

Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Mecánica

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

Derick Fabricio Zeceña Navas

Asesorado por el Ing. Jorge Iván Cifuentes Castillo

Guatemala, febrero de 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA POR

DERICK FABRICIO ZECEÑA NAVAS

ASESORADO POR EL ING. JORGE IVÁN CIFUENTES CASTILLO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO MECÁNICO

GUATEMALA, FEBRERO DE 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Christian Moisés de la Cruz Leal
VOCAL V	Br. Kevin Armando Cruz Lorente
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
EXAMINADOR	Ing. Fredy Mauricio Monroy Peralta
EXAMINADOR	Ing. Esdras Feliciano Miranda Orozco
EXAMINADOR	Ing. Víctor Manuel Ruiz Hernández
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magali Herrera López

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Mecánica, con fecha 26 de octubre de 2016.

Derick Fabricio Zeceña Navas

Guatemala, julio de 2019

Ingeniero Roberto Guzmán Ortiz Director de Escuela de Ingeniería Mecánica Facultad de Ingeniería Universidad de San Carlos de Guatemala

Ingeniero Guzmán:

Por este medio hago de su conocimiento que he asesorado y revisado el trabajo de graduación del estudiante DERICK FABRICIO ZECEÑA NAVAS, con carné 201114670, titulado DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE, previo al conferirse el título de Ingeniero Mecánico, que a mi criterio cumple con los requisitos establecidos, por lo cual como asesor apruebo su contenido.

Sin otro particular, atentamente.

Jorge Iván Cifuentes Castillo Ingeniero Mecánico Colegiado 3413 ASESOR

> Jorge Ivan Cifuentes (Istille Missier en Clenciae Ingesiero Mecánico Colegiado No. 3413



Ref.E.I.M.207.2019

El Coordinador del Área Térmica de la Escuela de Ingeniería Mecánica, luego de conocer el dictamen del Asesor y habiendo revisado en su totalidad el trabajo de graduación titulado: DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE desarrollado por el estudiante Derick Fabricio Zeceña Navas, CUI 2078052372101 y Reg. Académico No. 201114670 recomienda su aprobación.

"Id y Enseñad a Todos"

Ing. Gilberto Enrique Morales Baiza Coordinador Área Térmica Escuela de Ingeniería Mecánica



Guatemala, septiembre 2019



Ref.E.I.M.292.2019

El Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Asesor y del Coordinador del Área Térmica, al trabajo de graduación titulado: DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE desarrollado por el estudiante Derick Fabricio Zeceña Navas, CUI 2078052372101, Reg. Académico No. 201114670 y luego de haberlo revisado en su totalidad, procede a la autorización del mismo.

"ld y Enseñad a Todos"

AD DE INGENIERIA US CA DE INGENIERIA MEC Ing. Rol Guznan Ørtiz hei ector Escuelc geniería Mecánica

Guatemala, noviembre de 2019 /aej



Decanato Facultad de Ingeniería 24189102 - 24189103

DTG. 052.2020

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica, al Trabajo de Graduación titulado: DISEÑO Y / FABRICACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR PARA SU APLICACIÓN EN OBTENCIÓN HIDRÓGENO LA DE COMO COMBUSTIBLE. presentado por el estudiante universitario: Derick Fabricio Zeceña Navas, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

DA, CARO

IMPRÍMASE:

Inga. Anabela Cordova Estrada Decana

Guatemala, febrero de 2020



/gdech

ACTO QUE DEDICO A:

- Dios Por darme el don de la vida, por ser la luz que guía mi camino en todo momento y por brindarme la inteligencia y la serenidad necesarias para salir adelante en todos los aspectos de mi vida.
- Mis padres Landelino Zeceña y Norinalda Navas, por su amor, sus consejos, su apoyo incondicional, porque su sacrificio y esfuerzo me permitieron alcanzar esta meta.

Mis hermanosByron y Julissa Zeceña, por su amor y apoyo, por
siempre creer en mí y alentarme a salir adelante.

Mi familia en general Abuelos, tíos y primos, por brindarme su cariño y porque de una u otra manera siempre estuvieron pendientes de mí a lo largo de mi proceso de formación y me apoyaron en todo lo que estuvo a su alcance.

Mis amigos Por haberme brindado su apoyo cuando lo necesité, por todos sus consejos y por todos los buenos e inolvidables momentos compartidos.

AGRADECIMIENTOS A:

Universidad de San	Por abrirme sus puertas y acogerme todos estos
Carlos de Guatemala	años y por darme la oportunidad de cursar mis estudios universitarios.
Facultad de Ingeniería	Por brindarme una nueva perspectiva del mundo, por facilitarme todo el conocimiento y las herramientas necesarias para formarme como profesional de manera íntegra.
Mis catedráticos	Por su tiempo y dedicación, por todos los conocimientos y experiencias que me transmitieron a través de todo el desarrollo de mi carrera.
Ing. Jorge Cifuentes	Por su paciencia y apoyo, por brindarme su asesoría profesional en la realización de este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDI	CE DE ILl	JSTRACIO	NES	VII
LIST	A DE SÍM	BOLOS		XI
GLO	SARIO			XIII
RES	UMEN			XVII
OBJI	ETIVOS			XIX
INTF	ODUCCI	ÓN		XXI
1.	EL HIDF	RÓGENO		1
		1.1.	Naturaleza del hidrógeno	1
		1.1.1.	Propiedades físicas del hidrógeno	1
		1.1.2.	Propiedades químicas	3
		1.1.3.	Interacción con otros materiales	5
		1.1.4.	Importancia como vector energético	6
	1.2.	Obtenció	n del hidrógeno	9
		1.2.1.	Electrólisis del agua	12
		1.2.2.	Reformado con vapor	13
		1.2.3.	Gasificación del carbón	14
		1.2.4.	Gasificación y reformado de biomasa	15
		1.2.5.	Descomposición térmica directa del	agua
			(Termólisis)	
		1.2.6.	Ciclos termoquímicos	16
		1.2.7.	Fotólisis	17
		1.2.8.	Producción biológica	17
		1.2.9.	Costos de producción del hidrógeno	17
	1.3.	Almacena	amiento del hidrógeno	

		1.3.1.	Almacenar	niento de hidrógeno gaseoso	.22
		1.3.2.	Almacenar	niento de hidrógeno líquido	.25
		1.3.3.	Hidrógeno	comprimido criogénicamente	.28
		1.3.4.	Almacenar	niento en hidruro metálico	.31
		1.3.5.	Almacenar	niento de hidrógeno en sólidos	.32
	1.4.	Transport	e del hidróg	eno	.34
	1.5.	Aplicacior	nes del hidrá	ogeno	.35
		1.5.1.	Aplicacione	es	.36
		1.5.2.	Aplicación	de combustible	.36
		1.5.3.	Transporte		.37
			1.5.3.1.	Vehículos con motor de combustión	
				interna de hidrógeno	.37
			1.5.3.2.	Vehículos con celda de combustible	
				de hidrógeno	.40
		1.5.4.	Otras aplic	aciones	.41
	1.6.	Seguridad	d en el mane	ejo del hidrógeno	.42
2.	FUNDAM	MENTOS D	DE LA ELEC	TRÓLISIS	.47
	2.1.	Fundame	ntos de la el	ectrólisis del agua	.47
	2.2.	Aspectos	termodinám	icos	.50
		2.2.1.	Calor de la	s reacciones y la ecuación de Nernst	.50
		2.2.2.	Leyes de F	araday para la electrólisis	.54
		2.2.3.	Balances c	le energía y molar	.58
	2.3.	Pérdidas (dentro de ur	na celda electrolítica	.59
		2.3.1.	Cinética de	e la reacción	.59
		2.3.2.	Voltajes te	óricos	.59
		2.3.3.	Sobrepoter	ncial de la celda	.64
		2.3.4.	Resistencia	as eléctricas	.65
		2.3.5.	Resistencia	as de transporte	.67

2.4.	Indicador	es de desempeño	. 68
	2.4.1.	Capacidad de producción, potencia y calidad del	
		gas	. 68
	2.4.2.	Eficiencia	. 69
	2.4.3.	Factor de capacidad	. 71
	2.4.4.	Tiempo de vida y degradación	. 72
	2.4.5.	Inversión y costo de producción de hidrógeno	. 73
	2.4.6.	Medidas para mejorar el desempeño de la celda	. 74
ELECTR	ROLIZADO	RES Y SUS COMPONENTES	. 77
3.1.	Descripcio	ón de un electrolizador	. 77
	3.1.1.	Condiciones de operación	. 77
3.2.	Métodos	de producción de hidrógeno por medio de	
	electrólisi	S	. 79
	3.2.1.	Electrólisis alcalina (AWE)	. 79
	3.2.2.	Electrólisis de membrana de intercambio de	
		protones (PEM)	. 82
	3.2.3.	Otros métodos emergentes de electrólisis	. 85
		3.2.3.1. Electrólisis del vapor	. 86
		3.2.3.2. Electrólisis fotovoltaica	. 88
	3.2.4.	Comparación entre diferentes tecnologías	. 89
	3.2.5.	Electrolizadores vs celdas de combustible	. 90
3.3.	Compone	ntes de un sistema de generación de hidrógeno	
	por electro	ólisis	. 90
	3.3.1.	Electrodos	. 91
	3.3.2.	Apilamiento	. 92
	3.3.3.	Juntas	. 94
	3.3.4.	Electrolito	. 95
	3.3.5.	Depósito de electrolito	. 97

3.

		3.3.6.	Burbujeador98	
	3.4.	Criterios p	para el diseño y la construcción de un electrolizador	
		eficiente		
	3.5.	Aspectos	importantes para el buen funcionamiento de una	
		celda de e	electrólisis103	
		3.5.1.	Sellado entre celdas103	
		3.5.2.	Desengrasado de las placas103	
		3.5.3.	Número de celdas103	
		3.5.4.	Calidad del agua105	
4.	USO D	EL HIDR	ÓGENO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN	
	INTERN	A		
	4.1.	Propiedad	des de la combustión del hidrógeno107	
		4.1.1.	Rango de inflamabilidad107	
		4.1.2.	Baja energía de ignición109	
		4.1.3.	Distancia pequeña de apagado109	
		4.1.4.	Alta velocidad de llama en condiciones	
			estequiométricas109	
		4.1.5.	Alta difusividad110	
		4.1.6.	Baja densidad110	
	4.2.	Aspectos	importantes en el uso del hidrógeno en motores de	
		combustic	ón interna110	
	4.3.	Relación a	aire-combustible111	
	4.4.	Eficiencia	térmica115	
	4.5.	Potencia	obtenida116	
	4.6.	Emisiones	۶116	
	4.7.	Combusti	ón anormal119	
		4.7.1.	Preignición120	
		4.7.2.	Retorno de llama (<i>Backfire</i>)120	

	4.7.3.	Autoignición 122
	4.7.4.	Medidas para evitar las anomalías en la
		combustión 122
4.8.	Criterios	s para el diseño o la conversión del motor
	4.8.1.	Bujías 123
	4.8.2.	Sistema de ignición 123
	4.8.3.	Superficies calientes 124
	4.8.4.	Sistema de inyección 124
	4.8.5.	Lubricación 125
	4.8.6.	Relación de compresión 125
ANÁLI	SIS EXPEI	RIMENTAL 127
5.1.	Diseño	y modelado del electrolizador 127
	5.1.1.	Determinación del flujo de gas requerido 128
	5.1.2.	Área activa 132
	5.1.3.	Cálculo de la corriente teórica 133
5.2.	Electroli	zador propuesto 135
	5.2.1.	Proceso de fabricación y montaje140
	5.2.2.	Electrolito 143
	5.2.3.	Prueba de materiales 144
	5.2.4.	Fuente de energía 144
	5.2.5.	Presupuesto145
5.3.	Compor	nentes del sistema de generación de hidrógeno 146
	5.3.1.	Depósito de electrolito 147
	5.3.2.	Componentes de seguridad 148
		5.3.2.1. Burbujeador 148
		5.3.2.2. Válvula antirretorno 149
	5.3.3.	Caudalímetro 150
5.4.	Pruebas	s y análisis 152

5.

5.4.1.	Medición de voltaje y amperaje15	54
5.4.2.	Estimación del caudal real obtenido15	6
5.4.3.	Cálculo de la eficiencia15	6
5.4.4.	Cálculo del factor de capacidad15	57
5.4.5.	Cálculo del costo por la energía empleada para la	
	generación15	57

CONCLUSIONES	159
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXO	171

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Elementos que intervienen en el proceso de electrólisis	12
2.	Densidad del hidrógeno como función de la presión a diferentes	
	temperaturas	23
3.	Sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido de Linde	27
4.	Estación de recarga de hidrógeno de Linde en Múnich	28
5.	Diseño del prototipo BMW 2011 sistema de cilindro criogénico súper	
	aislado	30
6.	Alternativas para el almacenamiento de 4 kg de hidrógeno	32
7.	Equipos de tren de potencia automotriz de vehículos con celda de	
	combustible de hidrógeno	40
8.	Principio general de una celda electroquímica con ácido como	
	electrolito	49
9.	Voltaje reversible Vrev en función de la presión para diferentes	
	temperaturas	54
10.	Potencial para la producción de hidrógeno en función de la	
	temperatura	63
11.	Representación de la contribución de la polarización del ánodo y	
	cátodo al voltaje de una celda	64
12.	Comparación cualitativa de las pérdidas de energía causadas por las	
	resistencias	66
13.	Electrolizador de celda húmeda	81
14.	Electrolizador de celda seca	82
15.	Esquema de una celda PEM	83

16.	Esquema de la electrólisis fotovoltaica de estado sólido basada en	
	semiconductores	88
17.	Placas dispuestas en paralelo	93
18.	Ejemplo de un depósito para electrolito	98
19.	Constitución del burbujeador	99
20.	Posición alternada de los agujeros de flujo del electrolito	.101
21.	Rangos de inflamabilidad para diferentes combustibles a	
	temperatura ambiente	.108
22.	Comparación volumétrica y energética de la cámara de combustión	.114
23.	Emisiones para un motor de hidrógeno	.118
24.	Emisiones para un motor de gasolina	.118
25.	Motor de ensayo	.128
26.	Gráfico velocidad angular vs consumo de HHO	.132
27.	Área activa para las placas	.133
28.	Agujeros realizados a las placas	.136
29.	Placas positiva y negativa	.136
30.	Placa neutra	.137
31.	Junta	.137
32.	Tapas frontal y trasera	.138
33.	Tapa frontal con acoplamientos para manguera de 3/8"	.139
34.	Diseño final del electrolizador alcalino de celda seca con 7	
	apilamientos	.139
35.	Taladrado de las tapas frontal y trasera empleando un taladro de	
	pedestal	.140
36.	Corte de las juntas de caucho	.141
37.	Placa con junta fijada después del proceso de lijado de la superficie	.142
38.	Ensamblaje del electrolizador	.143
39.	Puente rectificado 50 A 1 000 V KBPC5010	.145
40.	Configuración del sistema de generación de gas	.147

41.	Acople de manguera de codo 1" NPT a 3/8" 148
42.	Conjunto del depósito de electrolito y burbujeador 149
43.	Válvula antirretorno plástica 150
44.	Caudalímetro 151
45.	Equipo de generación de hidrógeno gas 152
46.	Generación de gas durante las pruebas iniciales 153
47.	Destrucción del depósito de electrolito después de una explosión
	causada por un <i>backfire</i> 154
48.	Medición de corriente y voltaje de funcionamiento del electrolizado 155
49.	Gráfico que muestra el comportamiento de la corriente en
	funcionamiento del electrolizador

TABLAS

I.	Propiedades físicas seleccionadas del hidrógeno	3
II.	Comparación de las propiedades del hidrógeno y los combustibles	
	convencionales	7
III.	Procesos de producción, materias primas y fuentes de energía	. 11
IV.	Métodos de almacenamiento del hidrógeno y sus parámetros	
	importantes	. 21
V.	Vehículos de hidrógeno	. 39
VI.	Voltaje mínimo para diferentes soluciones acuosas	. 48
VII.	Entalpía de reacción para el agua y valores de entropía de reacción.	. 52
VIII.	Peso atómico, valencia y peso químico equivalente de algunos	
	elementos	. 56
IX.	Comparación de las especificaciones técnicas de la electrólisis PEM	
	y la electrólisis alcalina	. 85
Х.	Comparación de diferentes tecnologías de electrólisis	. 89

XI.	Parámetros de operación de celdas secas con diferente cantidad de	
	placas104	
XII.	Características técnicas y detalles del motor127	
XIII.	Moles, fracción molar y consumo volumétrico para cada uno de los	
	elementos129	
XIV.	Flujos requeridos por el motor a diferentes regímenes131	
XV.	Presupuesto de fabricación del electrolizador146	
XVI.	Tiempos cronometrados en la generación de 200 ml de hidrógeno 156	
XVII.	Especificaciones técnicas del electrolizador158	

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
ΔS	Cambio molar de entropía
STP	Condiciones estándar
NTP	Condiciones normales
E	Eficiencia
ΔG° _R	Energía libre de Gibbs
(g)	Estado gaseoso
PEM	Membrana de intercambio de protones o electrolito de
	membrana polimérica.
NOx	Óxidos de nitrógeno
Φ	Relación aire-combustible equivalente
γ	Relación de calor específico
٨	Relación estequiométrica aire-combustible
V° _{term}	Tensión termoneutral
V°rev	Voltaje reversible

XII

GLOSARIO

- Absorción Es un proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase.
- Adsorción Es un proceso físico o químico por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material.
- Austemperado Es un proceso de tratamiento de calor para medio a alto carbono. Se utiliza para aumentar la resistencia, tenacidad, y reducir la distorsión. Permite obtener una excelente combinación de propiedades mecánicas: resistencia a la tracción entre 850 y 1 600 MPa, limite elástico entre 550 y 1 300 MPa, y alargamiento entre 1 % y 10 %.
- **Deflagración** Combustión rápida y sin explosión.
- DesorciónFenómeno por el cual un gas abandona un sólidocuando este alcanza cierta temperatura.
- Electrolito lones disueltos en un solvente líquido polar o polímeros conductores de iones o algún cerámico conductor de iones de oxígeno.

- Flujo convectivo Circulación de la masa de un fluido durante un proceso de transferencia de calor por convección, de importancia en sistemas pasivos de refrigeración de reactores de agua ligera.
- Gas de síntesis Es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a alta temperatura.
- Gravimetría Un método analítico cuantitativo para determinar la cantidad de una sustancia midiendo su peso.
- Hidrocraqueo Es un proceso de hidrogenación catalítica en el que materias primas de alto peso molecular son hidrogenadas y convertidas en productos con bajo peso molecular.
- Hidrodesulfuración Es un proceso destinado a eliminar el azufre (impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo y que se instala antes de los procesos que pueden ver afectados sus catalizadores como el reformado.
- ImplosiónEs la acción de romperse hacia dentro con estruendo
las paredes de una cavidad en cuyo interior existe una
presión inferior a la exterior.

- Licuefacción de gases Licuefacción o licuación de los gases es el cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del estado gaseoso al líquido, por el aumento de presión (compresión isoterma) y la disminución de la temperatura (expansión adiabática), llegando a una sobrepresión elevada, hecho que diferencia a la licuefacción de la condensación.
- M.O.N.Motor Octane Number, octanaje probado en un motor
estático. Intenta reproducir la situación en carretera,
alto régimen y conducción regular.
- MTBE Éter metil tert-butílico, es un líquido inflamable de olor característico desagradable. Se fabrica combinando sustancias químicas como isobutileno y metanol y se ha usado desde los años 1980 como aditivo para incrementar el octanaje de la gasolina sin plomo.
- NTPTemperatura y Presión Normales, una temperatura de
20 °C y una presión absoluta de 1 atm.
- **Reacción endergónica** En termoquímica, una reacción endergónica es una reacción química en donde el incremento de energía libre es positivo.
- Reducción-oxidación Se denomina reacción de reducción-oxidación, de óxido-reducción o, simplemente, reacción redox, a toda reacción química en la que uno o más electrones

se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

- Rendimiento de barrido El concepto de rendimiento volumétrico no es aplicable a los motores de dos tiempos. En su lugar se utiliza el rendimiento de barrido, que indica la eficacia con que son expulsados los gases quemados y el cilindro se llena de aire nuevo.
- R.O.N. Research Octane Number, índice de octano que suele figurar en las estaciones de servicio. Representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad: Bajo régimen con numerosas aceleraciones.
- Silicon RTV Tipo de caucho de silicona fabricado a partir de un sistema de dos componentes disponible en un rango de dureza de muy suave a medio, generalmente de 15 a 40 Shore A.
- **STP** Temperatura y Presión Estándar, una temperatura de 273,15 K (0 °C), una presión de 101,325 kPa.
- TrazaUna cantidad minúscula de una sustancia en una
mezcla.

RESUMEN

El presente trabajo de graduación muestra el procedimiento de diseño y construcción de un electrolizador que fue dimensionado para adaptarse a las condiciones de demanda de combustible de un motor de combustión interna bajo régimen de ralentí y considerando una mezcla estequiométrica.

Con este proyecto se busca construir un electrolizador que permita comprobar que un motor de combustión interna ordinario puede operar empleando únicamente hidrógeno como combustible, sin la necesidad de ninguna modificación en su diseño de fábrica.

En la primera parte del trabajo se presentan los fundamentos teóricos necesarios para entender el principio de funcionamiento de la electrólisis. Luego se muestra el procedimiento de diseño y construcción de un electrolizador alcalino de celda seca, para este se consideran diversos parámetros que pueden afectar su eficiencia, como el empleo de placas neutras, la separación entre los electrodos, las características de la superficie de los electrodos, el área efectiva, la densidad de corriente, entre otros.

En la fase experimental se determina el caudal de hidrógeno generado por el electrolizador en condiciones nominales, empleando un caudalímetro que se basa en el principio de la recolección de gas en agua. Con el electrolizador construido se obtuvo un factor de capacidad del 2,62 ml W⁻¹ min⁻¹ y un caudal de 3,29 lpm que fue suficiente para el funcionamiento satisfactorio del motor.

XVII

OBJETIVOS

General

Diseñar y construir un electrolizador para su aplicación para la obtención de hidrógeno que será utilizado posteriormente como combustible.

