

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII)



TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO: Producción, Almacenamiento y Transformación


Ernesto Amores Vera
ernesto.amores@cnh2.es

Unidad de Aplicaciones
Ciudad Real, 16 Noviembre 2018



- 1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO**
- 2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**
- 3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN**
- 4. TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO**
- 5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO**



- 
- 1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO**
 2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
 3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN
 4. TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO
 5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO



Nuevo Modelo Energético

ENERGÍAS RENOVABLES



La disminución de las reservas de petróleo, la inestabilidad de los combustibles fósiles, el aumento del consumo energético y las emisiones contaminantes, hacen evidente que cada vez es más necesario buscar nuevas fuentes energéticas.

Estas fuentes alternativas podrían ser las **energías renovables**, que se presentan en España como una excelente opción para resolver estos problemas:

- Son inagotables e infinitas
- Permiten reducir la dependencia energética exterior
- No producen GEI, ni otras emisiones en su uso
- Se encuentran geográficamente distribuidas
- Favorecen el autoconsumo
- Incrementan el empleo en el sector renovable
- No generan residuos de difícil tratamiento

FUENTE: CNH2





Almacenamiento de Energía

CAPACIDAD ALMACENAMIENTO

Pero las Energías Renovables también presentan **problemas en su gestión y producción:**

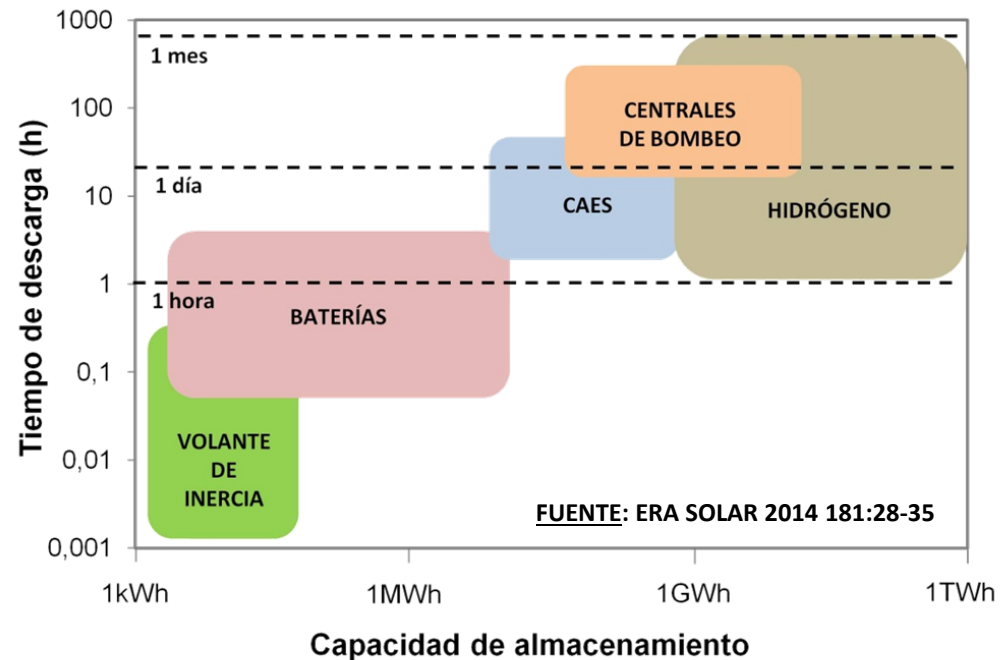
- Un panel FV no produce electricidad si no hay suficiente irradiación solar
- Un aerogenerador no produce electricidad si no hay suficiente viento



¿qué hacer si la demanda no coincide con la producción?

Necesitamos **herramientas que nos permitan almacenar esta energía en períodos de gran producción**, para que pueda utilizarse en épocas de escasez del recurso renovable.

HIDRÓGENO SE PRESENTA COMO EL COMPLEMENTO PERFECTO DE LAS EERR





Vector Energético

HIDRÓGENO

El hidrógeno no es un recurso sino un **vector energético**, es decir, un portador de energía. Esto supone que **se debe producir a partir de fuentes energéticas**, conteniendo una cierta cantidad de energía, una vez que este ha sido producido.

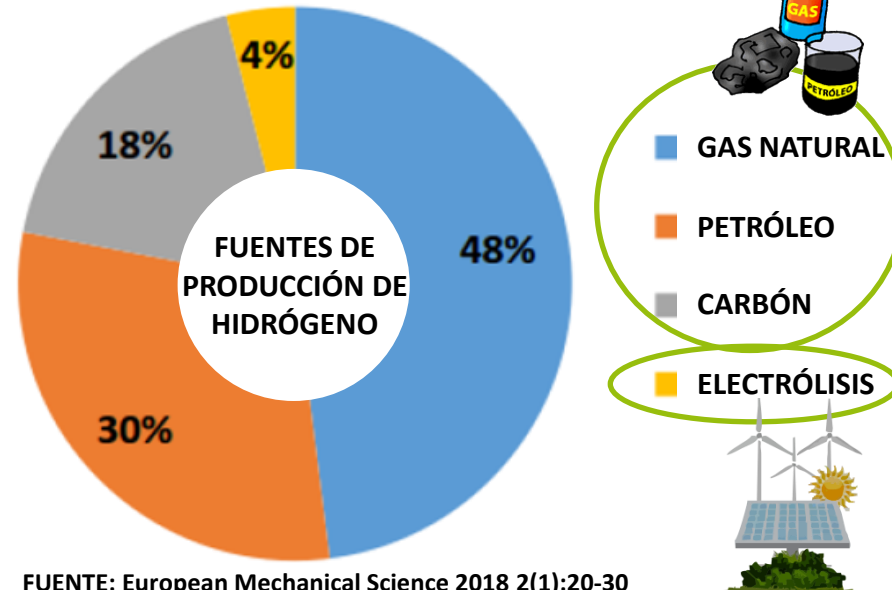
El **96% del hidrógeno producido utiliza como energía primaria combustibles fósiles**, siendo el reformado de gas natural la vía más comúnmente utilizada para producir hidrógeno.



SI QUEREMOS UTILIZAR EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO SOSTENIBLE, NO PODEMOS PRODUCIRLO MEDIANTE COMBUSTIBLES FÓSILES



