergéticos, teniendo en cuenta el uso final del hidrógeno y criterios operacionales, de coste y de seguridad; adecuados valores de densidad de almacenamiento de energía en masa y volumen, etc.
- Coste de la instalación, considerando tanto los costes de inversión, como los costes de operación, mantenimiento y sustitución y, si los hubiere, los costes de retirada y reciclado (criterios económicos).

Los beneficios derivados de la adopción de estos criterios y parámetros se centran en dos aspectos:

- Disponer al inicio del proyecto de parámetros y valores cuantificables que permitan valorar su grado de cumplimiento en función de los resultados finales.
- Evaluar y comparar, considerando las condiciones de contorno de cada proyecto en particular, los valores alcanzados en los anteriores parámetros en diferentes proyectos de demostración de estas tecnologías, de forma que se disponga de información contrastada sobre las mejores opciones disponibles, y evaluadas técnicamente. Esta información permitiría abordar nuevos proyectos con mayores garantías de éxito y fiabilidad, pudiendo ofrecer mayores garantías en las prestaciones globales de estos sistemas.

Esta metodología de diseño y evaluación de sistemas de almacenamiento de hidrógeno se ha aplicado a la instalación de almacenamiento de hidrógeno solar que el INTA posee en el Centro de Experimentación de El Arenosillo (Huelva). Los criterios específicos de diseño de la esta instalación de almacenamiento se han agrupado conforme a las categorías e identificadores anteriormente mencionados, optándose por desarrollar un sistema combinado de almacenamiento en gas a presión y en hidruros metálicos, que comparten un depósito intermedio común, a baja presión, que actúa como regulador. Esta instalación se ha evaluado para determinar sus prestaciones energéticas y exergéticas (criterios energéticos y exergéticos). También se ha realizado un análisis de riesgos para revisar los criterios de seguridad considerados en su diseño, construcción y operación.

### **6.3 Conclusiones de la evaluación de la instalación experimental del INTA**

#### *6.3.1 Evaluación energética*

- El valor medio de la variación de entalpía del sistema de hidruros obtenido experimentalmente es de 36.66 kJ/mol de H<sub>2</sub>, dentro del rango de valores teóricos esperados (35- 40 kJ/mol H<sub>2</sub>). No se aprecia una diferencia significativa entre los valores registrados en los procesos de carga y descarga del depósito de hidruros.
- El consumo eléctrico específico medio del sistema en el proceso de compresión es de 2.77 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Este valor es comparable a la energía contenida en un Nm<sup>3</sup> de hidrógeno. No obstante, conviene tener en cuenta las características de planta piloto de la instalación y el pequeño tamaño y capacidad de producción de la misma, lo que hace que los consumos eléctricos por unidad de volumen de hidrógeno comprimida sean muy elevados.
- Los datos experimentales ponen de manifiesto que el consumo energético requerido en el proceso de carga/descarga del contenedor de hidruros metálicos requiere utilizar una cantidad de energía comparable al 20% de la contenida en el hidrógeno.
- La capacidad de almacenamiento en masa de la instalación global es del 0.82%, es decir, se tiene 0.82 kg de hidrógeno por cada 100 kg de masa de los sistemas de almacenamiento. Por componentes, el almacenamiento en botellas a presión ofrece un 1.25%, el depósito pulmón un 0.17%, y el depósito de hidruros metálicos un 0.93%. En este último caso, si se considera exclusivamente el medio de almacenamiento (el hidruro sin la masa del depósito), la capacidad de almacenamiento asciende hasta un 1.50%.

- En términos de densidad de energía almacenada, se observa que la densidad de energía por unidad de volumen del almacenamiento en hidruros metálicos es notablemente superior respecto a las botellas de hidrógeno a presión y el almacenamiento a baja presión (1.22 kWh/l, 0.52 kWh/l y 0.01 kWh/l respectivamente). En cuanto a la densidad de energía en masa, la de las botellas de hidrógeno a presión (0.42 kWh/kg) y la del depósito de hidruros metálicos (0.31 kWh/kg) son comparables, siendo nuevamente mucho menor la del depósito pulmón a baja presión (0.06 kWh/kg). Para el sistema global, la densidad de energía volumétrica es de 0.15 kWh/l, y la gravimétrica 0.27 kWh/kg.
- Se han comparado estas densidades de energía con otras tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica, como son baterías de plomo ácido (húmedas y con válvula de regulación) y de ion litio (tipo NCM). Para esta comparación se ha considerado que el hidrógeno almacenado se utiliza en una pila de combustible de polímero sólido comercial, con un 48% de rendimiento.
- La densidad gravimétrica de la instalación global (131 Wh<sub>e</sub>/kg) es ligeramente inferior a la tecnología más avanzada disponible a día de hoy de baterías de ion litio (150 Wh<sub>e</sub>/kg), y muy superior a la densidad gravimétrica de energía de las baterías de plomo ácido (30-40 Wh<sub>e</sub>/kg). Por componentes cabe reseñar que, tanto el almacenamiento a presión en botellas como el almacenamiento en hidruros, presentan valores de este parámetro superiores al de las baterías de ion Li. Este hecho señala que, si en el diseño de una instalación estacionaria de almacenamiento de energía eléctrica en hidrógeno existen limitaciones en cuanto a la masa final del sistema, debería considerarse a priori una importante presencia del almacenamiento en hidruros metálicos y/o a presión.
- En cuanto a la densidad volumétrica de energía, el valor que ofrece la instalación global (70 Wh<sub>e</sub>/l) es notablemente inferior al ofrecido por las baterías de ion litio (250 Wh<sub>e</sub>/l), debido fundamentalmente a la baja densidad volumétrica de energía que presenta el almacenamiento a baja presión en el depósito pulmón. No obstante, el valor para la instalación global es similar al que ofrecen las baterías de plomo ácido húmedas (80 Wh<sub>e</sub>/l). Por componentes, el almacenamiento a presión en botellas ofrece un valor similar al de las baterías de ion litio, en tanto que el almacenamiento en hidruros metálicos ofrece más del doble de densidad volumétrica de energía que este tipo de baterías. Por tanto, si existen limitaciones en cuanto a volumen disponible en una instalación de almacenamiento de energía eléctrica en hidrógeno, debería aquí considerarse también una importante presencia del almacenamiento en hidruros metálicos y/o a presión.
- En cuanto al rendimiento energético de la instalación, en sus diferentes modos de operación, se ha propuesto un método de cálculo que tenga en cuenta el hidrógeno no utilizable que queda en los sistemas de almacenamiento. Con este volumen de hidrógeno almacenado pero no disponible a efectos prácticos, se observa que el rendimiento depende

del número de ciclos de carga y descarga considerado. Así, para un ciclo, el rendimiento energético en el ciclo de carga y descarga del depósito pulmón es del 67%, del depósito de hidruros del 77%, y de las botellas de hidrógeno a presión del 52%. Para numerosos ciclos, como son los que tienen lugar en los modos completos de operación, estos rendimientos aumentan, pudiéndose obtener el rendimiento energético del modo de operación. Si se consideran los ciclos de carga y descarga de los elementos de la operación que han tenido lugar en un año de operación del sistema, se tiene que el modo más eficiente de operación consiste en utilizar directamente en las pilas de combustible el hidrógeno almacenado a baja presión en el depósito pulmón (96% de rendimiento). A continuación se tiene la utilización del hidrógeno almacenado en hidruros metálicos (79%), seguida de la utilización de hidrógeno comprimido desde el depósito pulmón (52%). La opción más ineficiente consiste en utilizar en las pilas de combustible hidrógeno almacenado a presión comprimido desde el depósito de hidruros metálicos (43%).

### 6.3.2 Evaluación exergética

- Se ha propuesto una metodología de análisis exergético para la instalación, considerando casos individuales para cada proceso de carga y descarga de hidrógeno de los tres componentes principales de la instalación (depósito pulmón, depósito de hidruros metálicos y almacenamiento en botellas a presión), realizando un balance exergético en cada caso, teniendo en cuenta las entradas y salidas de exergía y las exergías en los estados inicial y final del proceso. Estos casos posteriormente se han agrupado en modos de operación.
- Los resultados del análisis exergético corroboran los observados previamente en el análisis energético. Así, resulta que el modo de operación más ineficiente, desde el punto de vista de eficiencia exergética, consiste en utilizar hidrógeno almacenado en alta presión en las pilas de combustible del laboratorio de ensayos, ya sea comprimido directamente desde el depósito pulmón (con una destrucción específica de exergía de 111.98 MJ/kg de hidrógeno) o desde el depósito de hidruros metálicos (136.42 MJ/kg de hidrógeno). Como segunda opción más eficiente figura el uso de hidrógeno procedente directamente del depósito de hidruros metálicos (destrucción específica de exergía de 25.15 MJ/kg de hidrógeno), por lo que puede considerarse esta opción, desde el punto de vista de eficiencia exergética, una interesante solución si no existen limitaciones en otros aspectos (espacio disponible, peso del sistema, necesidad de instalaciones auxiliares, requisitos de calidad del hidrógeno, etc.). Al igual que se determinó en el análisis energético, la opción más eficiente desde el punto de vista de destrucción de exergía consiste en utilizar en el laboratorio de ensayos de pilas de combustible el hidrógeno almacenado directamente el depósito intermedio a baja presión (0.44 MJ/kg de hidrógeno).

- En términos de rendimiento, la utilización en pilas de combustible del hidrógeno almacenado en el depósito pulmón ofrece un rendimiento exergético del 99.7%, en tanto que la utilización de hidrógeno en el banco de pilas desde botellas a presión, vía hidruros metálicos, presenta el menor rendimiento exergético, con un 44%. En este último caso, influye notablemente la energía eléctrica utilizada en el compresor de aire que alimenta al grupo de bombeo de hidrógeno, y, en menor medida, la energía eléctrica utilizada para calentar el agua que suministra la energía térmica que necesita el hidruro para liberar hidrógeno. En ambos flujos de exergía existen posibilidades de mejora, ya que, por una parte, se dispone en la actualidad de compresores eléctricos de hidrógeno con mejores rendimientos energéticos, y, en cuanto a los hidruros, en determinadas aplicaciones puede contemplarse la utilización de energía térmica residual a baja temperatura o considerar la viabilidad de producir esta energía térmica necesaria a partir de energía solar.

### 6.3.3 *Análisis de riesgos de la instalación experimental*

En cuanto a la verificación de los criterios de seguridad de la instalación, además del cumplimiento de la legislación vigente y el seguimiento de la normativa aplicable en el momento de la construcción de la instalación, se ha realizado un análisis de riesgos cualitativo de la instalación, consistente en un análisis de modos de fallo y efectos (FMEA) del sistema. Esta actuación se ha desarrollado con el objeto de detectar posibles eventos o sucesos que llevarsen a situaciones de riesgo potencial, identificándose tanto estos eventos como los equipos críticos en la instalación. Posteriormente se ha analizado si los medios existentes en la instalación ofrecen suficientes garantías para reducir y mitigar los riesgos identificados, incorporando en su caso nuevas medidas de control de riesgos.

De los resultados del FMEA se deduce que los principales riesgos que pueden presentarse pueden deberse a fallos en los sistemas de almacenamiento o en las tuberías de conexión (fallos mecánicos debidos a posible corrosión de componentes, pérdida de estanqueidad en juntas, fragilización o poros en soldaduras, etc.), operación inadecuada de la instalación (error humano), eventos externos a la instalación (incendios, impactos, etc.), etc. Estos fallos podrían causar fugas de hidrógeno que, si no se toman las medidas adecuadas, podrían llegar a atmósferas explosivas en presencia del oxígeno atmosférico. Gracias a este análisis se ha verificado que las medidas de prevención ya dispuestas son correctas, y se han implementado otras para incrementar la seguridad de la instalación, como dispositivos de alivio en caso de sobrepresión en el depósito de hidruros por fallo en el suministro de agua de refrigeración durante el proceso de carga de hidrógeno, o un adecuado plan de mantenimiento de componentes y equipos de la instalación, como el grupo de bombeo de hidrógeno para la comprobación del fluido lubricante, la revisión periódica del estado de las válvulas de seguridad, etc.

## **Anexo I: Características físico-químicas y propiedades del hidrógeno.**

En este anexo se describirán en primer lugar las características físico-químicas fundamentales del hidrógeno, especialmente aquellas que condicionan su utilización como combustible. En este sentido, se ofrecerá información del contenido energético del hidrógeno en relación con otros combustibles, así como datos básicos sobre seguridad que influirán en la selección y diseño de adecuados sistemas de almacenamiento. Este apartado será objeto en la tesis de un capítulo específico a la hora de considerar los parámetros de diseño de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno producido a partir de energías renovables.

### **I.1. Datos básicos.**

El hidrógeno, de símbolo químico H, es el más ligero de todos los elementos de la tabla periódica, con una masa atómica de 1.00794 uma y un número atómico  $Z=1$ . Su nombre proviene de la combinación de dos términos griegos: “hydor” que significa agua, y “genomai” que significa “generador de”, con lo que la palabra “hidrógeno” vendría a significar “generador de agua”. Es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, con una proporción de 1.4 g/kg, y el segundo elemento más abundante en los mares tras el oxígeno ( $1.08 \times 10^5$  mg/l). Además, es el elemento más abundante del Universo, alcanzando el 91% en peso de nuestro sistema solar.

En condiciones normales de temperatura y presión, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, no tóxico e inflamable en un amplio rango de mezcla con aire y con oxígeno. Su descubrimiento se debe a Henry Cavendish en 1766, aunque su nombre se debe a Lavoisier (Lide, 1994).

Su átomo es el más simple del de todos los elementos, constando fundamentalmente de un único protón en el núcleo y un electrón orbitando a su alrededor. Otros raros isótopos de hidrógeno son el deuterio, con un protón y un neutrón en el núcleo, y el tritio, con un protón y dos neutrones en el núcleo. La molécula de hidrógeno consta de dos átomos, es decir,  $H_2$ , y se presenta en dos formas, orto-hidrógeno y para-hidrógeno (US, 2011; Tzimas et al., 2003). La diferencia entre estas dos formas de la molécula de hidrógeno radica en la orientación relativa del giro de los electrones de los dos átomos que forman la molécula. Mientras que en el caso del orto-hidrógeno ambos átomos presentan el mismo sentido de giro (paralelo), en el caso del para-hidrógeno, cada electrón gira en un sentido (antiparalelo). La Figura 56 muestra gráficamente estos dos tipos de moléculas de hidrógeno.



Figura 56: Sentido de giro de electrones y nivel de energía en orto-hidrógeno y para-hidrógeno

A 293.15 K y 101.3 kPa (20 °C y 1 atm) de presión, el gas hidrógeno está compuesto de una mezcla en equilibrio de un 75% de orto-hidrógeno y un 25% de para-hidrógeno (NASA, 1997). Sin embargo, esta composición de equilibrio entre los estados orto y para varía con la temperatura según puede observarse en la Figura 57.

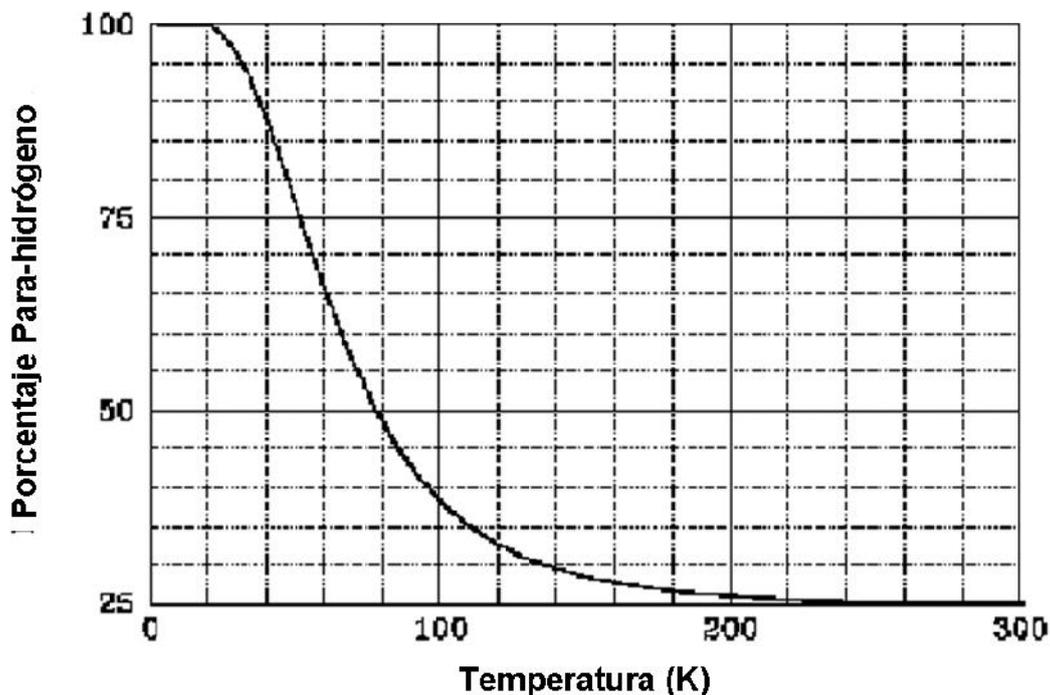


Figura 57: Composición de equilibrio orto - para hidrógeno en función de la temperatura (NASA, 1997)

Se observa que, conforme disminuye la temperatura, el orto-hidrógeno se transforma en para-hidrógeno, de forma que para temperaturas inferiores a

20.28 K (-252.87 °C), a partir de las cuales el hidrógeno pasa a estado líquido, prácticamente todo el hidrógeno se encuentra en forma de para-hidrógeno (99.8%). Este cambio de estado lleva asociado un proceso de liberación de energía, ya que estado “para” tiene un menor nivel energético que la forma “orto”. La energía que se produce durante la conversión de orto-hidrógeno a para-hidrógeno a 20 K es 703 J/g, mientras que la energía requerida para transformar hidrógeno “normal”, con un contenido de un 75% de orto-hidrógeno, a para-hidrógeno puro oscila entre 527-670 J/g, dependiendo de la referencia consultada (Tzimas et al., 2003; NASA, 1997; Sherif et. al., 2003).

Este proceso de conversión de estado tiene significativas consecuencias en el proceso de licuefacción de hidrógeno y en su posterior almacenamiento, ya que la liberación de energía asociada al cambio de estado es mayor que el calor de evaporación (445.6 J/g), lo que conlleva pérdidas de hidrógeno debidas a la evaporación del mismo (NASA, 1997).

## I.2. Propiedades físicas y químicas.

En condiciones normales el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso. La Figura 58 muestra un diagrama de fases del hidrógeno.