Específicos

- 1. Estudiar las tipologías y principios de funcionamiento de los electrolizadores.
- 2. Seleccionar el tipo de electrolizador más adecuado para su posterior diseño y fabricación.
- 3. Realizar el diseño del electrolizador de manera que cumpla con las características de rendimiento requeridas.
- Efectuar las pruebas y el análisis pertinentes para evaluar el desempeño del electrolizador al emplearlo como fuente de combustible para un motor de combustión interna.
- 5. Elaborar un presupuesto del proyecto realizado.

хх

INTRODUCCIÓN

Los motores de combustión interna son máquinas que transforman la energía química contenida en el combustible en energía mecánica, esta puede ser aprovechada en muchas aplicaciones, sin embargo estas máquinas se alimentan de recursos no renovables como lo son los combustibles fósiles, principalmente petróleo. Es de conocimiento general que la combustión de los combustibles fósiles genera diversos gases contaminantes que cada vez agravan más los problemas ambientales actuales. Ésta es la razón principal por que la industria automotriz se encuentra en la búsqueda de nuevas alternativas que puedan permitir gradualmente sustituir a los combustibles fósiles.

A través del tiempo se ha considerado el empleo del hidrógeno como combustible para motores de combustión interna, debido a que la energía química del hidrógeno se transforma de forma limpia, pues el único subproducto es el agua. El hidrógeno es considerado uno de los portadores de energía más prometedoras del futuro, debido a que es el elemento más abundante en el universo, totalizando más del 70 %, además posee una alta eficiencia y puede ser usado para transporte, calor y generadores.

Uno de los procesos más importantes para la generación hidrógeno es la electrólisis, que consiste en romper las moléculas del agua en hidrógeno y oxígeno, utilizando electricidad. El uso de la electricidad, como fuente energética para la producción de hidrógeno es limpio y seguro.

Con el presente proyecto se pretende estudiar el potencial de la generación de hidrógeno por medio de la electrólisis y analizar los aspectos generales para su empleo como combustible en motores de combustión interna, esto con el fin de evaluar una alternativa que a futuro pueda apoyar en la solución de la problemática ambiental actual.

1. EL HIDRÓGENO

1.1. Naturaleza del hidrógeno

Se presenta una descripción del hidrogeno y sus propiedades.

1.1.1. Propiedades físicas del hidrógeno

En condiciones estándar de presión y temperatura el hidrógeno es un gas diatómico incoloro, inodoro, insípido con la fórmula molecular H₂. Es el elemento químico más liviano y uno de los más abundantes del universo, constituyendo el 75 % de la materia visible, uno de los principales elementos que constituyen el agua y toda la materia orgánica.

El hidrógeno es el segundo elemento de la tabla periódica que posee los puntos de ebullición y fusión más bajos después del helio. A presión atmosférica, se encontrará en estado líquido por debajo de su punto de ebullición (–252,78 °C) y, en estado sólido, por debajo de su punto de fusión (–259,2 °C). Así pues, el hidrógeno líquido es un líquido criogénico porque su temperatura se encuentra por debajo de –73 °C.

Esto supone un inconveniente, pues lo que se suele buscar en los combustibles es que a temperatura ambiente se encuentren en estado líquido, de manera que ocupen menos espacio que los combustibles gaseosos, además de ser más fáciles de transportar. Como resultado, el hidrógeno como combustible automotriz se almacena más comúnmente como un gas presurizado que como un líquido criogénico en un tanque a bordo.

1

Aunque el punto de ebullición de una sustancia pura aumenta a medida que se eleva la presión, en el caso del hidrogeno sólo es posible aumentarlo hasta un máximo de –240 °C aplicando aproximadamente 13 bar.

Bajo condiciones estándar la densidad del hidrógeno gaseoso (H₂) es 0,08375 kg m⁻³ y el volumen específico es 11,940 m³ kg⁻¹. En condiciones estándar la densidad y el peso específico del hidrógeno puede calcularse usando la ley del gas ideal ρ =P/RT.

A altas presiones, el hidrógeno se desvía significativamente del comportamiento termodinámico de un gas ideal, la densidad del hidrógeno a 5 MPa es 2,9 % menor y a 10 MPa 5,7 % menor que la calculada a partir de la ley del gas ideal. Esto se conoce como factor de compresibilidad, y puede ser medido directamente.

El hidrógeno gaseoso tiene una gravedad específica de 0,0696 a 20 °C y 1 atm y por tanto es aproximadamente 7 % de la densidad de aire. El hidrógeno líquido tiene una gravedad específica de 0,0708 en el punto de ebullición y es aproximadamente el 7 % de la densidad del agua. Una fuga de hidrógeno líquido, el cual es 59 veces más pesado que el aire, se evaporaría y se difundiría rápidamente en el aire del ambiente debido al bajo punto de ebullición y al peso específico del hidrógeno.

Al ser empleado como combustible se consigue fácilmente una combustión completa, además posee un alto poder calorífico, sin embargo su manipulación requiere de ciertos cuidados especiales debido a que su bajo peso molecular y baja viscosidad lo hacen propenso a fugas.

2

	_	l
Propiedad	Unidades	Valor
Peso molecular	Mol	2,016
Punto de fusión	К	13,96
Punto de ebullición (a 1 atm)	К	14,0
Densidad en estado sólido (a 4,2 K)	g cm⁻³	0,089
Densidad en estado líquido (a 20,4 K)	g cm⁻³	0,071
Densidad en estado gaseoso (a 0 °C y 1 atm)	g l ⁻¹	0,0899
Conductividad térmica del gas (a 25 °C)	cal cm s ⁻¹ cm ⁻² °C ⁻¹	0,00044
Viscosidad del gas (a 25 °C y 1 atm)	сP	0,0089
Calor de combustión bruto (a 25 °C y 1 atm)	kJ g ⁻¹ mol ⁻¹	265,0339
Calor de combustión neto (a 25 °C y 1 atm)	kJ g ⁻¹ mol ⁻¹	241,9292
Temperatura de autoignición	K	858
Límite de inflamabilidad en oxígeno	%	4–94
Límite de inflamabilidad en aire	%	4–74

Tabla I. Propiedades físicas seleccionadas del hidrógeno

Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis*. p. 2.

1.1.2. Propiedades químicas

Debido a que el hidrógeno es un elemento altamente reactivo, solo puede encontrarse en compuestos químicos y para poder ser extraído se requiere de un consumo considerable de energía.

El hidrógeno forma una amplia gama de compuestos con el carbono. Millones de hidrocarburos son conocidos como componentes orgánicos. El gas natural y el petróleo crudo son algunos de ellos. Estos se originaron biológicamente y muchos se transformaron a través del tiempo. El hidrógeno forma componentes químicos e inorgánicos con otros elementos. El agua es el componente químico que el hidrógeno forma con el oxígeno. Al igual que el hidrógeno, el agua pura es incolora, inodora e insípida. No es ácido ni básico. El agua es el componente más abundante en la superficie terrestre. El agua es una fuente renovable de hidrógeno combustible. La combustión del hidrógeno forma la misma cantidad de agua que lo produjo, sin la existencia de dióxido de carbono o contaminantes, por ello el hidrógeno combustible se considera como un portador de energía limpia prometedor para el futuro.

El hidrógeno puede reaccionar con componentes químicos y orgánicos. Gracias a esta propiedad contribuye a una amplia gama de aplicaciones de manufactura. La hidrogenación es usada para refinamiento en los procesos del petróleo y para endulzantes en procesos de comida. Fertilizantes de amoníaco son hechos por la reacción química del hidrógeno con una fuente de nitrógeno gas en el aire. El hidrógeno es un reductor efectivo para remover el oxígeno (formando agua) de los óxidos metálicos para producir metales. También es empleado para remover químicamente impurezas no deseadas en productos industriales.

Finalmente, el hidrógeno puede formar compuestos con otros elementos y componentes a través de enlaces iónicos. Tomando una carga positiva parcial, el hidrógeno se une a elementos más electronegativos tales como halógenos (por ejemplo, F, Cl, I, y Br). De forma similar, al tomar una carga negativa parcial, forma compuestos con materiales más electropositivos, como metales y metaloides, y estos se conocen como varios tipos de hidruros, algunos de los cuales resultan ser medios de almacenamiento de hidrógeno bastante interesantes.

4
1.1.3. Interacción con otros materiales

Los metales expuestos constantemente a hidrógeno pueden sufrir un deterioro significativo de sus propiedades mecánicas, este efecto es conocido como fragilización por hidrógeno. Esta involucra un gran número de variables como la temperatura y presión del entorno; la pureza, concentración, tiempo de exposición, esfuerzos internos, propiedades físicas y mecánicas, microestructura, condiciones de la superficie y la naturaleza de las grietas existentes en el material. Muchos de los problemas del hidrógeno con los materiales involucran soldaduras o el uso de un material inapropiado.

La selección de materiales estructurales para uso con hidrógeno líquido se basa principalmente en las propiedades mecánicas del material como el límite de elasticidad y tensión, ductilidad, resistencia al impacto y resistencia al corte. El material debe tener ciertos valores mínimos para estas propiedades para un cierto rango de temperatura de operación, con las consideraciones apropiadas para condiciones no operacionales como fuego. El material debe ser metalúrgicamente estable de manera que no ocurran cambios de fase en la estructura cristalina con el paso del tiempo o con ciclos térmicos repetitivos.

El hidrógeno no es corrosivo. Muchos metales absorben el hidrógeno, especialmente a altas presiones. Cuando el acero absorbe el hidrógeno se puede dar una fragilización, y puede conducir a fallos en los equipos. La elección de materiales para sistemas de hidrógeno es una parte muy importante de la seguridad.

[&]quot;En condiciones normales algunos de los materiales que resultan adecuados para trabajar con el hidrógeno son: acero, cobre, aluminio y latón. "Los aceros con una resistencia a la tracción inferior a 1 000 MPa (~145 000 psi) o dureza inferior a 30 HRC no suelen considerarse susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Sin

embargo, los aceros de alta resistencia y baja aleación, las aleaciones de níquel y titanio, así como el hierro austemperado son más susceptibles"¹.

Las aleaciones que son capaces de resistir la fragilización por hidrógeno son:

- Acero inoxidable (austeníticos)
- Aleaciones de cobre
- Aleaciones de aluminio

Por otra parte, las aleaciones menos recomendables para trabajar con hidrógeno por resultar poco resistentes a la fragilización son:

- Aleaciones de hierro (ferrita, martensita, vainita)
- Titanio y sus aleaciones
- Algunas aleaciones de níquel

1.1.4. Importancia como vector energético

Desde el punto de vista energético, el hidrógeno posee la máxima relación energía/peso, por otra parte con relación al volumen almacena menor cantidad de energía en comparación con otros combustibles.

El hidrógeno se considera como una de las alternativas sustentables para sustituir en un futuro a los combustibles derivados del petróleo debido a sus grandes características como que es renovable, abundante y no contaminante.

¹ STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology*. p. 938.

Las principales ventajas de emplear el hidrógeno como fuente de energía incluyen:

- El hidrógeno puede obtenerse de fuentes de energía limpia.
- Puede ser distribuido y almacenado en diferentes maneras.
- Consigue sustituir a los combustibles fósiles para la generación de electricidad y combustibles para transporte.
- Se pueden emplear recursos domésticos para producir hidrógeno y lograr la independencia energética.

Propiedades	Unidades	Hidrógeno	Metano	Propano	Metanol	Etanol	Gasolina
Fórmula química		H ₂	CH ₄	C_3H_8	CH₃OH	C₂H₅OH	C _n H _n (n=4–12)
Peso molecular		2,02	16,04	44,1	32,04	46,07	100–105
Densidad (NTP)	Kg m ⁻³	0,0838	0,668	1,87	791	789	751
Viscosidad (NTP)	g cm ⁻¹ s ⁻¹	8,81X10⁻⁵	1,10X10⁻ ₄	8,012X10 ⁻ ⁵	9,18 X10 ⁻ 3	0,0119	0,0037– 0,0044
Punto de ebullición normal	°C	-253	-162	-42,1	64,5	78,5	27–225
Gravedad específica del vapor	Aire=1	0,0696	0,555	1,55	N/A	N/A	3,66
Punto de inflamabilidad	°C	<-253	-188	-104	11	13	-43
Rango de inflamabilidad en aire	Vol %	4,0–75,0	5,0–15,0	2,1–10,1	6,7–36,0	4,3–19	1,4–7,6
Temperatura de autoignición en aire	°C	585	540	490	385	423	230-480
PCI (Poder calorífico inferior)	MJ kg ⁻¹	120,21	47,141	46,28	20,094	26,952	43,448
PCS (Poder calorífico superior)	MJ kg⁻¹	142,18	52,225	50,22	22,884	29,847	46,536

Tabla II.Comparación de las propiedades del hidrógeno y los
combustibles convencionales

Fuente: YAN, Xing and HINO, Ryutaro. Nuclear hydrogen production. Handbook. p. 7.

Actualmente la forma de sustentar la demanda energética mundial basada principalmente en combustibles fósiles se está volviendo cada vez más insostenible. Los precios de los combustibles fósiles nunca habían sido tan variables, influenciados primero por la aceleración económica mayormente en India y China y después por la recesión económica. La dificultad para controlar los precios y la incertidumbre del tiempo de vida de las reservas existentes son incentivos muy fuertes para buscar nuevas fuentes que garanticen una seguridad energética. El calentamiento global y la contaminación local asociados al uso de combustibles fósiles son otros problemas ambientales y sociales que resultan de gran importancia.

Todos estos problemas son incentivos para la investigación y el desarrollo de fuentes alternativas de energía, portadores de energía y en el caso del sector de transporte, trenes de potencia. El uso del hidrógeno como portador de energía es una de las opciones presentadas en la mayoría de los planes estratégicos gubernamentales para un sistema energético sostenible.

El atractivo del hidrógeno radica en la variedad de métodos para producirlo, así como la viabilidad a largo plazo de algunos de ellos (biomasa, energía solar, energía eólica, energía nuclear, entre otros), la variedad de métodos para producir energía a partir del hidrógeno (motores de combustión interna, turbinas de gas, celdas de combustible), prácticamente existen cero emisiones contaminantes y su alta eficiencia al ser usado.

Comparado con la electricidad, el uso del hidrógeno como portador de energía es ventajoso en términos de densidad volumétrica y gravimétrica de almacenamiento de energía. Sin embargo, también se presentan serios desafíos cuando se va a usar el hidrógeno como un portador de energía. A pesar de ser mejor que las baterías en términos de almacenamiento, su baja densidad implica

bajas densidades de energía en comparación con los combustibles empleados actualmente, incluso cuando es comprimido hasta 700 bares, ambas situaciones implican pérdidas de energía sustanciales. Como consecuencia, la distribución, el almacenamiento a granel y el almacenamiento a bordo del vehículo se ven fuertemente comprometidos. Sin embargo, las ventajas ofrecidas por el hidrógeno son suficientemente significativas para justificar la exploración de sus posibilidades.

1.2. Obtención del hidrógeno

Las fuentes más lógicas para la obtención del hidrógeno son los combustibles de hidrocarburos (C_xH_y) y el agua (H_2O). Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). Sin embargo, excepto por el programa espacial, el hidrógeno no se utiliza directamente como combustible o como portador de energía. Se utiliza en las refinerías para mejorar el petróleo crudo, en la industria química para sintetizar diversos compuestos químicos (como amoníaco y metanol) y en procesos metalúrgicos (como gas de reducción o protección).

La producción mundial de hidrógeno en 1996 fue aproximadamente 40 millones de toneladas. Menos del 10 % de esa cantidad fue suministrada por empresas de gas industrial; el resto fue producido en plantas operadas por los propios consumidores, como refinerías y productores de amoniaco y metanol. La producción de hidrógeno para emplearse como portador de energía requeriría un gran aumento en las tasas de producción.

La mejor fuente para la producción de hidrógeno a gran escala es el agua. Los métodos de producción de hidrógeno a partir del agua incluyen la electrólisis, la descomposición térmica directa o termólisis, procesos termoquímicos y fotólisis.

Actualmente se emplean combustibles fósiles como fuentes para la obtención del hidrógeno necesario para cubrir la demanda mundial, un 48 % a partir de gas natural, 30 % a partir de aceite y 18 % a partir de carbón. El restante 4 % viene del agua. El biocombustible o la biomasa no son usados de manera significativa en la actualidad, sin embargo el interés en la utilización de estas fuentes renovables está creciendo rápidamente.

Para la producción del hidrógeno se requiere de una fuente de energía primaria, teóricamente cualquier fuente de energía primaria puede ser aplicable. En la práctica, algunas fuentes resultan ser más atractivas que otras debido a factores como accesibilidad y costo. Las fuentes de energía primaria pueden incluir:

- Energía fósil (gas natural, petróleo y carbón)
- Energía renovable (solar, eólica e hidroeléctrica)
- Biomasa o biocombustible
- Energía nuclear (fisión atómica y energía de fusión)

Tabla III.Procesos de producción, materias primas y fuentes de
energía

	Procesos	Materias primas	Fuente de energía			
Electroquímica	Electrólisis	• Agua	 Electricidad de fuentes renovables (Eólica, geotérmica, solar, hidroeléctrica). Electricidad de fuentes no renovables (Combustibles fósiles, nuclear). 			
Termoquímica	Reformado	 Gas natural Hidrocarburo s Agua 	 Combustión de gas natural/gas de síntesis. Concentración térmica solar. 			
	Gasificación	 Carbón Materiales carbonosos Biomasa Agua 	 Combustión de carbón/biomasa/material es carbonosos/ gas de síntesis. Concentración térmica solar. 			
	Descomposición	 Gas natural Combustible s fósiles hidrocarburo s Biometano Biohidrocarb uros. 	 Combustión de gas natural. Concentración térmica solar. 			
	Termólisis	• Agua	Concentración térmica solar.			
	Ciclos termoquímicos	• Agua	 Concentración térmica solar. Calor nuclear. 			
Fotoquímica	Fotosíntesis	• Agua	 Radiación solar, luz artificial. 			
	Fotobiológico	 Microbiano (algas) Agua 	Radiación solar.			

Fuente: SHERIF, S.A. Handbook of hydrogen energy. p. 20.

1.2.1. Electrólisis del agua

Con la electrólisis el agua se descompone en sus componentes elementales mediante la aplicación de energía eléctrica. La electrólisis a menudo se considera como el proceso ideal para la producción de hidrógeno debido a que es el único que no se basa en el uso de combustibles fósiles. Además se obtiene un hidrógeno de alta pureza y resulta factible tanto a pequeña como a gran escala.

La producción de hidrógeno por electrólisis es una tecnología madura, basada en un proceso simple y fundamental, es bastante eficiente y no involucra partes móviles. Resulta adecuada para la producción de hidrógeno a gran escala.





Fuente: GENOVESE, Joe. Hydrogen production cost estimate using water electrolysis: independent review. p. 5.

La única desventaja de la electrólisis es la cantidad considerable de energía eléctrica necesaria para el proceso. Si bien la electricidad puede ser generada usando fuentes limpias y renovables, existen productores que se consideran líderes en la economía del hidrógeno y que emplean energía nuclear para producir hidrógeno a bajo costo, esto solo deja una cantidad considerable de desperdicios tóxicos y se aparta totalmente del propósito de una economía del hidrógeno limpia.

Actualmente varias tecnologías de electrólisis se encuentran en desarrollo como la electrólisis alcalina avanzada, esta emplea nuevos materiales para membranas y electrodos incrementando la eficiencia, el proceso electrolítico de polímero sólido (SPE), este emplea una membrana de intercambio iónico conductora de protones como electrolito y la electrólisis de vapor a alta temperatura, opera entre 700°C y 1 000°C y emplea un cerámico conductor de iones de oxígeno como electrolito. Una planta de electrólisis puede operar en un amplio rango de capacidades de operación lo que convierte a la electrólisis en un proceso interesante para acoplarse con fuentes de energía renovables, particularmente con fotovoltaicas.

1.2.2. Reformado con vapor

El reformado es el método más empleado a nivel mundial para el reformado de hidrocarburos en plantas de producción de hidrógeno de gran escala.

Combinando vapor a alta temperatura y metano, es posible extraer el hidrógeno de combustibles fósiles. A pesar que se produce dióxido de carbono, su localización es centralizada lo que deja abierta la opción del secuestro de carbono (se debe tener en cuenta que esta es una tecnología que no se ha probado y que no existe seguridad demostrada a largo plazo).

El proceso es bastante barato y el calor producido puede ser aprovechado (cogeneración). Este método resulta bastante prometedor como una tecnología

eficiente y barata que puede funcionar con la infraestructura existente, sin embargo no se puede ignorar las emisiones generadas en su uso.

1.2.3. Gasificación del carbón

La producción del hidrógeno a partir de la gasificación del carbón consiste en tres etapas:

- Tratamiento del carbón con vapor a alta temperatura (1 330°) para producir el gas de síntesis.
- Una conversión de cambio catalítico de CO a H₂ adicional.
- Purificación del hidrógeno obtenido.

En el primer paso, el carbón es separado químicamente a una alta temperatura por vapor a alta presión para producir gas de síntesis, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \Delta H = +135,8 \text{ kJ/mol}$$
 (1.1)

El calor requerido para la gasificación proviene de la adición controlada de oxígeno, esto permite la oxidación parcial de una pequeña parte del carbón. Debido a esto la reacción debe llevarse a cabo en un gasificador con soplador de aire o de oxígeno. El oxígeno suministrado al gasificador se emplea para reducir la formación de NO_x y hacer el proceso más compatible para el secuestro del dióxido de carbono.

En la segunda etapa, el gas de síntesis pasa a través de un reactor de cambio, convirtiendo una parte del monóxido de carbono en dióxido de carbono y produciendo hidrógeno adicional:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \Delta H = -41,2 \text{ kJ/mo}$$
 (1.2)

En la tercera etapa, el hidrógeno producido es purificado. La absorción física remueve el 99 % de impurezas. El carbón es una fuente de energía atractiva debido a su abundancia en los Estados Unidos, Asia y otras partes del mundo a precios bajos y regularmente estables. La gasificación del carbón es una tecnología empleada actualmente para la producción del hidrógeno, sin embargo en el futuro serán necesarias algunas consideraciones técnicas y económicas adicionales para capturar y almacenar el CO₂.

1.2.4. Gasificación y reformado de biomasa

La biomasa ha demostrado ser una fuente de energía relativamente limpia y casi neutra en cuanto a emisiones de carbono. Los residuos agrícolas, la materia orgánica, madera y otras fuentes de biomasa pueden calentarse en una atmósfera controlada sin la presencia de oxígeno.