Producción limpia de hidrógeno a partir de fuentes renovables

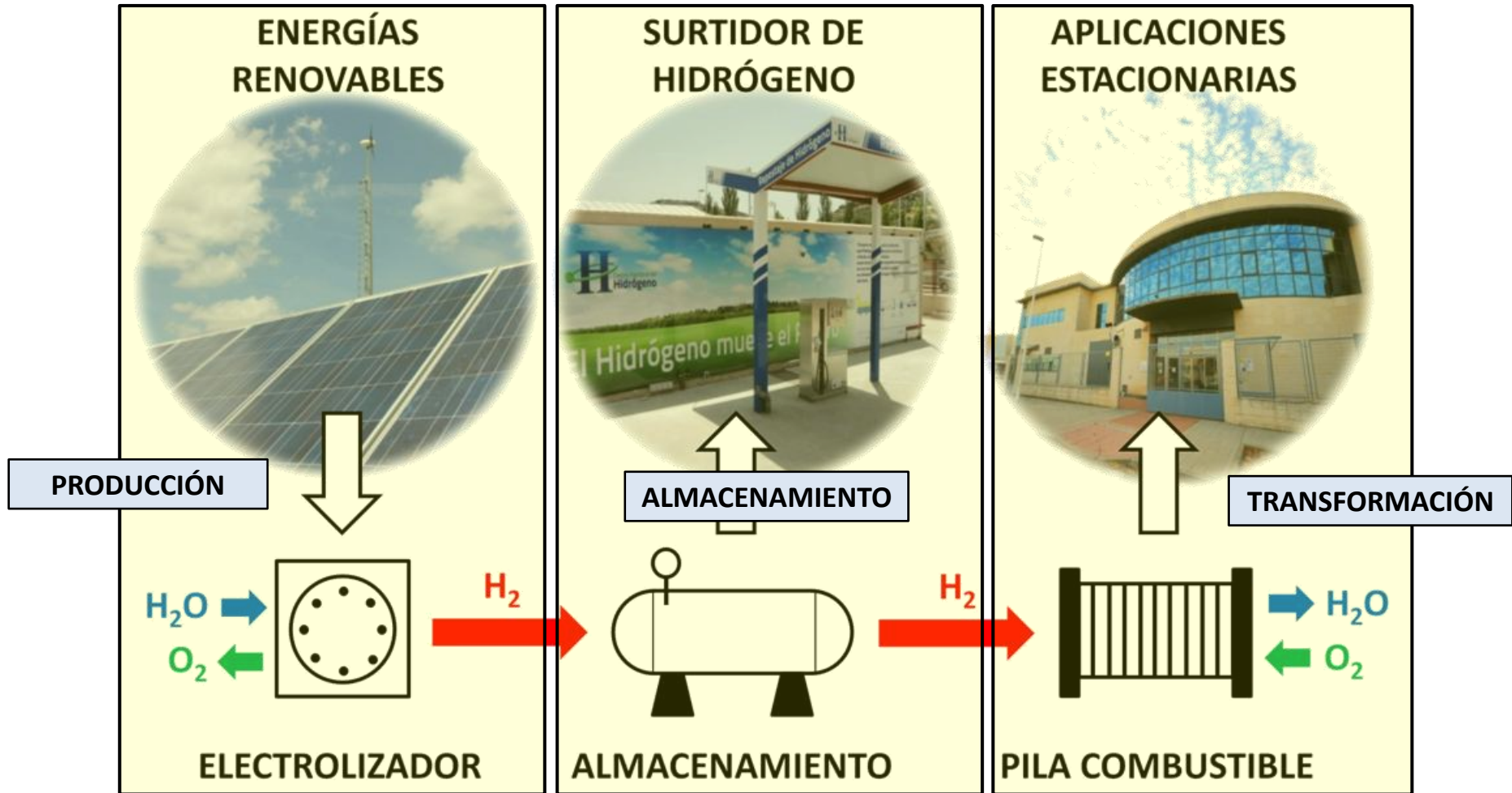


FUENTE: European Mechanical Science 2018 2(1):20-30



Ciclo del Hidrógeno Energético

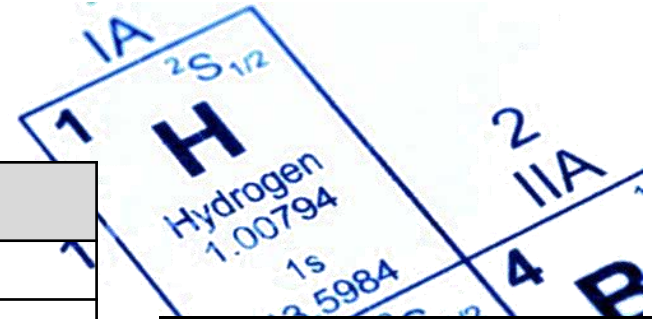
FUENTE: Energética XXI 2018 177:83-84





Propiedades del Hidrógeno

PARÁMETRO	VALOR
DENSIDAD DEL HIDRÓGENO GAS	0,0893 kg/Nm ³
DENSIDAD DEL HIDRÓGENO LÍQUIDO	0,0708 kg/L
DENSIDAD ENERGÉTICA DEL HIDRÓGENO GAS	10,8 MJ/Nm ³
DENSIDAD ENERGÉTICA DEL HIDRÓGENO LÍQUIDO	8,495 MJ/L
PUNTO DE EBULLICIÓN	20,28 K
PUNTO DE FUSIÓN	14,02 K
PODER CALORÍFICO INFERIOR PCI HIDRÓGENO	119,972 MJ/kg
PODER CALORÍFICO SUPERIOR PCS HIDRÓGENO	141,890 MJ/kg
LÍMITES DE EXPLOSIÓN	4 - 75 % de H ₂ en el aire
LÍMITES DE DETONACIÓN	18,3 – 59,0% de H ₂ en el aire
TEMPERATURAS DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA	858 K
CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA	Cp = 14,33 J/(Kg K)
	Cv = 10,12 J/(Kg K)
COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	0,61 cm ² /s



FUENTE: AeH2



1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

 **2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

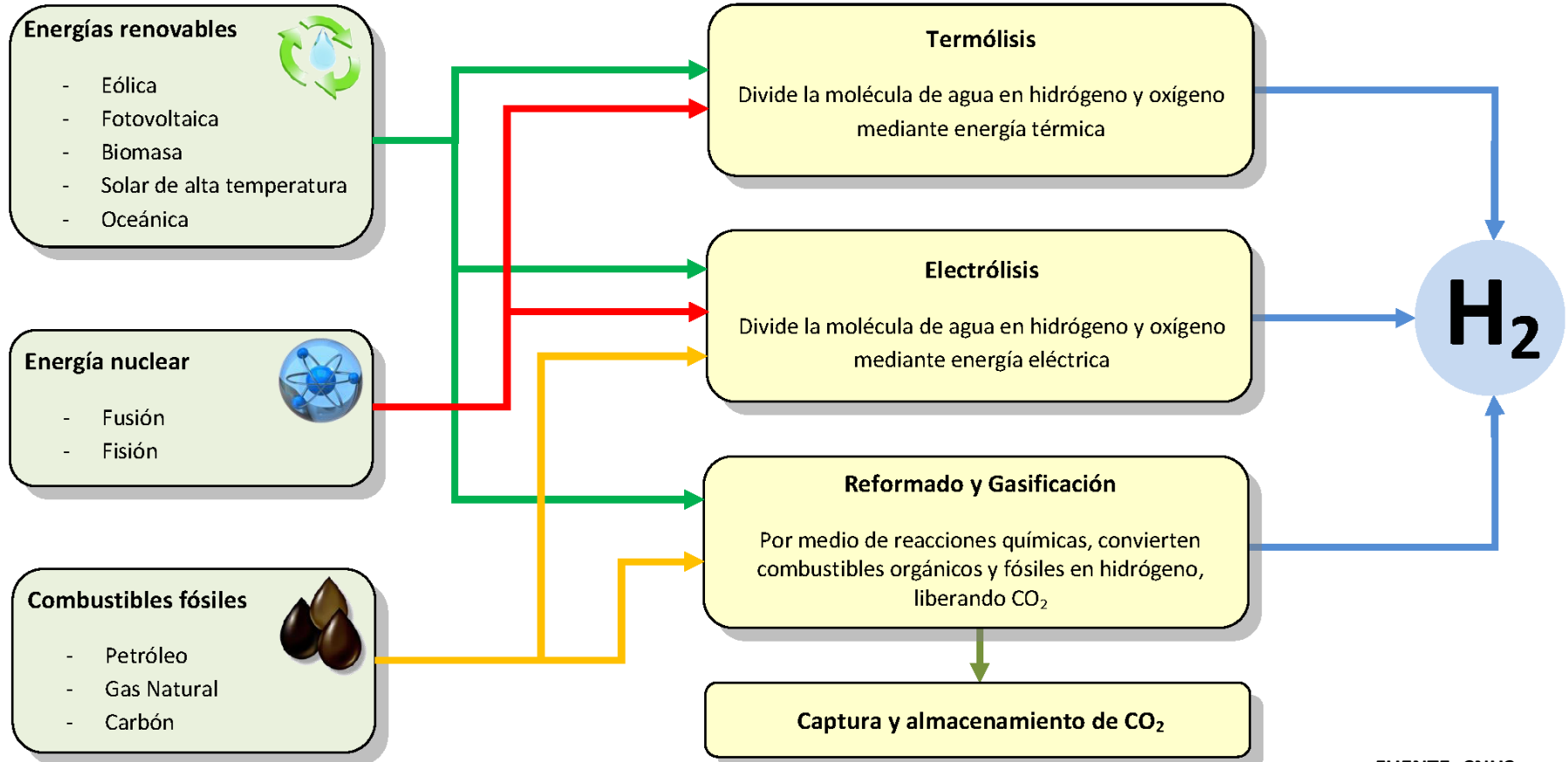
3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN

4. TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO

5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO

Tecnologías de Producción

PRINCIPALES PROCESOS



FUENTE: CNH2

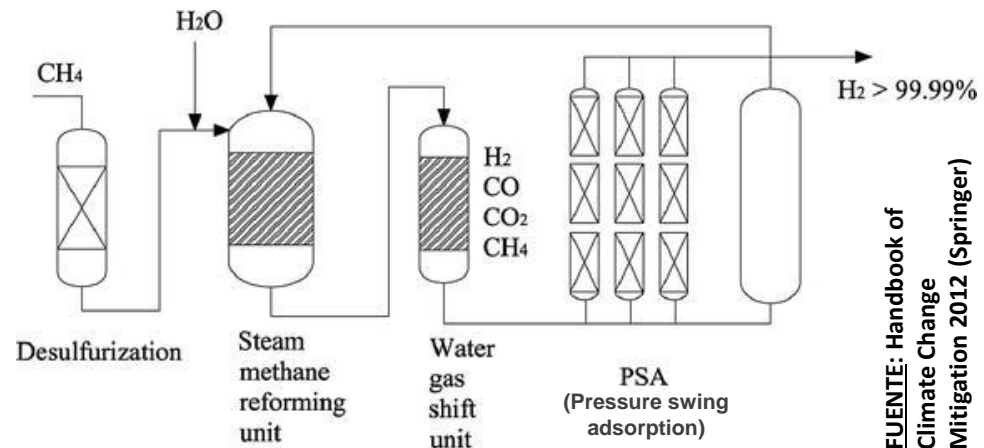
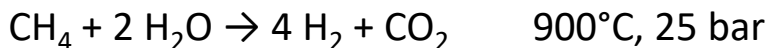


Procesos de Conversión Química

REFORMADO Y GASIFICACION

Se aplican tanto a combustibles fósiles (carbón e hidrocarburos) como a biomasa. En todos los procesos se produce CO₂, siendo posible secuestrarlo. Métodos:

➤ *Reformado*: Son los más habituales para producir hidrógeno. De todos los procesos existentes, el más utilizado es el reformado con vapor de agua a partir de gas natural (SMR):



FUENTE: Handbook of
Climate Change
Mitigation 2012 (Springer)

➤ *Gasificación*: Proceso que consiste en la combustión con defecto de O₂ en la que se obtiene CO₂, CO, CH₄ y H₂ a una temperatura que oscila entre los 700 y 1.500 °C

➤ *Pirólisis*: Consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor, para obtener un gas de síntesis (CO y H₂)

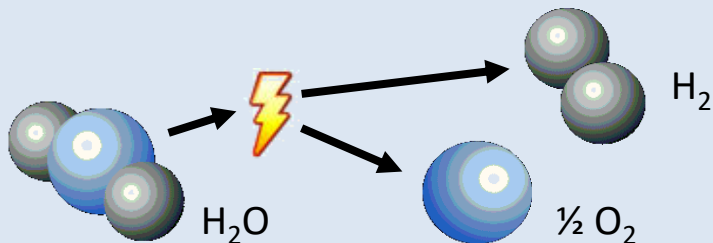


Electrólisis del Agua

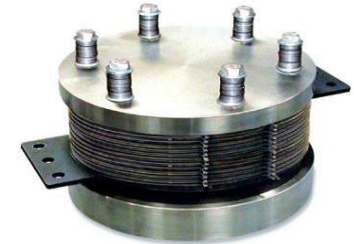
De las **distintas vías para producir hidrógeno** a través de las energías renovables, la **electrólisis del agua** constituye uno de los procesos más importantes y más utilizados.



LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA CONSISTE EN APLICAR UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL QUE SUMINISTRE LA ENERGÍA NECESARIA PARA QUE OCURRA LA SEPARACIÓN DEL AGUA EN HIDRÓGENO Y OXÍGENO



FUENTE: IHT, Hydrogenics, CNH2



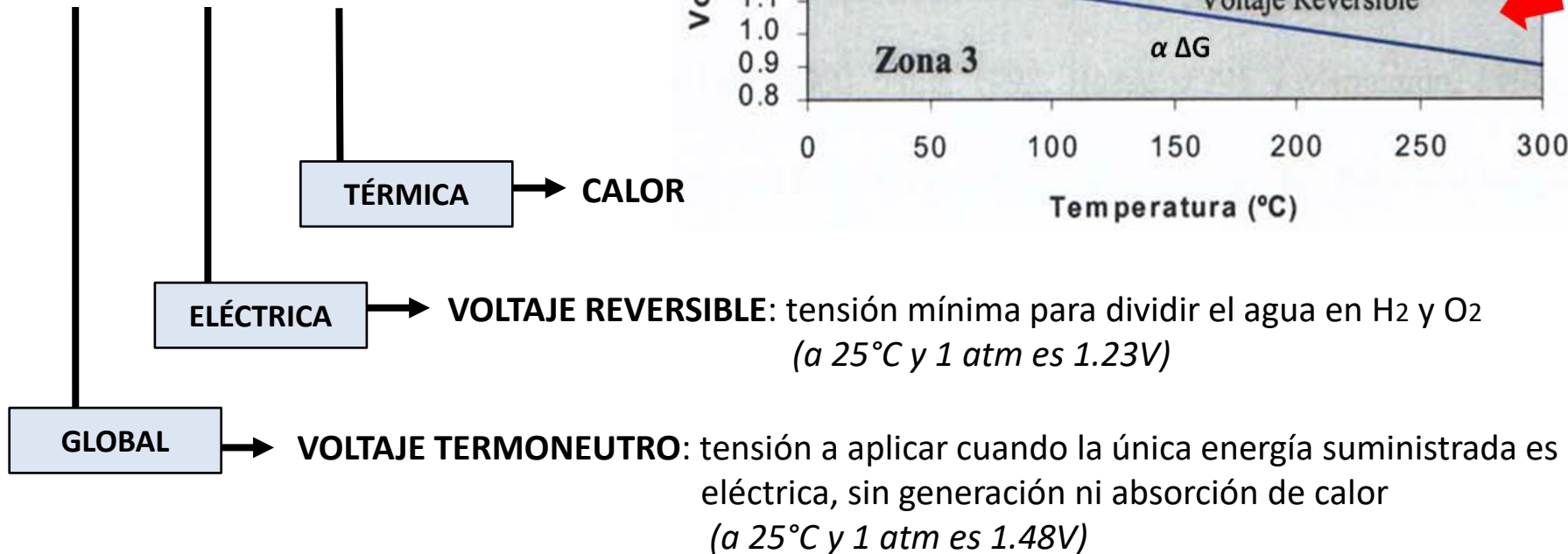
- Existen en el mercado electrolizadores de un amplio rango de potencias (>5 MW en alcalino)
- La tecnología de electrólisis a baja temperatura, es el principal proceso electrolítico (consumo energético en torno a 4.6-5.2 kWh/Nm³)
- Se han desarrollado instalaciones con una gran capacidad de producción (en zonas remotas, con grandes excedentes energéticos): Noruega, 1929: 27.900 Nm³/h; Egipto, 1960: 40.000 Nm³/h



Electrólisis del Agua

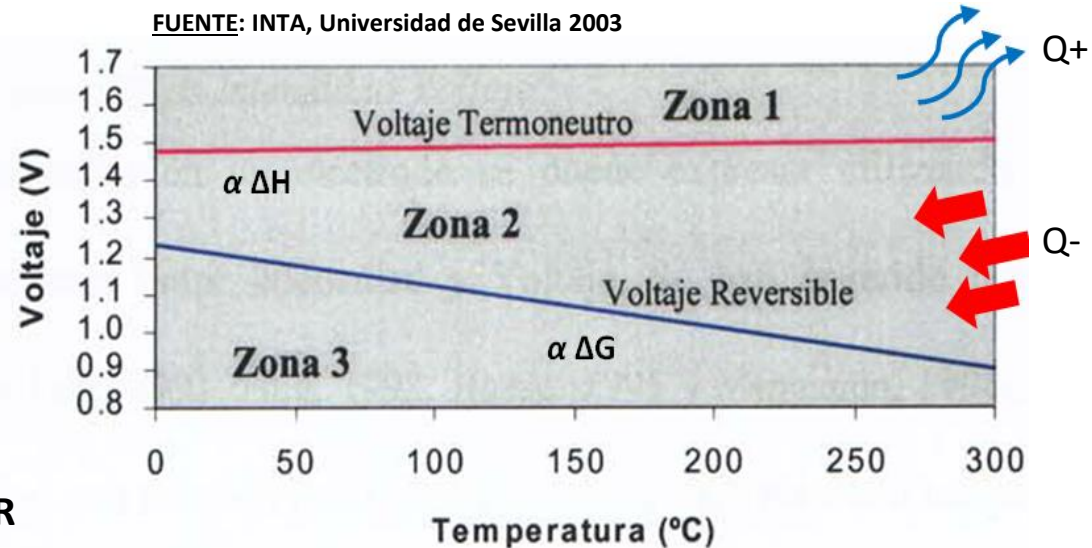
Primera Ley de la Termodinámica aplicada a la electrólisis del agua:

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



TERMODINÁMICA DEL PROCESO

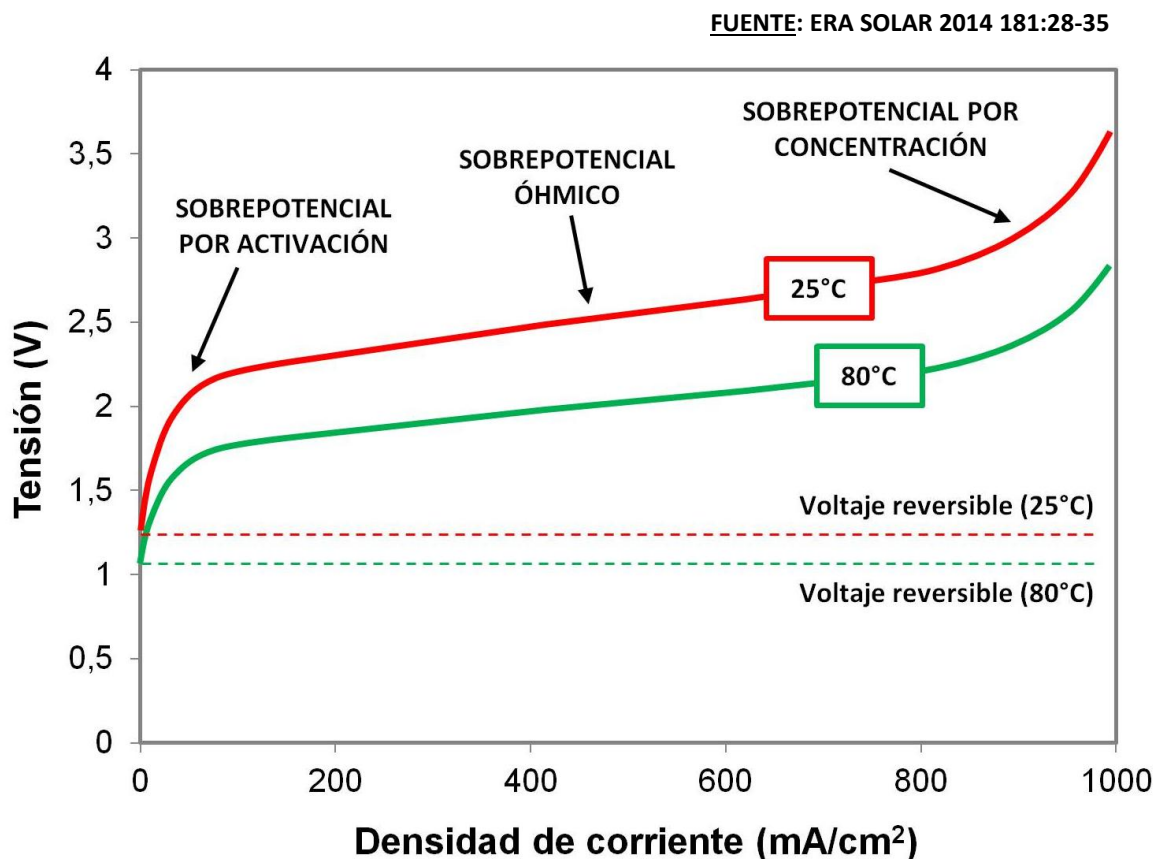
FUENTE: INTA, Universidad de Sevilla 2003