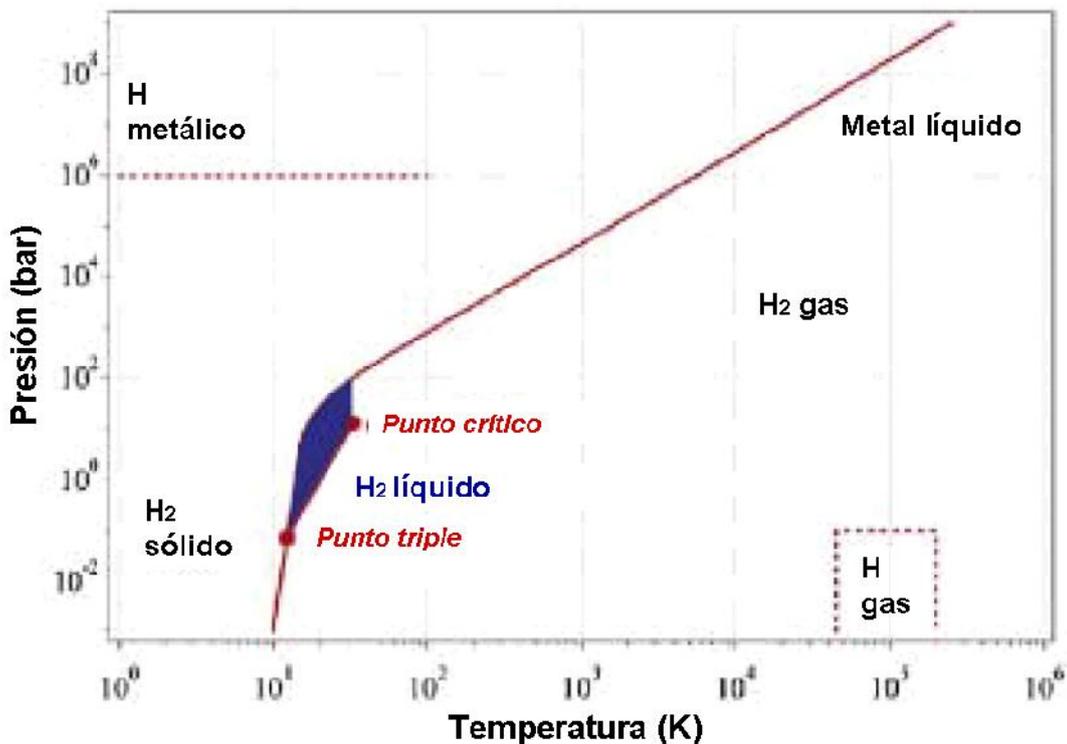


Figura 58: Diagrama de fases del hidrógeno (Zuttel, 2003)

A presión atmosférica, el hidrógeno pasa a estado líquido a 20.28 K (-252.87 °C), teniendo el segundo punto de ebullición más bajo de todos los elementos tras el helio, y solidifica a 13.81 K (-259.34 °C). El punto de ebullición del hidrógeno se incrementa con la presión hasta su punto crítico de 33.15 K (-240

°C) a 1.32 MPa. A partir de este punto, el aumento de la presión no influye significativamente sobre el punto de ebullición.

El hidrógeno tiene muy baja densidad, tanto en estado gaseoso como líquido. En estado gaseoso, en condiciones normales, su densidad es 0.08988 g/l, lo que significa, por ejemplo, un 7% de la densidad del aire. En estado líquido a 20 K, su densidad es de 70.8 g/l, es decir, un 7% de la densidad del agua, y en estado sólido, su densidad es de 70.6 g/l. A efectos comparativos, la Tabla 39 muestra las densidades de los principales combustibles.

Combustible	Gas (vapor) a 20° C, 1 atm.		Líquido en el punto de ebullición, 1 atm.	
	Absoluta (kg/m <sup>3</sup> )	Relativa al hidrógeno	Absoluta (kg/m <sup>3</sup> )	Relativa al hidrógeno
Hidrógeno	0.09	1.00	70.8	1.00
Metano	0.65	8.13	422.8	6.00
Gasolina	4.4	55.0	700	9.9

**Tabla 39: Comparación de densidades de diferentes combustibles (Tzimas et al., 2003)**

En condiciones normales, el hidrógeno gaseoso es 8 veces menos denso que el metano; en estado líquido, el hidrógeno es 6 veces menos denso que el metano líquido, y 55 veces menos denso que la gasolina. Adicionalmente, la relación de volumen para una masa dada entre hidrógeno gaseoso y líquido a presión ambiente es de 848, mientras que la relación de volumen entre hidrógeno gaseoso a 0.1 MPa e hidrógeno comprimido a 70 MPa (700 bar) es de 440, lo que significa que el hidrógeno comprimido no puede alcanzar la densidad del hidrógeno líquido bajo ninguna de las condiciones de presión alcanzables en la práctica.

Precisamente, una de las consecuencias de la baja densidad del hidrógeno líquido respecto a otros combustibles como la gasolina o compuestos con hidrógeno como el agua, es que un volumen dado de agua o gasolina contienen más hidrógeno que ese mismo volumen de hidrógeno líquido puro, 111 kg/m<sup>3</sup>, 84 kg/m<sup>3</sup> y 71 kg/m<sup>3</sup> respectivamente, lo que indica, a priori, que almacenar agua o gasolina podría ser un buen método para almacenar hidrógeno de forma indirecta, siempre que posteriormente se dispusiese de un método efectivo para extraer ese hidrógeno del agua o la gasolina en las condiciones requeridas por el usuario final (Tzimas et al., 2003).

La densidad del hidrógeno a elevadas presiones puede ser estimada utilizando los principios de la termodinámica. El comportamiento de la mayoría de los gases puede ser estimado con gran exactitud empleando la simple ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$PV = nRT \quad (28)$$

Sin embargo, el comportamiento del hidrógeno comprimido se desvía significativamente de lo previsto según el modelo de gas ideal a presiones

superiores a 10 - 15 MPa aproximadamente. Se tienen diferentes modelos para describir el comportamiento del gas a elevadas presiones, siendo los más utilizados el modelo de van der Waals, la función virial, la ecuación de Berthelot y el factor de compresibilidad.

De estas ecuaciones de estado, las más utilizadas en la práctica con las del modelo de van der Waals y la del factor de compresibilidad, que a continuación se describen.

La ecuación de estado para el modelo de van der Waals presenta la forma:

$$\left( P + n^2 \frac{\alpha}{V^2} \right) \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT \quad (29)$$

donde  $\alpha$  y  $b$  son dos constantes calculadas experimentalmente. En el caso del hidrógeno, éstas constantes toman los valores de  $0.0244 \text{ Pa(m}^3)^2/\text{mol}^2$  y de  $0.0266 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$  para  $\alpha$  y  $b$  respectivamente (Tzimas et al., 2003).

La ecuación del factor de compresibilidad introduce la variable  $Z$  para representar la desviación que experimenta el comportamiento de un gas real respecto al gas ideal conforme se incrementa la presión. La ecuación de estado correspondiente responde a la expresión:

$$PV = nZRT \quad (30)$$

Los valores de los factores de compresibilidad,  $Z$ , de los distintos gases se determinan experimentalmente, y se encuentran recogidos en figuras y tablas (Perry, 1997; Zhou y Zhou, 2001; HyWeb, 2013). Estos factores de compresibilidad dependen no solo de la presión y el tipo de gas, sino también de la temperatura.

En el caso del hidrógeno, la Figura 59 y la Tabla 40 muestran los valores de sus factores de compresibilidad.

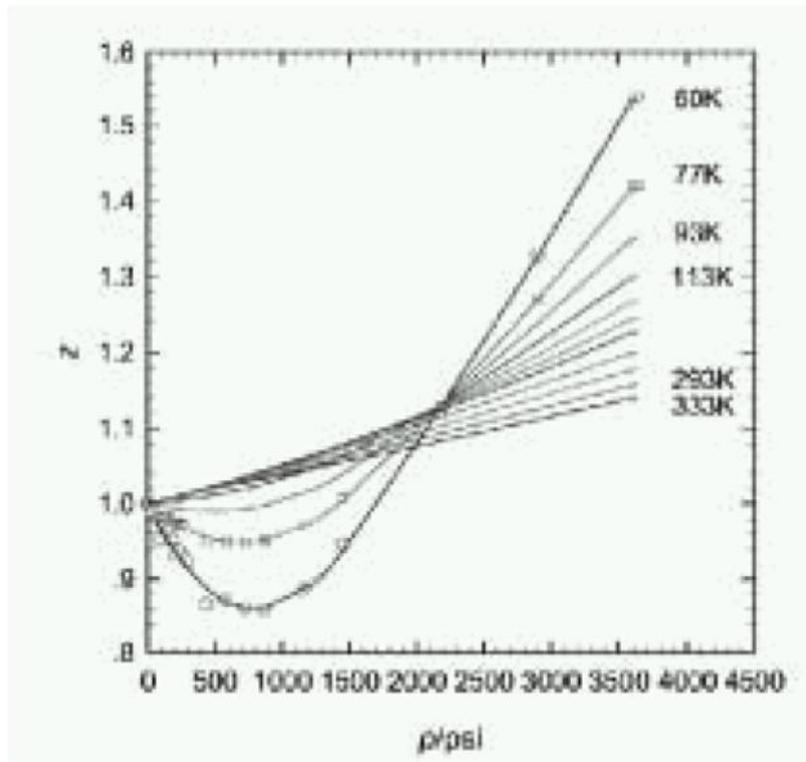


Figura 59: Factor de compresibilidad del hidrógeno en función de la presión y la temperatura (Zhou y Zhou, 2001)

Presión (MPa)	Factor de compresibilidad Z
0.1013	1
5	1.032
10	1.065
15	1.098
20	1.132
25	1.166
30	1.201
35	1.236
40	1.272
50	1.344
60	1.416
70	1.489
80	1.56
90	1.632
100	1.702

Tabla 40: Factor de compresibilidad del hidrógeno a 273.15 K en función de la presión Fuente: LBST (HyWeb, 2013)

El uso de diferentes ecuaciones de estado conduce a diferentes predicciones del comportamiento del hidrógeno a elevadas presiones. La Figura 60 muestra la variación de la densidad del hidrógeno con la presión calculada según el

modelo de gas ideal, el modelo de van der Waals y el factor de compresibilidad.

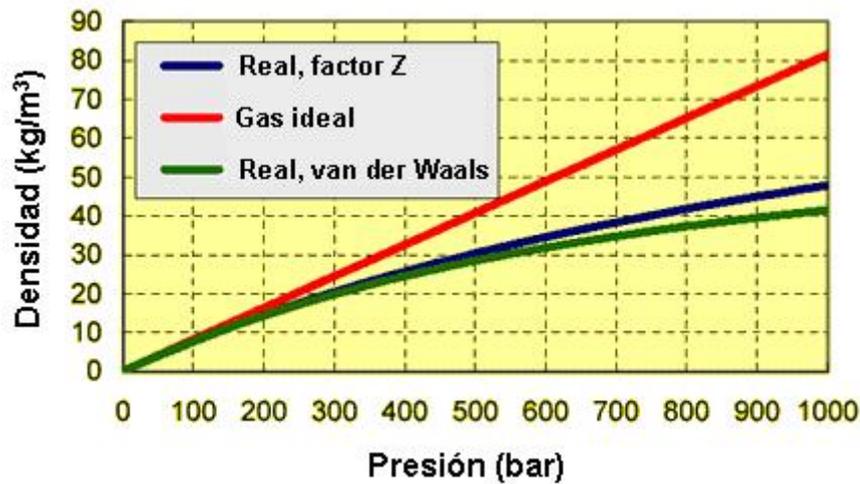


Figura 60: Variación de la densidad del hidrógeno con la presión según diferentes modelos (Tzimas et al., 2003)

Para presiones inferiores a 15 MPa, los resultados previstos por los tres modelos son prácticamente idénticos. Sin embargo, para presiones mayores, el modelo del gas ideal sobreestima la densidad del gas en comparación con los modelos de gas real, incrementándose esta desviación conforme aumenta la presión. Los resultados esperados según los dos modelos de gas real (van der Waals y factor de compresibilidad), son idénticos para presiones inferiores a 40 MPa, mientras que para presiones superiores los resultados previstos difieren, sin que sea posible determinar a priori cual de los dos modelos se ajusta más a la realidad del comportamiento y resultados esperables del hidrógeno a elevadas presiones. Esto se debe a que ambos modelos no son específicos para el hidrógeno, sino que son modelos genéricos que tratan de explicar el comportamiento de todos los gases a altas presiones, siendo exclusivos del hidrógeno los valores de las constantes o valores utilizados, que ha sido seleccionados de forma que los resultados obtenidos se aproximen en lo posible a los valores reales medidos experimentalmente. Este problema de incertidumbre en la predicción del comportamiento del hidrógeno a elevadas presiones sólo puede ser solucionada mediante la formulación de un nuevo conjunto de ecuaciones que describiesen fielmente el comportamiento particular del hidrógeno. Este conjunto de ecuaciones debería incluir una ecuación de estado que relacione presión, temperatura y volumen, obtenida a partir de datos experimentales y exclusiva para el hidrógeno; y una ecuación que describiese el cambio de energía interna del gas en función de la presión, la temperatura y el volumen.

La incertidumbre existente en el cálculo de la densidad del hidrógeno a elevadas presiones produce inexactitudes en el cálculo de la densidad energética volumétrica. Para tener una idea de la importancia de este hecho, baste pensar que los fabricantes de automóviles están promoviendo, entre otras opciones, el uso de hidrógeno comprimido a 70 MPa (700 bar) en

vehículos con pila de combustible. A estas presiones, si no se conocen con exactitud el contenido de energía del depósito no pueden hacerse estimaciones exactas de autonomía del vehículo.

Determinadas propiedades relacionadas directamente con la seguridad en la utilización del hidrógeno, tales como el rango de inflamabilidad en mezclas hidrógeno-aire, la variación de la energía de ignición con la concentración de dichas mezclas, la temperatura de autoignición, etc. se ven en detalle en el apartado I.6 sobre seguridad en el manejo del hidrógeno.

En cuanto al cálculo del trabajo necesario para la compresión del hidrógeno a elevadas presiones de almacenamiento; no existe en la actualidad, como ya se ha comentado, ninguna ecuación de estado que reproduzca de forma fiable el comportamiento del gas hidrógeno a presiones superiores a 40 MPa. Por esta razón, la mayoría de los investigadores y científicos solucionan este obstáculo simplificando el proceso, y consideran el proceso de compresión de hidrógeno como isentrópico (adiabático y reversible), es decir, se asume que durante la compresión no hay intercambio de calor entre el compresor y el entorno, y que el proceso es reversible. En estas condiciones, el trabajo requerido para incrementar la presión  $P$  de un gas es:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (31)$$

donde  $V$  es el volumen del gas. Si se supone que el hidrógeno se comporta como un gas perfecto, el trabajo necesario para la compresión isentrópica (adiabática) de 1 mol de hidrógeno (2.02 g) desde una presión inicial  $P_1$  hasta una presión final  $P_2$  ( $P_1 < P_2$ ) viene dado por la expresión:

$$W_{\Delta S \rightarrow 0, ideal} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (32)$$

donde  $T_1$  es la temperatura del hidrógeno a  $P_1$ , y  $\gamma$  es la razón de las capacidades térmicas específicos del gas ( $c_p/c_v$ ), que para un gas perfecto son independientes de la temperatura. En el caso del hidrógeno y otros gases diatómicos,  $\gamma$  toma el valor de 1.4.

Sin embargo, puesto que la compresión adiabática del hidrógeno no es un proceso reversible, es preciso considerar un rendimiento adiabático del compresor que tiene en cuenta la desviación que tiene lugar entre el proceso real de compresión y el ideal. Por consiguiente, el trabajo real de compresión viene dado por la expresión:

$$W_{real} = \frac{W_{\Delta S \rightarrow 0}}{\eta_{adiabático}} \quad (33)$$

donde  $\eta_{adiabático}$  es el rendimiento adiabático del proceso, normalmente del orden del 75-85 % (Drnevich, 2003). Finalmente, el consumo eléctrico del compresor puede calcularse considerando un rendimiento eléctrico del motor del orden del 90%.

No obstante, como se ha visto en anteriores apartados, la suposición de comportamiento como gas perfecto o ideal para el hidrógeno a altas presiones puede conducir a errores significativos en el cálculo del trabajo necesario para la compresión del gas y, por tanto, para la selección y dimensionamiento de equipos. Otra simplificación alternativa que se hace en el cálculo del trabajo de compresión del hidrógeno consiste en considerar isotérmico todo el proceso de compresión, es decir, que la temperatura del gas no varía conforme aumenta la presión. En este caso, el trabajo de compresión de un mol puede calcularse, según los modelos de gas ideal o gas real, en base a las siguientes ecuaciones:

a) para gas ideal

$$W_{isotérmico,ideal} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (34)$$

b) para gas real (modelo de van der Waals)

$$W_{isotérmico,Waals} = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{\alpha}{V_2} - \frac{\alpha}{V_1} \quad (35)$$

c) para gas real (factor Z de compresibilidad)

$$W_{isotérmico,Z} = ZRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (36)$$

Como se ha visto anteriormente, Z es una función de la presión y la temperatura y su valor está tabulado (Perry, 1997; Zhou y Zhou, 2001; HyWeb, 2013). No obstante, a 300 K y presiones hasta 1000 bar, este factor Z puede expresarse según un modelo que depende únicamente de la presión inicial y

final (Jensen et al., 2010):

$$Z = 1 + k_{Z,300} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (37)$$

### I.3. Contenido energético

Cuando el hidrógeno reacciona con oxígeno se forma exclusivamente agua. Puesto que la reacción es exotérmica, durante la misma se libera una cierta cantidad de energía. Cuando se refiere la energía liberada a la cantidad de hidrógeno que ha reaccionado se tiene la densidad energética del hidrógeno, que puede ser referida al poder calorífico inferior (PCI o LHV según sus siglas en inglés), o al poder calorífico superior (PCS o HHV según sus siglas en inglés). La diferencia entre el PCS y el PCI radica en el estado en el que se forme el agua en la reacción. Si el agua se encuentra en fase vapor, la energía liberada normalizada se denomina PCI o valor calorífico neto. Por el contrario, si el agua se forma en estado líquido, la energía normalizada liberada se denomina PCS o valor calorífico bruto, que es aproximadamente un 10% mayor que el PCI, considerando el calor de condensación del vapor de agua en líquido. En la mayoría de las aplicaciones, tales como pilas de combustible de alta temperatura, el agua se produce en forma de vapor, por lo que el PCI representa más exactamente la energía disponible para realizar un trabajo externo. En algunas otras aplicaciones, como las pilas de combustible de baja temperatura, el agua se produce en estado líquido, por lo que el uso del PCS es más apropiado.

La densidad de energía del hidrógeno puede expresarse en relación al peso, densidad de energía por unidad de masa, o al volumen, densidad de energía por unidad de volumen. En el primer caso suele denominarse densidad energética gravimétrica, y densidad energética volumétrica en el segundo caso.