La biomasa requiere de una preparación que involucra el calentamiento de la biomasa a altas temperaturas en un reactor presurizado. Este proceso descompone y oxida parcialmente la biomasa, produciendo un gas de síntesis, rico en hidrógeno y que contiene monóxido y dióxido de carbono. La corriente de gas pasa a un reactor de cambio de alta temperatura donde se incrementa el contenido de hidrógeno. Luego se pasa a una unidad de adsorción donde se produce hidrógeno de alta pureza. El sistema completo es bastante similar a una planta de gasificación de carbón, con excepción de la unidad de preparación de la biomasa y el diseño del reactor. Debido al bajo poder calorífico por unidad de masa de la biomasa en comparación con el carbón, las instalaciones de procesamiento son mayores que las de una planta de gasificación de carbón de

1.2.5. Descomposición térmica directa del agua (Termólisis)

El agua puede descomponerse térmicamente a temperaturas por encima de los 2 000 K. El grado de disociación está en función de la temperatura: solo el 1 % a 2 000 K, 8,5 % a 2 500 K y 34 % a 3 000 K. El producto obtenido es una mezcla de gases a temperaturas extremadamente altas. Los problemas principales en este método están relacionados con los materiales requeridos para soportar tan altas temperaturas, la recombinación de los productos de reacción a altas temperaturas y la separación del hidrógeno de la mezcla.

1.2.6. Ciclos termoquímicos

La producción de hidrógeno empleando ciclos termoquímicos involucra la descomposición química del agua a temperaturas menores que las requeridas para la termólisis, a través de una serie de reacciones químicas cíclicas que finalmente liberan el hidrógeno. Algunos de los procesos termoquímicos con mayor investigación incluyen: ciclo ácido sulfúrico-yodo, ciclo híbrido de ácido sulfúrico, ciclo híbrido de ácido sulfúrico-bromuro de hidrógeno, ciclo de bromuro de calcio-óxido de hierro (UT-3) y ciclo de hierro-cloro.

Dependiendo de las temperaturas a las cuales el proceso se lleva a cabo, se pueden alcanzar altas eficiencias (40-50 %). Sin embargo, todavía es necesario resolver ciertos problemas para que este método pueda ser práctico.

Problemas relacionados con el movimiento de grandes cantidades de los materiales necesarios para las reacciones químicas, la toxicidad de algunos de los químicos involucrados y la corrosión a altas temperaturas.

1.2.7. Fotólisis

La fotólisis es la extracción directa del hidrógeno del agua usando únicamente la luz solar como fuente de energía, puede llevarse a cabo empleando sistemas fotobiológicos, montajes fotoquímicos o celdas fotoelectroquímicas. Las intensivas investigaciones están abriendo nuevas perspectivas para la fotoconversión, en las cuales nuevos catalizadores redox, semiconductores coloidales, enzimas inmovilizadas y microorganismos seleccionados podrían proporcionar los medios necesarios para la recolección y conversión a gran escala de energía solar en hidrógeno.

1.2.8. Producción biológica

Existen diversos tipos de algas que utilizan la fotosíntesis para convertir la energía solar en hidrógeno. Por el momento, este proceso solo ha sido demostrado a pequeña escala, pero las investigaciones en esta área se están intensificando por lo que se espera que se logren grandes avances.

1.2.9. Costos de producción del hidrógeno

La parte más significativa de la economía del hidrógeno es la producción de un modo sostenible, eficiente y amigable con el medio ambiente. El desafío clave de los diferentes métodos de la producción del hidrógeno a partir de diferentes fuentes es la reducción de costos.

Acorde a los datos estadísticos, entre 40 y 50 millones de toneladas de hidrógeno son producidas cada año. La mayor parte de esta producción viene del reformado de hidrocarburos ligeros o de oxidación de hidrocarburos pesados.

Es notable que la producción de hidrógeno por medio de electrólisis representa una parte muy pequeña de la producción total (4 %). La cantidad de hidrógeno producida por otras tecnologías mencionadas anteriormente puede considerarse despreciable.

Entre todos estos métodos de producción, algunos resultan prácticos para algunas aplicaciones industriales y presentan la ventaja de producir hidrógeno de manera limpia y resolver los problemas medioambientales relacionados con la producción del hidrógeno a partir del reformado de hidrocarburos ligeros y la oxidación de hidrocarburos pesados.

Cabe señalar que la electrólisis se puede considerar como una forma sostenible de producir hidrógeno solo si la electricidad utilizada proviene de fuentes renovables. De manera similar, para que los ciclos termoquímicos puedan ser calificados como formas de producción limpias, el calor requerido debe provenir de fuentes renovables o debe ser calor residual de algún otro proceso industrial.

Como consecuencia, es importante destacar que los aspectos locales juegan un papel importante en el costo final del hidrógeno producido (costos para la importación del equipo necesario, costos locales de energía, entre otros).

Por otra parte, es importante mencionar que la dificultad de comparar diferentes medios de producción se debe a que el producto obtenido puede poseer diferentes características en términos de presión y pureza.

Algunos procesos industriales pueden requerir un hidrógeno muy puro, y no puede provenir directamente de una instalación de reformado con vapor sin pasar por una etapa de purificación.

Por ejemplo, para reducir el tamaño de los tanques en vehículos de hidrógeno, el hidrógeno es almacenado a altas presiones, así que se requiere un compresor para alcanzar 350 o 700 bares. Como consecuencia, la comparación de diferentes medios de producción de hidrógeno requeriría la definición de una unidad funcional común que comprenda no sólo una unidad de masa de hidrógeno (por ejemplo 1 kg), sino también las especificaciones en términos de presión y pureza.

Además de los costos es esencial tener en consideración también la contribución de los procesos de conversión de energía primaria en la emisión de gases de efecto invernadero, esto al final dirige el cambio climático.

1.3. Almacenamiento del hidrógeno

Encontrar una forma de almacenar el hidrógeno que resulte comercialmente viable se considera como uno de los obstáculos clave más difíciles desde el punto de vista técnico para su aplicación generalizada como un portador de energía eficaz. El hidrógeno se puede almacenar utilizando seis métodos diferentes:

- Cilindros de gas de alta presión (hasta 800 bar).
- Hidrógeno líquido en tanques criogénicos (a 21 K).
- Adsorción de hidrógeno en materiales con gran capacidad superficial.
- Absorbido en los sitios intersticiales en un metal huésped (a presión y temperatura ambiente).
- Unido químicamente en compuestos covalentes e iónicos (a presión ambiente).
- A través de la oxidación de metales reactivos (por ejemplo, Li, Na, Mg, Al, Zn, con agua).

"Hoy en día el almacenamiento de hidrógeno más probado y comercialmente disponible es comprimido en forma gaseosa o en forma líquida. Con el fin de lograr una densidad de energía satisfactoria con sistemas de almacenamiento de gas comprimido, la presión de funcionamiento se ha elevado hasta 70 MPa (700 bar)"².

La forma económica de almacenar hidrógeno para aplicaciones automotrices con respecto a la producción en masa sigue planteando muchos desafíos. Las limitaciones y desafíos son, entre otros, los siguientes: alta densidad volumétrica y gravimétrica del hidrógeno debido a limitaciones de peso y espacio, presiones de operación reducidas por preocupaciones de seguridad, cinética rápida para carga y descarga, reversibilidad, temperaturas de operación en el rango de -50 a 150 °C y los costos del sistema de almacenamiento.

Para aplicaciones estacionarias, las densidades gravimétricas y volumétricas no son tan críticas debido al espacio y peso disponible y existen posibilidades de operar a presiones y temperaturas más altas. Una alternativa posible de almacenamiento de hidrógeno gaseoso en función del costo es mediante el uso de cavidades subterráneas similares a las utilizadas actualmente para el almacenamiento de gas natural.

Se supone que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno del mismo tipo y el mismo contenido energético serán más costosos en aproximadamente un factor de 3 que los sistemas de almacenamiento de gas natural debido al menor valor calorífico volumétrico del hidrógeno.

El almacenamiento seguro y compacto del hidrógeno en un medio sólido podría considerarse superior al almacenamiento líquido o comprimido, en

² GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 273.

términos de capacidades gravimétricas y volumétricas, así como características favorables para la carga y descarga. Esto último es particularmente importante si se va a utilizar el hidrógeno para la operación de una Celda de Combustible de Membrana Polimérica (PEM).

	importanteo			
Método de almacenamiento	Densidad gravimétrica [% de masa]	Densidad volumétrica [kg H₂ m ⁻³]	Т [°С]	P [bar]
Cilindros de alta presión.	13	<40	25	800
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos.	Dependiente del tamaño	70,8	-252	1
Hidrógeno adsorbido.	≈2	20 -80		100
Hidrógeno adsorbido en sitios intersticiales.	≈2	150	25	1

Tabla IV. Métodos de almacenamiento del hidrógeno y sus parámetros importantes

Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis*. p. 274.

<18

<40

Compuestos complejos

complejos junto con agua.

y

compuestos

Metal

150

>150

1

1

>100

25

El desarrollo de investigaciones en el campo del almacenamiento del hidrógeno ha permitido que algunos vehículos alcancen un rango de conducción de 300 millas (482,8 km). Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno de alta presión o criogénicos ya están disponibles en prototipos de vehículos. Las opciones de almacenamiento de hidrógeno actuales tienen varias características críticas que deben resolverse. En general, el peso, el volumen y el costo de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno son demasiado altos (especialmente

para aplicaciones en el área de transporte) y la inadecuada durabilidad de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Los cilindros de alta presión para gas comprimido y otros elementos de alta presión limitan la elección de los materiales de construcción y las técnicas de fabricación, dentro de las limitaciones de peso, volumen, rendimiento y costo, además, los tiempos de reabastecimiento de hidrógeno son demasiado largos.

Para los hidruros metálicos, el peso, el volumen del sistema y el tiempo de reabastecimiento son los problemas principales. En el caso de adsorbentes de gran superficie, que tienen baja densidad y baja energía de enlace al hidrógeno y que requieren temperaturas criogénicas, la capacidad volumétrica y la temperatura de funcionamiento son importantes.

1.3.1. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso

El hidrógeno comprimido (CGH₂) sigue siendo la opción preferida para almacenar y distribuir hidrógeno, especialmente para el sector automotriz debido a la capacidad de reabastecimiento rápido y la infraestructura bien desarrollada y establecida para la compresión. En la figura 2 muestra la evolución de la densidad volumétrica del hidrógeno comprimido en función de la presión para diferentes rangos de temperatura. La densidad de hidrógeno no aumenta de forma lineal con el aumento de la temperatura. A 30 MPa la densidad de hidrógeno es de 20 kg/m³, 70 MPa la densidad aumenta hasta 40 kg m⁻³.

La compresión del hidrógeno desde la presión atmosférica hasta 30 MPa o a una presión superior necesita una gran cantidad de energía y puede realizarse mediante compresión adiabática o isotérmica. En caso de compresión adiabática, el proceso se produce sin intercambio de calor entre el gas y el medio ambiente

circundante. Durante la compresión isotérmica la temperatura permanece constante durante el proceso y como tal se debe tener en cuenta el enfriamiento del gas.



Figura 2. Densidad del hidrógeno como función de la presión a diferentes temperaturas

Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 282.

La compresión puede realizarse mediante compresores mecánicos o por compresores no mecánicos (compresores de hidruros metálicos, compresores electroquímicos). El gas comprimido debe ser enfriado para hacer el proceso lo menos adiabático y más isotérmico posible.

En su mayor parte, el hidrógeno comprimido está disponible en recipientes presurizados de hasta 30 MPa (300 bar). Con el fin de lograr una densidad de

energía satisfactoria con sistemas de almacenamiento de gas comprimido, la presión de funcionamiento se ha elevado hasta 70 MPa, siendo es uno de los mayores retos en el desarrollo de tanques de alta presión en la actualidad.

Se debe tener especial cuidado al seleccionar el material para el tanque, y con respecto a la seguridad y el funcionamiento de los componentes tales como tuberías, válvulas y reguladores. Hay que tener en cuenta las características específicas del hidrógeno en contacto con el material del tanque. Entre estos fenómenos se incluyen la fragilización por hidrógeno, la penetración a través de metales y no metales, la resistencia a la corrosión externa, la resistencia a cargas dinámicas y de impacto, la prevención de fugas y el modo de compatibilidad con presurización estática y cíclica.

"Aparte de las cargas de presión estáticas y dinámicas, los cilindros de presión tienen que ser resistentes a una temperatura de aproximadamente 140 °C durante el proceso de llenado rápido debido a la energía de compresión. En la actualidad estos requisitos estructurales extremos se pueden lograr de manera económica sólo con estructuras híbridas. Los tanques de presión compuestos de fibra de carbono de hasta 70 MPa pueden alcanzar una densidad de almacenamiento volumétrico de 30 kg m⁻³ una densidad de almacenamiento gravimétrica de 6 % en peso"³.

Los cilindros de almacenamiento compuestos ofrecen peso ligero, resistencia a la corrosión y estabilidad dimensional y pueden almacenar gas a presiones más altas, pero no pueden garantizar una operación segura por el momento. Además, es posible elegir la orientación de las fibras compuestas para asegurar un uso óptimo del material para el uso dado. El compuesto es básicamente sensible a las cargas termomecánicas combinadas (la resistencia y la rigidez dependen de la temperatura); por lo que se han realizado numerosos estudios sobre el análisis de las propiedades, la integridad estructural y el comportamiento de los cilindros compuestos.

³ GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 283.

En el caso de los cilindros compuestos hay dos tipos de diseño. El tipo III está fabricado completamente con fibras de carbono (con un revestimiento metálico para hermetizar el gas y tomar pequeñas partes de la carga) y el tipo IV tiene un revestimiento plástico/sintético para estanqueidad al gas (el revestimiento no toma cargas estructurales). Existen varios cilindros de alta presión de tipo III y IV (tanto para 350 como para 700 bar), para aplicaciones automotrices. El volumen neto obtenible de los cilindros puede variar de 34 a 100 l (tipo III) y 36 a 120 l (tipo IV).

1.3.2. Almacenamiento de hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido (LH₂) sólo puede existir a temperaturas que están por debajo de la temperatura crítica de 33,25 K (-239,9 ° C). Otros parámetros críticos son la presión y el volumen, p_c 1,28 MPa y V_c 64,99 cm³ mol⁻¹, respectivamente. Normalmente el hidrógeno líquido se almacena a temperaturas inferiores a 20 K (-253 °C), pues a 20 K se puede almacenar a presión atmosférica, mientras que a 33 K se necesita almacenamiento a presión a 13 bar.

El hidrógeno líquido a 20 K presenta una densidad volumétrica de 70,79 kg m³. Debido a la baja temperatura crítica del hidrógeno (33 K), el hidrógeno líquido sólo puede almacenarse en sistemas abiertos, pues no existe una fase líquida por encima de la temperatura crítica.

Las características favorables del hidrógeno líquido son su elevado valor calorífico por unidad de masa y su gran capacidad de enfriamiento debido a su elevado calor específico. El hidrógeno líquido tiene algunos usos importantes como en el programa espacial y en la física nuclear de alta energía. El transporte de hidrógeno es mucho más económico cuando está en forma líquida aunque se requieran refrigeración criogénica y recipientes especiales.

"Aunque el hidrógeno líquido puede proporcionar muchas ventajas, sus usos están restringidos en parte por la gran cantidad de energía que consumen los métodos convencionales existentes de licuefacción del hidrógeno. La licuefacción de 1 kg de hidrógeno en una planta de tamaño mediano requiere 10–13 kWh de energía. Además, las pérdidas por evaporación asociadas con el almacenamiento, el transporte y la manipulación del hidrógeno líquido pueden consumir hasta el 40 % de su energía de combustión disponible. Es importante buscar formas que puedan mejorar la eficiencia de los licuefactores y disminuir las pérdidas por evaporación"⁴.

La necesidad de hidrógeno líquido es más alta en el sector del transporte y el programa espacial. El transporte de grandes cantidades de hidrógeno suele realizarse en camiones cisterna de 30–60 m³ de capacidad, en vagones cisterna de 115 m³ de capacidad y en contenedores de 950 m³. Los recipientes de almacenamiento de hidrógeno líquido suelen estar disponibles en tamaños que van desde frascos de 1 L utilizados en aplicaciones de laboratorio hasta grandes tanques de capacidad de 5 000 m³.

La velocidad de ebullición del hidrógeno desde un recipiente de almacenamiento en hidrógeno líquido debido a las fugas de calor es una función del tamaño, forma y aislamiento térmico del recipiente usado. Debido a esto la preocupación principal del almacenamiento de LH₂ es una cuestión de minimizar las pérdidas de hidrógeno a partir de la ebullición líquida.

"Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido a baja presión tienen alta densidad y un costo razonablemente bajo, pero sufren pérdidas por evaporación después de un corto periodo de inactividad (1–3 días). Los tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido pueden tener forma esférica o cilíndrica y los cilíndricos pueden tener una configuración horizontal o vertical. Se cree que los cilíndricos de forma esférica son más ventajosos para los buques y los recipientes cilíndricos son mejores para el transporte por camiones o ferrocarriles"⁵.

Se ha instalado el primer contenedor criogénico en un Pickup Ford operado a una presión máxima de 245 bar con un 135 I de volumen interno y 9,3 kg de capacidad de LH₂. También se ha demostrado el funcionamiento seguro de un

⁴ SHERIF, S.A. Handbook of hydrogen energy. p. 6.

⁵ GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 279.

vehículo experimental de hidrógeno con un tanque criogénico. Un vehículo híbrido de hidrógeno fue probado en el Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), y alcanza una distancia de 1 050 km con un solo llenado del tanque de LH₂, que era el recorrido más largo realizado por un vehículo de hidrógeno.

Linde AG ha construido un sistema móvil de almacenamiento de hidrógeno líquido para un autobús urbano, tal como se muestra en la figura 3.

Figura 3. Sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido de Linde



Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis*. p. 280.

La distribución del hidrógeno para su uso en las estaciones de servicio ya está ampliamente demostrada en todo el mundo, por ejemplo, dentro del proyecto UE Clean Urban Transport for Europe (CUTE). En la figura 4 se puede ver la estación de abastecimiento de hidrógeno de Linde localizada en el sitio de Linde, en Lohhof, cerca de Múnich, en funcionamiento desde 2007.

A partir de un tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido sobre el suelo se pueden alimentar diferentes tipos de vehículos de hidrógeno, tanto con

hidrógeno líquido como con hidrógeno gaseoso comprimido, a través de los sistemas de dispensación correspondientes. El hidrógeno se almacena en un tanque de hidrógeno líquido súper aislado de 17 600 l.

Figura 4. Estación de recarga de hidrógeno de Linde en Múnich



Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 281.

1.3.3. Hidrógeno comprimido criogénicamente

El hidrógeno comprimido almacenado a temperaturas criogénicas (CcH₂) es una combinación entre el almacenamiento de hidrógeno líquido y de gas comprimido a temperatura ambiente. Se trata del almacenamiento de hidrógeno a temperaturas criogénicas en un recipiente que puede presurizarse a 250-350 bar, en comparación a los contenedores criogénicos actuales que almacenan hidrógeno líquido a presiones casi ambientales. El almacenamiento de hidrógeno comprimido puede incluir hidrógeno líquido, hidrógeno o hidrógeno comprimido en frío en una región de dos fases (líquido saturado y vapor). El almacenamiento CcH₂ aprovecha la infraestructura basada en LH₂ y puede ser compatible con la infraestructura CGH₂ a 350 bares. El hidrógeno comprimido criogénicamente tiene una densidad máxima de 71 kg m⁻³ a 272 bar de presión. Posee capacidades de almacenamiento volumétrico de 41,8–44,7 kg H₂ m⁻³ y capacidades de almacenamiento gravimétrico de 5,5–9,2 % en peso.

El almacenamiento de hidrógeno comprimido a temperaturas criogénicas muestra un buen rendimiento y perspectivas interesantes para el caso de una estación de servicio. A pesar del hecho de que los riesgos de la tecnología de compresión criogénica todavía son altos, aún no se ha descubierto ningún aspecto limitante.

Un criterio para la aplicación de un tanque CcH₂ en un automóvil es la combinación de las propiedades ventajosas de los tanques de presión CGH₂ y los tanques de hidrógeno líquido, y simultáneamente minimizar las demandas en los subsistemas críticos de ambos tipos de almacenamiento. La investigación activa y el desarrollo en sistemas de hidrógeno cryo-comprimidos todavía están en curso.

En la figura 5 se muestra un concepto del tanque de acumulación cryocomprimido de BMW (prototipo 2011). Se basa en la idea de comprimir hidrógeno líquido a un nivel de presión supercrítica y almacenarla como gas hidrógeno comprimido en un recipiente aislado y presurizado adecuado para temperaturas criogénicas.

Figura 5. Diseño del prototipo BMW 2011 sistema de cilindro criogénico súper aislado



Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 285.

El diseño del tanque de almacenamiento cryo-comprimido es similar al de un tanque de hidrógeno líquido. Consiste en un recipiente interno, un recipiente de presión compuesto reforzado con fibra de carbono con un revestimiento metálico, una capa envolvente de súper insulación de vacío con protectores de radiación multicapa para minimizar la entrada de calor en el recipiente interior y un recipiente externo ligero que actúa como un recinto de vacío.

Se ha destacado que los componentes básicos del almacenamiento de BMW CcH₂ han demostrado experimentalmente su cumplimiento con los requisitos de almacenamiento de alta densidad, sin pérdidas rápidas de reabastecimiento de combustible y durabilidad. En comparación con los tanques de almacenamiento de hidrógeno disponibles en la actualidad, el tanque de almacenamiento cryo-comprimido tiene el potencial de densidad de almacenamiento volumétrico y gravimétrico más alto.

BMW está convencido de que el almacenamiento de hidrógeno en los tanques cryo-comprimidos ofrece muchas más ventajas, oportunidades y potencial en comparación con el hidrógeno presurizado y la tecnología de almacenamiento de hidrógeno líquido.

Al comparar las energías de expansión adiabática de diferentes sistemas de almacenamiento de hidrógeno, se puede concluir que en caso de fallo, la baja energía adiabática de expansión del hidrógeno a temperaturas criogénicas (5–16 veces menor) proporciona un alto nivel de seguridad.