Electrólisis del Agua

CURVA DE POLARIZACIÓN



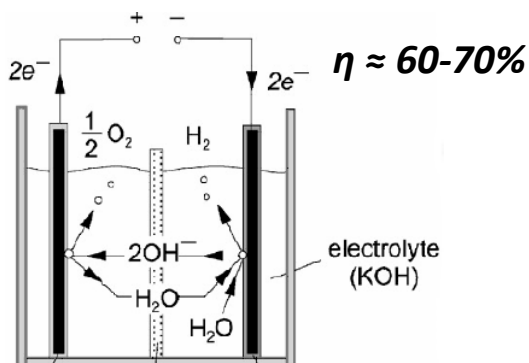
La relación entre voltaje y corriente, proporciona la **curva característica I-V o de polarización**, la cual nos permite analizar el comportamiento de una celda electrolítica, ya que a través de ella podemos comprender la cinética de la reacción de la electrólisis del agua y determinar los diferentes puntos de operación. Además la curva I-V pone de manifiesto el efecto de las irreversibilidades del proceso.



Electrólisis del Agua

ALCALINA

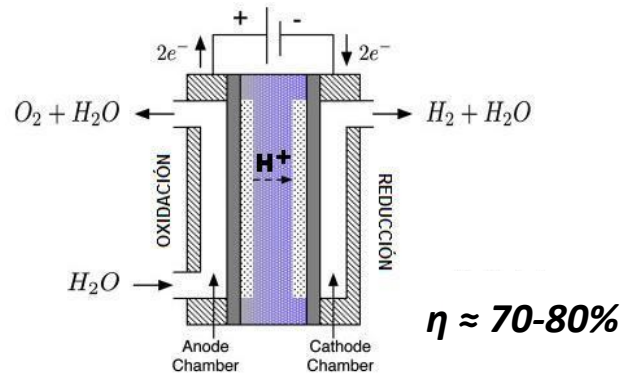
iones OH^- son los encargados del transporte iónico. El electrolito es una disolución de KOH o NaOH . Las cámaras anódica/catódica se encuentran separadas por un diafragma que impide la mezcla de gases.



aprox. 4.6-5.2 kWh_e/Nm³ H₂

ÁCIDA (PEM)

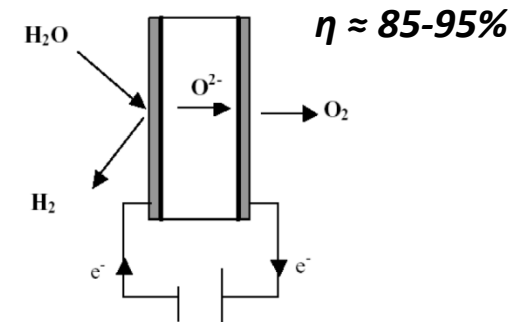
Se usa un polímero de tipo ácido, denominado PEM (membrana de intercambio de protones), como electrolito para transportar los iones H^+ y al mismo tiempo para separar los gases entre las cámaras.



aprox. 4.5-4.8 kWh_e/Nm³ H₂

ÓXIDO SÓLIDO

El consumo de electricidad se reduce, pero se precisa disponer de una fuente térmica de elevada temperatura. Se pueden operar con temperaturas de hasta 1000°C con electrolizadores de óxido sólido

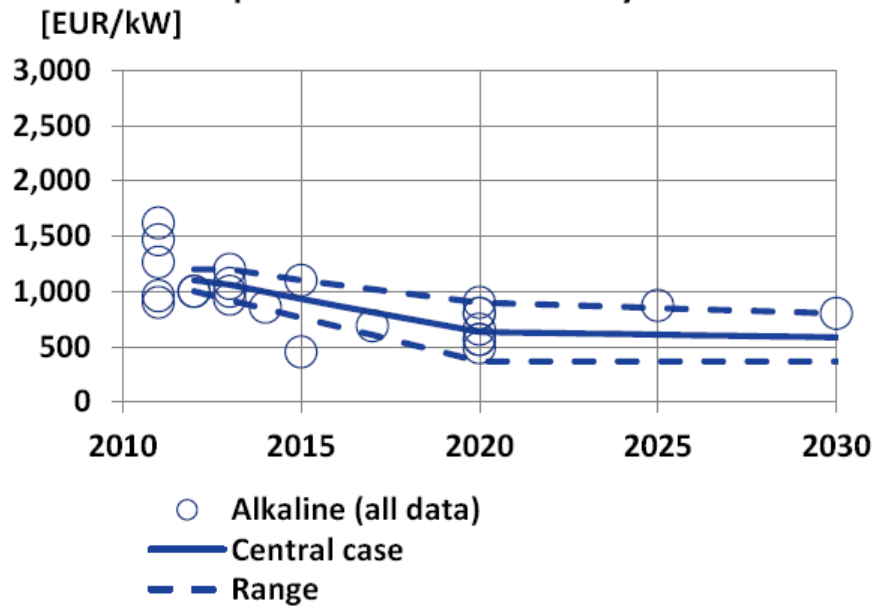


aprox. 3.2-3.5 kWh_e/Nm³ H₂

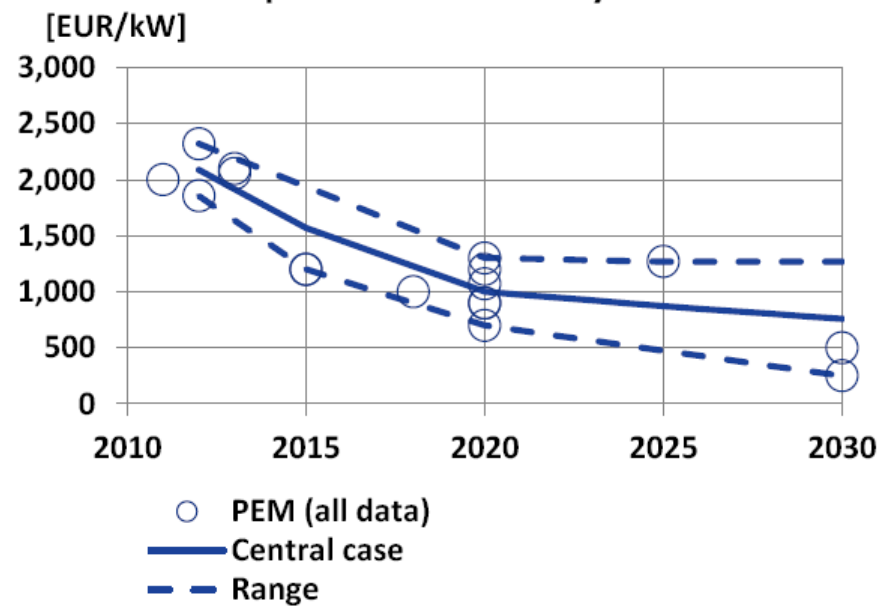
Electrólisis del Agua

OPERACIÓN Y COSTES

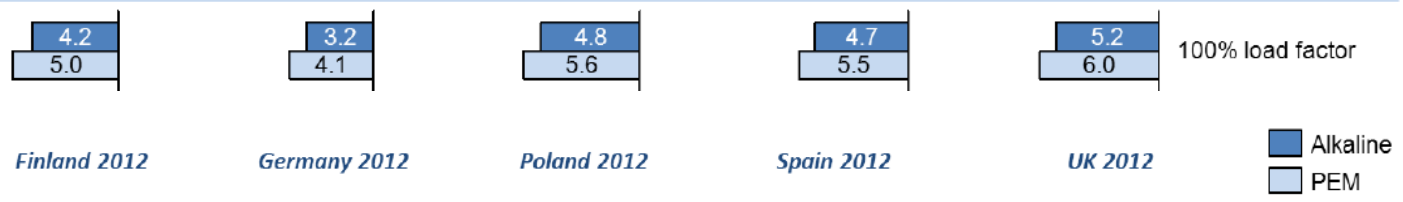
Capital cost for Alkaline systems



Capital cost for PEM systems



Hydrogen production cost (€/kg)



FUENTE: E4tech 2014 (FC&HJU)