La densidad de energía del hidrógeno puede ser fácilmente calculada a partir de principios termodinámicos básicos

a) densidad energética por unidad de masa (gravimétrica)

La cantidad de energía liberada durante la combustión del hidrógeno, es decir, su reacción con oxígeno y la formación de agua, viene dada por las siguientes reacciones (Tzimas et al., 2003):



La segunda expresión se aplica cuando el agua es producida en forma de líquido, y puede ser usada para el cálculo del PCI del hidrógeno, mientras que la primera reacción se aplica cuando el agua se forma como vapor, por lo que el calor de formación puede ser usado para calcular el PCS. La densidad de energía gravimétrica, por unidad de masa, a 298.15 K (25 °C) puede calcularse de forma simple como la división entre el anteriormente mencionado calor de formación y el peso molecular del hidrógeno ( $2.02 \cdot 10^{-3}$  kg). Por tanto, la densidad energética gravimétrica del hidrógeno a 25 °C es 119.716 MJ/kg (PCI) o 141.500 MJ/kg (PCS). Usualmente, las propiedades del hidrógeno se refieren a 25 °C, 20 °C (condiciones normales según NIST), 15 °C (condiciones estándar según la norma ISO 2533) o 0 °C (condiciones normales según IUPAC). La densidad energética por unidad de masa a estas temperaturas puede obtenerse a partir de sencillos cálculos termodinámicos. A 0 °C, la densidad de energía por unidad de masa es 120.131 MJ/kg (PCI) o 141.686 MJ/kg (PCS).

Dependiendo de la fuente considerada, la densidad energética del hidrógeno por unidad de masa presenta un valor entre 119.6 y 120.2 MJ/kg (considerando el PCI), siendo más usual y utilizado el valor de 120.0 MJ/kg.

En comparación con otros combustibles convencionales, el hidrógeno tiene la mayor densidad de energía por unidad de masa, casi dos veces y media la energía liberada durante la combustión de los hidrocarburos combustibles convencionales como puede verse en la Figura 61.

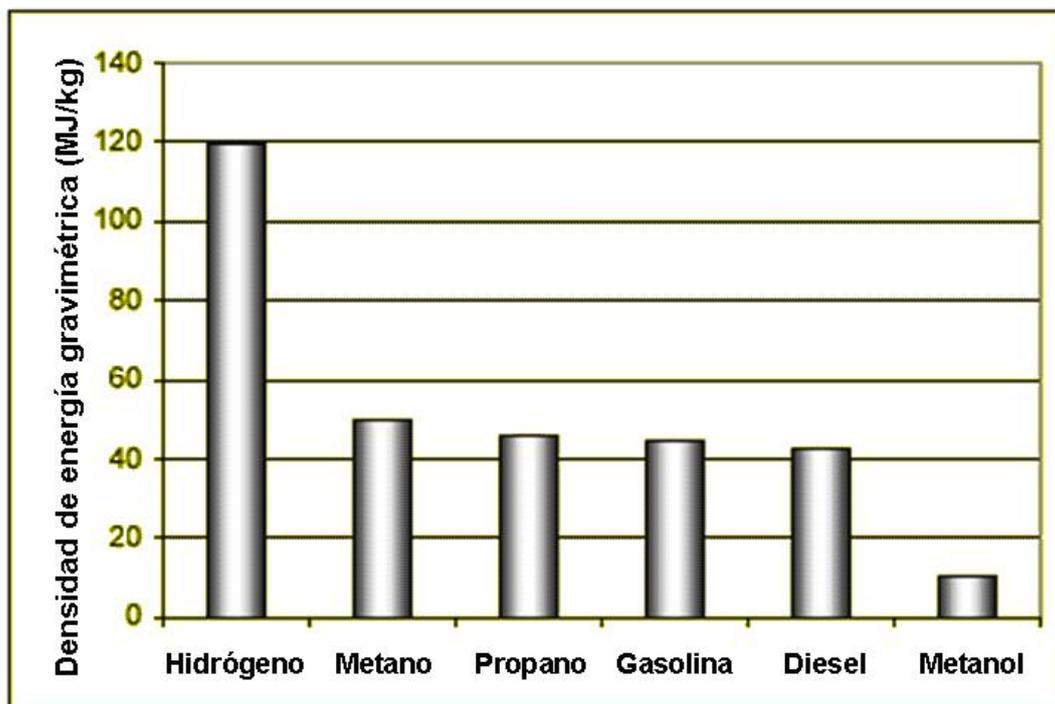


Figura 61: Densidad energética por unidad de masa de diferentes combustibles (Tzimas et al., 2003)

Por tanto, si se considera sólo el peso del combustible, la cantidad de

combustible requerido para suministrar una cantidad de energía dada se reduce significativamente cuando se utiliza hidrógeno. Por ejemplo, si se compara con un kilogramo de gasolina, un kilogramo de hidrógeno suministra casi tres veces más energía, por lo que se podría pensar que el hidrógeno es el combustible ideal. Sin embargo, cuando se analice la densidad energética volumétrica se podrá matizar esta afirmación.

b) densidad energética por unidad de volumen (volumétrica)

Anteriormente se ha comentado que para presiones inferiores a 10 MPa, y temperatura ambiente, el hidrógeno se comporta de forma similar a un gas ideal, por lo que se cumple la ecuación (28) vista anteriormente.

La cantidad de energía almacenada en forma de hidrógeno puede ser calculada a partir del cambio de entalpía que se produce en la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno. La entalpía de reacción de formación de agua, a 298.15 K y 101.3 kPa (25 °C y 1 atm.), es de  $-285.83$  kJ/mol (PCS) (Hottinen, 2001). Puesto que este valor viene dado por mol, la cantidad total de energía almacenada es:

$$E = -n\Delta H \quad (40)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación de estado de los gases ideales, se tiene que la densidad de energía ideal por unidad de volumen, o volumétrica, de un sistema de almacenamiento de hidrógeno en el que se cumplan las condiciones del gas ideal es:

$$w_{vol,ideal} = \frac{E}{V} = -\frac{P\Delta H}{RT} \quad (41)$$

A partir de la ecuación (41) puede observarse que, para un volumen y temperatura dados, la densidad de energía volumétrica aumenta conforme aumenta la presión de almacenamiento del hidrógeno.

Sin embargo, anteriormente se ha visto que el comportamiento del hidrógeno conforme aumenta la presión se aleja notablemente del comportamiento previsto para un gas ideal, por lo que se han propuesto dos modelos (de van der Waals y del factor de compresibilidad) para predecir con mayor exactitud este comportamiento. Si las expresiones (29) y (30) se tratan igual que (28), se obtendrían los valores correspondientes de la densidad energética volumétrica según el modelo de van der Waals y del factor de compresibilidad.

Existen discrepancia en los valores que de la densidad energética volumétrica se da en la bibliografía, estas diferencias pueden deberse al redondeo o a diferencias en las condiciones de referencia en las que se realizó la medida. Si se representan valores de densidad energética volumétrica del gas "real"

respecto a la presión, se obtiene la curva representada en la Figura 62.

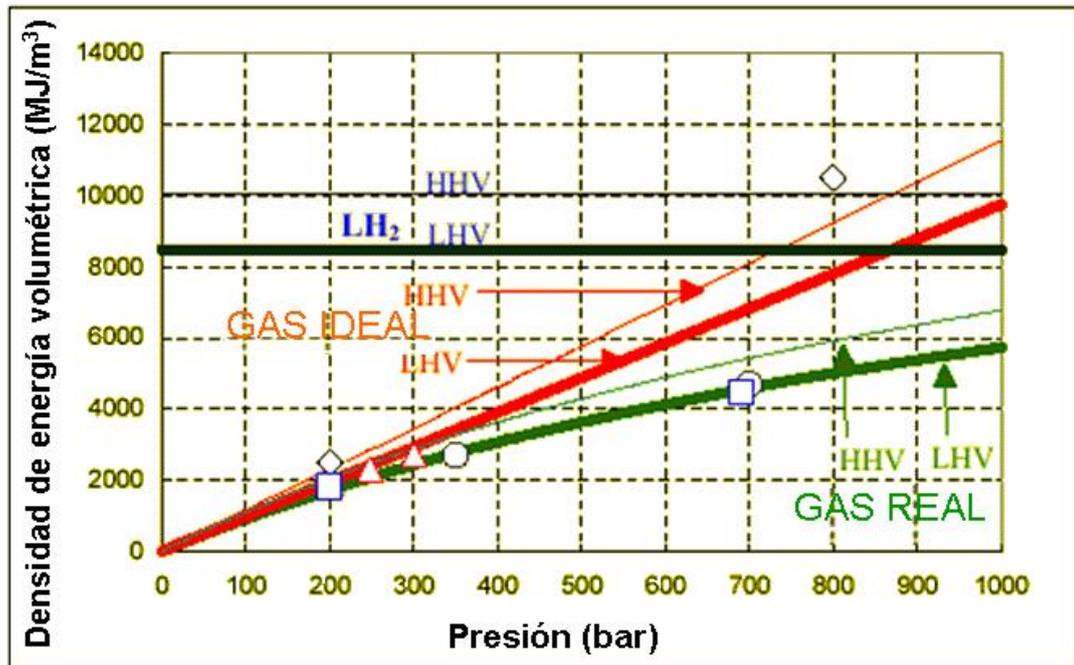


Figura 62: Densidad energética volumétrica del hidrógeno considerado gas "real" e "ideal" respecto a la presión (Tzimas et al., 2003)

A efectos comparativos, en esta curva se representan también los valores del gas ideal y del hidrógeno líquido (LH<sub>2</sub>). Los puntos representados en la gráfica corresponden a datos experimentales obtenidos de bibliografía.

Una consecuencia que puede extraerse de la curva es que la densidad energética volumétrica del hidrógeno comprimido (PCI) no puede alcanzar la densidad energética del hidrógeno líquido dentro de las presiones de almacenamiento alcanzables en la práctica (inferiores a 100 MPa). Adicionalmente, para elevadas presiones, la suposición de comportamiento ideal del gas conduce a significativos errores en el cálculo de la densidad energética volumétrica del hidrógeno.

Teóricamente, sin atender a requerimientos de materiales ni a consideraciones de consumo energético durante el proceso de compresión, la única limitación vendría dada por las condiciones de seguridad y las regulaciones que limitan la presión máxima permitida.

De los datos de densidad energética volumétrica obtenidos, se observa que el hidrógeno tiene la menor densidad de energía volumétrica si se compara con otros combustibles convencionales. La Figura 63 muestra estas diferencias.

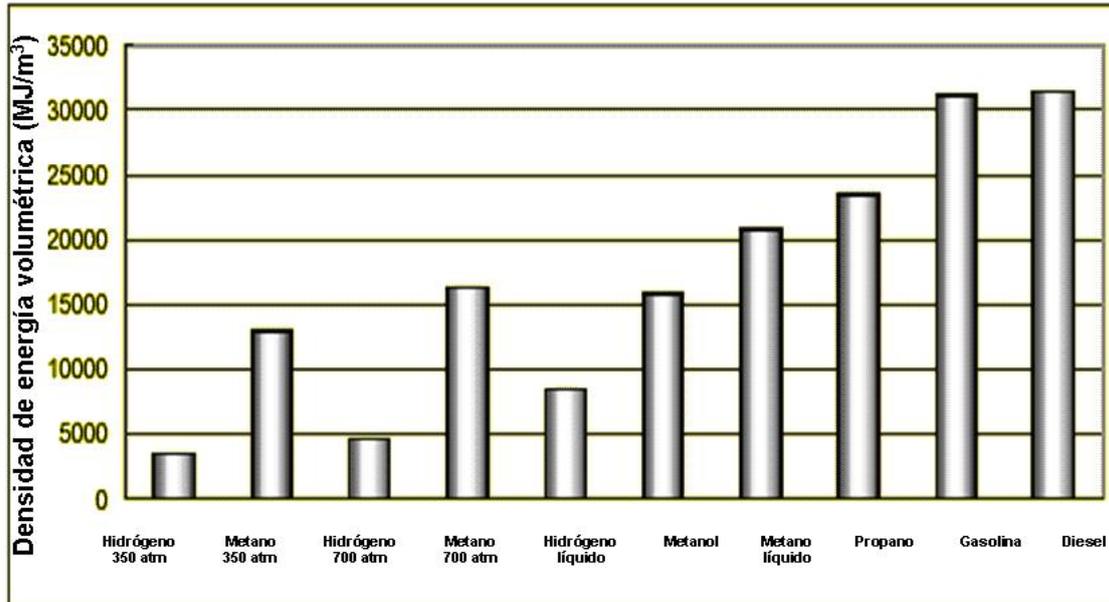


Figura 63: Comparación de densidad de energía volumétrica para diferentes combustibles (Tzimas et al., 2003)

A partir de esta figura, se puede apreciar que un depósito de 50 l. de gasolina es equivalente, en términos de energía, a un depósito de 460 l de hidrógeno comprimido a 35 MPa, a un depósito de 340 l de hidrógeno comprimido a 700 bar, o a un depósito de 185 l de hidrógeno líquido.

Anteriormente se ha señalado que la densidad energética gravimétrica del hidrógeno es casi el triple que la de la gasolina, pero la densidad energética volumétrica de la gasolina es el triple que la del hidrógeno.

#### I.4. Licuefacción de hidrógeno

Antes de entrar en detalle en la descripción de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido, es conveniente realizar un breve repaso del proceso de licuefacción de este gas, analizando aquellas propiedades que tengan especial repercusión en el diseño de los sistemas de almacenamiento.

La licuefacción de hidrógeno se logra enfriando hidrógeno gaseoso por debajo de la temperatura de ebullición de 20.28 K (-252.87 °C). Existen diversos procedimientos para alcanzar estas bajas temperaturas, utilizando la mayoría de ellos el efecto Joule-Thomson. Este efecto se produce cuando un gas real pasa desde un contenedor a presión constante a otro, a presión también constante y menor ( $P_f < P_i$ ), a través de un estrangulamiento (válvula) o una pared porosa. El gas se expande adiabáticamente en el paso de un contenedor a otro, y se produce una variación en su temperatura. Este efecto está relacionado con la desviación del gas de su comportamiento ideal.

La variación de temperatura depende de las presiones, inicial y final, y del gas utilizado. Esta variación puede ser positiva o negativa. La variación de temperatura en el efecto Joule-Thomson, el denominado coeficiente Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$ , viene dado por:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] = \frac{v(\alpha T - 1)}{c_p}$$

(42)

donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación cúbica y  $c_p$  la capacidad térmica molar a presión constante. Puesto que  $c_p$  es siempre positivo, el signo de  $\mu_{JT}$  viene dado por el signo de  $(\alpha T - 1)$ . De este modo,  $\mu_{JT}$  puede ser positivo, negativo o nulo. Los estados para los que  $\mu_{JT} = 0$  reciben el nombre de estados de inversión. En un diagrama temperatura–presión, la curva definida por estos estados recibe el nombre de curva de inversión Joule-Thomson o JT, que muestra para cada gas las presiones y las temperaturas en las que una caída en la presión no tiene efecto sobre la temperatura. A partir de esta curva, puede predecirse el comportamiento de un gas durante una expansión isentálpica, sabiendo de antemano si se calentará o se enfriará. Para presiones suficientemente bajas, una línea de presión corta a la curva de inversión en dos puntos diferentes cuyas temperaturas se denominan temperaturas de inversión superior e inferior, de forma que para dicha presión y para una temperatura comprendida entre estas temperaturas de inversión el coeficiente de Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  es positivo, mientras que para temperaturas fuera de dicho intervalo,  $\mu_{JT}$  es negativo. Por ejemplo, para el  $N_2$  a 200 bar, estas temperaturas de inversión son: 493 K y 143 K, respectivamente. Para la mayoría de las sustancias a temperatura ambiente,  $\mu_{JT}$  es negativo a muy altas presiones y positivo a bajas presiones. Sin embargo, el hidrógeno y el helio están entre los escasos gases que experimentan un incremento de temperatura tras una expansión en condiciones ambiente.

La Figura 64 muestra la curva de inversión JT correspondiente al hidrógeno.

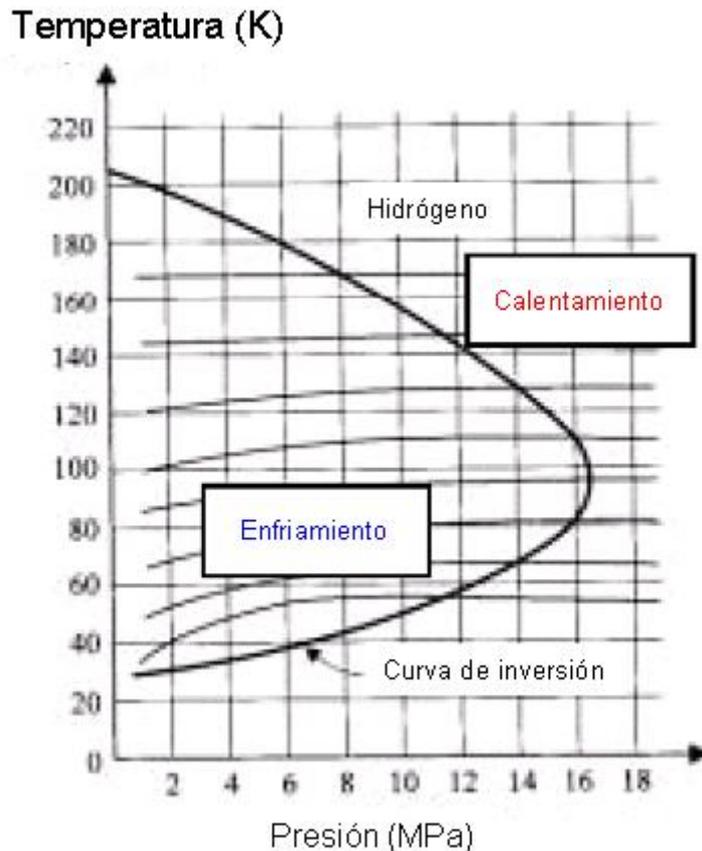


Figura 64: Curva de inversión Joule-Thomson del hidrógeno (Tzimas et al., 2003)

A temperaturas inferiores a las correspondientes al punto de inversión, el hidrógeno se enfría tras una expansión, mientras que para temperaturas superiores, la temperatura se incrementa.

Esto obliga a que, durante el proceso de licuefacción de hidrógeno, sea necesario preenfriar el gas por debajo de la máxima temperatura de inversión dada por la curva de inversión JT (204.15 K, -69 °C), siendo necesario también alcanzar la presión correspondiente a esta temperatura en la curva de inversión JT. El proceso de expansión desde esta presión hasta la presión ambiente producirá la máxima disminución en el temperatura del hidrógeno, aunque usualmente no es suficiente para alcanzar la temperatura de ebullición del gas, por lo que es preciso repetir este proceso en sucesivas etapas, utilizando el gas frío que se obtiene tras la expansión para enfriar el hidrógeno que entra la proceso. Al final de estas sucesivas compresiones y expansiones con intercambio intermedio de calor, se alcanza la temperatura de 20.28 K (-252.87 °C), y comienza a formarse hidrógeno líquido (Zemansky y Dittman, 1997).