1.3.4. Almacenamiento en hidruro metálico

En presencia de algunos metales y aleaciones, el hidrógeno puede formar hidruros metálicos. Durante ese proceso, las moléculas de hidrógeno se dividen y los átomos de hidrógeno se colocan en espacios (intersticios) dentro de la red del metal o aleación. Esto crea un almacenamiento efectivo comparable a la densidad del hidrógeno líquido.

"Sin embargo, cuando se toma en cuenta la masa del metal o aleación, la densidad de almacenamiento gravimétrico de hidruro metálico se hace comparable al almacenamiento de hidrógeno presurizado. La mejor densidad de almacenamiento gravimétrico alcanzable es de aproximadamente 0,07 kg de H₂ por kg de metal, para un hidruro de alta temperatura como MgH₂"⁶.

⁶ SHERIF, S.A. *Handbook of hydrogen energy.* p. 5.

Durante el proceso de almacenamiento (carga o absorción), se libera calor, el cual debe eliminarse para conseguir la continuidad de la reacción. Durante el proceso de liberación de hidrógeno (descarga o desorción), se debe suministrar calor al tanque de almacenamiento. Una ventaja de almacenar el hidrógeno en hidruros es el aspecto de seguridad. Un daño serio a un tanque de hidruro, como el causado por una colisión, no representaría un riesgo de incendio pues el hidrógeno permanecería en la estructura metálica.

1.3.5. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos

Una manera eficiente y compacta de almacenar el hidrógeno en sólidos parece ser la parte más desafiante y exigente de la economía del hidrógeno para aplicaciones móviles (figura 6).

Figura 6. Alternativas para el almacenamiento de 4 kg de hidrógeno



Fuente: GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis*. p. 288. Esta forma de almacenar el hidrógeno es el área donde se está realizando un mayor esfuerzo a nivel internacional. La falta de un material de almacenamiento de hidrógeno adecuado limita actualmente la utilización del hidrógeno más ampliamente en el sector automotriz, especialmente en los vehículos de celdas de combustible.

Aunque el almacenamiento de hidrógeno gaseoso o líquido es un potencial candidato para el almacenamiento a bordo, las pérdidas debidas al efecto de ebullición y la necesidad de una alta energía de licuefacción son los principales defectos. El almacenamiento de hidrógeno en sólidos es potencialmente superior al considerar la eficiencia energética, la seguridad y las capacidades de almacenamiento gravimétrico y volumétrico.

Existen varios factores que limitan o impiden severamente su aplicación práctica, tales como la no reversibilidad, las barreras termodinámicas y la cinética lenta de adsorción y la liberación de hidrógeno. Dicho material debe ser seguro, ligero y un medio de almacenamiento económico cuando se compara con almacenamiento gaseoso y líquido.

Se pueden considerar dos categorías de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido: químico y físico, dependiendo de la naturaleza de la unión creada entre el material sólido o el compuesto e hidrógeno.

Para el almacenamiento químico, se requiere de la formación de enlaces químicos para formar átomos compuestos dentro de un sólido. El almacenamiento químico requiere a menudo altas temperaturas para liberar el hidrógeno.

En el almacenamiento físico de la molécula de hidrógeno interactúa con los átomos en la superficie o en los poros del sólido. Por ejemplo, el hidrógeno puede ser físicamente adsorbido en carbón activado y puede ser empaquetado en la superficie y dentro de la estructura del carbón con una densidad mayor que si fuera comprimido. La capacidad de adsorción es función de la presión y la temperatura, a presiones más altas y temperaturas más bajas, se pueden adsorber incluso cantidades más grandes de hidrógeno.

Para cualquier uso práctico, se necesitan temperaturas relativamente bajas (menos de 100 K). Dado que la adsorción es un proceso superficial, la capacidad de adsorción del hidrógeno en el carbón activado se debe en gran parte a la alta superficie del carbón activado, aunque existen otras propiedades del carbón que afectan su capacidad para adsorber hidrógeno.

1.4. Transporte del hidrógeno

En una economía de hidrógeno futura, se prevé que el hidrógeno se transmita de las plantas de producción o almacenamiento, a los consumidores mediante tuberías subterráneas (hidrógeno gaseoso) y camiones cisterna (hidrógeno líquido).

En la actualidad, el transporte de hidrógeno a través de tuberías se utiliza tanto para enlazar sitios cercanos de producción y utilización (hasta 10 km) o en redes más extensas (aproximadamente 200 km). Los desarrollos futuros conllevarán ciertamente mayores caudales y distancias. Sin embargo, sería posible utilizar las tuberías de gas natural existentes con algunas modificaciones.

Para las tuberías de hidrógeno, es necesario usar acero menos propenso a la fragilidad por hidrógeno bajo presión, particularmente para hidrógeno muy puro (> 99,5 %).

Los compresores alternativos utilizados para el gas natural se pueden utilizar para el hidrógeno sin grandes modificaciones de diseño. Sin embargo, se debe prestar especial atención al sellado para evitar fugas de hidrógeno y a la selección de materiales para las piezas sometidas a esfuerzos de fatiga. El uso de compresores centrífugos para hidrógeno crea más problemas debido a la excepcional ligereza del hidrógeno.

Por regla general, la transmisión de hidrógeno a través de tuberías requiere tuberías de mayor diámetro y más potencia de compresión que el gas natural para el mismo rendimiento de energía. Sin embargo, debido a menores pérdidas de presión en el caso del hidrógeno, las estaciones de recompresión tendrían que estar espaciadas dos veces más separadas.

En términos económicos, la mayoría de los estudios encontraron que el costo de la transmisión a gran escala de hidrógeno es de 1,5 a 1,8 veces el de la transmisión de gas natural. Sin embargo, el transporte de hidrógeno a distancias superiores a 1 000 km es más económico que la transmisión de electricidad.

El hidrógeno en la fase gaseosa se transporta generalmente en recipientes cilíndricos presurizados con diferentes capacidades.

1.5. Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno juega un papel importante en la economía actual. El consumo de hidrógeno a nivel mundial es aproximadamente 50 millones de toneladas por

año, en 2008 los mayores consumidores fueron Norte América y Asia con un 30 % cada uno, seguidos de Europa occidental (18 %) y otras regiones (22 %).

El principal consumidor de hidrógeno es el sector industrial. A nivel mundial, es empleado principalmente en la producción del amoníaco y el refinamiento del petróleo, en una escala similar en ambas áreas. Otros usos a una escala menor son la manufactura de semiconductores, el procesamiento de materiales como el vidrio, la preparación de comida, la producción química, entre otros.

1.5.1. Aplicaciones

El hidrógeno tiene aplicaciones principalmente industriales, para la producción de amoniaco, hidrogenación de aceites orgánicos comestibles y mantecas, síntesis de sorbitol, alcoholes, fibras sintéticas, entre otros. Se utiliza también en la Industria llantera y electrónica, en la elaboración de cosméticos y en el Hidrotratamiento de crudos pesados. Su utilización es importante en la fabricación de vidrio y acero, como gas en la elevación de globos Meteorológicos, así como para la elaboración de herramientas de corte a alta velocidad y en el transporte terrestre, aéreo y marítimo.

1.5.2. Aplicación de combustible

El hidrógeno como combustible puede usarse mediante su uso directo en un motor de combustión interna, una estufa, entre otros o utilizarse en forma eficiente en una celda de combustible. Esta última opción es la que más llama la atención para Una aplicación masiva del hidrógeno, debido a que las celdas de combustible ofrecen limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias en la transformación de la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. La NASA Inicio el desarrollo de las celdas de combustibles con aplicaciones para Producir electricidad durante vuelos espaciales. A partir de los años ochenta, varios países como Estados Unidos, Canadá, Japón y otros de la Unión Europea Impulsaron la investigación y el desarrollo de esta tecnología y como resultado, actualmente cientos de compañías por todo el mundo están comercializando las celdas de combustible, tanto en estaciones fijas como portátiles.

1.5.3. Transporte

Se presentan las aplicaciones del hidrogeno en el área de transporte.

1.5.3.1. Vehículos con motor de combustión interna de hidrógeno

El hidrógeno permite mejorar la economía de combustible y las emisiones con pequeñas modificaciones al motor de los vehículos existentes. Dado que el hidrógeno puede quemarse solo en un motor de combustión interna normal, también se han diseñado vehículos con motores que pueden funcionar con combustible dual de gasolina e hidrógeno.

Varias compañías de automóviles importantes han estado desarrollando y probando en carretera vehículos impulsados por hidrógeno. Por ejemplo, BMW construyó el Hydrogen 7 y ha acumulado más de 2 millones de kilómetros en pruebas de carretera en todo el mundo, con esto la compañía demostró que el coche ya está listo para la producción.

La camioneta F-250 Super Chief de Ford Motor es impulsada por un motor de combustión interna de combustible híbrido que acepta múltiples combustibles incluyendo hidrógeno.

En 2007, Mazda lanzó Premacy Hydrogen RE, un híbrido que emplea un motor Wankel que funciona con hidrógeno o gasolina como combustible. El coche está equipado con un tanque de hidrógeno de 110 I a 35 MPa, que contiene 2,4 kg de gas hidrógeno y otro tanque de gasolina de 60 I. El rango combinado de ambos combustibles es de 750 km.

Tabla V. Vehículos de hidrógeno

Nombre	Año	Motor	Tanque	Capacidad	Rango	Unidades fabricadas
Rivaz	1807	1 cilindro	Presurizado			Prototipo
Lenoir	1860	1 cilindro	Electrólisis del agua			Prototipo
Norsk Hydro	1933		Reformado de amoniaco			Prototipo
Musashi 1	1974		Presurizado	7 Nm ³		Prototipo
Musashi 2	1975		Criogénico	230 L		Prototipo
Musashi 3	1977	2 tiempos	Criogénico	65 L		Prototipo
BMW	1979	3,5 L	Criogénico		300 km	
Ford P2000	2001	2,0 L	Presurizado	1,5 kg	100 km	
BMW Hydrogen 7	2003	6,0 L V12	Criogénico	8 kg	200– 480 km	~100
Mazda RX- 8 Hydrogen RE	2003	2x654 cc	Presurizado	2,4 kg	100– 550 km	>30
Ford shuttle bus	2004	6,8 L V10	Presurizado	29,6 kg	240– 320 km	
ETEC Silverado	2004	6,0 L V8	Presurizado	10,5 kg	Hasta 335 km	~20
Quantum Prius	2005	1,5 L	Presurizado	1,6 kg (regular)/ 2,4 kg (extendido)	100– 130 km	>30

Fuente: SHERIF, S.A. Handbook of hydrogen energy. p. 881.

1.5.3.2. Vehículos con celda de combustible de hidrógeno

Los motores con celda de combustible son una propuesta prometedora para utilizarse como el núcleo del tren de potencia automotriz. Empresas de fabricación de automóviles, como Hyundai y Toyota, ya han presentado vehículos de celda de combustible, en los cuales destacan ventajas como larga gama de conducción, tiempos de abastecimiento cortos (similares a los de la gasolina), torque instantáneo, funcionamiento silencioso, durabilidad y confiabilidad.

El diseño típico de un tren de potencia impulsado por una celda de combustible de hidrógeno se muestra en la figura 7. Un motor de celda de combustible combina hidrógeno que se suministra desde un tanque de hidrógeno a bordo, con el oxígeno del aire para generar electricidad. Un controlador regula la corriente eléctrica enviada desde el motor a los motores eléctricos que hacen girar las ruedas, de acuerdo con las instrucciones del conductor. El vapor de agua es el único subproducto del motor que se emite a través del tubo de escape.

Figura 7. Equipos de tren de potencia automotriz de vehículos con celda de combustible de hidrógeno



Fuente: YAN, Xing and HINO, Ryutaro. Nuclear hydrogen production. Handbook. p. 18.
Un vehículo con celda de combustible resulta tres veces más eficiente que un vehículo de gasolina convencional y es aproximadamente el doble de eficiente que el vehículo híbrido de gasolina y electricidad.

El nivel actual de rendimiento de esta tecnología permite una economía de combustible de 100 km/kg-H₂ para vehículos de pasajeros de tamaño normal. El rango de conducción se puede ampliar aumentando la capacidad del tanque de combustible, el cual está determinado por aspectos de diseño, principalmente el espacio, la presión, y los costos. La opción que resulta más atractiva actualmente son los tanques de hidrógeno comprimido de 35 MPa o 70 MPa.

La aplicación exitosa de las celdas de combustible como motor de transporte a largo plazo requeriría no sólo tanques de hidrógeno a bordo más eficaces, sino también el apoyo de una infraestructura de reabastecimiento adecuada que permita la entrega y producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables.

1.5.4. Otras aplicaciones

- La producción de alimentos como mantequilla, margarina y aceite para freír mediante la hidrogenación de vegetales como la soya, el girasol, maíz, entre otros, aceites y algunas grasas animales.
- La manufactura de productos químicos para jabones, plásticos, ungüentos, entre otros, la hidrogenación de aceites no comestibles, la producción química del metanol (CH₃OH), producción del ácido clorhídrico (H₃OCI) que es un producto químico industrial común de gran demanda a nivel mundial (aproximadamente de 30 millones de toneladas por año) hecho a partir de la reacción del hidrógeno con dióxido de carbono o monóxido de carbono, este se emplea a su vez en la manufactura de

numerosos productos químicos como vinyl, poliuretano y aditivos alimenticios.

- Programas aeroespaciales para el abastecimiento de naves espaciales y sistemas de soporte vital. Por ejemplo la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (NASA) usa aproximadamente 5 000 toneladas al año de hidrógeno líquido para lanzamientos espaciales incluyendo vuelos de los transbordadores espaciales. El hidrógeno es el combustible para los motores principales y también para las celdas de combustible empleadas para alimentar el sistema eléctrico del transbordador, cuyo escape es sólo agua pura, esta a su vez es usada como agua potable por la tripulación.
- En meteorología se utiliza como un gas para elevar globos meteorológicos cuando el helio no está disponible o es prohibitivo debido a su costo.
- El hidrógeno se utiliza como combustible de ultra alta pureza y agente reductor en laboratorios analíticos, así como un gas portador para equipos analíticos.

1.6. Seguridad en el manejo del hidrógeno

El hidrógeno no es detectable en ninguna concentración por los sentidos humanos, no se considera tóxico pero puede causar asfixia al diluir el oxígeno del aire necesario para la respiración. Es altamente inflamable y forma mezclas explosivas al mezclarse con el aire formando una llama azul casi invisible.

Los principales riesgos asociados al manejo y uso del hidrógeno comprenden:

- Fuegos y explosiones
- Fugas

- Dispersión del hidrógeno
- Fallas en tanques de almacenamiento
- Fallas en sistemas de apertura y cierre

El mayor peligro en el manejo del hidrógeno está asociado con la mínima energía necesaria para incendiarse a temperatura y presión ambiente. El hidrógeno se quema de forma más intensa que la gasolina, pero durante un período de tiempo más corto.

Las fugas de hidrógeno son altamente peligrosas, existe un gran riesgo de que se produzca fuego al mezclarse con el aire. La formación de una mezcla inflamable se vuelve una preocupación mayor cuando el hidrógeno es empleado en interiores y en sistemas de combustible.

En caso de que se produzca una fuga al emplear el hidrógeno como combustible es importante prestar atención al diseño del sistema carburante de manera que cualquier fuga se disperse y diluya de la manera más rápida posible. Si se produce un escape de hidrógeno líquido, la fuga se evaporará muy rápidamente debido a su punto de ebullición bajo.

"Tomando en cuenta que el hidrógeno tiene moléculas más pequeñas que el resto de los gases, tiene una tendencia a escaparse a través de pequeñas aberturas mucho mayor que otros combustibles líquidos o gaseosos. Debido a propiedades como densidad, viscosidad y coeficiente de difusión en aire, el hidrógeno es propenso a fugarse a través de aberturas o juntas en líneas de combustible de baja presión entre 1,26 y 2,8 veces más rápido de lo que se fugaría el gas natural en la misma abertura"⁷.

Para fugas muy grandes de tanques de almacenamiento de alta presión, la tasa de fugas está limitada por la velocidad del sonido en el gas. Debido a una

⁷ SHERIF, S.A. Handbook of hydrogen energy. p. 12.

mayor velocidad sonora (1 308 m/s), el hidrógeno escaparía inicialmente mucho más rápido que el gas natural (449 m/s).

Si se llega a presentar una fuga por cualquier razón, el hidrógeno se dispersará muchos más rápido que cualquier otro combustible, reduciendo así los niveles de peligro. Una mezcla de aire-hidrógeno puede quemarse en proporciones de volumen relativamente grandes, entre 4 % y 75 % de hidrógeno en aire. Otros combustibles tienen rangos de inflamabilidad mucho más bajos, entre 5,3 % y 15 % para el gas natural, entre 2,1 % y 10 % para el propano y entre 1 % y 7,8 % para la gasolina.

Sin embargo, este rango tiene poco valor práctico, en la mayoría de fugas, el parámetro clave que determina si la fuga se encenderá es el límite inferior de inflamabilidad. El límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno es cuatro veces más alto que el de la gasolina, 1,9 veces más alto que el del propano y ligeramente más bajo que el del gas natural.

La energía de ignición está en función de la mezcla aire/combustible y para el hidrógeno esta alcanza un mínimo de entre 25 % y 30 %. En el límite inferior de inflamabilidad, la energía de ignición del hidrógeno es comparable con la del gas natural.

La velocidad de flama del hidrógeno es siete veces más rápida que la del gas natural o la gasolina. Una llama de hidrógeno tendría más probabilidades de progresar a una deflagración o incluso una detonación que otros combustibles. Sin embargo, la probabilidad de una detonación depende de manera compleja de la proporción exacta de aire/combustible, de la temperatura y, en particular, de la geometría del espacio confinado. La detonación de hidrógeno en la atmósfera abierta es altamente improbable.

Algunos aceros de alta resistencia son propensos a la fragilización por hidrógeno. La exposición prolongada a hidrógeno, particularmente a temperaturas y presiones altas, puede ocasionar que el acero pierda su resistencia y eventualmente causar su falla. Sin embargo, muchos otros elementos estructurales, como tanques y tuberías no son propensos a la fragilización por hidrógeno. Este riesgo puede evitarse con una selección adecuada de materiales.

2. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRÓLISIS

2.1. Fundamentos de la electrólisis del agua

Cuando una corriente eléctrica pasa a través de un conductor sólido, un campo magnético es creado alrededor del conductor y el conductor es calentado por el paso de la corriente, ambos efectos tienen una relación definida con la magnitud de la corriente que pasa. Algunos líquidos también son conductores de la electricidad, pero además del paso de la corriente, la creación del campo magnético y el efecto de calentamiento, una porción del líquido es divida en dos partes que pueden ser un elemento químico, o un grupo químico.

La reacción de separación del agua es una transformación que no ocurre de manera espontánea. Sin embargo, puede ser impulsada suministrando energía al sistema a través de una fuente externa, por ejemplo, electricidad. Esta es una transformación llamada endergónica y para llevar a cabo el proceso se emplea un dispositivo llamado electrolizador.

Bajo condiciones estándar el principio general de la electrólisis del agua puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$H_2O_{(l)} + \Delta H_{(g)} \Rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$
 (2.1)

En la ecuación 2.1 ΔH_g denota el cambio de la entalpía de la reacción, que es una reacción endotérmica. El agua se alimenta como líquido reactivo a la celda de electrólisis operando principalmente por debajo del punto de ebullición del

agua. La reacción global de la electrólisis (ecuación 2.1) es la suma de las dos reacciones electroquímicas parciales, que tienen lugar en los electrodos en un ambiente ácido acorde a las siguientes ecuaciones:

$$H_2O_{(l)} \Rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$$
 (2.2)

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \Rightarrow \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})}$$
(2.3)

La ecuación 2.2 representa la reacción parcial que del ánodo y la ecuación 2.3 la reacción parcial del cátodo. Debido a la limitada auto-ionización del agua pura, se utiliza un ácido como electrolito para disminuir la energía de activación.

A continuación se muestra el voltaje mínimo necesario para obtener una electrólisis continua en una celda electrolítica, cualquier resistencia diferente a la polarización se considera despreciable.

Tabla VI. Voltaje mínimo para diferentes soluciones acuosas

Solución	Voltaje	
Sulfato de zinc	2,35	
Sulfato de cadmio	2,03	
Nitrato de cadmio	1,98	
Bromuro de zinc	1,80	
Cloruro de cadmio	1,78	
Ácido ortofosfórico	1,70	
Ácido nítrico	1,69	
Soda cáustica	1,69	
Hidróxido de potasio	1,67	
Nitrato de plomo	1,52	
Ácido clorhídrico	1,31	
Nitrato de plata	0,70	

Fuente: TEED LITHERLAND, P. The chemistry and manufacture of hydrogen. p. 131.

Una fuente de energía eléctrica DC se conecta a los electrodos, los cuales, en el caso más simple son dos placas hechas de un metal inerte como platino o iridio sumergidos en el electrolito acuoso. La descomposición del agua inicia cuando se aplica a los electrodos un voltaje DC más alto que el potencial termodinámico reversible.

En el ánodo (electrodo cargado positivamente) el agua se oxida, los electrones pasan a través del circuito eléctrico externo y el oxígeno evoluciona como gas (reacción de evolución del oxígeno). Los protones migran a través del electrolito ácido del ánodo al cátodo (electrodo cargado negativamente) donde se reducen por los electrones del circuito eléctrico externo a hidrógeno gaseoso (reacción de evolución del hidrógeno). La cantidad de hidrógeno generado es el doble de la cantidad de oxígeno generado en la parte del ánodo si se asume una eficiencia faradaica ideal.

Figura 8. Principio general de una celda electroquímica con ácido como electrolito



Fuente: BESSARABOV, Dmitri. *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. p. 13.

2.2. Aspectos termodinámicos

Se describen los aspectos termodinámicos.