LA ELECTRÓLISIS ALCALINA ES LA TECNOLOGÍA DE ELECTRÓLISIS MÁS DESARROLLADA INDUSTRIALMENTE



1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

 **3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN**

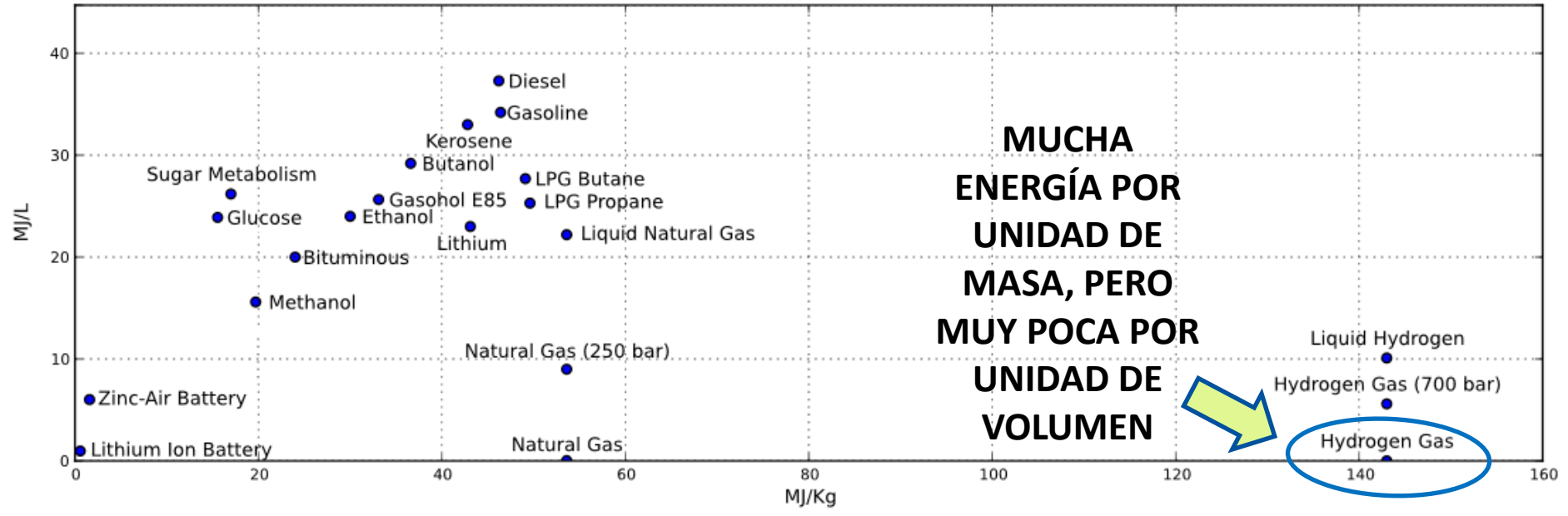
4. TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO

5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO

Almacenamiento de Hidrógeno

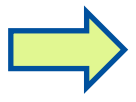
DENSIDAD ENERGÉTICA

FUENTE: NEW ENERGY AND FUEL 2009



GN = 55 MJ/kg
H₂ = 142 MJ/kg

2.5 kg GN
≈
1 kg H₂



$\rho = 0.78 \text{ kg/Nm}^3 \rightarrow \text{GN} = 43 \text{ MJ/Nm}^3$
 $\rho = 0.089 \text{ kg/Nm}^3 \rightarrow \text{H}_2 = 12 \text{ MJ/Nm}^3$

1 Nm³ GN
≈
3.5 Nm³ H₂



Almacenamiento de Hidrógeno

PRINCIPALES TECNOLOGÍAS



FUENTE: CNH2

A PRESIÓN EN DEPÓSITOS Y RECIPIENTES

- Hidruros metálicos
- Depósitos a diferentes presiones según uso final (350, 700 bar)
- Almacenamiento a través de “depósitos subterráneos”
- Distribución y suministro de hidrógeno a través de redes de transporte de gas (inyección directa)

TRANSFORMACIÓN EN NUEVOS VECTORES ENERGÉTICOS

- Conversión del H_2 en CH_4 (*power-to-gas*, P2G), mediante metanación, lo que favorece su transporte mediante redes de gas natural
- Conversión del H_2 en amoníaco (*power-to-liquid*, P2L), mediante un proceso Haber-Bosch para favorecer su manejo y transporte (líquido)
- Otras conversiones finales P2G y P2L

Depósitos y Recipientes

HIDRUROS

Se realiza por **medios químicos**, estableciéndose un proceso de “carga” del hidruro (absorción) y otro de “descarga” (desorción). La energía consumida por este proceso es aproximadamente el 13% del PCI del hidrógeno. Se alcanzan presiones de 30-50 bar.

CARGA



Proceso de “absorción” donde es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, para favorecer la carga del hidrógeno en el hidruro

DESCARGA



Proceso de “desorción” donde es preciso calentar el hidruro y operarlo a alta temperatura, para favorecer el proceso de liberación del hidrógeno contenido



SISTEMAS CON UNA BAJA DENSIDAD GRAVIMÉTRICA \approx 5% H₂/TOTAL

FUENTE: Small SRNL, ARIEMA, Hidrogenio, h2planet

Los hidruros están constituidos por algún elemento de las denominadas tierras raras (lantano, cerio, holmio,...), o un metal alcalino y un metal de transición (habitualmente Ni).



Depósitos y Recipientes

Consiste en almacenar hidrógeno a altas presiones. El consumo energético de este procedimiento viene determinado por la **necesidad de comprimir el hidrógeno**, hasta la presión de almacenamiento.

200 bar



5-10% *Consumo de energía respecto al PCI para comprimir*

700 bar



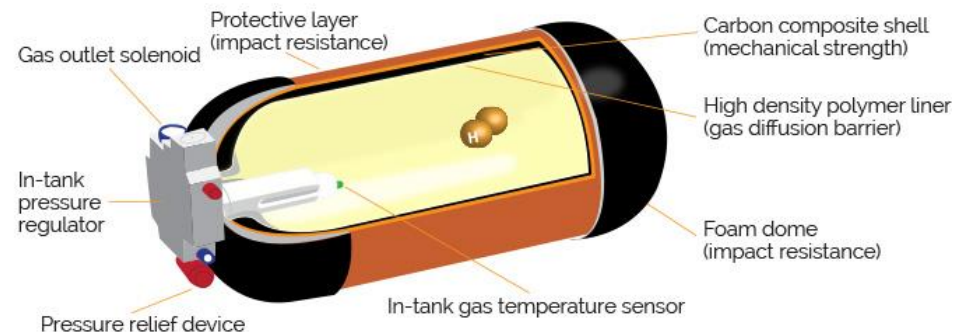
7-15% *hidrógeno desde 1 bar*

Para algunas aplicaciones móviles, se pueden utilizar botellas con presión de 200 bar y 10-50 L.

En aplicaciones donde se requiere una mayor capacidad de almacenamiento, se emplean depósitos de 350 ó 700 bar, siendo en este caso necesarios, tanques de Tipo IV (como en automoción).

HIDRÓGENO COMPRIMIDO

FUENTE: CNH2, California Fuel Cell Partnership

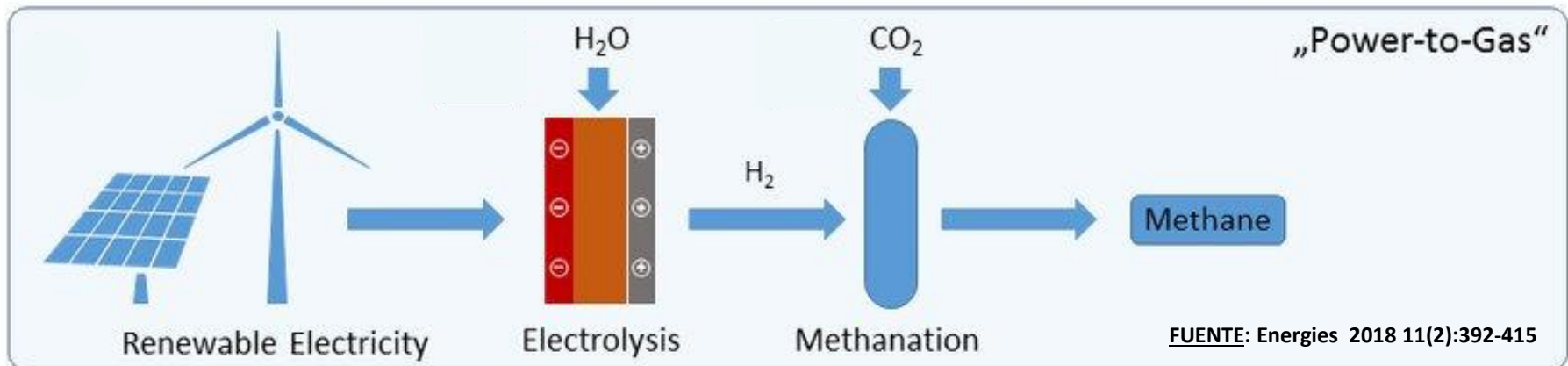




Vectores Energéticos

POWER-TO-GAS (P2G)

Debido a los “obstáculos” en el almacenamiento, distribución y uso directo del hidrógeno, este se puede usar como un producto químico intermedio para la producción de otros combustibles (líquidos o gaseosos) fácilmente manejables. Estos compuestos son nuevos “vectores energéticos” que actúan como portadores del hidrógeno molecular.