En los procesos industriales, el hidrógeno suele ser comprimido a 20.26 MPa (200 atm), utilizándose nitrógeno líquido en el proceso de preenfriado del hidrógeno. Puesto que la temperatura del nitrógeno líquido es de 78 K (-195 °C), el gas comprimido en estas condiciones se encuentra en la zona de enfriamiento de la curva de inversión JT. En posteriores etapas de enfriamiento pueden emplearse neón, helio e incluso hidrógeno como fluido de trabajo. Finalmente, para expandir el gas y alcanzar la temperatura de licuefacción se utiliza una válvula Joule-Thomson, en plantas pequeñas, o una turbina

criogénica, en plantas grandes.

Los métodos de licuefacción de hidrógeno más utilizados son el ciclo Linde y el ciclo Claude. A efectos comparativos, es interesante revisar en primer lugar el proceso ideal de licuefacción, un proceso que emplea la mínima energía necesaria para licuar el gas cuando se compara con los ciclos reales, por lo que es usado como referencia para medir la eficiencia de los procesos de licuefacción. Este proceso ideal comprende una compresión isotérmica seguida de una expansión isentrópica reversible que enfría el gas y lo transforma en líquido. Es decir, hidrógeno gaseoso ( $\text{GH}_2$ ) es inicialmente comprimido y posteriormente expandido en una válvula JT, con lo que se produce una disminución de temperatura que, cuando alcanza el punto de ebullición, forma hidrógeno líquido ( $\text{LH}_2$ ), según muestra la Figura 65.

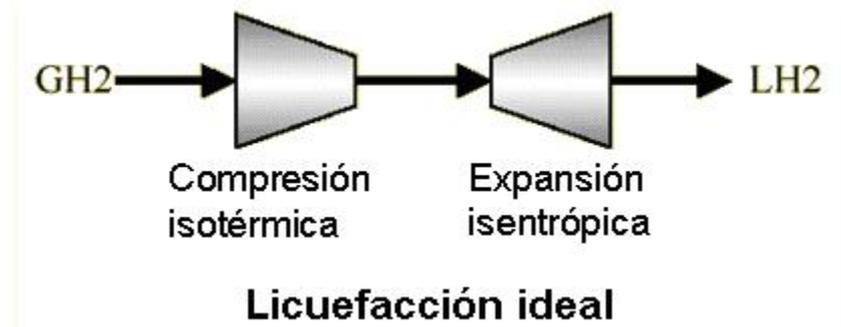


Figura 65: Proceso ideal de licuefacción de hidrógeno

La diferenciación en dos tipos de moléculas que presenta el hidrógeno (orto-hidrógeno y para-hidrógeno) es responsable del particular comportamiento que presenta el calor específico del hidrógeno a bajas temperaturas. La relación del equilibrio entre orto-hidrógeno y para-hidrógeno depende de la temperatura, pero puesto que la forma orto es un estado excitado, y por tanto posee una energía superior, es inestable. Existen diferencias en las propiedades físicas de ambas formas ( $p_f$ ,  $p_e$ , conductividad térmica y calor específico), debido a la distinta energía interna de estas moléculas. El punto de fusión del para- $\text{H}_2$  (con sólo 0,21% de forma orto), es de 0,15K inferior al punto de fusión del  $\text{H}_2$  normal (que es 75% orto y 25% para). A temperaturas muy bajas, el estado de equilibrio está compuesto casi exclusivamente por la forma para (Tzimas et al., 2003).

Las propiedades físicas del para- hidrógeno puro difieren ligeramente de las de la forma normal (orto). La conversión no catalizada entre el para-hidrógeno y el orto-hidrógeno se incrementa al aumentar la temperatura; por esta razón, el  $\text{H}_2$  condensado rápidamente contiene grandes cantidades de la forma orto que pasa a la forma para lentamente.

La relación orto/para en el  $\text{H}_2$  condensado es algo importante a tener en cuenta para la preparación y el almacenamiento del hidrógeno líquido: la conversión de la forma orto a la forma para es exotérmica y produce el calor suficiente para evaporar el hidrógeno líquido, provocando la pérdida del material licuado.

A causa de este comportamiento, el trabajo ideal necesario para licuar

hidrógeno debe ser calculado a partir de datos experimentales (Peschka, 1998).

El trabajo ideal de licuefacción depende de la temperatura y presión inicial del gas, y de las concentraciones inicial y final de para-hidrógeno. El cambio de entalpía que tiene lugar cuando la temperatura varía de  $T_1$  a  $T_2$  puede calcularse como:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (43)$$

Esta ecuación puede generalizarse de la siguiente forma:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_b} c_{p,H_2} dT + L_{H_2} + \int_{c_1}^{c_2} c_{0 \rightarrow p} dc \quad (44)$$

donde  $T_b$  es la temperatura de ebullición,  $L$  el calor de condensación,  $c$  la concentración de orto-hidrógeno, y  $C_{0 \rightarrow p}$  el calor de conversión de orto a para-hidrógeno obtenido experimentalmente. Este parámetro, denominado trabajo ideal de licuefacción, puede calcularse a partir de los datos experimentales, obteniéndose un valor de 14.11 MJ/kg (3.92 kWh/kg) (Peschka, 1998). Como se ve en la ecuación (44), este trabajo ideal tiene en cuenta la energía requerida para reducir la temperatura del gas a su punto de ebullición, la energía de cambio de fase de gas a líquido y la energía necesaria para la transformación de orto a para-hidrógeno durante el enfriamiento. En comparación, el trabajo ideal requerido para licuar nitrógeno es del orden de 15 veces menor que el necesario para licuar hidrógeno.

En la práctica, para grandes instalaciones, la energía necesaria para licuar hidrógeno está en torno a 36 MJ/kg (10 kWh/kg), lo que supone casi un 30% de la energía contenida en el hidrógeno. Este elevado consumo de energía en relación a su contenido es una de las principales desventajas que presenta la utilización del hidrógeno líquido si se considera el rendimiento energético global del proceso.

El proceso de licuefacción de hidrógeno más sencillo es el ciclo Linde preenfriado, o ciclo Joule Thomson. Inicialmente, el gas es comprimido desde la presión atmosférica y, posteriormente, enfriado hasta 80 K en un intercambiador en contracorriente utilizando nitrógeno líquido. Otros intercambiadores de calor son usados para enfriar aún más la corriente de hidrógeno de entrada, utilizando como fluido de trabajo el gas hidrógeno producido. Finalmente, el gas comprimido y enfriado es forzado a pasar a través de una válvula de estrangulamiento o un expansor mecánico, donde tiene lugar una expansión isentálpica hasta la presión atmosférica, produciéndose algo de hidrógeno líquido durante este proceso. El líquido es vaciado, y el gas frío es utilizado para enfriar la corriente de hidrógeno de

entrada en los intercambiadores de calor y enviado nuevamente al compresor. La Figura 66 muestra un diagrama de este proceso.

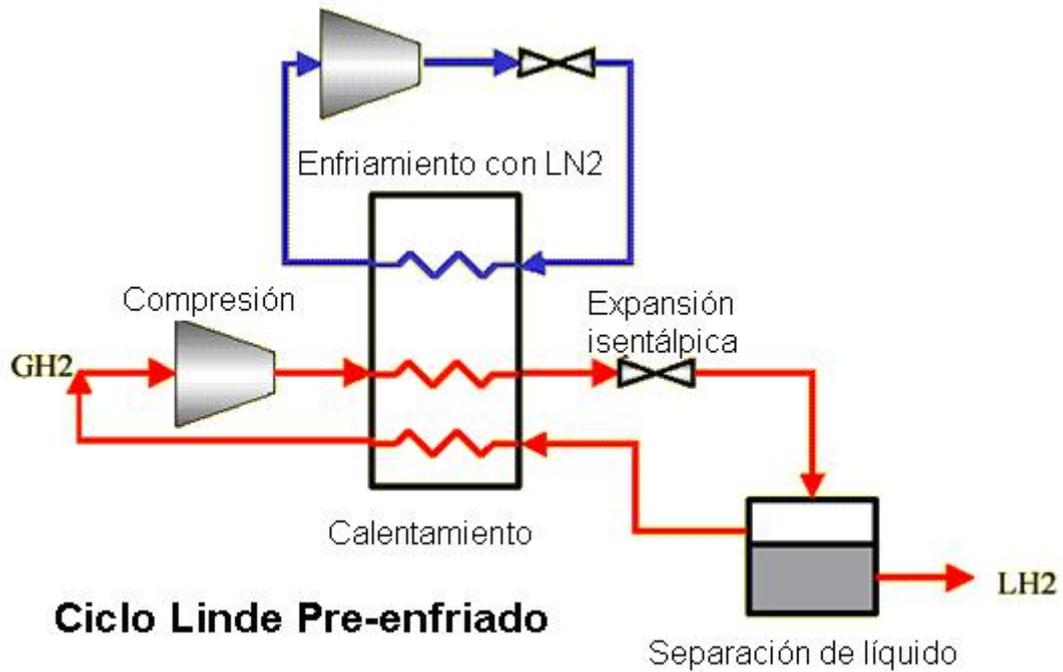


Figura 66: Ciclo Linde de licuefacción de hidrógeno

Las modernas plantas diseñadas para grandes producciones de hidrógeno líquido se basan fundamentalmente en el ciclo Claude, que puede ser considerado como una mezcla entre el ciclo Linde y el ciclo Brayton. La Figura 67 muestra un diagrama de este ciclo.

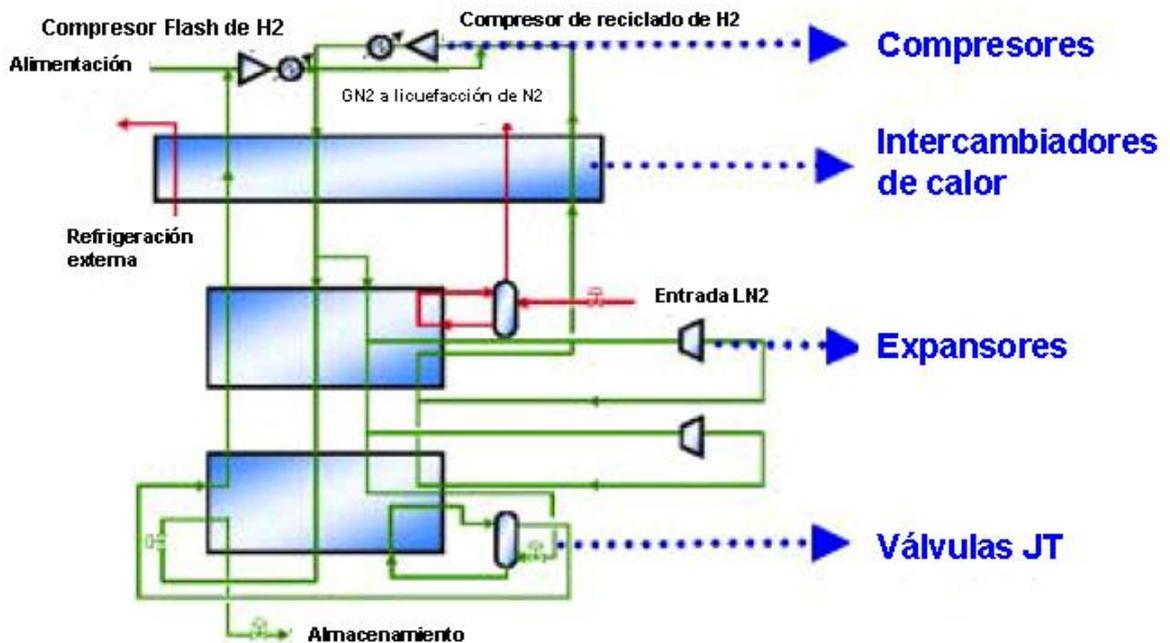


Figura 67: Ciclo Claude de licuefacción de hidrógeno

En este ciclo se utilizan intercambiadores de calor y expansores mecánicos para enfriar el hidrógeno comprimido y pre-enfriado por debajo de su temperatura de inversión.

Otros procesos para licuar hidrógeno son el ciclo Haylandt, el proceso Linde de doble presión y el ciclo Claude de doble presión. La selección de un proceso u otro dependerá de la disponibilidad de equipamientos y del coste.

Un proceso de particular importancia asociado al proceso de licuefacción, ya mencionado anteriormente, es la transformación de orto-hidrógeno en para-hidrógeno durante el enfriamiento. En el equilibrio, las moléculas se distribuyen a través de varios niveles de energía en función de la temperatura, si la temperatura cambia, la distribución de niveles de energía en el equilibrio también cambia. A temperatura ambiente, la proporción entre los estados orto y para del hidrógeno es de un 75 y un 25 por ciento respectivamente. A 0 K, todas las moléculas de hidrógeno deben estar en la forma para.

Al enfriar el hidrógeno, la forma orto se va transformando en para-hidrógeno a fin de alcanzar el porcentaje de equilibrio correspondiente a cada temperatura. Este proceso, si se efectúa de forma natural tiene lugar muy lentamente. Puesto que la forma orto corresponde a un mayor nivel energético que la para, el paso de una forma a otra es un proceso exotérmico en el que se desprende calor. Este calor provoca la evaporación de parte del hidrógeno líquido almacenado.

Para evitar o minimizar este proceso, suelen usarse catalizadores tales como óxidos de hierro o tierras raras para facilitar la transformación de estado durante el proceso de licuefacción. Estos catalizadores están ubicados normalmente dentro de los intercambiadores de calor, de forma que el calor liberado durante la transformación es absorbido por el fluido frío que circula en contracorriente. Otros sistemas emplean el concepto de conversión continua, donde el hidrógeno producido es simultáneamente enfriado y convertido.

En la actualidad existen pequeñas plantas de licuefacción de hidrógeno con producciones diarias del orden de 200 kg, puestas en servicio fundamentalmente a efectos de investigación. En los años 50 se construyeron en Estados Unidos las cinco mayores plantas, con producciones que oscilan entre 15000 y 35000 l/h (aproximadamente de 25 a 60 t/día). En la misma época, Linde AG construyó en India una planta con una capacidad de producción de 10000 l/h (16 t/día). Hoy día existen en todo el mundo alrededor de 10 plantas de tamaño medio, con producciones entre 10 y 60 t/día, siendo la tendencia más reciente en Europa y Estados Unidos las plantas de licuefacción en el rango 3-12 t/día. Los mercados principales de este hidrógeno líquido son el sector aeroespacial, así como la industria electrónica y de fabricación de componentes que precisan atmósferas reductoras para evitar contaminación por oxígeno en sus productos. Esta atmósfera reductora se logra mediante hidrógeno de alta pureza como es el hidrógeno líquido (Gross et al., 1994).

## **I.5. Costes de producción de hidrógeno**

En este punto se examinarán exclusivamente los costes de producción de hidrógeno por electrolisis, por ser el método utilizado hasta la fecha en todos los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable en hidrógeno. La electrolisis es una tecnología utilizada en la producción de hidrógeno desde hace más de 100 años en mercados minoritarios de hidrógeno como la industria del vidrio, la metalúrgica, alimentación, etc., aunque también se llegó a utilizar en la producción de amoníaco.

Existen electrolizadores, tanto alcalinos como de membrana de polímero sólido (PEM), aptos para estas aplicaciones estacionarias, capaces de operar a presiones hasta 30 bar. La tecnología alcalina en aplicaciones estacionarias y funcionamiento continuo para usos industriales es una tecnología madura, con un amplio historial de horas de operación. Los electrolizadores alcalinos están disponibles en rangos de producción de hidrógeno desde menos de 1 hasta 500 Nm<sup>3</sup>/h, mientras que los electrolizadores PEM están limitados por ahora a menores capacidades de producción.

La Tabla 41 muestra diferentes precios de hidrógeno producido mediante electrolisis, distinguiendo entre producción centralizada o pequeñas instalaciones “in situ” en las dependencias del usuario final. Estos datos han sido obtenidos del proyecto europeo Roads2HyCom (Raine, 2009).

	Centralizada	In situ
Presión de salida (MPa)	3	2.6
Capacidad (kg H <sub>2</sub> /h)	72	10.8
Consumo eléctrico (kWh/kWh H <sub>2</sub> )	1.433	1.6
Inversión (M€)	2.2	0.272
Mantenimiento (%Inversión/año)	0.9	0.9
Trabajo (€/año)	0	0
Vida útil (años)	20	20
Factor de capacidad (horas/año)	6000	6000
Coste de producción de hidrógeno (€/kg) (suponiendo un coste de electricidad de 66 €/MWh)	3.4	3.73

Tabla 41: Coste de hidrógeno producido mediante electrolisis

En este método de producción, el precio de la electricidad es el principal factor que influye en el coste final del hidrógeno producido. Así, la Agencia Internacional de la Energía ofrece un coste de producción del orden de 2.6 €/kg, con un coste de la electricidad de 35 \$/MWh, en tanto que la CEA estima este coste en 2.2 €/kg, con un coste de la energía algo superior.

El informe World Energy Technology Outlook de la Comisión Europea (WETO,

2006) sitúa este coste en torno a 3.0 €/kg, sin detallar el coste de la electricidad. Otras fuentes ofrecen costes de producción del hidrógeno electrolítico en torno a 2.65- 3 €/kg, utilizando energía eléctrica de origen nuclear. El trabajo del JRC estima el coste, utilizando el mix europeo, en torno a 4.8 €/kg, y en torno a 2.7 €/kg utilizando energía de origen nuclear (Mueller-Langer, 2007).

Otra opción contemplada en diversos estudios es la de utilizar energía eléctrica de origen renovable, especialmente eólica. En este caso, el precio considerado de la energía eléctrica es superior que si se considera el mix eléctrico o exclusivamente energía nuclear, aunque los beneficios medioambientales derivados de la obtención de un combustible limpio susceptible de ser utilizado en otros sectores, como la automoción, no están contemplados en estos informes. El proyecto Roads2HyCom ofrece los datos recogidos en la Tabla 42, distinguiendo también entre producción centralizada e “in situ” (Raine, 2009):

	Centralizada	In situ
Presión de salida (MPa)	0.1	1.2
Capacidad (kg H <sub>2</sub> /h)	5400	5.4
Consumo eléctrico (kWh/kWh H <sub>2</sub> )	1.39	1.43
Inversión (M€)	198	0.647
Mantenimiento y costes diversos	0.0056 €/kWh H <sub>2</sub> (PCI)	16 % de la inversión
Trabajo (€/año)	Incluido en mantenimiento	5600
Vida útil (años)	10	10
Factor de capacidad (horas/año)	6500	4000
Coste de producción de hidrógeno (€/kg) (suponiendo un coste de electricidad de 91 €/MWh)	5.33	18.33

Tabla 42: Coste de hidrógeno producido mediante electrolisis (electricidad de origen eólico)

Otro informe estima el coste de la producción centralizada de hidrógeno con energía eléctrica de origen eólico en un rango entre 3.6 y 6 €/kg, dependiendo de factores tales como la tecnología empleada, el factor de penetración de la energía eólica en la red, etc. Por ejemplo, el laboratorio danés Risø ofrece un coste del hidrógeno eólico en Dinamarca de 5 €/kg (Jørgensen, 2008).