2.2.1. Calor de las reacciones y la ecuación de Nernst

Como se ha visto anteriormente la composición del agua requiere de una cierta cantidad energía suministrada por una fuente externa para separar las moléculas en sus componentes. A la cantidad de energía que se liberada para construir o separar un enlace químico se le conoce como entalpía de reacción ΔH_R . De manera general, esta cantidad se calcula a partir de la suma de entalpías de la formación de los reactivos $\Delta H_{f,reac}$ menos la suma de las entalpías de la formación de los productos $\Delta H_{f,prod}$.

$$\Delta H_{R} = \sum_{prod} v_{prod} \Delta H_{f,prodt} - \sum_{reac} v_{reac} \Delta H_{f,reac} = -\Delta H_{f,H_{2}O}$$
(2.4)

Para balancear la ecuación de la reacción, se deben introducir los factores estequiométricos v_{prod} para el producto (H₂O) y v_{react} para los reactivos (H₂, O₂). Para la reacción neta de la electrólisis del agua de la ecuación 2.1, los factores estequiométricos son $v_{H_2O} = 1$, $v_{H_2} = 1$ y $v_{O_2} = 1/2$. Dado que el hidrógeno y el oxígeno existen como moléculas bajo condiciones ambiente, su entalpía de formación por definición es cero. La entalpía de reacción está dada únicamente por la entalpía de formación del agua. La separación del agua es impulsada por la entrada de energía eléctrica y térmica. La ecuación ΔH_R se puede reescribir como la suma de la contribución de estas fuerzas motrices:

$$\Delta H_{\rm R} = \Delta G_{\rm R} + T * \Delta S_{\rm R} \tag{2.5}$$

La entropía es una medida de desorden para un sistema termodinámico. El cambio de entropía (ΔS_R) debido a la reacción química está dado por la diferencia de entropía del producto y la suma de las entropías de los reactivos, con los correspondientes factores estequiométricos:

$$\Delta S_{\rm R} = \sum_{\rm prod} v_{\rm prod} \, \Delta S_{\rm R, prodt} - \sum_{\rm reac} v_{\rm reac} \, \Delta S_{\rm R, reac}$$
(2.6)

Multiplicado por la temperatura T del sistema, el término $T * \Delta S_R$ es denominado término de entropía y representa la entrada térmica necesaria para la reacción de la descomposición del agua. El segundo término ΔG_R es otra cantidad termodinámica, llamada cambio en la energía libre de Gibbs o entalpía libre de la reacción. Se puede considerar como el trabajo máximo que se puede extraer del sistema termodinámico, sin el trabajo del volumen.

Utilizando las ecuaciones 2.4 a 2.6, la energía libre de Gibbs de la reacción ΔG_R puede escribirse como:

$$\Delta G_{R} = \sum_{\text{prod}} v_{\text{prod}} \Delta H_{f,\text{prodt}} - \sum_{\text{reac}} v_{\text{reac}} \Delta H_{f,\text{reac}} - T \\ * \sum_{\text{prod}} v_{\text{prod}} \Delta S_{R,\text{prodt}} - \sum_{\text{reac}} v_{\text{reac}} \Delta S_{R,\text{reac}}$$
(2.7)

Para $\Delta G_R < 0$, la reacción se produce espontáneamente en las condiciones consideradas, sin ninguna energía externa. Para $\Delta G_R > 0$, la reacción es un proceso no espontáneo como es el caso de la electrólisis del agua, se necesita energía de una fuente externa, que puede ser suministrada al sistema ya sea por una fuente de energía térmica o energía eléctrica.

En condiciones estándar, la energía libre de Gibbs de reacción ΔG_R^0 es 236,483 kJ mol⁻¹. Los valores estándar de cambio de entalpía y entropía para H₂O, H₂ y O₂ se muestran en la tabla VII.

Tabla VII. Entalpía de reacción para el agua y valores de entropía de reacción

Sustancia	∆G ⁰ _R [kJ mol ⁻¹]	S _R ⁰ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
H ₂ O (I)	-285,83	69,942
H ₂ O (g)	0	131,337
O ₂ (g)	0	205,817

Fuente: BESSARABOV, Dmitri. *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. p. 29.

Si el proceso de electrólisis se produce en condiciones reversibles (sin pérdidas), la diferencia de potencial en los electrodos se denomina voltaje reversible V_{rev}. Es el trabajo eléctrico mínimo que se necesita para descomponer el agua si se cuenta con la contribución de una fuente de energía térmica. Usando ΔG_R definido bajo condiciones estándar, la constante de Faraday F y la cantidad de electrones transferidos durante la reacción z, V⁰_{rev} puede ser calculado usando la siguiente expresión:

$$V_{\rm rev}^0 = \frac{\Delta G_{\rm R}^0}{z * F} = 1,229 \, V \tag{2.8}$$

Sin tener una fuente de calor externa, toda la energía necesaria para que la reacción tenga lugar (ΔG_R^0) debe ser suministrada por energía eléctrica. La tensión requerida es mayor que V_{rev}^0 y en condiciones estándar se denomina tensión termoneutral V_{term}^0 :

$$V_{\rm term}^0 = \frac{\Delta H_{\rm R}^0}{z * F} = 1,481 \, V \tag{2.9}$$

Como ΔG_R y ΔH_R no son solamente funciones de la temperatura sino también de la presión, la ecuación de Nernst enlaza la concentración de los reactivos y productos con la diferencia de potencial en los electrodos. La expresión general de la ecuación de Nernst para el voltaje reversible del proceso de descomposición del agua viene dada por la siguiente ecuación:

$$V_{rev} = V_{rev}^0 - \frac{R * T}{2 * F} * \ln\left(\frac{a\{H_20\}}{a\{H_2\} * a\{O_2\}^{1/2}}\right)$$
(2.10)

Con el voltaje reversible en condiciones estándar V_{rev}^0 , la constante universal de los gases ideales R, la constante de Faraday F y las actividades del reactivo a {H₂O} y los productos {H₂} y {O₂} con los respectivos factores estequiométricos.

Reemplazando las concentraciones por las presiones parciales a temperatura estándar en referencia a la presión de operación p_{op}, la ecuación 2.10 puede escribirse como:

$$V_{rev} = V_{rev}^{0} - \frac{R * T}{2 * F} * \ln\left(\frac{p_{H_2O}/p_{op}}{\left(p_{H_2}/p_{op}\right) * \left(p_{O_2}/p_{op}\right)^{1/2}}\right)$$

= $V_{rev}^{0} - \frac{R * T}{2 * F} * \ln\left(\frac{1}{\left(p_{H_2}/p_{op}\right) * \left(p_{O_2}/p_{op}\right)^{1/2}}\right)$ (2.11)

En la ecuación 2.11 puede apreciar que el voltaje reversible V_{rev} disminuye con el aumento de la temperatura. Con el voltaje reversible en condiciones estándar V_{rev}^0 , la constante de los gases ideales R, la constante de Faraday F y las presiones parciales de hidrógeno p_{H_2} y oxígeno p_{O_2} en fase gaseosa, se

puede obtener la curva del voltaje reversible V_{rev} en función de la presión de operación (figura 9).





Fuente: BESSARABOV, Dmitri. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. p. 30.

2.2.2. Leyes de Faraday para la electrólisis

Primera ley: la cantidad de gas producido por un proceso electroquímico es directamente proporcional a la carga eléctrica consumida por la celda:

$$Q = n * z * F \tag{2.12}$$

Donde:

Q = Carga eléctrica [C]

n = Cantidad de sustancia [mol]

z = Número de carga

F = Constante de Faraday [A s mol⁻¹]

Con una modificación de la ecuación 2.12, la masa convertida electrolíticamente para el intervalo de tiempo t puede escribirse como:

$$m = \frac{I * t * M}{z * F}$$
(2.13)

Donde:

m = masa [g]

I = Corriente eléctrica [A]

M = Masa molecular [g mol-1]

t = Intervalo de tiempo [s]

Para un proceso de electrólisis ideal, la carga eléctrica, que pasa a través de la celda, es una medida directa de la cantidad de hidrógeno y oxígeno producido. A partir de esto, es posible medir la efectividad del proceso real comparando la carga de alimentación del sistema y la cantidad de hidrógeno u oxígeno que fue producida. A este parámetro se le llama eficiencia Faradaica.

Segunda ley: la masa de cualquier sustancia liberada por una determinada cantidad de electricidad es proporcional al peso químico equivalente de la sustancia.

El peso químico equivalente de una sustancia en el caso de elementos, se obtiene dividiendo el peso atómico dentro de su valencia, mientras que en el caso de compuestos, es el peso molecular dividido dentro de la valencia del compuesto. Sin embargo, muchos elementos tienen más de una valencia, es decir, tienen más de un peso químico equivalente.

Tabla VIII.	Peso atómico, valencia y peso químico equivalente de
	algunos elementos

Elemento	Peso atómico	Valencia	Peso químico equivalente
Hidrógeno	1	1	1
Oxígeno	16	2	6
Oro	197	3 o 1	65,6 o 197
Estaño	118	4 o 2	29,5 o 59
Fósforo	31	5 o 3	6,02 o 10,03
Tungsteno	184	6 o 4	30,6 o 46,0

Fuente: TEED LITHERLAND, P. The chemistry and manufacture of hydrogen. p. 128.

De las leyes de Faraday podemos deducir que si un peso de cualquier sustancia es liberado con un flujo definido en un lapso de tiempo conocido, podemos calcular el peso teórico de la sustancia, siempre que conozcamos el peso químico equivalente de la sustancia.

Se han realizado cuidadosos experimentos con respecto a la cantidad de plata depositada por una corriente de un amperio fluyendo durante un segundo (un coulomb); con esta corriente se obtienen 0,001118 gramos de plata a partir de una solución acuosa de plata y sal.

El peso atómico de la plata es 107,94, pero el peso atómico del hidrógeno es 1,0 y su peso químico equivalente es 1,0, siguiendo la segunda ley de Faraday obtendríamos que 0,000010357 (0,001118/107,94) gramos de hidrógeno serían liberados por cada amperio fluyendo por segundo, la masa de hidrógeno liberada

por cualquier corriente en cualquier intervalo de tiempo podría expresarse de la siguiente manera:

$$m = 1,0357 \times 10^{-5} A t \tag{2.14}$$

Donde:

A = Corriente [A] t = Tiempo [s]

Es equivalente a decir que, bajo condiciones normales, un amperio-hora liberará 0,0147 pies³ de hidrógeno.

Ahora que se ha determinado la relación entre la corriente y el volumen de hidrógeno que puede ser producido teóricamente solo queda determinar la relación entre la potencia y el volumen de hidrógeno que será liberado teóricamente. Para poder hacer circular la corriente a través del electrolito se requiere una tensión eléctrica, en otras palabras necesitamos una caída de tensión entre el ánodo y el cátodo.

La caída de tensión se debe a dos tipos de resistencia, una es idéntica a la resistencia de cualquier conductor y que depende de la sección transversal y la longitud del camino que tome la corriente, en nuestro caso está representada por la distancia entre los electrodos. La otra se debe a la resistencia de polarización del electrolito.

La primera resistencia puede ser reducida de manera sencilla colocando las placas más cerca, por otra parte la segunda resistencia no está en función del diseño de la celda. Las caídas de tensión debido a pérdidas en el funcionamiento de una celda electrolítica se analizan con mayor detalle en la sección 2.5.

Ahora que se sabe que bajo condiciones normales, al aplicar una corriente de un amperio durante una hora se obtienen 0,0147 pies³ de hidrógeno, si se emplea una solución de soda caustica la corriente debería suministrarse a 1,69 voltios (véase tabla VI), de manera que 1x1,69 watt-hora producen 0,0147 pies³ de hidrógeno, o

1 000 watt – hora producen
$$\frac{0,0147 \times 1\,000}{1,69} = 8,7 \text{ pies}^3$$

Pero, al mismo tiempo que el hidrógeno se libera en el cátodo, oxígeno está siendo liberado en el ánodo y a partir de las leyes de Faraday sabemos que el volumen de oxígeno es la mitad del volumen de hidrógeno.

"En la electrólisis de una solución de soda caustica con 1 killowatt-hora (1 BTU) teóricamente se deberían producir 8,7 pies³ de hidrógeno y 4,4 pies³ de oxígeno bajo condiciones normales"⁸.

2.2.3. Balances de energía y molar

Un electrolizador intercambia energía con sus alrededores, desde un punto de vista termodinámico es un sistema abierto. El flujo de una sustancia "i" está dado por su flujo molar n_i. El flujo de energía en el sistema está dado por el flujo de entalpía H el cual está definido como el producto del flujo de masa molar y la entalpía de la sustancia "i".

$$\dot{H} = \dot{n}_i * h_i \tag{2.15}$$

⁸ TEED LITHERLAND, P. The chemistry and manufacture of hydrogen. p. 132.

2.3. Pérdidas dentro de una celda electrolítica

Se describen las diferentes pérdidas que pueden ocurrir dentro de la celda.

2.3.1. Cinética de la reacción

"La velocidad de la reacción en los electrodos depende en primer lugar de la naturaleza y del tratamiento previo de las superficies de los electrodos. En segundo lugar, depende de la composición de la solución electrolítica adyacente a los electrodos. Los iones en la solución cerca de los electrodos, bajo el efecto del electrodo, forman capas, conocidas como doble capa"⁹.

Tomando como ejemplo una solución de Hidróxido de Potasio (KOH), la capa de carga está formada por iones hidroxilo e iones de potasio según la carga de los electrodos. Finalmente, la velocidad de la reacción depende del potencial del electrodo, que se caracteriza por el sobrepotencial de la reacción. El estudio de la cinética de electrodos busca establecer la relación macroscópica entre la densidad de corriente, el sobrepotencial superficial y la composición de la solución electrolítica adyacente a la superficie de los electrodos.

2.3.2. Voltajes teóricos

El agua es una de las sustancias termodinámicamente más estables en la naturaleza por tal razón tratar de separar las moléculas de agua en sus componentes elementales resulta un trabajo arduo. Para poder obtener el hidrógeno y el oxígeno a partir de la electrólisis del agua, debemos por lo menos

⁹ STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: Materials, processes, systems and Technology.* p. 287.

superar un voltaje de equilibrio de la celda (E°), el cual también es llamado fuerza electromotriz.

Con la reversibilidad establecida y la ausencia de una corriente entre las dos diferentes reacciones de los electrodos, el potencial de celda abierta es E°, el cual se define como la diferencia de potencial de equilibrio entre el ánodo y el cátodo y se describe por la siguiente ecuación:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{ánodo}} - E^{\circ}_{\text{cátodo}}$$
(2.16)

La ecuación 2.17 relaciona el cambio en la energía libre de Gibbs (Δ G) de la reacción electroquímica con el voltaje de equilibrio de la celda de la siguiente manera:

$$\Delta G = nFE^{\circ} \tag{2.17}$$

Donde:

n = Número de moles de electrones transferidos en la reacción

F = Constante de Faraday

La reacción general de la electrólisis del agua es $E^{\circ}_{H_2O}(25 \text{ °C}) = 1,23 \text{ V}$ y el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción es +237,2 kJ mol⁻¹, que es la cantidad mínima de energía eléctrica necesaria para producir hidrógeno. El voltaje de la celda en este punto se conoce como potencial reversible.

La electrólisis a temperatura ambiente resulta desfavorable desde el punto de vista termodinámico y sólo puede ocurrir cuando se suministra suficiente energía eléctrica. Incluso cuando se alcanza el potencial de equilibrio, las reacciones en los electrodos son inherentemente lentas y entonces se necesita un sobrepotencial (η) por encima del voltaje de equilibrio de la celda para iniciar la reacción debido a la barrera de energía de activación, baja velocidad de reacción y formación de burbujas.

De acuerdo con las resistencias mencionadas anteriormente, la entrada de energía adicional es también esencial para impulsar el proceso de migración iónica y superar la resistencia del circuito eléctrico. Este requisito adicional de energía provoca dentro de la celda una caída de potencial:

$$-E = iR_{celda}$$
(2.18)

Donde:

E = Caída de potencial

i = Corriente a través de la celda

R_{celda} = Sumatoria de las resistencias eléctricas de la celda

Las resistencias eléctricas de la celda son función de las propiedades electrolíticas, la forma de los electrodos y el diseño de la celda. El potencial de la celda (ecuación 2.19) en la industria de la electrólisis, siempre se encuentra en el rango de 1,8–2,0 V con una densidad de corriente de 1 000–3 000 A m⁻².

$$E_{celda} = E_{ánodo} - E_{cátodo} + \sum \eta + iR_{celda}$$
(2.19)

El sobrepotencial total es la suma de sobrepotenciales o barreras de las reacciones de evolución del hidrógeno y oxígeno, la diferencia de concentración del electrolito y la formación de burbujas. Bajo condiciones ideales, cuando las

burbujas de gas y las diferencias de concentración del electrolito pueden ser despreciadas, el sobrepotencial se puede calcular usando la ecuación 2.20:

$$\sum \eta = |\eta_{\text{ánodo}}(j)| + |\eta_{\text{cátodo}}(j)|$$
(2.20)

Donde:

j = Densidad de corriente (corriente por unidad de superficie de electrodo)en la que opera la celda electrolítica

Tanto el sobrepotencial como la pérdida óhmica aumentan con la densidad de corriente y son consideradas como causas de ineficiencias en el proceso de electrólisis, haciendo que la energía eléctrica se degrade en calor, esto debe tenerse en cuenta en cualquier balance energético.

La figura 10 muestra la relación entre el potencial de la celda y la temperatura de funcionamiento. El plano potencial-temperatura está dividido en tres zonas por la línea de tensión de equilibrio y la línea de tensión termoneutral. El voltaje de equilibrio es el potencial mínimo teórico requerido para disociar el agua por electrólisis, por debajo del cual la electrólisis del agua no puede ocurrir.





Fuente: STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology.* p. 286.

El voltaje de equilibrio decae con el aumento de la temperatura. La tensión termoneutral es la tensión mínima real que debe aplicarse a la celda de electrólisis, por debajo de esta la electrólisis es endotérmica y por encima es exotérmica.

El voltaje termoneutral incluye naturalmente las sobretensiones de los electrodos, que son débilmente dependientes de la temperatura. La tensión termoneutral muestra únicamente un pequeño aumento con la temperatura. Si la electrólisis del agua tiene lugar en el área sombreada en la figura 10, la reacción será endotérmica.

2.3.3. Sobrepotencial de la celda

Dado que el potencial de la celda depende de las reacciones del ánodo y el cátodo, para comprender el sobrepotencial es necesario identificar como influye cada uno en el voltaje de la celda.

La tendencia característica del efecto de la temperatura en el sobrepotencial se encuentra resumida en la figura 11, un aumento de la temperatura dará como resultado una disminución del sobrepotencial. El sobrepotencial no sólo es función de la temperatura sino también de la densidad de corriente.

Figura 11. Representación de la contribución de la polarización del ánodo y cátodo al voltaje de una celda



Fuente: STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology.* p. 291.

2.3.4. Resistencias eléctricas

Al dividir el sobrepontecial debido a cada uno de los componentes por la densidad de corriente, todas las resistencias relacionadas con estos componentes pueden normalizarse basándose en la unidad de ohmio, lo que permite comparar pérdidas de energía causadas por diferentes resistencias, como se ilustra en la figura 12. Donde E electrolito, representa las pérdidas de energía debido a las burbujas en el electrolito y las resistencias de transferencia iónica.

La figura 12 también muestra que las pérdidas de energía causadas por las resistencias de la reacción aumentan de forma relativamente lenta a medida que aumenta la densidad de corriente. La pérdida de energía en el circuito eléctrico es relativamente pequeña. Sin embargo, la pérdida de energía a causa de la resistencia a la transferencia iónica en el electrolito se hace más significativa a mayor densidad de corriente.

"Las líneas punteadas y discontinuas son la resistencia debido a las burbujas y la resistencia total, respectivamente. La pérdida de energía debida a la cobertura de burbujas en las superficies de los electrodos y por consiguiente la pérdida de energía total, es hipotética, sobre la base de que el 50 % de la superficie del electrodo está cubierto por burbujas"¹⁰.

¹⁰ STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: Materials, processes, systems and Technology.* p. 292.

Figura 12. Comparación cualitativa de las pérdidas de energía causadas por las resistencias



Fuente: STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology.* p. 293.

Aunque la relación entre la densidad de corriente y la pérdida de energía en la figura 12 no especifica todas las resistencias mencionadas anteriormente, presenta una aproximación de las relaciones entre las pérdidas y lo más importante, la pérdida de energía debida a las burbujas formadas en los electrodos considerada como la fuente principal de pérdida de energía total. Por lo que minimizar el efecto de la burbuja es una clave para mejorar la eficiencia del electrolizador.

2.3.5. Resistencias de transporte

La transferencia de masa convectiva juega un papel importante en la transferencia iónica, la disipación y distribución de calor, y el comportamiento de las burbujas de gas en el electrolito.

La viscosidad y el campo de flujo del electrólito determinan la transferencia de masa, la distribución de la temperatura, el tamaño y la velocidad de desprendimiento de las burbujas, además también influyen en las distribuciones de corriente y potencial en la celda.

A medida que avanza el proceso de electrólisis, la concentración del electrolito aumenta, dando como resultado un aumento de la viscosidad. Normalmente, el agua se añade continuamente al sistema para mantener una concentración constante de electrolito y, por tanto, la viscosidad.

Sin embargo, una mejor transferencia de masa no significa más producción de hidrógeno. Una alta transferencia de masa produce mayores velocidades de reacción, pero también aumenta la formación de burbujas, lo que dificulta el contacto entre los electrodos y el electrolito.

La recirculación del electrolito puede aplicarse para acelerar mecánicamente la salida de las burbujas. La recirculación del electrolito es útil para evitar el desarrollo de un sobrepotencial adicional debido a las diferencias en la concentración del electrolito.

"La velocidad del fluido en el electrolizador puede provocar la eliminación de las burbujas de gas y vapor de los electrodos. Por otra parte, la recirculación del electrolito también puede ayudar a distribuir el calor uniformemente dentro del electrolito. En la puesta en marcha, la circulación electrolítica se puede utilizar para

calentar el electrolito a la temperatura de funcionamiento que se recomienda para ser 80–90 °C"¹¹.

2.4. Indicadores de desempeño

Se detallan los indicadores que se emplean comúnmente para medir el desempeño de las celdas.

2.4.1. Capacidad de producción, potencia y calidad del gas

La tasa de producción del hidrógeno comúnmente se expresa en metros cúbicos normales por hora (Nm³ h⁻¹). En la industria del gas, un metro cúbico es medido en condiciones estándar (STP) y a una humedad relativa de 0 %.

La energía eléctrica es la única energía que se suministra al electrolizador y es esencial para poder calcular la eficiencia del sistema. La demanda de energía eléctrica se refiere al valor nominal al cual el sistema puede operar continuamente con la tasa de producción de hidrógeno deseada, con la pureza deseada y a una presión y temperatura nominales.