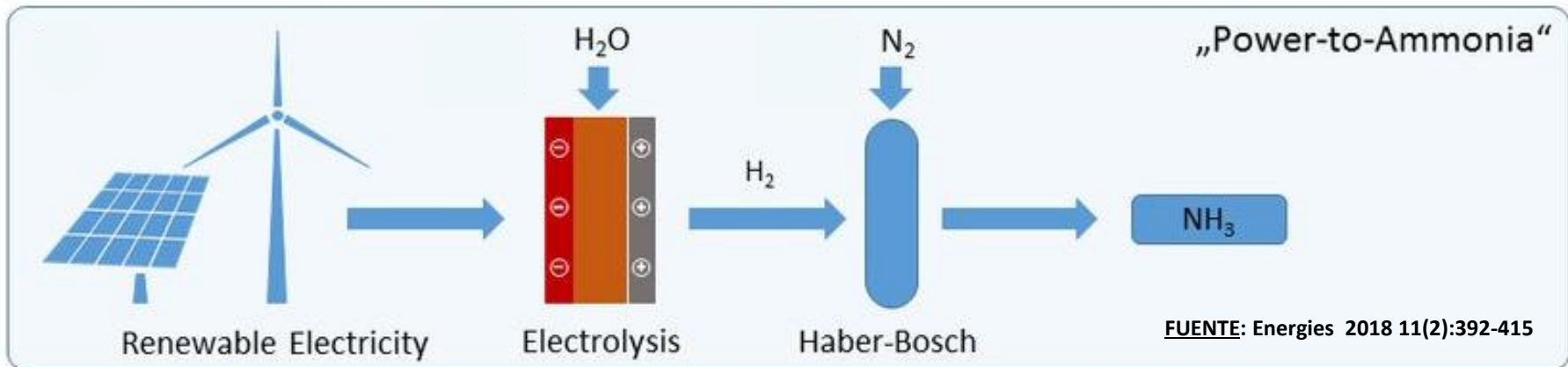
De los diferentes procesos *power-to-gas*, el más importante de todos ellos implica la **metanización del hidrógeno con dióxido de carbono**, mediante el proceso de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$). El metano así generado es mucho más fácil de transportar y almacenar que el hidrógeno.



Vectores Energéticos


POWER-TO-LIQUID (P2L)

Entre los sistemas *power-to-liquid*, destacan los procesos destinados a la generación de amoníaco y metanol. En ambos se genera un producto líquido, mas fácil de transportar, aunque al igual que en los procesos P2G, deben llevarse a cabo procesos intermedios para su conversión, que limitan la eficiencia global del hidrógeno generado.



Desde la perspectiva del producto final generado, los procesos *power-to-ammonia*, permiten obtener un vector final libre de carbono (NH_3) usando nitrógeno. El proceso Haber-Bosch es la tecnología estándar para la **producción de amoníaco** en estos sistemas.



1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO
2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN
-  4. **TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO**
5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO



Usos del hidrógeno energético

SISTEMA DE CONVERSIÓN DIRECTO

Las **pilas de combustible (FC)** son un sistema directo de conversión, ya que transforman la energía química del hidrógeno en energía eléctrica.



Aplicaciones portátiles (ordenadores, móviles), transporte (FCEV), plantas estacionarias de potencia (distribuida), sistemas auxiliares (UPS ó SAI),...

SISTEMA DE CONVERSIÓN INDIRECTO

Los **motores de combustión** son un sistema indirecto porque transforman la energía química del hidrógeno en energía mecánica.



Producción eléctrica (plantas de potencia), propulsión en sistemas de transporte, mezclas con GN, generación de CH₄ a partir de H₂/CO₂ (power-to-gas), turbinas,...

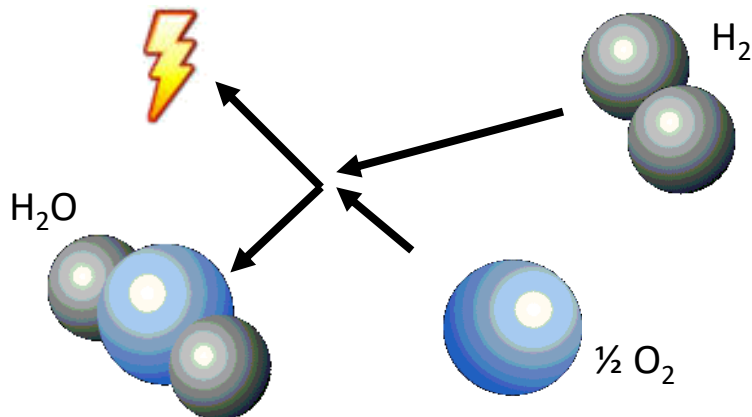


FUENTE: FuelCellToday, Ballard, motordehidrogeno.net

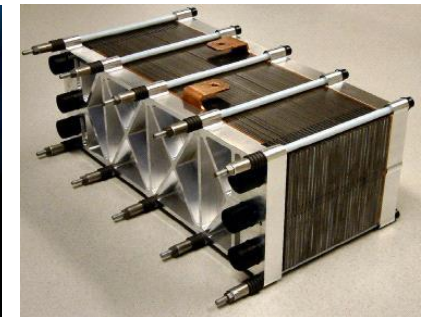
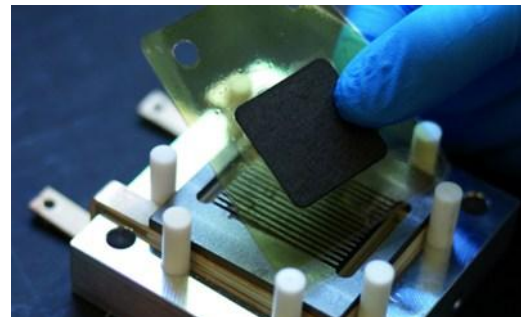
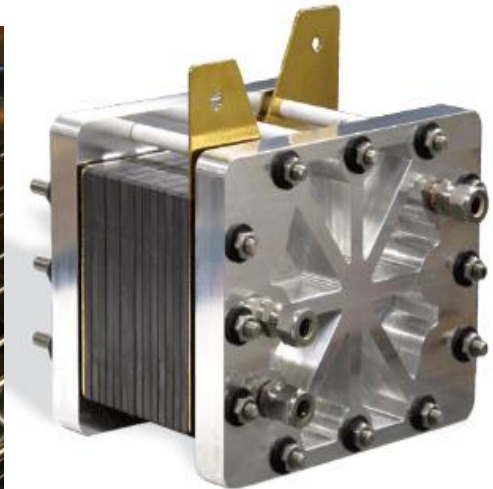
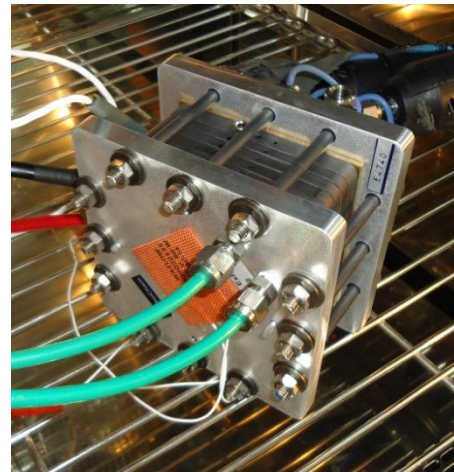


Pilas de Combustible

Se trata de un **dispositivo de conversión directa de energía**, capaz de transformar en energía eléctrica la energía química de un combustible. Dicha transformación la realiza sin recurrir a un ciclo termodinámico, por lo que **no está sujeta al límite de Carnot**.



APLICACIONES PORTÁTILES (ORDENADORES, DRONES),
TRANSPORTE (FCEV), PLANTAS ESTACIONARIAS DE
POTENCIA, APLICACIONES REMOTAS (ANTENAS,
TELEFONÍA), SISTEMAS AUXILIARES (SAI),...



FUENTE: FuelCellToday, FuelCellStore, CNH2

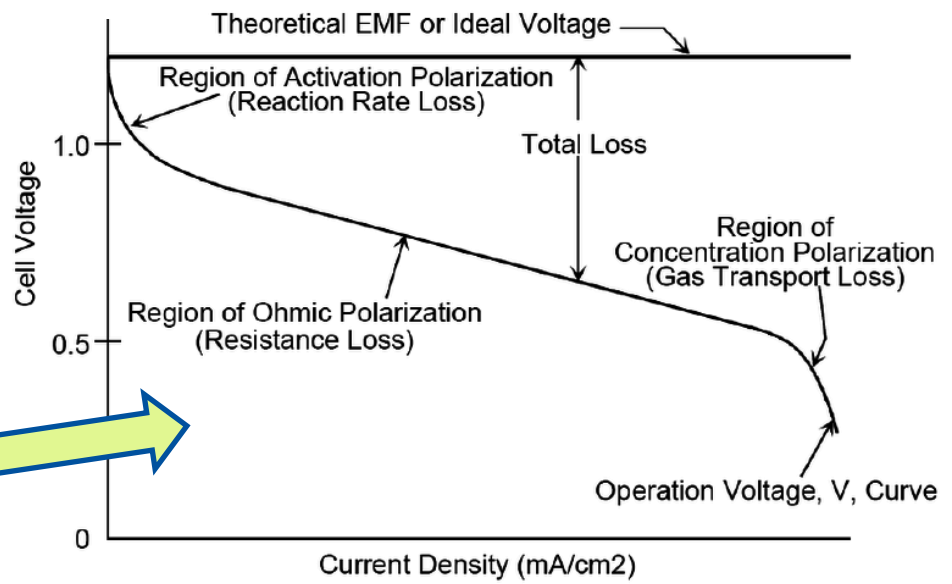
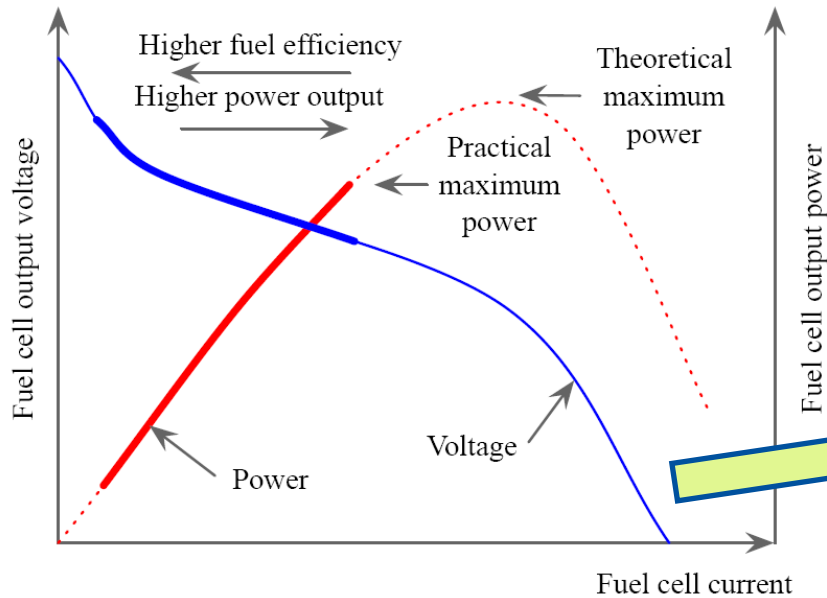


Pilas de Combustible

CURVA DE POLARIZACIÓN

TERMODINÁMICA DEL PROCESO

Balace termodinámico ($\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$) y conceptos similares a la electrólisis del agua. La curva de polarización representa la relación entre el potencial real producido por una pila de combustible y la densidad de corriente.