El trabajo del JRC sitúa este coste en torno a 6.6 €/kg. En cualquier caso, este coste es notablemente inferior que el estimado para la producción de hidrógeno fotovoltaico, que se sitúa entre 4.71 y 21 €/kg, dependiendo del tamaño de la instalación y la tecnología fotovoltaica utilizada (Singliar, 2007).

En cualquier caso, el objetivo del DOE para 2010 (21 \$/GJ, aproximadamente 1.8 €/kg) está aún muy lejos de los datos de costes ofrecidos por las diversas fuentes.

El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) ha elaborado un modelo, denominado H2A, utilizado para la evaluación económica de sistemas de producción de hidrógeno, incluyendo su producción por electrolisis. Por ejemplo, el análisis económico de una planta Norsk Hydro (basado en un electrolizador alcalino bipolar atmosférico, con una capacidad total de producción de hidrógeno de 1500 kg/día, e incluyendo transformador, desmineralizador de agua, purificación, compresión a 3 MPa (30 bar), almacenamiento intermedio y compresión a alta presión), ofrece los siguientes resultados:

- Producción anual de la planta (kg/año): 466470
- Costes totales de capital para el sistema completo: 6727303 US\$
- Total de costes fijos de operación: 183949 US\$/año
- Coste energía eléctrica: 1383165 US\$/año
- Total de costes variables de operación: 1404888.31 US\$/año
- Costes totales anuales de reposición: 743985 US\$/año

Con estos costes para la planta, se obtienen los costes de producción de hidrógeno que aparecen en la Tabla 43:

<b>Calculo de costes por componentes</b>	
<b>Componente del coste</b>	<b>Contribución al coste de producción de hidrógeno (\$/kg)</b>
Costes de inversión	0.98
Costes de desmantelamiento	0.00
Costes fijos de operación y mantenimiento	0.40
Costes de materias primas y energéticos	2.80
Otros costes de servicios	0.04
Otros costes variables	0.01
<b>Total</b>	<b>4.23</b>

Tabla 43: Análisis de costes de una planta de producción de hidrógeno según el modelo H2A

Se observa que para esta planta en concreto, los costes de producción son similares a los estimados por WETO, algo menos que los estimados en Roads2HyCom y mayores que los datos ofrecidos por la Agencia Internacional de la Energía y la CEA.

c) Comparación de costes de producción

A modo de resumen de los anteriores apartados, la Figura 68 ofrece una comparación entre los costes de producción de hidrógeno mediante diferentes tecnologías en varios escenarios temporales, considerados, a su vez, por diferentes instituciones oficiales y proyectos, como son el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE), el informe World Energy Technology Outlook – WETO H2, la Plataforma Europea del Hidrógeno (HFP) y la Agencia Internacional de la Energía (IEA). Los trabajos contemplados de estos organismos abarcan diferentes horizontes temporales, y no todas las tecnologías están recogidas en todos ellos. No obstante, a pesar de estas limitaciones, los valores mostrados en la gráfica son bastante ilustrativos:

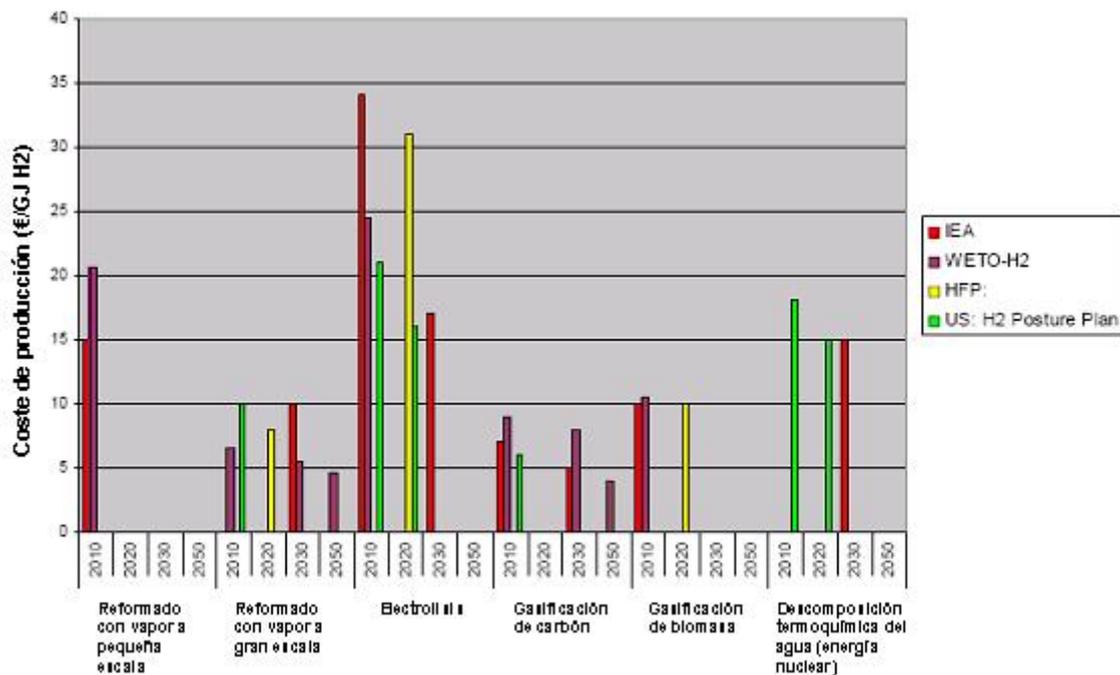


Figura 68: Comparación entre costes de producción de hidrógeno mediante diferentes tecnologías (Ros et al., 2007)

Se observa que las tecnologías con menores precios de producción son el reformado con vapor de gas natural y la gasificación de carbón, seguida por la gasificación de biomasa. En el caso del reformado de gas natural, su menor precio relativo se debe a las elevadas prestaciones y experiencia de la tecnología utilizada, para grandes instalaciones, unido a un relativamente bajo coste de la materia prima empleada. En el caso de la gasificación de carbón y biomasa, el precio final depende fundamentalmente del bajo coste de la materia prima, aunque en el caso de la biomasa conviene realizar las matizaciones anteriormente señaladas.

La Figura 69, tomada del trabajo del JRC (Mueller-Langer, 2007), presenta también una estimación de costes de diferentes métodos de producción en 2020, en relación con su impacto en cuanto a emisiones de CO<sub>2</sub>:

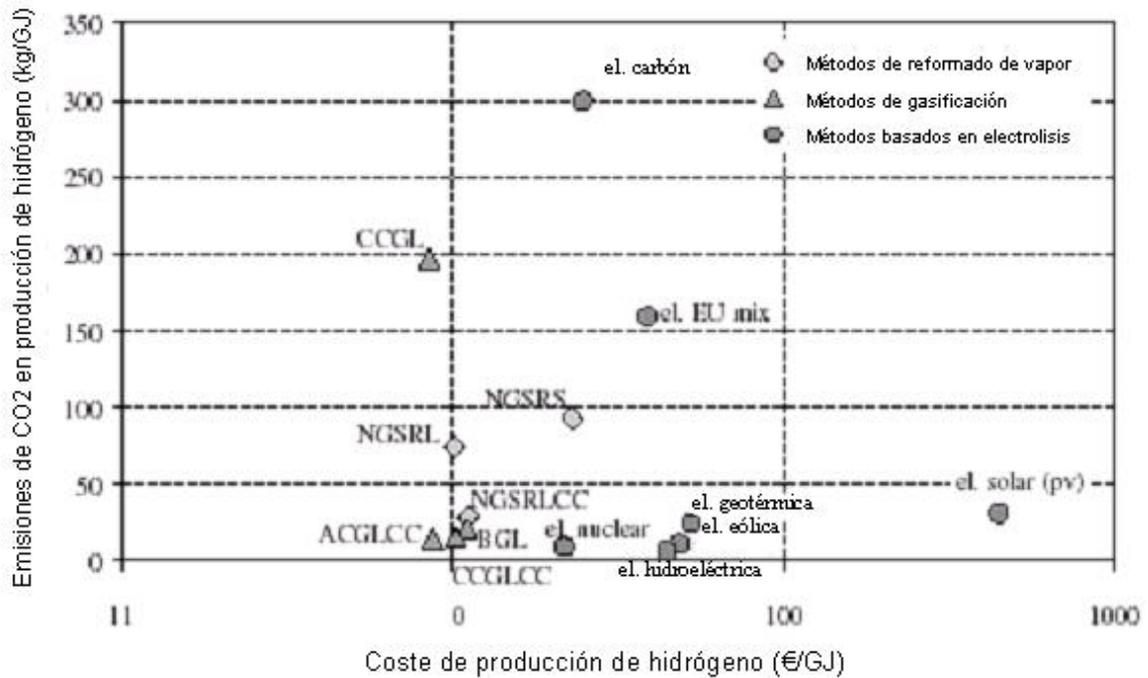


Figura 69: Costes de diferentes métodos de producción en relación con su impacto en emisiones de CO2

## 1.6. Consideraciones sobre seguridad en el manejo de hidrógeno

### 1.6.1. Consideraciones básicas

El hidrógeno viene siendo utilizado en grandes cantidades en diferentes aplicaciones industriales, fundamentalmente como materia prima en la industria química y petroquímica, y, en menor medida, en la industria alimenticia, electrónica y en otros sectores. No existe aún un mercado de hidrógeno para aplicaciones energéticas, ya que éstas suponen menos del 1 % de la producción mundial de hidrógeno, estando este consumo localizado en el uso del hidrógeno como combustible en el sector espacial.

Las aplicaciones industriales del hidrógeno comprenden tanto su producción, como su almacenamiento, distribución y uso final, y disponen hasta la fecha de unos excelentes registros en cuanto a seguridad, si bien es cierto que, hasta ahora, su manejo se ha limitado a personal, con formación específica sobre los riesgos y medidas de seguridad necesarias para su correcto uso, en instalaciones de acceso restringido que cumplen unos estrictos reglamentos en cuanto a seguridad (API, 1990; ISO, 2004, 2005; HySafe, 2006; ESTII-UPM, 2003; EIGA, 2011) estando además muchas de estas medidas de seguridad recogidas en la legislación vigente, de obligado cumplimiento, para el diseño, construcción, operación y mantenimiento de este tipo de instalaciones.

Uno de los retos pendientes que conlleva el uso generalizado del hidrógeno como vector energético, que incluye aspectos tanto técnicos como sociales, lo constituye el poder garantizar a los potenciales usuarios unos niveles de seguridad comparables a los combustibles utilizados en la actualidad, es decir,

se trata de responder a la cuestión de si será capaz el público en general, no familiarizado ni preparado específicamente en este tema, de utilizar hidrógeno, en su vehículo o en su hogar, al menos con el mismo nivel de seguridad que se tiene actualmente con combustibles convencionales.

Para poder dar una respuesta afirmativa a esta cuestión, será necesario demostrar que el hidrógeno tiene en cuanto a seguridad un comportamiento diferente, pero no peor, que otros combustibles convencionales usados en el sector transporte, y que, al igual que ocurre con el resto de combustibles, su utilización comporta inevitablemente un riesgo para el público que lo utiliza, pero que puede ser utilizado de forma segura si se conocen sus características fundamentales y se siguen unas normas y reglas de uso apropiadas.

Curiosamente, sí existen antecedentes de uso de gases con alto contenido en hidrógeno en aplicaciones energéticas, ya que desde 1812, cuando comenzó su uso en Londres, en numerosas ciudades y pueblos de Europa y Norteamérica, era normal ver a los faroleros encendiendo las farolas de gas de las calles al anochecer. En los hogares de clase media, las lámparas de gas suministraban luz, y calentadores de gas suministraban calor, pero pocos saben que el gas que alimentaba lámparas y hornos no era el gas natural de hoy día, sino un gas rico en hidrógeno denominado “gas ciudad”. Este “gas ciudad” se fabricaba a partir de carbón, y tenía un contenido típico del 50% de hidrógeno, y el resto formado por metano y  $\text{CO}_2$ , con un porcentaje de CO entre el 3 y 6%. El uso de este gas rico en hidrógeno perduró hasta el descubrimiento de los grandes yacimientos de gas natural y la construcción de gasoductos desde los centros de producción a los centros de consumo, a mediados del pasado siglo o incluso en fecha posterior, ya que en algunos países del mundo, como China, todavía se usa de forma intensiva el “gas ciudad”, aunque fabricado en la actualidad a partir de naftas y componentes ligeros del petróleo.

Este desconocimiento de pasados usos del hidrógeno hace que, para la opinión pública en general, el hidrógeno tenga una percepción negativa como algo intrínsecamente peligroso, e inmediatamente se asocie al accidente del dirigible “Hindenburg” y a la bomba de hidrógeno. Sólo una minoría está al tanto de los potenciales beneficios que este combustible presenta, y de los esfuerzos que se están realizando para que todos los sistemas que lo utilicen ofrezcan los mismos niveles de seguridad que los comúnmente aceptados en los sistemas tradicionales.

En este proceso, en el que se están dando los primeros pasos, es preciso prestar una especial atención a todos los aspectos relacionados con la seguridad en los múltiples proyectos de demostración que se están realizando en todo el mundo, ya que cualquier incidente que se produzca en este sentido, tendría importantes repercusiones negativas que podrían afectar al desarrollo futuro de este proceso y a la percepción pública de este combustible. Es por tanto necesario que todos los actores implicados en este incipiente proceso sean especialmente cuidadosos en las tareas que le competen, las empresas y los centros de investigación incorporando este parámetro como un requisito básico en las labores técnicas de diseño, operación y mantenimiento de

sistemas que utilicen hidrógeno en aplicaciones de tipo energético, y la administración en la exigencia de un adecuado cumplimiento de la legislación existente, y, en caso de apreciarse una falta de legislación específica, colaborando en el desarrollo de normativa y legislación específica para estas aplicaciones.

Estos aspectos de normativa y legislación constituyen un aspecto fundamental a la hora de asegurar el éxito en la implantación de estas tecnologías, y ya se está realizando una importante labor en diferentes comités nacionales e internacionales para desarrollar normas y reglamentos que contemplen la utilización segura de sistemas de producción, almacenamiento, distribución y utilización de hidrógeno, y permitan a las administraciones correspondientes la promulgación de legislación que contemple de forma específica todas estas actividades. Entre estos comités se tienen el comité técnico 105 de IEC (orientado principalmente a las aplicaciones del hidrógeno), el comité técnico 197 de ISO, ASME (American Society of Mechanical Engineers), ANSI/CSA (American National Standards), SAE (Society of Automotive Engineers), EIGA (European Industrial Gases Association), CGA (Compressed Gas Association), etc.

Todas estas normas y reglamentos deben estar basados en una importante labor de I+D que estudie todas las posibles implicaciones que el uso masivo de hidrógeno tendrá en nuestra sociedad, incluyendo tareas de investigación básica y ensayo de materiales adecuados para estas aplicaciones, desarrollo de procedimientos específicos de fabricación y caracterización de componentes, utilización de herramientas de simulación para el estudio de potenciales accidentes y sus consecuencias en análisis de riesgos, definición de medidas de prevención y litigación de potenciales accidentes en diferentes escenarios, etc.

A modo de resumen, desde el punto de vista de la seguridad, el proceso que se debe seguir desde las tareas de I+D básicas, mencionadas anteriormente, hasta alcanzar una adecuada comercialización y desarrollo de los sistemas de hidrógeno, queda reflejado en la Figura 70.



### **Investigación, desarrollo y demostración**

**Figura 70: Etapas de desarrollo de las tecnologías de hidrógeno desde el punto de vista de la seguridad (Paravila, 2005)**

\* Asegurabilidad: conjunto de circunstancias que deben ocurrir en un riesgo para que su cobertura pueda ser aceptada por una entidad aseguradora (en este sentido, se exige que el riesgo sea incierto, posible, concreto, lícito y fortuito). (MAPFRE Diccionario de Términos de Seguros)

En esta imagen se muestran las sucesivas fases que deben superarse para que una tecnología en general, no sólo la del hidrógeno, pase desde las etapas de investigación y demostración a la de plena comercialización, pasando por el desarrollo de la legislación y la normativa adecuada y por la formación en el uso de esas tecnologías, teniendo siempre presente el objetivo de garantizar a los usuarios finales que la tecnología puede usarse en condiciones seguras (Paravila, 2005).

La falta de experiencias recientes en el uso de hidrógeno en aplicaciones energéticas hace que no se disponga aún de suficiente información estadística que pueda ser utilizada en la elaboración de normas y reglamentos, por lo que la única vía existente en la actualidad para estimar los requerimientos de seguridad que conciernen al hidrógeno en diferentes escenarios deben sobre todo basarse en un profundo conocimiento de las propiedades físicas y químicas de este gas, y, en menor medida, en experiencias similares con otros gases combustibles como el gas natural.

Sus propiedades de combustión hacen que se deban tomar precauciones similares a las de otros combustibles, así como otras precauciones específicas

para el hidrógeno ([HySafe](#), 2006; Hydrogen and Fuel Cell Safety, 2013; H2BESTPRACTICES, 2013).

En condiciones normales, el hidrógeno es un gas sin olor ni color que no es detectable en ninguna concentración por los sentidos humanos. El hidrógeno no es tóxico, pero puede producir asfixia por desplazamiento del oxígeno necesario para respirar, teniendo en cuenta que una atmósfera con un contenido en oxígeno inferior al 19.5% es ya deficiente en oxígeno. El hidrógeno no se encuentra dentro de las listas de elementos carcinógenos elaboradas por el Programa Nacional Toxicológico de Estados Unidos, ni por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (NASA, 1997).

### *1.6.2. Inflamabilidad del hidrógeno*

El hidrógeno es un gas inflamable, que puede provocar un incendio o una explosión en condiciones específicas, relacionadas fundamentalmente con la presencia de un determinado rango de concentración en mezclas con oxígeno o aire, y la presencia simultánea de una fuente de ignición. Como en el resto de combustibles, para que el hidrógeno pueda arder es necesaria la presencia de un oxidante (oxígeno normalmente) y una fuente de ignición que proporcione la energía de activación necesaria para iniciar la reacción de combustión. Estos tres elementos (combustible, oxidante y fuente de ignición) forman lo que se denomina el “triángulo del fuego”. Ningún incendio puede producirse si falta alguno de sus lados, por lo que la mejor prevención consiste en evitar que estos tres factores se encuentren a la vez. Adicionalmente, existe un cuarto factor, “la reacción en cadena” que interviene de forma decisiva en la propagación del fuego, puesto que si se interrumpe la transmisión de calor de una molécula a otra del combustible se detiene también la propagación del incendio. En ocasiones se introduce este factor en el “triángulo del fuego” para formar un “tetraedro del fuego” con cuatro vértices, que representan los cuatro factores que intervienen en una combustión con llama que se propaga.