"El hidrógeno que se obtiene de un electrolizador no cumple con los requisitos estipulados en ciertas normas como SAE J2719 (Calidad del hidrógeno para los vehículos de celda de combustible). Las principales impurezas contenidas en el hidrógeno son oxígeno y vapor de agua. La purificación del hidrógeno requiere de energía eléctrica adicional. El grado de pureza está dado por un número decimal, donde el primer dígito representa el número de nueves en el valor porcentual y el último dígito representa el último dígito del valor porcentual. Por ejemplo, una pureza de 99,998 % se abrevia como pureza 4.8"¹².

¹¹ ZENG, Kai. and ZHANG Dongke. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications.* Progress in energy and combustion science. p. 316.

¹² BESSARABOV, Dmitri. *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. p. 30.

2.4.2. Eficiencia

La eficiencia constituye uno de los parámetros más importantes de un sistema de generación de hidrógeno por electrólisis. Sin embargo, es muy difícil definir exactamente este parámetro debido a los diferentes diseños y modos de trabajar que pueden existir.

En cualquier caso, la eficiencia no se debe confundir con el factor de capacidad, el cual es la tasa real de hidrógeno producido en un periodo de tiempo cuando opera a potencia nominal.

La eficiencia puede expresarse como la tasa de energía contenida en el hidrógeno producido basada en el valor calorífico inferior o superior y la potencia eléctrica aplicada. Para evitar cualquier confusión, los fabricantes proporcionan la demanda específica de energía eléctrica para la producción de un metro cúbico de hidrógeno [kWh Nm⁻³] a operación nominal.

En la electrólisis del agua, la cantidad teórica de energía Wt requerida para descomponer un mol de agua a una presión y temperatura dadas, está determinada por cálculos termodinámicos. Sin embargo, la termodinámica se basa en condiciones ideales.

"Para reducir los costos de inversión es necesario que las celdas funcionen con altas densidades de corriente. A medida que se incrementa la densidad de corriente, se incrementa la parte de la energía eléctrica que se convierte en calor, esto vuelve al proceso poco eficiente e implica el aumento de los costos de operación. Desde un punto de vista práctico los costos de inversión y operación deben estar balanceados y una densidad de corriente de 1 A cm⁻² puede ser un buen valor de referencia"¹³.

¹³ GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. *Hydrogen production: by electrolysis.* p. 50.

Las tres fuentes principales de degradación de la energía son: la conductividad electrónica, los procesos de transferencia de carga en las interfaces y el transporte iónico en el electrolito.

La eficiencia de una celda de electrólisis expresa la relación entre cantidad de energía teórica W_t y la cantidad de energía real W_r requerida para descomponer un mol de agua. Debido a la degradación de la energía en calor siempre se cumplirá que $W_r > W_t$, la eficiencia de una celda está definida por:

$$\varepsilon = \frac{W_t}{W_r} \tag{2.21}$$

Donde: $W_r = U_{celda} * I * t$ $U_{celda} = Tensión actual de la celda [V]$ I = Corriente [A]t = Duración [s]

La cantidad de energía teórica W_t se puede definir a partir el voltaje de energía libre E: $W_{t, \Delta G} = (E * I * T)$ y también se puede definir a partir del voltaje termoneutral V: $W_{t, \Delta H} = (V * I * T)$.

Como resultado dos definiciones diferentes pueden ser empleadas para calcular la eficiencia de una celda de electrólisis. Debido a que tanto E como V son funciones de la temperatura de operación T y la presión de operación P y debido a que U_{celda} también es función de la densidad de corriente de operación j, las dos expresiones de eficiencia pueden ser expresadas como una función de T, P y j:

$$\varepsilon_{\Delta G}(T, P, j) = \frac{E(T, P)}{U_{celda}(T, P, j)} \varepsilon_{\Delta H}(T, P, j) = \frac{V(T, P)}{U_{celda}(T, P, j)}$$
(2.22)

A bajas densidades de corriente, la eficiencia de una celda se encuentra cerca del 100 %. La eficiencia tiende a disminuir cuando la densidad de corriente disminuye.

2.4.3. Factor de capacidad

El factor de capacidad determina la tasa de gas que se genera en comparación con la energía requerida para hacerlo y cuánto tiempo puede operar la celda con dicha entrada de energía sin calentarse.

$$MMW = \frac{HHO * 60}{t * I * V}$$
(2.23)

Donde:

MMW = Mililitros por Minuto por Watt HHO = Volumen de producción de gas [ml] I = Corriente [A] V = Voltaje [V] t = Tiempo [s]

"Comúnmente los electrolizadores de celda seca tienen factores entre 4,4 y 5,65 MMW"¹⁴.

¹⁴ *MMW.* http://www.hho4free.com/mmw.html. Consulta: 20 de diciembre de 2016.

2.4.4. Tiempo de vida y degradación

La vida útil de un sistema de electrólisis se expresa en horas de operación con carga nominal hasta que el electrolizador deba ser reemplazado o requiera un reacondicionamiento por parte del fabricante. Sin embargo, para que un sistema de electrólisis cumpla con una vida útil especificada, a menudo se hace necesario el mantenimiento de ciertos componentes.

En trabajos experimentales, la vida útil está dada por la vida promedio del electrolizador hasta que uno de sus elementos constructivos falle. En el caso de electrolizadores comerciales la vida útil está definida como el tiempo de servicio aceptable hasta que sea necesario su reemplazo. Es posible que sea el propio usuario quien determine la vida útil del sistema, estableciendo un valor límite de eficiencia aceptable.

En química la degradación está definida como la descomposición de compuestos a productos intermedios o la modificación de una sustancia, lo que reduce el desempeño inicial deseado. En una celda de electrólisis, ocurren diversos mecanismos de degradación que reducen la vida útil del sistema.

El principal indicador de degradación de una celda es el decaimiento de la tensión. Esto está relacionado con un incremento en el potencial que debe ser aplicado para mantener una tasa de producción de gas constante. El decaimiento de voltaje se expresa en μ V por hora de operación (mV 1 000 h⁻¹).

La tasa de decaimiento considera principalmente el deterioro de los electrodos y el aumento de la impedancia de la celda debido a una baja conductividad del electrolito. Para monitorear la resistencia interna de la celda, la

impedancia de alta frecuencia es otro indicador que puede emplearse, aunque rara vez se empela en pruebas experimentales.

La pureza del gas producido es otro indicador de la degradación interna de la celda y también se ve afectada por el electrolito. Las impurezas en el gas se expresan en partes por millón (ppm) o en porcentaje de volumen (% vol).

2.4.5. Inversión y costo de producción de hidrógeno

Los aspectos económicos como los costos de inversión y el costo de producción, también representan indicadores clave de desempeño que son de gran importancia para el usuario final de un sistema de electrólisis.

Los costos de inversión o costos de capital de un sistema de electrólisis son costos de arranque que incluyen los costos de diseño, planeación e instalación.

Los costos de producción son aquellos en los que se incurre por unidad de gas producido (en unidades de volumen o masa). Probablemente este sea el indicador más importante para el usuario pues le permite realizar una comparación con otras tecnologías de producción, por ejemplo el reformado de vapor o la gasificación del carbón. Los principales costos que conlleva la producción de hidrógeno son los siguientes:

- Costos debido a la depreciación del sistema.
- Costos de la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso de electrólisis como parte principal de los costos variables.
- Costos remanentes de operación, como fuentes de abastecimiento y purificación del agua, costos de mantenimiento planeado y no planeado, reacondicionamiento, entre otros.

Los costos de almacenamiento, transporte y distribución no están incluidos dentro de los costos de producción del hidrógeno.

En aplicaciones industriales con una demanda constante de hidrógeno, en donde la electrólisis funciona de manera continua por muchas horas al año, los costos de producción están dominados por los costos de la electricidad y los costos de inversión se consideran de menor importancia. Una eficiencia alta es esencial en el proceso de electrólisis debido a que esta determina la demanda de electricidad.

2.4.6. Medidas para mejorar el desempeño de la celda

Una alta densidad de corriente de intercambio permite reducir las pérdidas de activación y mejorar el rendimiento de la electrólisis. La densidad de la corriente de intercambio se puede incrementar aumentando la temperatura de funcionamiento, disminuyendo la barrera de activación y aumentando la rugosidad superficial o el área del electrodo.

Aumentar la temperatura aumenta exponencialmente la densidad de corriente de intercambio y con ella el rendimiento. La barrera de activación puede reducirse mediante el uso de electrodos altamente catalíticos.

Al tener una superficie de electrodo más rugosa, el área superficial electroquímicamente activa será mucho mayor que la superficie geométrica del electrodo y como resultado se tendrá mucha más área para que se produzcan reacciones, aumentando así la cinética y el rendimiento.

A presiones elevadas, se reduce relativamente el tamaño de las burbujas y por ende se reducen las pérdidas ocasionadas por el efecto de la protección y el sobrepotencial de las burbujas.
3. ELECTROLIZADORES Y SUS COMPONENTES

3.1. Descripción de un electrolizador

Los electrolizadores son dispositivos empleados para realizar reacciones endergónicas. Un electrolizador es un conjunto de celdas electroquímicas conectadas en serie encargadas de la descomposición del agua líquida en hidrógeno y oxígeno. Cada celda está compuesta por lo menos por un par de electrodos de material conductor, en contacto con un medio líquido conocido como electrolito.

Durante el funcionamiento, una corriente continua circula a través de la celda. En el circuito externo y en los electrodos, la carga transportada son los electrones y en el electrolito, la carga transportada son iones móviles. Los electrones cruzan las interfaces e inducen transformaciones redox, la evolución el hidrógeno y oxígeno.

3.1.1. Condiciones de operación

De manera general el parámetro de operación principal es el voltaje de la celda, pues determina el consumo de energía y la eficiencia de la electricidad directamente. Un voltaje más alto con la misma corriente para la misma tasa de producción significa ineficiencia.

El segundo parámetro importante es la densidad de corriente, el cual también está relacionado directamente con la eficiencia energética. Los

electrolizadores de agua convencionales por lo general funcionan con una densidad de corriente que oscila entre 1 000 y 3 000 A m⁻².

La densidad de corriente determina la velocidad de producción del hidrógeno. Una mayor densidad de corriente significa una mayor velocidad de las reacciones electroquímicas. Sin embargo, la formación rápida de burbujas resultante del aumento de la velocidad de producción de gas aumentará el sobrepotencial debido a una mayor resistencia por las burbujas.

Por esta razón, la densidad de corriente de operación debe mantenerse dentro de un cierto intervalo acorde a las tasas de producción de gas y las eficiencias energéticas requeridas.

La temperatura de funcionamiento es otro parámetro importante. La mayor parte de los electrolizadores alcalinos industriales convencionales están diseñados para funcionar a una temperatura alrededor de 80–90°C.

Como se determinó en la sección 2.3.2, la tensión de equilibrio disminuye a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, cuanto mayor sea la temperatura de funcionamiento, mayor será la pérdida de agua debido a la evaporación y mayores serán las exigencias de los materiales para conservar la integridad del electrolizador.

Dependiendo del uso final del hidrógeno, la presión a la que opera el electrolizador podría ser mayor que la presión atmosférica. Los electrolizadores de alta presión que funcionan a 3,5 MPa reducen el tamaño de las burbujas, minimizando la pérdida óhmica debida a las burbujas.

"En general, la eficiencia de las celdas que funcionan a alta presión no es significativamente superior a la eficiencia de las que funcionan a presión atmosférica"¹⁵.

El tipo y la concentración del electrolito también son importantes en la electrólisis debido a la transferencia iónica en el electrolito. La buena conductividad de un electrolito ayuda a la transferencia iónica en la solución.

Como se indicó en la sección 2.3.5, la concentración del electrolito también juega un papel importante en la determinación de la resistencia eléctrica del electrolito. La mayoría de los electrolizadores comerciales emplean hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH) en una concentración de 25–30 % en peso.

La estabilidad del material de los electrodos es esencial para la vida útil de los electrolizadores, se espera que sea la más larga posible para minimizar los costos de funcionamiento y de mantenimiento.

3.2. Métodos de producción de hidrógeno por medio de electrólisis

Se presenta una descripción de los diferentes métodos de electrólisis a través de los cuales se obtiene hidrógeno.

3.2.1. Electrólisis alcalina (AWE)

Un electrolizador alcalino es un dispositivo en el que se produce la electrólisis del agua en el seno de un medio alcalino. En el electrolizador se

¹⁵ ZENG, Kai. and ZHANG Dongke. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*. p. 318.

produce la reacción no espontanea de separar el agua en hidrogeno y oxígeno al hacer circular una corriente continua de una manera conveniente.

La industria química actualmente produce hidrógeno en masa por medio de la electrólisis alcalina. Este proceso es un método de producción bien establecido cuando se requiere hidrógeno de alta pureza. La eficiencia global del proceso electrolítico se encuentra entre 70 % y 80 %. La electrólisis se lleva a cabo en celdas, que pueden ser construidas hasta alcanzar la capacidad requerida. Una celda electrolítica produce hasta 740 m³H₂-h⁻¹. Instalaciones de producción más grandes producen hasta un 30 000 m³H₂-h⁻¹ con un determinado número de celdas. La mayor parte de la producción se lleva a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, se han desarrollado plantas de electrólisis de alta presión.

La ventaja principal de la electrólisis alcalina sobre otras tecnologías de electrólisis del agua reside en el hecho que los electrolizadores alcalinos pueden ser fabricados de materiales abundantes y de bajo costo: electrodos de acero simple o de acero y níquel pueden ser usados para producir hidrógeno y el níquel usado para la producción de oxígeno. Los electrodos se sumergen en una solución acuosa altamente concentrada. Para los electrodos se desea un bajo potencial, una gran área de contacto con electrolito y un buen desprendimiento de burbujas de producto.

"Para la reacción se requiere el suministro de energía eléctrica a través de una diferencia de potencial entre los electrodos. En la operación práctica el voltaje de la celda debe mantenerse en el rango de 1,3 a 2,0 V. Cuando una diferencia de potencial suficiente es aplicada entre los electrodos, las reacciones anódica (oxidación del agua) y catódica (reducción del agua) se llevan a cabo de manera simultánea en el ánodo y cátodo, respectivamente"¹⁶.

¹⁶ GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. Hydrogen production: by electrolysis. p. 121.

Dependiendo de la configuración podemos encontrar dos diferentes tipos de electrolizadores alcalinos:

• Electrolizador de celda húmeda: en una celda húmeda ambas superficies de los electrodos se encuentran inmersas en la solución de electrolito.



Figura 13. Electrolizador de celda húmeda

Fuente: SUDARMANTA, Bambang., DARSOPUSPITO, Sudjud and SUNGKONO, Djoko. Application of dry cell hho gas generator with pulse Width modulation on sinjai spark ignition engine performance. p. 107.

 Electrolizador de celda seca: una celda seca difiere de la celda húmeda en que solo una determinada parte de las superficies de las placas está en contacto con el electrolito. En esta configuración se forman cámaras cerradas entre las placas y las juntas. Se practican agujeros en los electrodos y las placas neutras (si las hay), permitiendo que tanto el electrolito como el gas producido puedan viajar a través de las cámaras. Este tipo de electrolizadores requiere de menor mantenimiento y las placas tienen una mayor vida útil.



Figura 14. Electrolizador de celda seca

Fuente: SUDARMANTA, Bambang., DARSOPUSPITO, Sudjud and SUNGKONO, Djoko. Application of dry cell hho gas generator with pulse Width modulation on sinjai spark ignition engine performance. p. 107.

3.2.2. Electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM)

La electrólisis de membrana de intercambio de protones o electrólisis de electrolito polimérico está basada en el uso de una membrana polimérica de intercambio de protones como un electrolito sólido como medio de transferencia de iones en lugar de la solución electrolítica en la electrólisis alcalina. La figura 15 muestra un esquema de una celda PEM.



Fuente: BESSARABOV, Dmitri. *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. p. 14.

Esta tecnología fue propuesta por primera vez por General Electric para celdas de combustible, y luego para electrolizadores. La tecnología de los electrolizadores con membrana de intercambio de protones fue desarrollada por ABB, Suiza, entre los años 1976 y 1989.

El agua es alimentada al ánodo del electrolizador el cual está hecho de titanio poroso. El material estándar empleado en la electrólisis por intercambio de protones es el Nafion[®] 117 y es manufacturado por DuPont. El cátodo consiste en un colector de corriente de grafito poroso con platino, o en diseño más recientes, una mezcla de óxido como electrocatalizador. Cada celda individual es apilada entre módulos bipolares con placas de separación a base de grafito proporcionando los colectores para la alimentación del agua y la evacuación del gas.

Las ventajas y desventajas de este método en comparación con la electrólisis alcalina son las siguientes:

Ventajas:

- Mayor eficiencia energética, mayores tasas de producción y un diseño más compacto.
- Se tiene una mayor seguridad y confiabilidad debido a que no existe un electrolito cáustico circulando dentro de la celda, contando con una gama más amplia para la selección de los materiales del electrolizador y además su mantenimiento resulta más fácil.
- La construcción es más fácil porque se permite una diferencia de presión entre el ánodo y el cátodo.
- No se produce resistencia eléctrica debido a formación de burbujas de gas entre los electrodos.
- Pruebas previas realizadas en membranas han demostrado que pueden soportar grandes diferenciales de presión sin dañarse y son eficaces previniendo la mezcla de gases, por consiguiente la pureza del gas producido es alta, sin gotas de electrolito en solución.
- Es posible la operación de celdas con un alto amperaje por unidad de área y con un espesor de unos pocos milímetros.

Desventajas:

- Los componentes que entran en contacto con la membrana (electrodos y colectores de corriente) deben ser resistentes a la corrosión debido a su fuerte acidez.
- Se debe lograr un contacto uniforme entre la membrana y los electrodos para reducir la resistencia eléctrica.

- Existe pérdida de corriente eléctrica debido a errores en la permeabilidad dentro de la membrana (alrededor del 0–5 %).
- Los electrolizadores PEM tienen requerimientos más especiales en cuanto a componentes, incluyendo membranas poliméricas, electrodos porosos, y colectores de corriente que son muy costosos.
- La mayor desventaja de los electrolizadores PEM es que las celdas tienen un tiempo de vida más limitado.

Tabla IX.Comparación de especificaciones técnicas de la electrólisisPEM y la electrólisis alcalina

Especificaciones	PEM	Alcalina	
Temperatura de la celda [°C]	50 - 80	60 - 80	
Tasa de producción [N m ³ h ⁻¹]	0,265 – 30	1 – 760	
Potencia nominal [kW]	1,8 – 174	2,8 – 3 534	
Consumo específico de energía [Kwh/N m ⁻³]	5,8 - 7,3	4,5 - 7,5	
Eficiencia [%]	48,5 - 65,5	50 - 70,8	
Presión máxima [bar]	7,9 - 85	Hasta 30	
Pureza del hidrógeno [% vol]	99,999	99,3 - 99,999	
Costo del sistema [€/kg ⁻¹]	1 900 – 2 300	1 000 – 1 200	
Vida útil del sistema [Años]	10 – 20	20 - 30	

Fuente: BESSARABOV, Dmitri. *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. p. 17.

3.2.3. Otros métodos emergentes de electrólisis

Se presenta una breve descripción de métodos de electrólisis que aún se encuentran en desarrollo.

3.2.3.1. Electrólisis del vapor

Uno de los mayores problemas de los electrolizadores convencionales es su gran consumo de energía eléctrica. La electrólisis del vapor es una tecnología que alcanza una eficiencia energética mayor comparada con la electrólisis alcalina y la electrólisis de intercambio de protones.

Desde el punto de vista termodinámico de la descomposición del agua, resulta más ventajoso electrolizar el agua a una alta temperatura (800-1 000 °C) debido a que la energía es suministrada en forma de electricidad y calor. La principal ventaja es que una parte considerable de la energía necesaria para la electrólisis es cedida como calor, el cual es mucho más barato que la electricidad.

Además la alta temperatura acelera la cinética de la reacción, reduciendo con esto la pérdida de energía debida a la polarización del electrodo e incrementando la eficiencia global del sistema. Los electrolizadores de alta temperatura comúnmente alcanzan eficiencias del 92 %, mientras que los electrolizadores de baja temperatura pueden alcanzar como máximo un 85 % de eficiencia.

El sistema de alta temperatura emplea cerámicos conductores de iones de oxígeno como electrolito (ZrO₂ estabilizado por Y₂O₃, MgO o CaO). El fluido que va a ser disociado es vapor a 200 °C el cual después de calentarse entre 800 y 1 000 °C entra a la parte del cátodo. Después de que el vapor es separado en hidrógeno gaseoso, los iones de oxígeno son transportados a través del material cerámico al ánodo, donde forman oxígeno gaseoso.

Para una densidad de corriente promedio de 7 000 A m⁻² y una temperatura de vapor de entrada de 1 023 K, el consumo de energía eléctrica previsto del

electrolizador es de alrededor de 3 kWh por m³ normal de hidrógeno, que es significativamente menor que los 4,5 kWh de los electrolizadores alcalinos de baja temperatura que están disponible de manera comercial actualmente.

Sin embargo, este valor no incluye las pérdidas de energía por calentamiento. Además, se deben considerar otros aspectos como el costo y la disponibilidad de los materiales requeridos, las condiciones de seguridad y la necesidad de un estricto control de la temperatura. A pesar de su alta eficiencia con respecto a la electricidad, el sistema de alta temperatura produce hidrógeno a casi cuatro veces el costo del hidrógeno reformado con vapor.

En electrolizadores de vapor convencionales, el gas suministrado al cátodo es comúnmente una mezcla de hidrógeno y vapor, mientras que el gas suministrado al ánodo es usualmente aire. Con una corriente cero, el sistema tiene un voltaje de 0,8 a 0,9 V, dependiendo de la relación hidrógeno/vapor y de las temperaturas de operación.

Se ha logrado reducir el consumo de electricidad en electrolizadores mediante un enfoque en el cual se emplea gas natural para reducir la diferencia de potencial químico a través del electrolizador. En esta nueva tecnología, el aire en el ánodo es reemplazado con gas natural para conseguir un voltaje más bajo y un consumo más bajo de electricidad. El carácter reductor del gas natural ayuda a reducir la diferencia de potencial químico entra las dos partes del electrolizador. El uso de esta tecnología en electrolizadores de gran escala todavía se encuentra en desarrollo.