FUENTE: Fuel Cell Handbook 2004 (EG&G Technical Services), Proceedings of Low Power Electronics and Design 2006



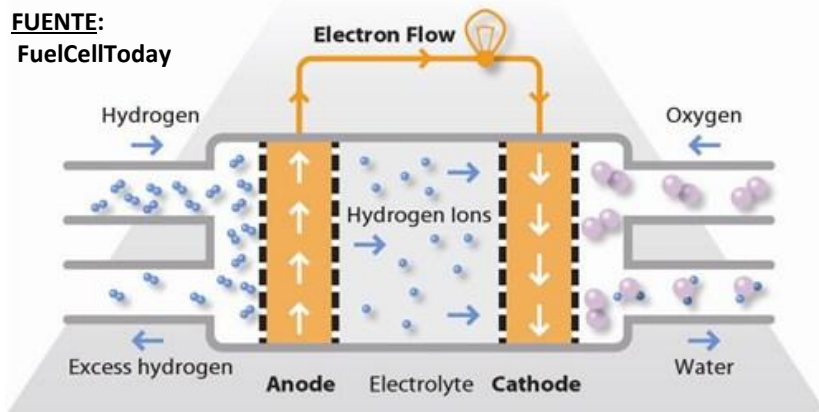
Pilas de Combustible

TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

PEMFC

Proton Exchange Membrane Fuel Cell

FUENTE:
FuelCellToday



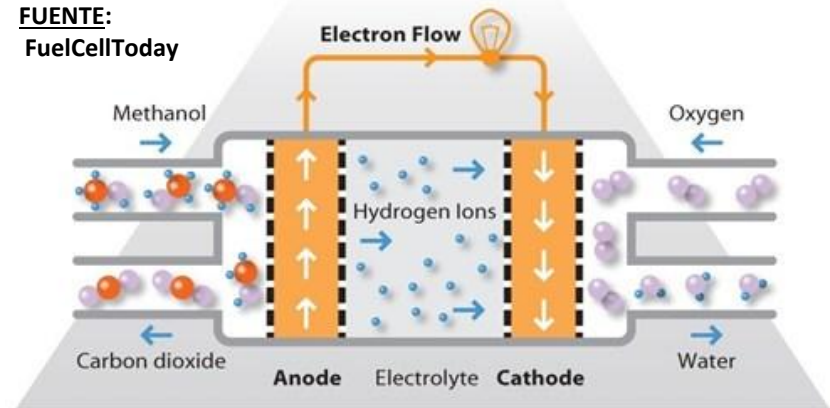
Son las más extendidas y trabajan por debajo de los 100°C. Muy utilizadas en vehículos. Usan un catalizador en base a Pt (Cat/And) que aumenta su coste. Debe utilizarse H₂ (gas) muy puro.

$\epsilon \approx 45-50\%$ PCS

DMFC

Direct Methanol Fuel Cell

FUENTE:
FuelCellToday



Utilizan como combustible metanol (líquido), de donde extrae el hidrógeno, a temperaturas de 60-130°C. Usado en aplicaciones portátiles (<250W). Catalizador de Pt (Cat) y Pt/Ru (And).

$\epsilon \approx 35-40\%$ PCS



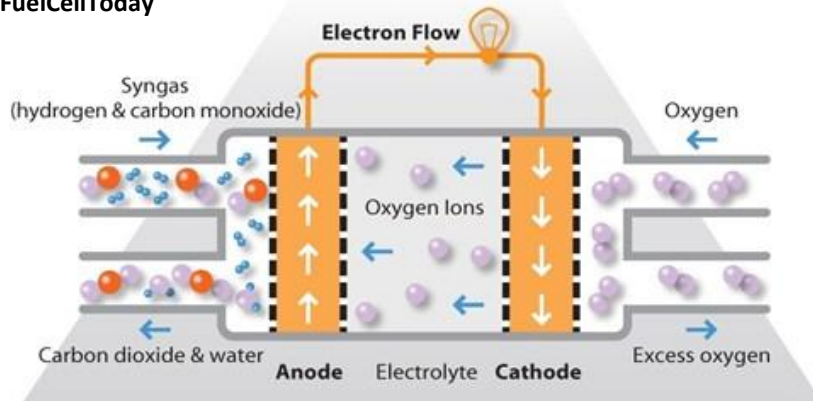
Pilas de Combustible

TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

SOFC

Solid Oxide Fuel Cell

FUENTE:
FuelCellToday



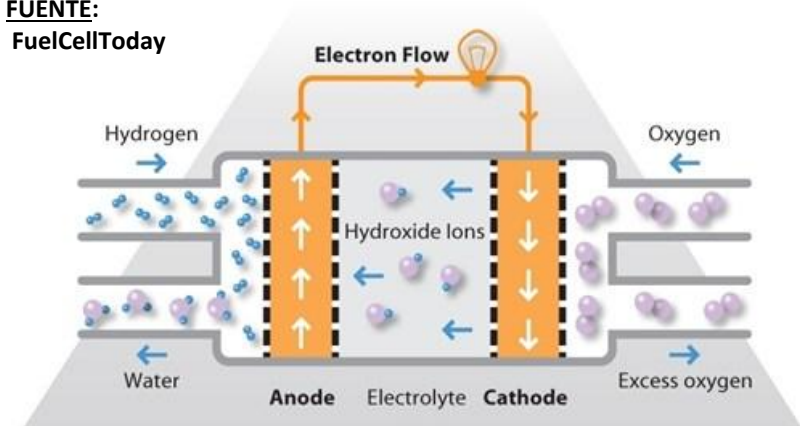
Operan a elevadas temperaturas (1000°C). No se precisan metales preciosos. El electrolito más común está basado en zirconia (cerámico). Usado en generación de potencia estacionaria.

$\epsilon \approx 45-55\% \text{ PCS}$

AFC

Alkaline Fuel Cell

FUENTE:
FuelCellToday

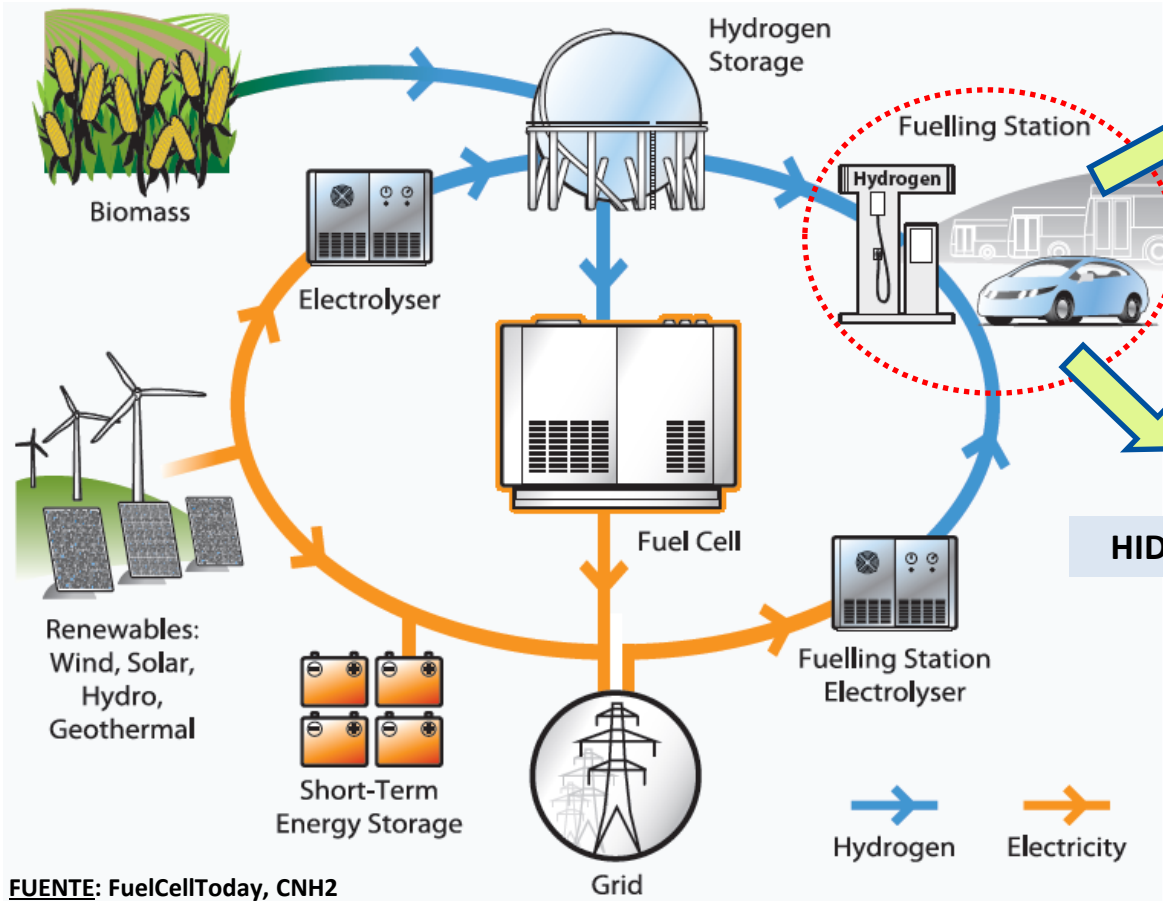


Trabaja alrededor de los 70°C y requiere de oxígeno/hidrógeno puro para evitar el envenenamiento. Usa como electrolito una solución alcalina.