Los límites de los rangos de concentración de mezclas hidrógeno-aire o hidrógeno-oxígeno, capaces de mantener y propagar una combustión de hidrógeno en presencia de una fuente de ignición, se denominan límites de inflamabilidad, existiendo un límite inferior por debajo del cual la cantidad de hidrógeno existente en la mezcla es insuficiente para mantener la reacción de combustión, esto es, la cantidad de combustible en relación con la de oxidante es insuficiente para mantener la reacción, incluso en presencia de un foco de ignición como puede ser una llama, un foco de calor o una chispa. De igual forma existe un límite superior, por encima del cual la reacción de combustión tampoco puede tener lugar. Atendiendo a este límite, aún colocando una fuente de ignición en el interior de una atmósfera formada totalmente por hidrógeno, nunca se producirá un incendio ni una explosión, ya que faltaría uno de los tres elementos del triángulo del fuego antes mencionado, en este caso el oxidante.

En condiciones ambientales, el límite inferior de inflamabilidad (LFL o Low Flammability Level) en una mezcla hidrógeno-aire se sitúa en el 4% en volumen, mientras que el límite superior de inflamabilidad (UFL o Upper Flammability Level) de dicha mezcla está en el 74.2%. En este rango del 4 al

74.2 % de hidrógeno en aire puede producirse una reacción de combustión que de lugar a un incendio, siempre que se tenga a la vez un foco de ignición como los anteriormente mencionados. Esta reacción de combustión puede dar lugar a una explosión si el contenido de hidrógeno en aire se encuentra en mayor proporción que la fijada por el LFL y en una menor proporción que la indicada por el UFL, por lo que se tiene también un límite inferior de explosión para mezclas hidrógeno-aire, que se sitúa en el 18.3% en volumen, y un límite superior de explosión que se encuentra en el 58.9 %. En este rango puede producirse una explosión si se aporta la energía suficiente para que se produzca la reacción (NASA, 1997). Aunque en bibliografía se suele denominar a este rango como rango de explosión o detonación, estos términos no son equivalentes, ya que una detonación es un tipo particular de explosión, que no es precisamente el tipo de explosión que mayor probabilidad de ocurrencia tiene en este rango, siendo la deflagración el tipo de explosión más probable. Posteriormente se describirán los diferentes procesos de combustión del hidrógeno, incluyendo las explosiones.

Las mezclas de hidrógeno y oxígeno también presentan límites superiores e inferiores de inflamabilidad y explosión, situándose estos límites en el 3.90 y 95.8 % para el rango de inflamabilidad, y en el 15 y 90 % en el de explosión. Estos porcentajes corresponden siempre a concentración en volumen de hidrógeno en oxígeno. Estos amplios rangos de inflamabilidad y explosión son citados habitualmente como uno de los principales inconvenientes que presenta la utilización de hidrógeno como combustible desde el punto de vista de la seguridad, sobre todo si se comparan con los de otros combustibles. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos rangos dependen de la presión, de la temperatura, de la presencia en la mezcla de otros gases, y, especialmente, de la interacción que tenga lugar entre la mezcla hidrógeno-aire y el foco de ignición. Así, si el límite de inflamabilidad inferior (LFL) a presión atmosférica se sitúa en el 4%, a presiones de 10.3 MPa este límite se incrementa hasta el 9%. Además, para mezclas de estos gases que circulen en conductos, el sentido de circulación del gas también influye de forma importante en el rango de inflamabilidad, ya que los límites antes mencionados del 4 y el 74.2% se aplican para circulación del gas en sentido ascendente, mientras que en sentido descendente el límite inferior sube hasta el 9% (NASA, 1997; Alcock, 2001). De forma resumida, la Tabla 44 presenta los diferentes límites de ignición y explosión para mezclas hidrógeno-aire y oxígeno-aire, a 0.1 MPa y circulación de gas ascendente.

Propiedad	Rango (% en volumen)
Límites de ignición para mezclas hidrógeno-aire	4-75
Límites de explosión para mezclas hidrógeno-aire	18.3-59
Límites de ignición para mezclas hidrógeno-oxígeno	3.90-95.8
Límites de explosión para mezclas hidrógeno-oxígeno	15-90

Tabla 44 : Límites de ignición y explosión para mezclas hidrógeno-aire y oxígeno-aire

Otro de los aspectos negativos que suelen mencionarse al hablar de seguridad en hidrógeno es su baja energía de ignición, es decir, que para provocar la ignición de una mezcla casi estequiométrica de hidrógeno y aire se necesita aportar una cantidad pequeña de energía en comparación con otros combustibles, aunque esta energía de ignición del hidrógeno se incrementa notablemente en las proximidades de los límites de inflamabilidad.

En comparación con mezclas de aire con otros gases inflamables como el propano o el metano, ambos gases presentan un menor rango de inflamabilidad, aunque sus límites inferiores de inflamabilidad están próximos a los del hidrógeno, e incluso el del propano es inferior al del hidrógeno. La mínima energía de ignición de estos gases en comparación con la del hidrógeno es del orden de una unidad de magnitud mayor, aunque la mínima energía del hidrógeno se corresponde a una concentración en torno al 25% (Schmidtchen, 2002).

A efectos prácticos, la zona que realmente debe ser tenida en cuenta a la hora de prevenir posibles accidentes es la zona próxima a los límites inferiores de inflamabilidad de estos gases, y en esta zona las diferencias entre la energía de ignición de estos gases respecto a la del hidrógeno no son significativas, siendo en cualquier caso la energía suministrada por la mayoría de las posibles fuentes de ignición superior a la energía de ignición que presentan estos gases, por lo que una medida de seguridad básica, aplicable tanto para el hidrógeno como para otros gases combustibles como el propano o metano, es evitar alcanzar el límite inferior de inflamabilidad (LEL), de valor similar para los tres gases, ya que, si se alcanza este límite, cualquier fuente de ignición que se presenta en condiciones reales de operación como una chispa, una llama, e incluso una descarga de electricidad electrostática, puede suministrar la suficiente energía para provoca la ignición de la mezcla de estos combustibles, no sólo la del hidrógeno. La variación de la energía de ignición respecto a la concentración para mezclas de aire con hidrógeno, metano y propano, a presión atmosférica, se representa en la Figura 71.

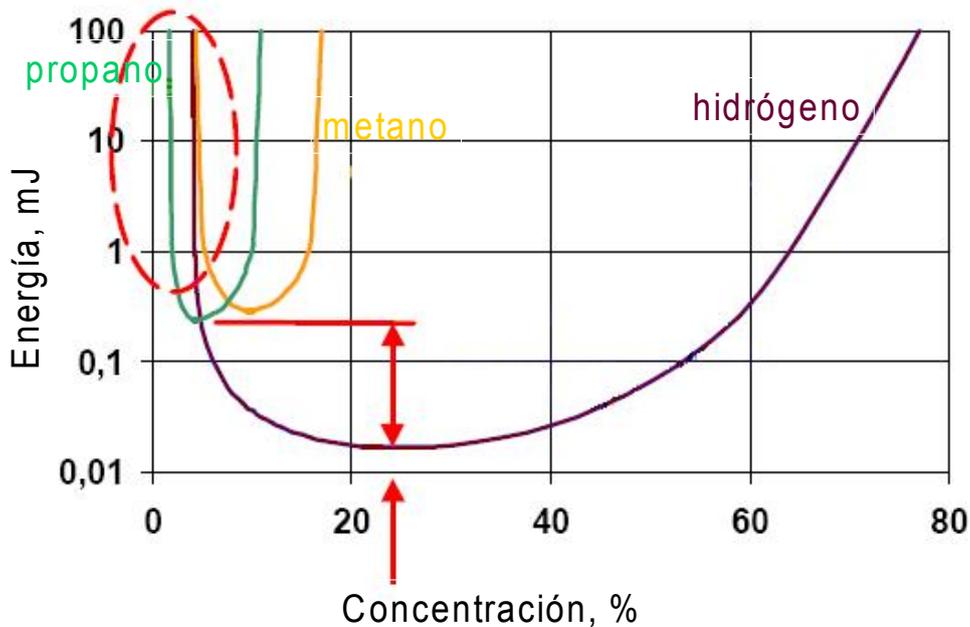


Figura 71: Variación de la energía de ignición respecto a la concentración para mezclas de aire con diferentes gases combustibles (Schmidtchen, 2002)

En la figura se aprecia claramente, por un lado, la diferencia entre las mínimas energías de ignición de las mezclas de aire e hidrógeno, por un lado, y las mezclas de aire con otros gases como propano y metano. También se señala la zona de los límites inferiores de los rangos de inflamabilidad de estas mezclas.

En cualquier caso, a la vista de la baja energía que se precisa para provocar una ignición en una mezcla hidrógeno-aire que se encuentre dentro del rango de inflamabilidad, la principal medida de seguridad que debe tomarse en el manejo de hidrógeno se centra en evitar alcanzar este rango, adoptando todas las medidas necesarias para prevenir este evento mediante la detección precoz, la adopción de adecuadas medidas de ventilación que eviten la acumulación del gas y, adicionalmente, con la eliminación de todos los posibles focos de ignición en aquellas ubicaciones en las que exista una mínima posibilidad de un escape de hidrógeno. Es interesante hacer notar que mientras la mínima energía de ignición del hidrógeno es muy inferior a la de otros combustibles, la temperatura de autoignición, la mínima temperatura requerida para iniciar una combustión automantenida en una mezcla de combustible y aire en ausencia de una fuente de ignición, es superior a la de otros combustibles, lo que implica que será más difícil que se produzca una explosión por alta temperatura en una mezcla hidrógeno-aire que en una mezcla de gasolina y aire, por ejemplo (Rosyid y Hauptmanns, 2005).

A pesar de todo, el amplio rango de inflamabilidad del hidrógeno y su baja energía de ignición puede jugar a favor de su uso, ya que, por ejemplo, si una fuga de hidrógeno llega a arder de forma inmediata en una llama de difusión o una antorcha, la combustión consumirá todo el hidrógeno, evitando así que el hidrógeno se mezcle con el aire en la zona aledaña a la fuga y pueda llegar a formarse una atmósfera potencialmente explosiva que, de producirse una

explosión, produciría mayores daños que la combustión de la fuga.

### *1.6.3. Difusión del hidrógeno*

El pequeño tamaño de la molécula de hidrógeno, así como su bajo peso molecular, hace que el hidrógeno sea más propenso a presentar fugas en su almacenamiento, normalmente a presión o en forma líquida a temperaturas criogénicas, que otros combustibles. El hidrógeno puede escapar de sistemas cuya estanqueidad haya sido probada para gases como el nitrógeno (Rosyid y Hauptmanns, 2005; Rosen et al., 1970).

Adicionalmente, la elevada velocidad del sonido en hidrógeno, en relación con otros gases, y su baja viscosidad hacen que, para un tamaño de orificio dado, un escape de hidrógeno presente mayor velocidad de salida y un mayor flujo volumétrico que otros combustibles líquidos o gaseosos. Sin embargo, a consecuencia de su baja densidad, el flujo másico de hidrogeno a través de ese orificio será inferior al de otros combustibles (Venkatesh, 2004; Molkov, 2007).

La gran flotabilidad o fuerza ascensional del hidrógeno es una propiedad que limita la difusión horizontal de mezclas combustibles de hidrógeno en un escape, favoreciendo su difusión en sentido vertical. El gas hidrógeno es menos denso que cualquier otro gas a la misma presión y temperatura, por lo que en mezclas con otros gases, como puede ser el aire, tiende a ascender, con una velocidad que está relacionada con la diferencia de densidades, siempre que no encuentre obstáculos que favorezcan su acumulación. En condiciones normales de presión y temperatura, la velocidad de ascensión del hidrógeno en aire es de 1.2 a 9 m/s (NASA, 1997).

Las implicaciones de esta propiedad sobre la seguridad en el uso del hidrógeno son muy importantes, ya que implica que las plumas o nubes de hidrógeno gaseoso producidas por una fuga de un depósito se expanden principalmente en dirección vertical, al contrario que otros gases con el gas natural o el metano en los que existe también un flujo importante en dirección horizontal. La expansión en sentido vertical de la nube de hidrógeno provoca una rápida disminución de la concentración de hidrógeno en aire por debajo de límite inferior de inflamabilidad. Este un factor positivo a tener en cuenta en el diseño y operación de instalaciones de hidrógeno, que deben estar suficientemente ventiladas y tener salidas de evacuación de gases hacia el exterior en los puntos más altos de la instalación. Fugas de hidrógeno en instalaciones cerradas o mal ventiladas pueden resultar muy peligrosas si el gas se acumula en la zona superior de la misma, alcanzándose el rango de inflamabilidad, y pueda haber presente alguna fuente de ignición como una descarga de electricidad estática (Venkatesh, 2004).

A modo de conclusión, es preciso reseñar que el hidrógeno se mezcla con el aire considerablemente más rápido que el metano o el vapor de gasolina, lo que supone una ventaja en ambientes abiertos, pero supone un potencial riesgo en interiores no suficientemente ventilados.

#### *1.6.4. Combustión del hidrógeno*

Otra propiedad a tener en cuenta desde el punto de vista de la seguridad es la velocidad de combustión. La velocidad de combustión de hidrógeno en aire en varía dependiendo de la concentración de hidrógeno, la presión y la temperatura, y se sitúa en el rango de 1.02 a 3.46 m/s. Se define como la velocidad subsónica a la que una llama se propaga en el seno de una mezcla inflamable de combustible y aire (Cadwallader, 1999). Es importante tener en cuenta que no es lo mismo velocidad de combustión que velocidad de llama. La velocidad de combustión se define como la velocidad a la que se desplazaría una onda plana de combustión en una mezcla inflamable, en reposo, de volumen infinito, y en condiciones estacionarias. Esta velocidad de combustión depende de la concentración de hidrógeno, de la presión y de la temperatura. La velocidad de combustión se define también como la velocidad de consumo del combustible en una llama estacionaria, y es una función de la velocidad de las reacciones químicas de combustión. La velocidad de llama es una medida de la velocidad a la que se desplazaría una llama en relación a un espectador fijo. También se define como la velocidad de avance del frente de llama en una llama que se propaga o progresiva.

En general, los procesos de combustión pueden clasificarse a partir de sus propiedades físicas, teniéndose sistemas premezclados y sistemas no premezclados dependiendo si el combustible y el oxidante se encuentran mezclados o no antes del inicio de la reacción. Este factor influye de forma muy importante en el comportamiento de la combustión resultante. La combustión de sistemas premezclados puede tener lugar tanto en procesos transitorios casi homogéneos en todo el volumen de la mezcla gaseosa, como propagándose en forma de ondas, en lo que se denominan deflagraciones y detonaciones, hacia las zonas que no se hayan quemado (Cadwallader, 1999).

En sistemas no premezclados, la combustión es habitualmente un fenómeno que no se propaga, en el que el oxidante y el combustible se encuentran inicialmente en diferentes, siendo transportados a la zona de reacción mediante procesos como la difusión. Así, en este tipo de sistemas, las llamas se denominan de difusión y, en el caso de presentarse en una fuga de hidrógeno, se iniciará en origen de la fuga.

En el caso de sistemas premezclados, la llama aparece en cualquier punto de la mezcla en el que exista un foco de ignición, como puede ser otra llama, una chispa, una descarga de electricidad estática, etc., y se propagan rápidamente en el seno de la mezcla. En función del mecanismo mediante el que se realiza esta propagación, pueden tenerse deflagraciones y detonaciones. En las deflagraciones, el calor emitido en la zona de combustión se transmite por conducción térmica al gas frío no reaccionado. En las detonaciones, el calor de la llama expande de forma muy rápidamente los gases próximos a ella, de forma que se produce una elevada compresión entre la parte de mezcla que se ha expandido y la que se encuentra en reposo, en una zona de espesor muy delgado y alta presión denominada onda de choque. En las detonaciones, la velocidad de propagación de la combustión viene determinada por la de la onda de choque, que es superior a la velocidad de propagación de la llama.

Dependiendo de las concentraciones de los gases en la mezcla, del volumen, de la fuente de ignición y, especialmente, del grado de confinamiento, el proceso de combustión de un sistema premezclado de hidrógeno y aire puede tener comportarse como una deflagración, una detonación o una deflagración que progresa a detonación. De estas reacciones de combustión, la deflagración es menos severa que la detonación. Durante una detonación se produce una sobrepresión mucho mayor que en el caso de una deflagración, así como una onda de choque provocada por la propagación de un frente de llama a velocidad supersónica, y una mayor emisión de energía en forma de calor que en las deflagraciones, en las que el frente de llama se propaga a velocidades subsónicas. Una deflagración en un espacio confinado puede incrementar la presión en un factor de 7, mientras que en una detonación puede alcanzarse un factor de 20 (Venkatesh, 2004). Una deflagración de hidrógeno puede presentarse en todo el rango de inflamabilidad, mientras que las detonaciones sólo se producen entre el 18.3 y el 59% de hidrógeno en aire en volumen.

La elevada velocidad de combustión implica una gran dificultad de confinamiento de los incendios o explosiones de hidrógeno, provocando un rápido incremento de la presión, lo que limita la efectividad de medidas de control de daños que pueden ser aplicables a otros tipos de explosiones, como puede ser la utilización de paramentos débiles para el venteo de alivio de explosiones.

En general, no se recomienda apagar un incendio de hidrógeno a no ser que sea absolutamente necesario, optándose por cortar el suministro de hidrógeno al incendio y dejarlo extinguir por sí mismo cuando se consuma todo el combustible o, si no es posible cortar la fuga, enfriar el depósito de hidrógeno, desde una zona segura, con agua para evitar sobrepresiones y la explosión del mismo, y dejar que el fuego se extinga (Cadwallader, 1999).

Otra propiedad a tener en cuenta desde el punto de vista de la seguridad es el poder calorífico. El hidrógeno tiene un poder calorífico superior por unidad de masa de 120 MJ/kg, superior al de cualquier otro combustible de potencial uso en automoción. Por el contrario, a causa de su baja densidad, el poder calorífico por unidad de volumen a presión atmosférica es relativamente bajo. La importancia de este factor radica en que permite calcular la energía emitida, así como los efectos producidos, en aquellos procesos en los que tenga lugar la combustión de hidrógeno.

En el caso de los motores de combustión interna, el volumen de aire o la mezcla combustible-aire son los factores limitantes de la reacción. En este caso, la potencia suministrada por el motor está limitada por la capacidad de procesamiento del aire, y no por la del combustible. Lo mismo sucede en la mayoría de las deflagraciones o detonaciones accidentales. Considerando el ejemplo simplificado de un combustible que fuga lentamente en el interior de una estructura cerrada, de forma que la concentración sea uniforme dentro de la estructura a una atmósfera, si existe una fuente de ignición constante en el interior de dicha estructura, en el momento en que se alcance el límite inferior de inflamabilidad se iniciará la reacción de combustión, y la energía

desprendida será igual al producto del poder calorífico por unidad de volumen, el límite inferior de inflamabilidad y el volumen de la estructura. El máximo de energía liberada en este hipotético caso se alcanzará cuando la mezcla aire-combustible reaccione justo en la relación estequiométrica entre ambos. Si la ignición tiene lugar cuando la mezcla es demasiado rica en combustible, se liberará una menor cantidad de energía, ya que no se dispondrá de suficiente aire para hacer reaccionar a todo el combustible, aunque puede darse el caso que, una vez fuera de la estructura, el exceso de combustible pueda reaccionar con el aire exterior en una nueva combustión (Venkatesh, 2004).