3.2.3.2. Electrólisis fotovoltaica

Como la energía renovable está recibiendo cada vez más interés, la electrólisis fotovoltaica se convierte en otra innovación de la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno.

El sistema de electrólisis fotovoltaica está compuesto por dos circuitos, una celda fotovoltaica y una celda de electrólisis como se muestra en la figura 16. Los componentes clave en la electrólisis fotovoltaica son los fotoelectrodos que tienen que absorber la energía del sol y liberar la electricidad para dividir el agua a través de electrones.

Figura 16. Esquema de la electrólisis fotovoltaica de estado sólido basada en semiconductores





"La principal deficiencia de la electrólisis fotovoltaica es la baja conversión energía. La eficiencia de esta tecnología se encuentra entre 2–6 %, como consecuencia su uso para la producción de hidrógeno a gran escala se encuentra restringido"¹⁷.

3.2.4. Comparación entre diferentes tecnologías

En la tabla X se muestra una comparación entre las diferentes tecnologías de electrólisis del agua. Esta comparación ilustra claramente que la electrólisis alcalina actualmente se encuentra en la etapa de madurez con una eficiencia razonable con respecto a otras tecnologías emergentes. Los electrolizadores PEM poseen el rango de rendimiento más alto de todas las tecnologías actuales, sin embargo todavía necesita superar ciertos problemas.

Tabla X. Comparación de diferentes tecnologías de electrólisis

Tecnología	Eficiencia	Madurez
Electrolizador alcalino	59 – 70 %	Comercial
Electrolizadores PEM	65 – 82 %	A corto plazo
Celdas electrolíticas de óxido sólido	40 - 60 %	A mediano plazo
Fotoelectrólisis	2 – 12 %	A largo plazo

Fuente: ZENG, Kai and ZHANG Dongke. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*. p. 322.

La electrólisis de óxido sólido y la fotolectrólisis se enfrentan a mayores desafíos de ingeniería debido a que su entorno de operación es altamente corrosivo, se requiere una temperatura de operación alta y requisitos de espacio.

¹⁷ ZENG, Kai and ZHANG Dongke. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications.* p. 321.

Realizar las modificaciones necesarias para mejorar la eficiencia de la electrólisis alcalina representa una solución más realista para la producción de hidrógeno a gran escala en un futuro próximo.

3.2.5. Electrolizadores vs celdas de combustible

En el proceso de la electrólisis, el agua entra en la parte del ánodo donde el agua se oxida en protones, electrones, y oxígeno gaseoso. El oxígeno gaseoso sale de la celda, mientras los protones son conducidos al cátodo, donde se combinan con los electrones para formar hidrógeno gaseoso. Por otra parte en la operación de una celda de combustible, ocurre el proceso inverso.

Mientras que la electrólisis del agua no es una tecnología nueva, la investigación básica sobre los materiales para la electrólisis por medio del montaje de electrodos y membrana (MEA) ha sido limitada en comparación con su contraparte, las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM). Esta diferencia puede deberse probablemente a que la electrólisis ha tenido un costo competitivo en aplicaciones industriales específicas para la generación de hidrógeno de alta pureza, en las cuales la eficiencia no es primordial.

3.3. Componentes de un sistema de generación de hidrógeno por electrólisis

Se describen los componentes de un sistema de generación de hidrogeno por electrólisis.

3.3.1. Electrodos

Se encargan de conducir de manera conveniente la corriente eléctrica en el seno del electrolito para que se produzca correctamente el proceso de la electrolisis. El electrodo positivo se denomina ánodo y en su interface de separación con el electrolito se produce la semireacción de formación de oxígeno gaseoso, el electrodo negativo se denomina cátodo y en su interface de separación con el electrolito se produce la semireacción de formación de la hidrógeno gaseoso.

Los requisitos que tienen que cumplir los electrodos son:

- Resistentes a la corrosión
- Resistentes a la corrosión
- Buena conductividad
- Buenas propiedades catalíticas
- Integridad estructural

Los metales ideales son metales nobles como: paladio y platino, sin embargo estos se vuelven prohibitivos para este tipo de aplicación debido a su alto costo, otra opción más factible sería el níquel, pero resulta difícil conseguirlo en láminas.

En la actualidad los materiales que resultan ser más convenientes para este tipo de aplicaciones gracias a su alta resistencia a la corrosión son los aceros inoxidables, principalmente los grados 304 y 316.

Los aceros inoxidables 304 y 316 tienen propiedades físicas y mecánicas similares. Su composición es bastante similar la mayor diferencia radica en que

el acero 316 incorpora alrededor de 2 % a 3 % de molibdeno, que incrementa su resistencia a la corrosión, en particular contra el cloruro y otros solventes industriales.

Por otra parte, al momento de seleccionar alguno de estos aceros inoxidables hay que tener en cuenta que el acero 316 tiende a triplicar o cuadruplicar el costo del acero 304 y además resulta difícil de conseguir en espesores pequeños.

3.3.2. Apilamiento

Básicamente un apilamiento es un grupo de electrodos uno positivo, uno negativo y varios electrodos neutros en medio de ellos. Un electrodo positivo y un electrodo negativo forman un compartimiento de agua entre ellos. Cuando colocamos un electrodo neutro entre los electrodos positivo y negativo (+ n -) formamos lo que comúnmente llamamos celda. Un electrodo neutro forma dos compartimientos de agua entre los electrodos positivo y negativo. Cuando colocamos dos electrodos neutros en medio de los electrodos positivo y negativo (+ n n -) formamos tres compartimientos de agua entre los electrodos positivo y negativo y negativo (+ n n -) formamos tres compartimientos de agua entre los electrodos positivo y negativo y negativo, y así sucesivamente.

Alternar varios electrodos positivos y negativos crean un circuito en paralelo. Cuando un conjunto de electrodos positivos y negativos son conectados a una fuente de 12 voltios, la tensión es la misma entre cualquier pareja de placas contiguas.

Cuando la corriente circula a través de dos placas paralelas esta se divide si existe más de una pareja de electrodos. Por ejemplo, si tenemos dos parejas de electrodos, la corriente puede tomar tres caminos diferentes. Si las placas

tienen el mismo tamaño y están colocadas a la misma distancia, la corriente se dividirá dentro de dos.



Figura 17. Placas dispuestas en paralelo

Las líneas discontinuas muestran los caminos que puede tomar la corriente.

Fuente: elaboración propia, empleando Paint.NET v4.0.6.

Cuando se agregan placas neutras entre los electrodos positivo y negativo, la misma cantidad de corriente viaja a través de cada compartimiento de agua. El voltaje se aplica únicamente a los electrodos, sin embargo, las placas neutras causan una caída de tensión. Cada placa neutra divide el voltaje aplicado en dos, esto ocurre debido a que cambia la resistencia y aumenta el espacio entre los electrodos.

Una celda que se encuentra conectada a una fuente de 12 V y con una configuración + n -, medimos el voltaje entre los electrodos obtendremos una lectura de 12 V, pero, si realizamos la medición entre cualquiera de los electrodos y la placa neutra, la lectura será de 6 V.

Emplear placas neutras es una manera efectiva de reducir el voltaje por placa. Como sabemos, menor voltaje significa menor calor. En esta

configuración, la corriente toma los mismos caminos que con solo con los electrodos dispuestos en paralelo, pero la corriente también debe pasar a través de las placas neutras.

$$V_{\rm P} = \frac{V_{\rm C}}{n} \tag{3.1}$$

Donde:

V_P = Tensión por placa [V]

V_c = Tensión de la celda [V]

n = Número de compartimientos de agua en la celda

3.3.3. Juntas

Las juntas o empaques tienen como función aislar las placas entre sí y a la vez sirven como un sello que ayuda a formar los compartimientos que contienen el electrolito. Usualmente están elaboradas de polipropileno, teflón, nitrilo, neopreno o caucho.

Al momento de seleccionar el material para las juntas se debe tener en cuenta la temperatura de operación de la celda, pues puede llegar a deteriorar la integridad de las juntas y con ello ocasionar una fuga de electrolito o del gas formado, además se debe considerar la disponibilidad y el costo de los materiales.

Durante la instalación debe tenerse cuidado que la junta esté colocada en la posición adecuada y sea presionada de manera uniforme en toda su superficie, de otra manera también pueden ocurrir pérdidas de electrolito o gas. Hay que tener en cuenta que la pérdida de electrolito reduce el área activa de las celdas, también altera la concentración del electrolito, aumentando o disminuyendo la conductividad, generando pérdidas de energía.

3.3.4. Electrolito

El electrolito es un químico que actúa como catalizador, lo que significa que ayuda a separar el agua sin ser consumido o cambiado durante el proceso. Emplear un electrolito en la electrólisis permite que la electricidad separe el agua de manera eficiente, usando solo una fracción de la potencia que se necesitaría sin el electrolito.

Existen diversas soluciones que pueden ser empleadas como electrolito. Algunas son mejores que otras por razones de compatibilidad con varios materiales, propiedades cáusticas, disponibilidad, costo, entre otros.

Los electrolitos más empleados en los electrolizadores alcalinos convencionales es una mezcla de agua destilada con hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH), en la mayoría de los casos se preparan soluciones con una concentración de 25-30 % en peso, debido a la óptima conductividad y buena resistencia a la corrosión sobre el acero inoxidable de las placas.

El volumen de electrolito almacenado en las celdas electroquímicas está determinado por la distancia entre los electrodos. La distancia usualmente varía entre u milímetro y algunos centímetros. Las pérdidas óhmicas en el electrolito incrementan con la distancia entre los electrodos. Por otra parte, cuando el volumen de electrolito es demasiado pequeño, las concentraciones de los reactivos cambian rápidamente durante el funcionamiento.

Cuando el electrolizador va produciendo el gas el electrolito no se consume. Conforme se va separando el agua en hidrógeno y oxígeno, el electrólito va quedando atrás. El electrolito se coloca en el primer llenado del tanque y no será nunca más será necesario reemplazarlo durante la vida del electrolizador. Conforme el nivel de la solución va bajando únicamente es necesario agregar agua.

Sin embargo, en sistemas de generación donde la pureza del gas producido es primordial, resulta recomendable cambiar el electrolito periódicamente debido a la acumulación de impurezas provenientes del agua y de los componentes del electrolizador, principalmente la corrosión de las partes metálicas, que contaminan el electrolito.

Consideraciones importantes al momento de preparar la mezcla del electrolito:

- La primera vez que se va a llenar el electrolizador se requiere mezclar el electrolito con el agua y luego colocar la mezcla dentro del depósito de alimentación del electrolizador.
- Al realizar la mezcla de agua y electrolito es sumamente importante tomar ciertas medidas de seguridad. Un punto muy crítico es verter el electrolito en el agua lentamente mientras se revuelve el agua. La mezcla de electrolito y agua provoca calor y si se mezcla demasiado rápido, el electrolito puede explotar.
- Una explosión también se puede presentar si se vierte el agua en el electrolito (siempre se debe verter el electrolito lentamente en el agua y nunca al contrario). Una explosión hará que la solución cáustica se esparza por todas partes.

- El electrolito se mezcla en proporciones de peso. Si por ejemplo hablamos de una mezcla de 4:1, nos referimos a cuatro partes de agua por una parte de electrolito, es decir cuatro libras de agua por una libra de electrolito, o cuatro kilogramos de agua por un kilogramo de electrolito.
- Se debe realizar la mezcla de electrolito y agua en recipientes adecuados compatibles con el tipo de electrolito y en lugares abiertos con una buena ventilación.

3.3.5. Depósito de electrolito

Por lo general se emplean depósitos fabricados de algún polímero como polipropileno o PVC y que dispongan de un tapón roscado. Es importante que además de soportar la corrosión, el material del cual este fabricado el depósito garantice que al momento de ocurrir una explosión este no se desintegre en pequeños fragmentos que puedan ocasionar lesiones graves.

Las explosiones generalmente son provocadas por retorno de llama (*backfire*), si esto ocurre la tapa se libera y con ella se expulsa gas. Otra de las funciones del depósito es recoger el gas generado. Sirve como un dispositivo anti retorno del gas protengiendo al generador, además de alimentar continuamente con electrolito al generador. Forma un circuito cerrado entre él y el generador.

El depósito debe ser instalado por encima del nivel máximo del generador para que se pueda llenar por el efecto de la gravedad.

Figura 18. Ejemplo de un depósito para electrolito



Fuente: http://s.ecrater.com/stores/169658/4c29085692143_169658n.jpg. Consulta: 1 de abril de 2017.

3.3.6. Burbujeador

El burbujeador es simplemente un dispositivo que mejora la seguridad al ventilar el gas a través del agua. El burbujeador evita que el retorno de llama pueda llegar al electrolizador, separando el flujo de gas en pequeñas burbujas, las cuales están completamente rodeadas por agua. El gas puede explotar o implosionar pero la explosión no viajará a través del agua.

Se debe garantizar que el burbujeador sea lo suficientemente resistente para contener cualquier retorno de llama y que el nivel de agua dentro del burbujeador sea el adecuado de manera que la filtración sea efectiva y que el nivel no sea demasiado alto como para que se produzca un arrastre.



Fuente: elaboración propia, empleando Paint.NET v4.0.6.

3.4. Criterios para el diseño y la construcción de un electrolizador eficiente

De acuerdo a lo estudiado en el capítulo 2 que 1,23 voltios es el voltaje mínimo para una electrólisis eficiente, es decir, con la menor cantidad de energía perdida en calor. Voltajes más altos dan como resultado un incremento de la energía convertida en calor. Sin embargo, también se debe tener en cuenta que el electrolito determina el voltaje mínimo necesario para que la electrólisis se lleve a cabo (Véase tabla VI).

El voltaje es el controlador principal del calor y cualquier valor por encima de 1,23 voltios provoca más de lo mismo. Si se necesita una operación continua, durante 24 horas, 7 días a la semana, lo más apropiado será configurar un voltaje más bajo a través de las placas.

Sabemos que el voltaje de cada placa se obtiene dividiendo el voltaje de operación suministrado por el número de celdas en serie, es decir el número de compartimientos de agua formados entre los electrodos positivo y negativo. Una fuente de 12 voltios necesita 10 compartimientos de agua con el fin de bajar el voltaje a 1,2 voltios por celda.

La configuración de la celda sería la siguiente: + n n n n n n n n n n n , lo que daría como resultado una celda de 11 placas. El gas se produce en cada uno de los 10 compartimientos a un ritmo de 10,44 mlpm por cada amperio, de acuerdo con las leyes de Faraday.

Cualquier flujo de electrones produce calor. Nuestro objetivo debe ser minimizar el calor. Se sabe que por cada pulgada cuadrada de superficie de placa, en una de las caras de la placa, eficientemente pueden pasar 0,54 amperios de corriente eléctrica.

No existen criterios generalizados que indiquen qué tipo de geometría de celda se debe usar, sin embargo algunos diseños se pueden preferir debido a la disponibilidad de materiales y equipos que se tengan para la fabricación.

Por criterio de diseño hidráulico una celda con forma circular soporta presiones más altas que una con forma rectangular.

En caso de elegir una celda de sección rectangular es mejor que sea más larga y no más alta. Al ser más alta el gas tiene que recorrer una distancia más larga y se demora más en salir.

Colocar los agujeros para el electrolito alternados evita la fuga de corriente a través de los bordes de los agujeros de dos placas contiguas, la corriente siempre tomará el camino más fácil, es decir el camino que representa menor resistencia.





Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Taladrar más de un agujero para la salida del gas ayuda a que el gas salga más rápidamente. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al tener más área libre habrá una mayor pérdida de corriente.

El área sobre los agujeros de superiores recolecta y almacena el gas conforme se va formando, mientras más gas se almacene existe un mayor riesgo de explosión, por tal razón es aconsejable mantener un área mínima sobre los agujeros. Los agujeros superiores deben estar lo más cercanos posible a la parte interna de la junta, pero no tanto como para que la junta pueda deslizarse dentro de los mismos y se produzcan fugas.

El agujero inferior que sirve para la circulación del electrolito debe estar lo más cercano a la parte interna de la junta para facilitar la circulación. Puede estar a la misma distancia del empaque que los agujeros superiores.

El voltaje de la celda también depende de la densidad de corriente. Un área más pequeña es menos eficiente debido a que requiere un voltaje mayor para conducir la misma cantidad de corriente. Un buen parámetro está alrededor de 0,5 A pulg⁻² o 0,1 A cm⁻².

Mientras más grande sea la distancia entre el ánodo y cátodo mayor será la resistencia de la celda y como consecuencia la producción de hidrógeno será menor que la teórica.

Mientras mayor sea la corriente mayor será la densidad de corriente y mayor será el voltaje. La eficiencia disminuye conforme aumenta la corriente si el área de las placas se mantiene constante. Para mantener la eficiencia se debe aumentar el área activa de las placas en la misma proporción que se aumente la corriente, manteniendo la densidad de corriente.

La condición de la superficie de las placas es bastante importante para minimizar el voltaje, por eso resulta conveniente limpiar la superficie de las placas mediante granallado (*sand blast*) o lijarlas para aumentar la eficiencia del generador pues se aumenta la superficie de contacto del agua.

Los mejores electrolitos para emplear son el hidróxido de sodio (al 25 % en peso) y el hidróxido de potasio (al 28 % en peso). Estos ayudan a mantener el voltaje práctico mínimo.

3.5. Aspectos importantes para el buen funcionamiento de una celda de electrólisis

Se describen los aspectos a considerar para conseguir el funcionamiento óptimo de una celda.

3.5.1. Sellado entre celdas

Es de suma importancia que el electrolito en cada una de las celdas se encuentre eléctricamente aislado del electrolito en cualquier otra celda. Esto obliga a los electrones a viajar a través de cada placa.

3.5.2. Desengrasado de las placas

Es muy importante remover grasa, aceite o cualquier tipo de impureza de la superficie de las placas antes de instalarlas en el electrolizador, de otro modo se perderá una cantidad considerable de eficiencia. El aceite es un inhibidor del proceso de electrólisis.

3.5.3. Número de celdas

El empleo de placas neutras ayuda a mejorar la eficiencia operativa de cualquier generador de hidrógeno. Si no se colocan las placas neutras, el voltaje es aplicado únicamente a un par de placas, por ejemplo si se usa una fuente de 12 voltios DC, cada par de placas operará con 12 voltios DC. El problema con

esta configuración es que es un voltaje demasiado alto ocasionando un exceso de calor, lo que a su vez hace que se incremente el amperaje; creando más calor aún, incrementando más el amperaje hasta el punto de hacer hervir el agua dentro del generador.

El uso de varios conjuntos de placas neutras puede ayudar a solucionar el inconveniente de la perdida térmica, aunque con ello se incurra en un mayor costo de construcción del generador a largo plazo representa la mejor alternativa para construir un generador eficiente.

En la tabla XI se muestran las diferentes configuraciones que más se usan en el caso de generadores de celda seca.

Tabla XI.	Parámetros de operación de celdas secas con diferente
	cantidad de placas

Númer o de placas por celda	Configuració n	Tamaño de las placas [pulgada s]	Densida d de corrient e	Corrient e de operació n [A]	Litros por minut o	Voltaj e por placa
7	+nnnn-	5,5X5,5		16	1,002	2
6	+nnnn -	6,0X6,0		19,2	1,002	2,4
5	+nnn -	6,7X6,7		24	1,002	3
4	+nn -	7,7X7,7		32	1,002	4
3	+n -	9,5X9,5		48	1,002	6
2	+ -	13,4X13,4		96	1,002	12

Fuente: *Number of plates*. http://www.hho4free.com/mmw.html. Consulta: 20 de diciembre de 2016.

El amperaje presentado en la tabla anterior es el adecuado para que el generador pueda operar de manera continua sin sobrecalentarse. Es apreciable

que para que cada celda produzca un litro de gas por minuto el amperaje y el voltaje por placa son diferentes, también es fácil darse cuenta que la configuración de 7 placas es más eficiente que las demás.

3.5.4. Calidad del agua

La pureza del agua es vital para la operación duradera de los electrolizadores, las impurezas existentes en el agua pueden depositarse en las superficies de los electrodos y de la membrana en el caso de los electrolizadores PEM, además pueden crear lodos o espuma dentro de la celda, dificultando así la transferencia de iones y las reacciones electroquímicas. Algunas impurezas también pueden llegar a provocar la creación gases venenosos.

Las impurezas en el electrolito como el magnesio, los iones de calcio y los iones de cloruro también pueden causar reacciones secundarias. Debido al ambiente alcalino en la celda de electrólisis, las concentraciones de iones magnesio y calcio deben ser lo suficientemente bajas para evitar el bloqueo de la superficie de los electrodos.

"Lo más aconsejable es emplear agua desionizada de por lo menos 50 000 ohmios. Por otra parte, si no se tiene acceso a agua desionizada se puede utilizar agua destilada" ¹⁸.

¹⁸ WISEMAN, George. Brown's Gas: Book 2. p. 6.

4. USO DEL HIDRÓGENO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

4.1. Propiedades de la combustión del hidrógeno

En el capítulo 1 se detallaron las propiedades generales del hidrógeno, sin embargo, existen varias características importantes que influyen grandemente en su aplicación como combustible.

A temperatura normal el hidrógeno no es una substancia muy reactiva, a menos que sea activada de alguna manera, por ejemplo por medio de un catalizador apropiado. El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua a temperatura ambiente de forma realmente lenta. Sin embargo, si la reacción es acelerada por un catalizador como una chispa, este procede con una violencia explosiva.

4.1.1. Rango de inflamabilidad

Comparado con otros combustibles, el hidrógeno tiene una gama amplia de inflamabilidad. Los límites de inflamabilidad del hidrógeno en aire seco a una presión de 101,3 kPa y a una temperatura de 25°C son de 4,1–74,8 % de volumen de aire (en comparación a 1,4–7,6 % de la gasolina). Esta es la principal preocupación sobre el manejo seguro del hidrógeno, debido a que pequeñas fugas de hidrógeno pueden tender a incendiarse o estallar, si adicional a esto se encuentran dentro de un recinto cerrado, la fuga puede concentrarse aumentando el riesgo de combustión y explosión.

Pero esto también implica que tiene una amplia gama de mezclas de aire y combustible, incluyendo una mezcla pobre, es decir una mezcla aire-combustible en la que la cantidad de combustible es menor que la estequiométrica, o químicamente ideal. Hacer funcionar un motor con una mezcla pobre por lo general permite una mayor economía de combustible, debido a una combustión más completa. Además permite temperaturas de combustión más bajas, reduciendo las emisiones contaminantes.