$\epsilon \approx 50\% \text{ PCS}$

Movilidad y Transporte

Para poder implementar un parque automovilístico basado en H₂, se requiere de dos elementos:



FUENTE: FuelCellToday, CNH2

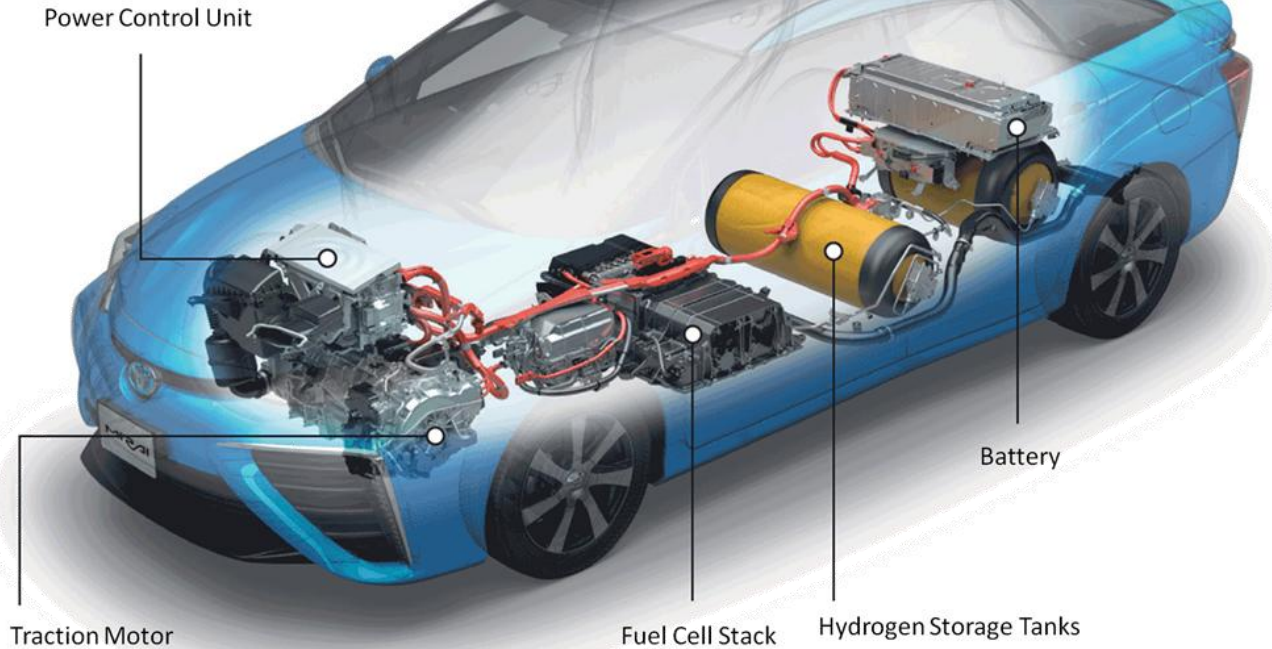




Movilidad y Transporte

AUTONOMÍA	550 km
MÁXIMA VELOCIDAD	178 km/h
PRESIÓN HIDRÓGENO	700 bar
CAPACIDAD HIDRÓGENO	~ 5 kg
TIEMPO RECARGA	< 5 min

FUENTE: Toyota MIRAI



FUEL CELL ELECTRIC VEHICLE (FCEV)



FUENTE: Toyota, Mercedes, BMW, Hyundai, Honda



Movilidad y Transporte

HYDROGEN REFUELING STATION (HRS)



FUENTE: CNH2, <http://auto.cnh2.es/mapa-hidrogeneras/> (datos de 14/11/2018)



Para lograr el despliegue de los FCEV, se necesita una red de estaciones de repostaje de hidrógeno (HRS).



1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO
2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
3. ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN
4. TRANSFORMACIÓN Y USO DEL HIDRÓGENO
- ➔ **5. CENTRO NACIONAL DEL HIDRÓGENO**



El **Centro Nacional de Experimentación de Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible (CNH2)** es una Instalación Científico – Técnica Singular (ICTS) orientada al desarrollo de tecnología relacionada con el hidrógeno y las pilas de combustible.

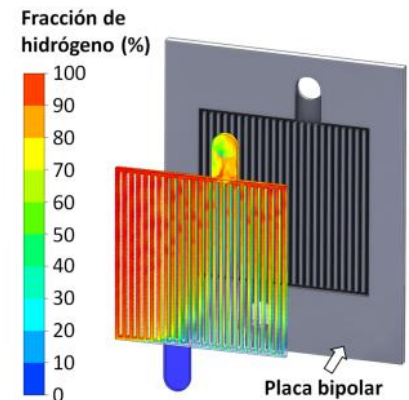
Creado en 2007 como un **consorcio público** entre el Ministerio de Ciencia e Innovación (ahora Ciencia, Innovación y Universidades) y la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM), financiado por ambas al 50% cada uno, tiene establecida su sede en Puertollano (Ciudad Real).





Objetivos

- Impulsar las **tecnologías** del hidrógeno a nivel nacional e internacional
- Realizar **investigación, experimentación y validación** de prototipos y equipos
- Desarrollar y escalar **procesos**
- **Homologar, certificar y verificar** componentes y sistemas
- Facilitar el acceso de **personal investigador** y empresas a sus equipos e infraestructuras
- Ser nexo de unión entre diferentes centros de investigación y **empresas**
- Promover e impulsar el uso de las tecnologías mediante la realización de estudios de **percepción social**, formación y difusión de su uso y aplicaciones



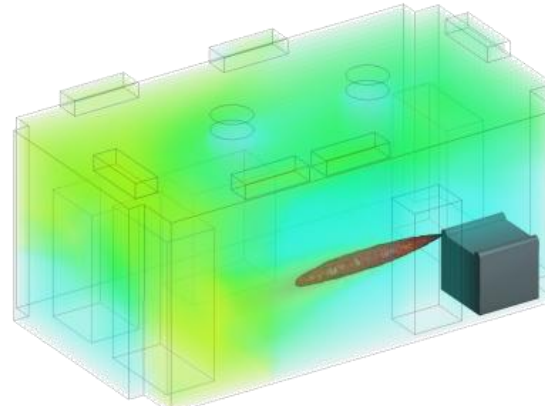
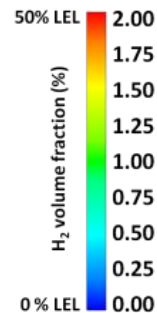
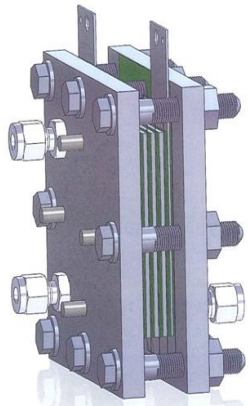


Líneas de I+D+i

NORMATIVA Y SEGURIDAD	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	TRANSFORMACIÓN DE HIDRÓGENO	INTEGRACIÓN DE HIDRÓGENO	IMPLANTACIÓN TECNOLÓGICA Y SOCIOECONÓMICA
Desarrollo de la normativa	Electrólisis a partir de Energías Renovables	Hidrógeno gaseoso	Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	Sistemas Estacionarios	Percepción social de la incorporación del hidrógeno
Investigación en métodos de análisis de estudios de seguridad	Procesos fotolíticos y procesos biológicos	Hidruros metálicos	Pilas de Combustible Poliméricas (PEMFC)	Sistemas de Transportes	Formación y difusión
Sistema de detección de fugas y atmósferas explosivas		Materiales porosos	Power-to-X		Análisis Técnico-Económico
Validación, certificación y homologación de elementos y sistemas					Desarrollo de encuestas
					Realización de Jornadas Científico-Técnicas



Laboratorios e Instalaciones





**¡¡MUCHAS GRACIAS
POR SU ATENCIÓN!!**

Ernesto Amores Vera
ernesto.amores@cnh2.es

Unidad de Aplicaciones
Ciudad Real, 16 Noviembre 2018