En muchos casos, el relativamente bajo poder calorífico por unidad de volumen del hidrógeno a presión atmosférica es una ventaja en comparación con otros combustibles, ya que, por ejemplo, la energía que se libera en la combustión de una mezcla hidrógeno-aire en el límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno es mucho menor que la liberada en la combustión de una mezcla metano-aire en las mismas condiciones.

Existen diversos dispositivos usados en componentes e instalaciones por las que circulan gases inflamables, y cuya misión es impedir la propagación de llamas a través de los conductos. Estos dispositivos son habitualmente placas con un mallado fino de orificios que sirven para apagar la llama. El tamaño de estos orificios se denomina "distancia de apagado", y depende del tipo de gas y de su concentración y presión.

El hidrógeno presenta una distancia de apagado muy pequeña, lo que supone un tamaño muy pequeño de orificio en estos dispositivos. Para una presión de una atmósfera, la distancia de apagado del hidrógeno es aproximadamente de 0.06 cm, mientras que para el propano en las mismas condiciones de presión se sitúa en 0.2 cm. Esto hace que los dispositivos de este tipo usados para la mayoría de los combustibles no sean aplicables para el hidrógeno (Venkatesh, 2004).

### *1.6.5. Fragilización de materiales*

#### *1.6.5.1 Efectos del hidrógeno en los materiales*

El hidrógeno puede tener dos efectos principales sobre los materiales:

a) A baja temperatura, por ejemplo cuando se almacena en forma líquida, puede tener un efecto indirecto llamado "fragilización en frío". Este efecto no es específico de hidrógeno y puede ocurrir con todos los gases criogénicos si la temperatura de operación es inferior a la temperatura de transición dúctil-frágil del material.

Las temperaturas criogénicas pueden afectar a las estructuras de los materiales estructurales: La disminución de la temperatura provoca una disminución de la tenacidad, ligera en materiales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, y que puede ser muy marcada en materiales con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, como aceros ferríticos. Este

fenómeno debe ser tenido en cuenta en el almacenamiento de hidrógeno líquido y los equipos asociados utilizados para manipular el líquido a baja temperatura.

Algunos metales adecuados para trabajar a bajas temperaturas son el aluminio y sus aleaciones, el cobre y sus aleaciones, el níquel y algunas de sus aleaciones, así como aceros inoxidables austeníticos estables.

b) El hidrógeno puede tener un efecto directo sobre el material mediante la degradación de sus propiedades mecánicas. Este efecto se denomina "fragilización por hidrógeno" y es específico de la acción de hidrógeno y algunos otros gases hidrogenados (HySafe, 2006).

La fragilización por hidrógeno se define por tanto como la pérdida de resistencia y ductilidad inducida por el hidrógeno que puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas. Este proceso afecta a los tres sistemas básicos de cualquier industria o instalación que utilice hidrógeno:

- Producción
- Transporte, almacenamiento y distribución
- Uso final

La interacción del hidrógeno con diferentes materiales es causa de fallo prematuro en distintas situaciones tal y como sucede en los trenes de aterrizaje de los aviones, los depósitos de combustible de refinerías y plantas químicas, las turbinas para la generación de energía eléctrica o las tuberías y válvulas para el transporte de líquidos y gases.

La fragilización por hidrógeno es especialmente devastadora debido a la naturaleza del fallo originado. Dicho fallo sucede a tensiones muy pequeñas (en comparación a las que serían necesarias en ausencia de hidrógeno), es bastante frágil y tiene un periodo de "incubación" tan variable que lo hace prácticamente impredecible (ESTII-UPM, 2003)

El hidrógeno puede provocar fragilización cuando está presente en el metal o la aleación en forma atómica, pero no como molécula. Los átomos de hidrógeno disueltos en la red metálica tienden a concentrarse en los defectos de la estructura cristalina (dislocaciones, bordes de granos, etc.), con lo que suponen una barrera a los movimientos de estos defectos dentro de la red, y dificultan la fluidez plástica del material. Como resultado, la ductilidad del metal disminuye y el material se convierte en frágil y quebradizo. Cuando un material fragilizado se somete a una tensión externa, este puede fallar prematuramente de forma inesperada, con consecuencias que pueden llegar a ser muy graves. En ocasiones, no es necesaria una carga externa para el fallo del material, ya que éste puede ser causado por tensiones internas residuales. El umbral de tensión para la ruptura está normalmente por debajo del límite elástico del material, por lo que el fallo en el mismo puede ocurrir sin que aparezca una deformación significativa o un deterioro evidente del componente. Esta es una de las razones que dificultan la detección de este fenómeno.

### I.6.5.2 Tipos de fragilización del hidrógeno

La degradación producida por el hidrógeno puede aparecer bajo distintas formas, agrupándose los casos más frecuentes en tres categorías que pueden presentarse de forma combinada (HySafe, 2006). Estos casos son:

- Fragilización por reacción con el hidrógeno. En este fenómeno el hidrógeno reacciona químicamente con un componente del metal para formar un nuevo elemento microestructural o de fase tal como un hidruro, producir la descarburación del metal o ataque por hidrógeno, para generar burbujas o ampollas de gas (“blistering”), etc. Estas reacciones ocurren generalmente a elevadas temperaturas. La aparición de estas ampollas o inclusiones no metálicas de baja resistencia provocan la formación de grietas internas que progresivamente se propagan y debilitan el metal mediante un proceso denominado “Agrietamiento inducido por hidrógeno” (Hydrogen-Induced Cracking o HIC).

En esta categoría se incluye también el fenómeno conocido como “ataque de hidrógeno”, que se puede presentar en aceros al carbono, aceros de baja aleación e incluso algunos aceros inoxidable que operan por encima de 473 K. Es una de las principales causas de fragilización por hidrógeno en refinerías, cuando las corrientes de hidrógeno e hidrocarburos se manipulan en condiciones de hasta 20.26 MPa y 773 K (API, 1990). En este contexto, el fallo es el resultado de la formación de fases intermetálicas de metal huésped e hidrógeno disuelto en la malla metálica a través de quimisorción y reacciones electroquímicas. Estas fases intermetálicas cambian las propiedades del material, degradando sus propiedades mecánicas y formando gas metano que se acumula en los límites de grano de los componentes metálicos y provoca huecos en la estructura del metal.

El caso de formación de hidruros presenta una naturaleza diferente, siendo el que se presenta en las aleaciones de titanio un ejemplo típico. La microestructura de estas aleaciones se compone generalmente de dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) con diferentes solubilidades y difusividades de hidrógeno. El hidrógeno entra en la aleación, a través de los límites del grano u otros caminos fáciles, como fase  $\beta$ , formando hidruros que precipitan en la fase  $\alpha$ . El mecanismo de fragilización se relaciona en estas aleaciones con esta precipitación localizada de hidruro.

- Fragilización interna reversible. Tiene lugar cuando el hidrógeno entra en el metal durante su procesamiento o fabricación. Es un fenómeno que puede conducir al fallo estructural de material que nunca ha sido expuesto a hidrógeno con anterioridad al fallo. Se presenta inicialmente mediante la aparición de grietas internas que muestran un crecimiento discontinuo. En este fenómeno intervienen concentraciones medias de hidrógeno de no más de 0,1 a 10 ppm, observándose principalmente en el rango de temperatura entre 173 y 373 K, y con mayor incidencia a temperatura ambiente.

- Fragilización por hidrógeno ambiental, que aparece en ambientes hidrogenados que producen pérdida de ductilidad o rotura por tensiones. Se produce cuando el material está siendo sometido a una atmósfera de hidrógeno, por ejemplo, tanques de almacenamiento. El hidrógeno absorbido y/ o adsorbido modifica la respuesta mecánica del material sin que necesariamente se forme una segunda fase. El efecto depende en gran medida de la tensión que sufre el metal. Este proceso alcanza su máximo nivel en torno a la temperatura ambiente.

Las causas por las que este fenómeno se produce no son del todo conocidas aún, aunque el efecto final es que la acumulación de hidrógeno en un metal sólido produce una disminución en la ductilidad de ese metal, lo que incrementa las posibilidades de fractura. Sin embargo, se sabe que la tensión, la geometría, el medio y el propio material influyen en la extensión de este proceso de degradación.

La pureza de hidrógeno es también un factor importante a tener en consideración. Algunas impurezas en el gas pueden ser utilizadas para dificultar o evitar la aparición de grietas provocadas por el hidrógeno. Para ello, estas impurezas reaccionan con la superficie del metal, dificultando así la penetración de los átomos de hidrógeno.

El hidrógeno atómico puede penetrar en el seno del metal de diferentes formas: por disolución durante la soldadura, durante la fundición del metal, mediante procesos electroquímicos como tratamientos superficiales (galvanoplastia, decapado con ácido, etc.), corrosión por solución acuosa, quimisorción (las fuerzas de van der Waals entre una superficie de metal y moléculas de hidrógeno provocan la disociación de las moléculas de hidrógeno en átomos), etc.

#### I.6.5.3 Utilización de materiales en presencia de hidrógeno

La idoneidad de un material para su puesta en servicio con hidrógeno debe ser evaluada cuidadosamente antes de ser utilizado. Un material no debe utilizarse a menos que se disponga de datos que demuestren que es adecuado para las condiciones de operación previstas. En caso de cualquier duda, el material debe ser sometido a ensayos de susceptibilidad a fragilización por hidrógeno, como por ejemplo los recogidos en la norma ISO 11114-4 (ISO, 2005).

De acuerdo con la información incluida en la norma ISO/TR15916:2004 "Consideraciones básicas para la seguridad de los sistemas de hidrógeno" (ISO, 2004), la mayoría de los materiales metálicos presentan un cierto grado de sensibilidad a la fragilización por hidrógeno. Sin embargo, hay algunos que se puede utilizar sin ningún tipo específico de precaución como son, por ejemplo, el bronce y la mayoría de las aleaciones de cobre, o el aluminio y sus aleaciones. Por contra, el níquel y aleaciones con alto contenido en níquel, y el titanio y sus aleaciones son particularmente sensibles a la fragilización por hidrógeno. En aceros, esta sensibilidad dependerá de varios factores, tales

como la composición química exacta, el tratamiento térmico o mecánico al que ha sido sometido, la microestructura, la presencia de impurezas, la tensión de servicio, etc. En cuanto a los materiales no metálicos, la anteriormente mencionada norma ISO/TR 15916:2004 también proporciona información en cuanto a la idoneidad de algunos materiales de este tipo de los más comúnmente utilizados.

La facilidad de interacción de los átomos de hidrógeno con estructuras cristalinas favorece la creación de líneas de tensión que, en determinadas circunstancias de operación, pueden producir la rotura del material. Esto se da por ejemplo en ciertos tipos de aceros que presentan estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (acero ferrítico por ejemplo) que no son apropiados para su utilización con hidrógeno. Los metales más adecuados para su uso con hidrógeno son aquellos que presentan una estructura cúbica centrada en la cara, como el acero austenítico, el aluminio, el níquel, etc.), aunque en el proceso de selección de materiales también se debe en cuenta los requerimientos del sistema de utilización de ese hidrógeno (Schmidtchen, 2002; ESTII-UPM, 2003; ISO, 2004; ISO, 2005; H2BESTPRACTICES, 2013). La elección de los materiales para el almacenamiento del hidrógeno en una aplicación específica dependerá de la fiabilidad y coste que requiera el sistema.

Existen distintos materiales que pueden ser empleados de forma segura en diferentes condiciones de operación. Estas condiciones pueden variar desde baja presión/baja temperatura hasta alta presión/alta temperatura. La selección del material dependerá de las condiciones de operación específicas, debiéndose tener en cuenta los siguientes aspectos (ESTII-UPM, 2003):

- Propiedades adecuadas para el diseño y condiciones de funcionamiento.
- Corrosión y resistencia.
- Compatibilidad con el ambiente de trabajo.
- Toxicidad.
- Facilidad para su fabricación, montaje e inspección.
- Fragilización por hidrógeno.
- Disponibilidad del material y de los ensayos realizados sobre él.
- Consecuencias del fallo del material.
- Cambio en las propiedades a temperaturas criogénicas.
- Capacidad de exposición a las altas temperaturas de un fuego por hidrógeno.
- Fragilización en frío.

- Contracción térmica.

No sólo se debe tener un especial cuidado con la selección de los materiales sino que además se deben llevar a cabo controles de calidad adecuados. A este respecto es conveniente observar ciertos criterios básicos desde el punto de vista de la seguridad:

- Los proyectistas deben manejar con cautela los valores de las propiedades que aparecen en los manuales convencionales ya que las condiciones de ensayo son muy variables especialmente en función de la temperatura.
- Si se desconoce si un material es compatible con el hidrógeno no debe ser empleado hasta que se hayan realizado las pruebas y análisis correspondientes que determinen su idoneidad.
- Los materiales empleados deben ser compatibles con el hidrógeno bajo las condiciones de funcionamiento proyectadas (temperatura, presión, vibración) y cumplir con las especificaciones.
- Las propiedades manejadas en el diseño deben estar basadas en pruebas que simulen las condiciones de servicio o las condiciones más desfavorables.
- Los métodos de ensayo a los que someta el material para determinar su compatibilidad con hidrógeno deben incluir la exposición directa al hidrógeno.
- Los materiales seleccionados deben pasar pruebas en las que se compruebe su comportamiento frente a los esfuerzos, la presión, la temperatura y la exposición al ambiente.

La Tabla 45 muestra diferentes metales y aleaciones susceptibles a presentar fenómenos de fragilización por hidrógeno, conforme a las tres categorías definidas anteriormente.

<b>Metales y aleaciones fragilizadas por el hidrógeno</b>		
<b>Fragilización por hidrógeno ambiental</b>	<b>Fragilización interna reversible</b>	<b>Fragilización por reacción con el hidrógeno</b>
<b>Aceros de alta resistencia:</b> 18Ni (envejecido martensíticamente) 410, 440C, 430F H-11, 4140, 1042 (Q&T) Fe-9Ni-4Co, 17-7PH	<b>Aceros de alta resistencia:</b> 4340, 4140, H-11 17-4PH, AM 355 18Ni (envejecido martensíticamente) E8740, 17-7PH	<b>1. Hidruros (MH<sub>x</sub>)</b> (a) H reacciona con la matriz: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Ni, Pd, U, Pu, Th Alcalinos

<p><b>Níquel y sus aleaciones:</b></p> <p>Ni electroformado</p> <p>Níquel 200, 270, 301</p> <p>Inconel 625, 700, 718</p> <p>Rene 41, Hastelloy X,</p> <p>Udimet 700, Waspaloy</p> <p>MAR M-200DS, IN 100</p> <p><b>Aceros de baja resistencia:</b></p> <p>Hierro Armco, Ck22, Ck45, 1020, Nor., HY 80, HY 100</p> <p>A-302, A-515, A-517</p> <p><b>Aleaciones de titanio:</b></p> <p>Ti-6A1-4V, Ti-5A1-2.5Sn</p> <p><b>Molibdeno-TZM</b></p> <p><b>Aleaciones de cobalto:</b></p> <p>HS-188, L-605, S-816</p> <p><b>Aceros inoxidables metaestables:</b></p> <p>340L, 305, 310</p> <p>K-Monel</p> <p>Aleación Be-Cu 25</p> <p>Titanio puro</p> <p><b>Aceros inoxidables estables:</b></p> <p>316, 321, 347, A-286</p> <p>Armco 21-6-9, 22-13-5</p> <p><b>Aleaciones de cobre:</b></p> <p>OFHC Cu</p> <p><b>Aleación de magnesio:</b></p> <p>HM21A</p> <p><b>Aleaciones de aluminio:</b></p> <p>1100, 2219, 6061, 7039, 7075</p>	<p>Exp. Aleaciones Fe-Ni-Cr</p> <p>Exp. Aleaciones Fe-Cu</p> <p>Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ni, Pt, Cu, Au, Al, Mg y/o algunas de sus aleaciones</p> <p><b>Aceros inoxidables metaestables:</b></p> <p>340L, 310</p> <p>K-Monel</p> <p><b>Aleaciones de níquel de alta resistencia:</b></p> <p>Inconel 718</p> <p>Rene 41</p> <p>Waspaloy</p> <p><b>Aceros austeníticos estables:</b></p> <p>316, A-286, U-212</p>	<p>Alcalino térreos</p> <p>(b) H reacciona con elemento de la matriz: aleaciones MgZr, MgTh</p> <p><b>2. Burbujas de gas a alta presión:</b></p> <p>(a) H reacciona consigo mismo H<sub>2</sub>:</p> <p>Aceros, OFHC Cu, Ni, Al, Mg, Be</p> <p>(b) Por reacción dentro de la matriz con elementos extraños:</p> <p>CH<sub>4</sub></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• aceros de baja aleación</li> <li>• aleaciones de níquel</li> </ul> <p>H<sub>2</sub>O</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• aceros soldados</li> <li>• Cu, Ni, Ag</li> </ul> <p>NH<sub>3</sub> - molibdeno</p>
---	--	---

**Tabla 45: Metales y aleaciones fragilizadas por hidrógeno (Fuente: ESTII- UPM, [http://www.energiasostenible.net/materiales\\_hidrogeno.htm](http://www.energiasostenible.net/materiales_hidrogeno.htm))**

#### *1.6.6. Otras consideraciones sobre seguridad en el manejo de hidrógeno.*

La detectabilidad del hidrógeno es otra de los aspectos relacionados con la seguridad a tener en cuenta. Las fugas y escapes de hidrógeno son difíciles de detectar. Los detectores de fugas de hidrógeno se basan en diferentes principios, tales como combustión catalítica, absorción en hidruros, detección de la conductividad térmica del hidrógeno, la diferencia entre el índice de refracción del hidrógeno y el aire, etc. Es preciso ser muy cuidadoso en el diseño y operación de estos detectores con el fin de evitar que puedan convertirse en fuentes de ignición al detectar atmósferas inflamables, y ser ellos mismos los causantes de la combustión de la mezcla gaseosa. En el gas natural es habitual añadir odorizantes como el mercaptano para facilitar su detección mediante el olor, sin embargo, en el hidrógeno esto no es posible por el momento, ya que estos compuestos contienen azufre que actúa como un veneno en los catalizadores de algunos tipos de pilas de combustible.

No sólo el hidrógeno en forma gaseosa es difícil de detectar, sino que incluso las llamas de hidrógeno en aire son también muy difíciles de ver a la luz del día, ya que apenas pueden presentar un color azul pálido difícil de distinguir si la presión es reducida. La presencia de impurezas puede colorear la llama y favorecer su detección. Se ha dado el caso de operarios que, en accidentes industriales con incendios de hidrógeno, se han dirigido directamente hacia las llamas al no poder detectarlas (Venkatesh, 2004).

Las llamas de hidrógeno presentan una emisividad muy baja, y apenas producen radiación visible. La mayor parte de la energía irradiada por estas llamas se encuentra en estrechas bandas en la zona del ultravioleta y del infrarrojo del espectro. La energía total irradiada en una llama de hidrógeno es en torno a un orden de magnitud inferior a la de las llamas de otros combustibles, esto conlleva la dificultad de detección a simple vista, pero supone una ventaja al causar menos daños a consecuencia del calor producido que los fuegos de gasolina o gasoil.

La mayoría de los gases a temperatura ambiente se enfrían cuando se expanden de forma isentálpica a través de un orificio (Proceso Joule-Thomson). Sin embargo, para temperaturas superiores a 193 K, el hidrógeno sufre el proceso opuesto, es decir, se calienta cuando se expande de forma isentálpica. Sin embargo, el calentamiento producido por este efecto es sólo de unos pocos grados Kelvin, no más de 8 K, lo que supone un riesgo importante de ignición a menos que el gas ya se encuentre cerca de su temperatura de autoignición (NASA, 1997).

Como se ha visto anteriormente, el hidrógeno es almacenado en la actualidad mediante tres métodos principales: gas comprimido, hidrógeno líquido y, en menor medida, en hidruros metálicos. Cada uno de estos métodos de almacenamiento conlleva unos riesgos comunes asociados al uso de hidrógeno, y unos específicos asociados al método de almacenamiento

(Cadwallader, 1999; Alcock, 2001; Rosyid, 2005; DOE, 2003). En el caso de gas a presión, el hecho de trabajar a altas presiones (20.26 MPa en aplicaciones convencionales industriales, y 35 o 70 MPa en las nuevas aplicaciones energéticas en el sector de la automoción) implica que a la hora de analizar los riesgos y evaluar las consecuencias de posibles accidentes, es necesario tener también en cuenta la energía potencial debida a la compresión del gas.

Como se ha visto en el apartado 2.2.1, la forma más habitual de almacenamiento de hidrógeno comprimido en aplicaciones industriales consiste en botellas transportables o depósitos de diferentes tamaños, habitualmente a 20.26 MPa.

En la zona de almacenamiento de estas botellas se deben evitar subidas bruscas de temperaturas, y preservar las botellas de impactos y choques. Las botellas han de almacenarse en zonas adecuadas y bien ventiladas, libres de riesgos de incendios y lejos de focos de calor. El área de almacenamiento debe estar libre de obstáculos, y su acceso sólo permitido a personal autorizado y formado en la manipulación de gases. Esta zona ha de estar convenientemente señalizada con avisos de los materiales allí almacenados. Toda instalación de almacenamiento debe cumplir con la legislación existente, de obligado cumplimiento, siendo recomendable además el seguimiento de la normativa existente al respecto, aunque este punto no es obligatorio. De forma general, el almacenamiento de hidrógeno a presión está contemplado en la legislación española a través del Reglamento de equipos a presión y sus instrucciones técnicas complementarias (Real Decreto 1388/2011 de 14 de Octubre), en particular la instrucción técnica ITC EP-6 "Recipientes a presión transportables". En este Reglamento se establecen las condiciones para la instalación, puesta en servicio, inspecciones periódicas y reparaciones y modificaciones de los equipos a presión. Adicionalmente, la instalación debe cumplir la legislación existente sobre almacenamiento de productos químicos (Real Decreto 379/2001 de 6 de Abril), en particular la ITC MIE-APQ-5 "Almacenamiento y utilización de botellas y botellones de gases comprimidos, licuados y disueltos a presión". En cuanto a normativa aplicable, se tiene la norma UNE-ISO/TR 15916:2007 sobre consideraciones básicas de seguridad en sistemas de hidrógeno, correspondiente a la anteriormente mencionada norma ISO/TR 15916:2004 "Basic considerations for the safety of hydrogen systems", así como diferentes documentos de la Asociación Europea de Gases Industriales con recomendaciones para la instalación de sistemas de almacenamiento de hidrógeno (EIGA, 2011).

En instalaciones de hidrógeno líquido, los riesgos adicionales vienen asociados al hecho de trabajar a temperaturas criogénicas (-253 °C), y a las propiedades particulares del hidrógeno líquido. Así, es preciso tener en cuenta algunas consideraciones adicionales sobre su capacidad de ascensión. El hidrógeno líquido es más pesado que el aire, y una fuga de hidrógeno líquido se dispersa relativamente rápido. El vapor de hidrógeno denso y frío formado a partir de la fuga de hidrógeno líquido ascenderá más lentamente que el gas en condiciones normales de presión y temperatura, ya que el vapor de hidrógeno comenzará a ascender en aire ambiente a partir de -250 °C, por lo que de –

253 °C (temperatura de licuefacción del hidrógeno) a  $-250$  °C el hidrógeno evaporado quedará en las proximidades de la fuga, a nivel de suelo, con potencial riesgo de formación de una mezcla combustible con el aire. Sin embargo, en comparación con otros combustibles en forma criogénica como el gas natural licuado (GNL), que llega a ser más ligero que el aire a partir de  $-107$  °C, el hidrógeno tiene una menor propensión a formar nubes potencialmente peligrosas a nivel del suelo (Venkatesh, 2004, Rosen et al., 1970). Otras propiedades del hidrógeno líquido que deben ser tenidas en cuenta por motivos de seguridad son:

- Su bajo punto de ebullición (20.3 K a presión atmosférica), que hace que cualquier contacto de hidrógeno líquido con la piel o los ojos pueda provocar quemaduras por congelación o hipotermia. La inhalación de hidrógeno evaporado puede producir dificultades respiratorias y asfixia.
- Formación de hielo. Las salidas de purga y venteo de los depósitos de hidrógeno líquido pueden verse obstruidas por hielo formado a partir de la humedad ambiente del aire. El mal funcionamiento de estas salidas puede provocar sobrepresiones en los depósitos y la ruptura de los mismos.
- A pesar de los sofisticados métodos de aislamiento con los que cuentan los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, siempre existe un intercambio de calor con el exterior, lo que implica que siempre habrá una cierta cantidad de hidrógeno líquido que pasará a hidrógeno gas. Para mantener la presión en los depósitos, este hidrógeno gaseoso debe consumirse o ventearse al exterior, lo que supone la adopción de medidas de seguridad en la ubicación de los depósitos de hidrógeno líquido para asegurar la adecuada disipación del hidrógeno liberado y evitar la acumulación del mismo y la potencial formación de atmósferas explosivas.
- Así mismo, es preciso evitar el aumento de temperatura en volúmenes confinados que contengan hidrógeno líquido, como puede ser un tramo de tubería entre dos válvulas cerradas, ya que este incremento de temperatura conlleva un incremento de presión que puede alcanzar hasta 17.2 MPa, lo que supondría la rotura de la tubería y el escape del gas a presión.
- Como se mencionó anteriormente al hablar sobre la fuerza ascensional del hidrógeno, el vapor saturado de hidrógeno tiene una alta densidad que puede provocar que, en un escape de hidrógeno líquido, la nube de gas frío que se evapora se desplace horizontalmente, e incluso hacia abajo.

A modo de resumen, la Tabla 46 muestra los valores de algunas de las propiedades del hidrógeno antes descritas, así como la comparación con los valores de otros combustibles como son el metano, el propano y la gasolina (Alcock, 2001).

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Punto Normal de Ebullición (K)	20,3	111,6	231	310-478
Presión Crítica (atm)	12,8	45,4	41,9	24,5-27
Densidad de líquido a NTP* (kg/l)	0,0708	0,4225	0,5077	0,70
Densidad de gas a NTP (kg/m <sup>3</sup> )	0,0838	0,6512	1,96	4,40
Coefficientes de difusión en aire NTP (cm <sup>2</sup> /s)	0,61	0,16	0,1	0,05
Velocidad de difusión en aire NTP (cm/s)	2	0,51	0,34	0,34
Distancia de apagado en aire NTP (mm)	0,64	2,03	1,78	2
Límites de detonación en aire (vol %)	18.3-59	6.3-13.5	3.4-35	1.1-3.3
Límites de ignición en aire (vol%)	4-75	5.3-15	1.0-7.6	
Min. energía de ignición en aire (mJ)	0.02	0.29	0.305	0.24
Temperatura de auto-ignición (K)	858	813	740	501-744
Temperatura de llama en aire (K)	2318	2148	2243	2470

Max. velocidad de combustión en aire NTP (cm/s)	278	37-45	43-52	37-43
Energía de la mezcla estequiométrica (MJ/m <sup>3</sup> )	3.58	3.58	3.79	3.91
Calor específico a presión constante (C <sub>p</sub> ) (J/gK)	14.89	2,22	1,2	

**Tabla 46: Comparación de propiedades del hidrógeno con otros combustibles.**

\* NTP según el National Institute of Standards and Technology (NIST), correspondientes a 1 atm y 20 °C (293.15 K).

De esta tabla y de los apartados anteriores se deduce que el hidrógeno puede ser más o menos seguro que otros combustibles, dependiendo de su uso específico. En diversas situaciones, el hidrógeno será más seguro que otros combustibles, ya que, por ejemplo, no es tóxico, y las emisiones producidas por su uso para producir energía no son dañinas para la salud humana ni el medioambiente (esta emisión en agua si el hidrógeno se usa en una pila de combustible), a diferencia de otros combustibles que son tóxicos (metanol), y sus emisiones muy perjudiciales (gasolina, gasoil, etc.). En otros escenarios, el hidrógeno presentará desventajas en su uso respecto a los combustibles convencionales, por lo que no es posible establecer un ranking de aplicación general que clasifique los diferentes combustibles en función de su seguridad de uso.

#### *1.6.7. Análisis de accidentes en el manejo de hidrógeno*

Del análisis de accidentes en el sector industrial en los que se ha visto involucrado el hidrógeno puede obtenerse información muy útil de cara a su utilización como método de almacenamiento de energía eléctrica de origen renovable. Así, por ejemplo, en una estadística sobre accidentes de hidrógeno realizada en 1999, se vio que el 78.5% de los mismos se relacionaron con el uso de hidrógeno gaseoso, el 20.8 % con hidrógeno líquido, y un escaso 0.7 % con hidruros metálicos. La mayoría de estos accidentes fueron debidos a fugas o insuficientes venteos o purgas, y del orden del 60% de los mismos llevaron asociados la ignición del hidrógeno.

Un informe de la NASA que analiza accidentes de hidrógeno en el sector industrial y aeroespacial concluye que los principales factores que influyen en estos accidentes son (NASA, 1997):

- Fallos mecánicos en el sistema de almacenamiento, válvulas y tuberías o componentes auxiliares, debidos a fragilización del material por hidrógeno, bajas temperaturas, soldaduras y uniones inadecuadas, etc.
- Reacción del fluido con un contaminante (como el aire en el caso del hidrógeno) que entra en el sistema por error humano o de servicio
- Fallo en un sistema de seguridad que no opere según sus condiciones de diseño
- Error de operación

El análisis de estos accidentes ha mostrado que la respuesta ante un fallo en el sistema, ya sea mediante un adecuado diseño o mediante procedimientos de operación, debe ser tal que evite que un único fallo implique una reacción en cadena de fallos que incrementaría notablemente los potenciales daños en el sistema.

A modo de conclusión de este apartado, y como medida general, deben ser evaluados todos los riesgos potenciales asociados a los sistemas de hidrógeno que puedan afectar a las personas, tanto el personal de operación de la instalación como al público en general, a los equipos y componentes de la instalación e instalaciones adyacentes, y al medioambiente. Esto se realiza mediante adecuadas técnicas de análisis de riesgos. Algunas de las prácticas más habituales para reducir riesgos en sistemas de hidrógeno son (Doyle, 1998):

- Cumplimiento de normas, regulaciones y guías de diseño.
- Almacenar limitadas cantidades de hidrógeno en interiores.
- Ubicar de forma separada los sistemas de utilización y los de almacenamiento.
- Control de la posible acumulación de hidrógeno en interiores.
- Eliminar posibles focos de ignición en las instalaciones
- Instalación de sistemas de detección y control de fugas
- Comprobación de instrumentación de control y supervisión
- Comprobación de dispositivos de purgas y venteos de seguridad
- Selección adecuada de materiales
- Adopción de precauciones en el manejo de dispositivos criogénicos
- Establecimiento de medidas de control de fugas de hidrógeno líquido
- Instalación de sistemas de detección, control y extinción de incendios
- Identificación y análisis de riesgos
- Formación adecuada del personal de instalación, operación y mantenimiento.

Mediante la adopción y el cumplimiento de estas y otras medidas similares, y teniendo en cuenta todas las propiedades particulares del hidrógeno durante las fases de diseño, construcción y operación de los sistemas que lo utilicen, es previsible que el hidrógeno pueda llegar a ser utilizado como combustible con

los mismos niveles de seguridad que los combustibles utilizados en la actualidad. Aunque aún queda mucho por avanzar en este campo, no se puede descalificar de antemano el uso del hidrógeno como vector energético, y los potenciales beneficios medioambientales y de seguridad de suministro que esto conllevaría, atendiendo a supuestas razones de seguridad (o inseguridad) en su utilización y manejo.

### **I.7. Referencias bibliográficas**

Alcock, J.L, Compilation of Existing Safety Data on Hydrogen and Comparative Fuels, EIHP2 Project Deliverable Report, 2001.

API – American Petroleum Institute,  
API 941, "Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants", American National Standard ANSI/API, Publ. 941-1990.

Cadwallader, L. C., Herring, J. S., Safety Issues with Hydrogen as a Vehicle Fuel, INEEL/EXT-99-00522, 1999.

DOE, Guidance for Safety Aspects of Proposed Hydrogen Projects, U.S. Department of Energy, Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, 2003.

Doyle, T. A., Technology status of hydrogen road vehicles, IEA Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen, 1998.

Drnevich, R., Hydrogen delivery: Liquefaction and Compression, Presentation at Strategic Initiatives for Hydrogen Delivery Workshop, USA, May 7, 2003.

EIGA, European Industrial Gases Association, Hydrogen Cylinders and Transport Vessels, 2011, <http://www.eiga.org> (último acceso 2013).

ESTII-UPM: Escuela Superior Técnica de Ingenieros Industriales UPM - Grupo de apoyo: Laboratorio Energético del Hidrógeno. Materiales en la tecnología del hidrógeno. Fundación Iberdrola – Energía.  
[http://www.energiasostenible.net/materiales\\_hidrogeno.htm](http://www.energiasostenible.net/materiales_hidrogeno.htm)

Gross R. et al., Liquid hydrogen for Europe – the Linde plant at Ingolstadt, Linde Report on Science and Technology 54, 1994.

H2BESTPRACTICES  
H2 Safety Best Practices  
[www.h2bestpractices.org](http://www.h2bestpractices.org)  
(último acceso 2013)

Hottinen, T., Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies, Tesis presentada a la Helsinki University of Technology, 2001.

Hydrogen and Fuel Cell Safety  
[www.hydrogenandfuelcellsafety.info](http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info)  
(último acceso 2013)

HySafe Project  
The EC Network of Excellence for Hydrogen Safety "HySafe"  
Biennial Report on Hydrogen Safety, 2006  
[www.hysafe.org](http://www.hysafe.org)  
(último acceso 2013)

HyWeb, LBST, <http://www.h2data.de/> (último acceso 2013)

ISO - International Organization for Standardization  
ISO 11114-4:2005, Transportable gas cylinders -- Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents -- Part 4: Test methods for selecting metallic materials resistant to hydrogen embrittlement, <http://www.iso.org>

ISO - International Organization for Standardization  
ISO/TR 15916:2004, Basic considerations for the safety of hydrogen systems, <http://www.iso.org>

Jensen J. O., Li Q. and Bjerrum, N. J., The Energy Efficiency of Different Hydrogen Storage Techniques, Energy Efficiency (2010), Jenny Palm (Ed.), ISBN: 978-953-307-137-4, InTech, Available from:  
<http://www.intechopen.com/books/energy-efficiency-of-different-hydrogen-storage-techniques>

Jørgensen C., Ropenus S., Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5335 – 5344.  
National Aeronautics and Space Administration, Safety standard for hydrogen and hydrogen systems, NSS 1740.16, 1997.

Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, USA, 1994.

Molkov, V., Hydrogen Safety Research: State-of-the-Art, Proceedings of the 5th International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Edinburgh, UK, April 2007.

Mueller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitt M., Peteves S., Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3797 – 3810.

NASA (National Aeronautics and Space Administration), Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NSS 1740.16, Washington DC, USA, 1997.

Paravila O., DOE Guidelines on Hydrogen Safety, 2005 SAE World Congress

Detroit, Michigan, U.S., April 2005.

Perry R.H. (Editor), Chemical Engineering Handbook (7th Edition), Edited by Perry, R.H and Green, D.W, McGraw-Hill, 1997.

Peschka W., Liquid hydrogen Technology: Present State and Future Fuel Application. In: Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, pp. 517-528, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1998.

Raine D., Williams R., Strøm H., Maissonier, G., Vinot S., Linnemann J., Trümper S.C., Analysis of the current hydrogen cost structure, Deliverable D2.4, Roads2HyCom Project, January 2009.

Ros M.E., Weeda M., Jeeninga H., Snapshots of hydrogen uptake in the future: A comparison study, Roads2Hycom project, 2007.

Rosyd O. A., Hauptmanns, U., System Analysis Safety Assessment of Hydrogen Cycle for Energetic Utilization, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, 2005.

Rosen, B., Dayen, V., Proffit, R., Hydrogen Leak and Fire Detection, NASA SP-5092, 1970.

Schmidtchen U., Hydrogen Safety, EIHP project, 2002.

Sherif, S.A. et. al., UF Low Temperature/Hydrogen Group, Task #3 Hydrogen Storage, Presentation at the NASA Hydrogen Research, Florida Universities Midterm Review Meeting, Tampa, FL, USA, January 14-16, 2003.

Šingliar M., Solar energy using for hydrogen production, Petroleum & Coal, 49 (2), 40-47, 2007.

Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S.D. and Veyret, J.B., Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective, JRC, 2003.

US (Universidad de Sevilla), artículo sobre Hidrógeno en la Enciclopedia Libre Universal en Español, <http://enciclopedia.us.es/>, 2011, (último acceso 2012).

Venkatesh S. et al, (Tiax LLC) (2004), Failure Modes and Effects Analysis for Hydrogen Fueling Options, Consultant report prepared for the California Energy Commission.

WETO H2, World Energy Technology Outlook – 2050, European Commission (2006)

Zemansky, M. and Dittman, R., Heat and Thermodynamics, 7th Edition, The McGraw Hill Companies, Inc., NY, USA, 1997.

Zhou, L.; Zhou, Y., Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage, Int. J. Hydrogen

Energy, 26, 2001, pp. 597-601

Zuttel A., Materials for hydrogen storage, Materials Today, September 2003, pp. 24-33.