Figura 21. Rangos de inflamabilidad para diferentes combustibles a temperatura ambiente



Fuente: DE TROYA CALATAYUD, José. Estudio comparativo del uso del hidrógeno frente a combustibles fósiles en motores de combustión interna en buques. p. 5.

4.1.2. Baja energía de ignición

La energía de ignición del hidrógeno es más baja que la de la gasolina (0,02 MJ para el hidrógeno en comparación a 0,2 MJ para la gasolina). Esta característica permite que los motores de combustión interna de hidrógeno puedan quemar mezclas pobres y asegurar una rápida ignición. Por desgracia también implica la existencia de gases calientes o puntos calientes dentro del cilindro, los cuales pueden actuar como fuentes de ignición, creando problemas de ignición prematura y retorno de llama (por ejemplo, la existencia de ignición después de que el vehículo ha sido apagado).

4.1.3. Distancia pequeña de apagado

El hidrógeno tiene una distancia de apagado pequeña (0,6 mm para el hidrógeno frente a 2,0 mm para la gasolina), dicha distancia se refiere a la distancia de la pared interna del cilindro en la que la llama se apaga. Esto implica que es más difícil apagar una flama de hidrógeno que la flama de otros combustibles, esto puede incrementar el retorno de llama debido a que la mezcla aire-hidrógeno puede introducirse más fácilmente a través de una válvula admisión mal cerrada que si se tratase de una mezcla aire-gasolina.

4.1.4. Alta velocidad de llama en condiciones estequiométricas

El hidrógeno tiene una velocidad de llama alta, lo que permite que los motores de hidrógeno se acerquen más al ciclo termodinámico ideal (relación consumo-potencia más eficiente) cuando se trabaja con una mezcla estequiométrica. Sin embargo, cuando el motor está funcionando con una mezcla pobre, la velocidad de la llama baja significativamente.

4.1.5. Alta difusividad

El hidrógeno se dispersa rápidamente en el aire, esto permite que se forme una mezcla aire-combustible más uniforme y disminuye la probabilidad de los principales problemas de seguridad de las fugas de hidrógeno.

4.1.6. Baja densidad

La implicación más importante de la baja densidad del hidrógeno es que sin una compresión significativa o la conversión del hidrógeno a líquido, será necesario almacenar un volumen bastante grande para proveer un rango amplio de conducción. La baja densidad también tiende a reducir la potencia de salida del motor, de manera que si el motor funciona con una mezcla pobre pueden surgir problemas con una potencia de salida insuficiente.

4.2. Aspectos importantes en el uso del hidrógeno en motores de combustión interna

Basado en las propiedades únicas del hidrógeno descritas en la sección anterior, existen ciertos aspectos relevantes concernientes al uso de hidrógeno en motores de combustión interna.

El primer aspecto se refiere a si se desea utilizar un motor de encendido por chispa o un motor de encendido por compresión. Los motores de encendido por chispa tienden a ser más baratos y tener emisiones contaminantes más bajas, pero tienen menor potencia a velocidades bajas y eficiencia teórica más baja que los motores de encendido por compresión. Debido a la amplia gama de inflamabilidad y la baja densidad del hidrógeno, casi todos los diseños para motores de combustión interna de hidrógeno consisten en motores de encendido por compresión.

Otro aspecto relevante es decidir entre la potencia, la economía y las emisiones contaminantes. Hacer funcionar un motor de hidrógeno con mezcla pobre reduce las emisiones contaminantes y mejora la economía del combustible, pero esto afecta a la potencia debido al bajo contenido energético de la mezcla aire-combustible. Para asegurar una potencia adecuada, se pueden emplear turbo cargadores, o supercargadores, o bien no trabajar con mezclas pobres, pero probablemente esto ocasione un alto costo de combustible y posiblemente un mayor flujo de emisiones contaminantes.

Un último aspecto y quizá el más importante de todos, es el tamaño del tanque de combustible necesario para brindar ciertas condiciones de manejo. Actualmente se están enfocando los esfuerzos en mejorar el almacenamiento del hidrógeno en tanques de combustible a través de la compresión o la licuefacción del hidrógeno, pero la baja densidad del hidrógeno representa un gran desafío para los ingenieros que intentan disminuir el tamaño del tanque y a la vez garantizar condiciones de manejo adecuadas. Además, los sistemas de almacenamiento del hidrógeno tienden a ser más pesados que los tanques gasolina promedio, incrementando el peso del vehículo, disminuyendo la economía del combustible.

4.3. Relación aire-combustible

La combustión teórica del hidrógeno se da de acuerdo a la siguiente reacción:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$$
 (4.1)

Para la combustión completa se necesitan 1 mol de H₂ y 1/2 mol de O₂.

Debido a que el aire es utilizado como oxidante en lugar del oxígeno, en el cálculo se debe tomar en cuenta el nitrógeno del aire:

Moles de N₂ en el aire = moles de O₂ * $\left(\frac{79 \% N_2 \text{ en el aire}}{21 \% O_2 \text{ en el aire}}\right)$

Moles de N₂ en el aire = $\frac{1}{2}$ mol de O₂ * $\left(\frac{79 \% N_2 \text{ en el aire}}{21 \% O_2 \text{ en el aire}}\right)$ = 1,8810 moles de N₂

Número de moles de aire = moles de O_2 + moles de N_2 = 0,5 + 1,8810 = 2,3810

Peso de
$$O_2 = \frac{1}{2}$$
 mol de $O_2 * \left(\frac{32 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 16 \text{ g}$

Peso de N₂ = 1,8810 mol de N₂ *
$$\left(\frac{28 \text{ g}}{\text{mol}}\right)$$
 = 52,6680 g

Peso de aire = peso de
$$O_2$$
 + peso de N_2 (4.2)

Peso de aire = 16 g + 52,6680 g = 68,6680 g

Peso de H₂ = 1 mol de O₂ *
$$\left(\frac{2 \text{ g}}{\text{mol}}\right)$$
 = 2 g

Relación estequiometrica aire-combustible (λ) para el hidrógeno:

Relación basada en masa = $\frac{\text{masa de aire}}{\text{masa de hidrógeno}} = \frac{68,6680 \text{ g}}{2 \text{ g}} = 34,3340:1$

Relación basada en volumen = $\frac{\text{volumen de aire (moles)}}{\text{volumen de hidrógeno (moles)}} = \frac{2,3810}{1} = 2,3810:1$
Porcentaje de la cámara de combustión ocupada por el hidrógeno:

% de H₂ =
$$\frac{\text{volumen de hidrógeno (moles)}}{\text{volumen total (moles)}}$$
 (4.3)

% de H₂ = $\frac{\text{volumen de hidrógeno (moles)}}{\text{volumen total (moles)}} = \frac{\text{volumen H}_2}{\text{volumen de aire + volumen H}_2}$

% de H₂ =
$$\frac{1}{2,3810 + 1} * 100 = 29,57$$
 %

Como lo demuestran los cálculos anteriores, la relación estequiométrica en términos de masa para la combustión completa del hidrógeno es aproximadamente de 34:1, esto significa que por cada kg de hidrógeno se requieren 34 kg de aire. Un valor bastante alto en comparación con el 14,7:1 que se requiere en la combustión de la gasolina.

Debido a que el hidrógeno bajo condiciones normales se mantiene en estado gaseoso ocupará un espacio mayor de la cámara de combustión que un combustible líquido, ocasionando que haya menos espacio para el aire. En condiciones estequiométricas, el hidrógeno ocupará cerca del 30 % de la cámara de combustión, en comparación con el 1 a 2 % en el caso de la gasolina.

Dependiendo del método empleado para suministrar el hidrógeno, la potencia de salida comparada con la de un motor de gasolina puede variar desde 85 % en el caso que sea inyectado en el colector de admisión, hasta 120 % empleando sistemas de inyección a alta presión. Gracias al amplio rango de inflamabilidad del hidrógeno, los motores pueden funcionar con relalaciones λ que van desde 34:1 hasta 180:1 (figura 22).

113

Figura 22. Comparación volumétrica y energética de la cámara de combustión



Fuente: GÁMEZ FRANCO, Daniel. El hidrógeno y sus aplicaciones energéticas. p. 97.

La relación aire-combustible también puede ser expresada en términos de la relación equivalente, denotada por fi (Φ). El valor Φ es igual a la relación estequiométrica (λ) dividida dentro de la relación aire-combustible real.

Para una mezcla estequiométrica, la relación aire-combustible real es igual a la relación estequiométrica (λ) y por ende Φ es igual a uno. Para mezclas pobres, Φ será un valor menor que uno. Por ejemplo, un valor de Φ de 0,5 indica que hay disponible dos veces más aire que el teóricamente requerido.

4.4. Eficiencia térmica

La eficiencia termodinámica teórica de un motor que trabaja bajo el ciclo Otto se basa en la relación de compresión del motor y la relación de calor específico del combustible como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{term}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$
(4.4)

Donde:

 H_{term} = Eficiencia termodinámica teórica V₁/V₂ = Relación de compresión γ = Relación de calor específico

Cuanto mayor sea la relación de compresión y la relación de calor específico, mayor será la eficiencia termodinámica del motor. El límite de la relación de compresión de un motor se basa en la resistencia del combustible al pistoneo. Una mezcla pobre de hidrógeno es menos susceptible al pistoneo que la de la gasolina convencional y como resultado puede tolerar relaciones de compresión más altas.

La relación de calor específico está relacionada con la estructura molecular del combustible. Cuanto menos compleja sea la estructura molecular, mayor es la relación de calor específico. El hidrógeno ($\gamma = 1,4$) tiene una estructura molecular mucho más simple que la gasolina haciendo que su relación de calor específico es mayor que la de la gasolina convencional ($\gamma = 1,1$).

4.5. Potencia obtenida

La potencia obtenida en un motor de combustión interna al funcionar con hidrógeno dependerá de la relación aire-combustible y del sistema de inyección de combustible.

Para motores gasolina con sistemas de carburación e inyección indirecta la potencia máxima teórica obtenible se encuentra limitada al 85 % de la que se obtendría si el motor funcionara con gasolina. Para motores con inyección directa, la potencia máxima de salida puede llegar a ser aproximadamente un 15 % mayor que la de los motores con carburador o de inyección indirecta.

Puesto que una de las razones principales para utilizar el hidrógeno en motores es la de evitar la emisión de agentes contaminantes a la atmósfera, éstos se diseñan para funcionar con mezclas pobres y no con una relación estequiométrica.

4.6. Emisiones

La combustión de hidrógeno y oxígeno produce agua como único producto:

$$2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O \tag{4.5}$$

Sin embargo, la combustión del hidrógeno con el aire también puede producir óxidos de nitrógeno (NOx):

$$H_2 + O_2 + N_2 \Rightarrow H_2 O + N_2 + NO_x$$
 (4.6)

Los óxidos nitrosos se crean debido a las altas temperaturas generadas dentro de la cámara de combustión durante la combustión. Las altas

temperaturas hacen que parte del nitrógeno del aire se combine con el oxígeno del aire. La cantidad de NO_x formada depende de varios factores:

- La relación aire-combustible
- La relación de compresión del motor
- La velocidad del motor
- El punto de encendido

Además de los óxidos de nitrógeno, se pueden presentar trazas de monóxido de carbono y dióxido de carbono en los gases de escape, debido a que el aceite se filtra en la cámara de combustión.

Al igual que cualquier motor de combustión interna de gasolina convencional, un motor de hidrógeno puede producir desde emisiones casi nulas hasta altos niveles de NO_x e importantes emisiones de monóxido de carbono, dependiendo del estado del motor y de la mezcla empleada.

La figura 23 ilustra la curva típicamente de NO_x en relación a Φ para un motor de hidrógeno. De igual manera, en la figura 24 muestra las diferentes emisiones de la combustión de la gasolina en función de Φ .



Figura 23. Emisiones para un motor de hidrógeno

Fuente: College of the Desert. Hydrogen use in internal combustion engines. p. 17.

Figura 24. Emisiones para un motor de gasolina



Fuente: College of the Desert. Hydrogen use in internal combustion engines. p. 17.

Como se puede apreciar en la figura 24 los óxidos de nitrógeno producidos por un motor de gasolina se reducen a medida que disminuye Φ de una manera similar a un motor de hidrógeno. Sin embargo, en un motor de gasolina la reducción de los NO_x se ve ligada a un aumento en el monóxido de carbono y los hidrocarburos.

4.7. Combustión anormal

Las mismas propiedades que hacen del hidrógeno un combustible tan deseable para los motores de combustión interna también son responsables de los casos de combustión anormal asociados con el hidrógeno. En particular, la amplia gama de inflamabilidad, la baja energía de ignición y las altas velocidades de flama pueden dar lugar a ciertas anomalías de combustión no deseadas. Estas anomalías incluyen ignición superficial y retorno de llama, así como autoignición.

El término de ignición superficial se emplea para indicar la ignición incontrolada inducida por alguna superficie caliente dentro de la cámara de combustión. La preignición generalmente describe los eventos que ocurren dentro de la cámara de combustión durante la carrera de compresión con el comienzo real de la combustión antes del salto de la chispa de la bujía. El retorno de llama se da cuando la mezcla de aire-hidrógeno entra en combustión durante la carrera de admisión, por lo general en el conducto o colector de admisión. El golpeteo o pistoneo es el término usado para describir la autoignición del gas restante durante la última parte del tiempo de combustión con oscilaciones de alta presión y el típico ruido de picado.

4.7.1. Preignición

La combustión prematura durante la carrera de compresión del motor puede tener numerosas causas. Dentro de las posibles fuentes que generan esta anomalía encontramos: bujías calientes, válvulas de escape calientes u otros puntos calientes dentro de la cámara de combustión, gases residuales o partículas de aceite caliente restantes de eventos de combustión anteriores.

En general, tanto las altas temperaturas como los gases residuales pueden causar la preignición. Debido a la baja energía de ignición, la preignición suele ser más pronunciada cuando las mezclas de aire-hidrógeno se aproximan a la mezcla estequiométrica. Además, a mayores cargas y velocidades es más probable la ocurrencia de la preignición debido a temperaturas más altas de los gases y componentes.

Las medidas para evitar la preignición incluyen la selección y el ajuste adecuado de las bujías, el diseño del sistema de encendido, la ventilación del cárter específicamente diseñada, las válvulas de escape llenas de sodio y el diseño optimizado de los conductos de enfriamiento del motor para evitar puntos calientes. La inyección directa de hidrógeno en la cámara de combustión es otra medida para reducir o eliminar eficazmente la ocurrencia de la preignición.

4.7.2. Retorno de llama (Backfire)

El retorno de llama se refiere a la combustión de la carga de aire-hidrógeno fresco durante la carrera de admisión en la cámara de combustión del motor y en el colector de admisión.

Con la apertura de las válvulas de admisión, la mezcla de aire-hidrógeno fresco es aspirada dentro de la cámara de combustión. Cuando la carga fresca entra en contacto con los puntos calientes de la cámara de combustión o con el gas residual caliente, se produce un encendido prematuro, similar al preencendido.

La principal diferencia entre el retorno de llama y el preencedido es el momento en el cual ocurre la anomalía. La preignición tiene lugar durante la carrera de compresión con las válvulas de admisión cerradas, mientras que el retorno de llama se produce con las válvulas de admisión abiertas.

Esto da lugar a un aumento de la presión en el colector de admisión, que no sólo es claramente audible, sino que también puede dañar o destruir el sistema de admisión. Debido a la baja energía de ignición, la aparición del retorno de llama es más probable cuando las mezclas se aproximan a la estequiometría.

Se ha determinado que la preignición y el retorno de llama están estrechamente relacionados, cualquier medida que ayude a evitar la preignición también reduce el riesgo del retorno de llama.

Aunque las tendencias en los motores de combustión interna de hidrógeno indican que las anomalías de combustión limitan significativamente el régimen de operación, el empleo de diferentes sistemas de inyección de combustible en combinación con el sistema de sincronización de válvulas variable permiten el funcionamiento con mezcla estequiométrica en todo el rango de velocidad.

4.7.3. Autoignición

Cuando las condiciones de gas final (presión y temperatura) son tales que el gas final se autoenciende espontáneamente, se produce una liberación rápida de energía que genera ondas de presión de alta amplitud, representadas en su mayor parte como golpeo del motor.

La amplitud de las ondas de presión puede llegar a causar daños en el motor debido al aumento del esfuerzo mecánico. La tendencia de un motor al golpeteo depende del diseño del motor, así como de las propiedades de la mezcla airecombustible.

"Una medida estándar para definir las características de la tendencia al golpeteo de los combustibles líquidos es la clasificación del octano. Los índices estándar más comunes para determinar la resistencia al golpeteo en un motor son el R.O.N. (Research Octane Number) y el M.O.N. (Motor Octane Number). Aunque estos métodos fueron desarrollados y son aplicables solamente para motores de combustión interna que funcionan con combustibles líquidos existen autores que han reportado índices de octano para el hidrógeno. Los valores de R.O.N. reportados oscilan desde valores menores a 88 hasta 130 y valores mayores a 130 para mezclas pobres"¹⁹.

4.7.4. Medidas para evitar las anomalías en la combustión

La limitación de la relación equivalencia (Φ) máxima es una medida eficaz para evitar las anomalías en la combustión del hidrógeno. Debido al amplio rango de inflamabilidad y a las rápidas velocidades de llama, los motores de combustión interna de hidrógeno generalmente funcionan con mezclas pobres.

¹⁹ VERHELST, Sebastian and WALLNER, Thomas. *Hydrogen-fueled internal combustion engines*. Progress in energy and combustion science. p. 507.

El exceso de aire en una mezcla pobre actúa como un gas inerte y reduce eficazmente las temperaturas de combustión y, en consecuencia, las temperaturas de los componentes, reduciendo significativamente la aparición de combustión anormal en todos los regímenes.

Hay que tener en cuenta que aunque el funcionamiento con mezclas pobres evita de forma eficaz la combustión anormal, esta medida también reduce significativamente la potencia de salida.

Otras medidas para evitar la combustión anormal se presentan en la siguiente sección.

4.8. Criterios para el diseño o la conversión del motor

Se describen los aspectos a considerar si se quiere emplear hidrógeno en un motor diseñado para funcionar con gasolina.

4.8.1. Bujías

Se deben emplear bujías más frías parar evitar que las temperaturas del electrodo excedan el límite de autoignición y causen el retorno de llama. No es recomendable utilizar bujías con electrodos de platino, este puede actuar como un catalizador para la oxidación del hidrógeno.

4.8.2. Sistema de ignición

Para evitar el encendido incontrolado debido a la energía de ignición residual, el sistema de encendido debe estar debidamente conectado a tierra o debe cambiarse la resistencia eléctrica de los cables.

123

Alternativamente, la calibración de la bujía puede reducirse para disminuir la tensión de encendido, esto no es un problema para los motores de hidrógeno pues no habrá casi formación de depósitos. Anteriormente se han utilizado ajustes de bujías de hasta 0,25 mm, aunque posteriormente se incrementó a 0,50 mm debido a las dificultades de arranque en frío debido a la condensación de agua en la punta de la bujía.

4.8.3. Superficies calientes

Las superficies calientes dentro de la cámara de combustión pueden iniciar una ignición superficial o un retorno de llama así que deben ser evitadas o minimizadas.

Algunas medidas que se pueden tomar son el uso de válvulas de escape refrigeradas, culatas multivalvulares para reducir aún más la temperatura de las válvulas de escape, un control adecuado de la lubricación, emplear conductos adicionales de refrigerante alrededor de las válvulas y otras áreas con altas cargas térmicas, el retraso en la introducción del combustible para crear un período de enfriamiento por aire y un adecuado barrido, por ejemplo, usando una distribución de válvulas variable para reducir las temperaturas de los gases residuales.

4.8.4. Sistema de inyección

Emplear un sistema de inyección sincronizada, de manera que se cree un período de enfriamiento por aire en la fase inicial de la carrera de admisión y que la inyección del combustible ocurra de manera que no quede hidrógeno en el colector de admisión cuando la válvula de admisión se cierre. Otra opción puede ser emplear un sistema de inyección directa durante la carrera de compresión.

124

4.8.5. Lubricación

Debe elegirse un lubricante que sea compatible con una mayor concentración de agua en el cárter. Un aceite común puede llegar a diluirse dadas las grandes cantidades de agua y NO_x que se pueden formar durante la combustión estequiométrica. Se recomienda evitar los depósitos en el aceite pues esto puede dar lugar a puntos calientes.

4.8.6. Relación de compresión

La selección de la relación de compresión óptima es similar a la de un motor que funciona con cualquier otro combustible, se debe elegir una relación tan alta como sea posible para incrementar la eficiencia del motor, pero teniendo en cuenta el límite dado por el aumento de las pérdidas de calor o la aparición de una combustión anormal, principalmente preignición.

5. ANÁLISIS EXPERIMENTAL

5.1. Diseño y modelado del electrolizador

Basado en los aspectos descritos en la sección 3.4 se realizará el dimensionamiento y la selección de los componentes del electrolizador.

Debido a todo lo expuesto en el capítulo 3 se optó por la construcción de un generador de celda seca debido a la menor existencia de pérdidas.

El generador será empleado para alimentar un motor de combustión interna, el sistema a emplear será un sistema bajo demanda tomando como base los siguientes datos:

Tabla XII. Características técnicas y detalles del motor

Característica	Valor		
Marca	Craftsman		
Modelo	358.795630		
Ciclo de trabajo	2 tiempos		
Tipo de lubricación	Por mezcla en relación 40:1 (oz. de lubricante		
	por galón de combustible)		
Desplazamiento [cm ³]	21,0		
Combustible	Gasolina		
Velocidad angular máxima	0.000		
[RPM]	9 000		

Fuente: Sears Operator's manual model No. 358.795630.

http://www.hammerwall.com/Download_Manual/44405/. Consulta: 28 de enero de 2019.

Figura 25. Motor de ensayo



Fuente: elaboración propia.

5.1.1. Determinación del flujo de gas requerido

Para poder dimensionar el electrolizador se debe partir de la cantidad de gas requerido, se procederá a calcular el consumo de gas que requiere el motor en estudio.

Se considerará una velocidad promedio de ralentí del motor de 2 000 rpm y un rendimiento de barrido del 30 %.

$$\dot{V}_{Mezcla} = \frac{V}{t} * rendimiento de barrido$$
 (5.1)

Donde:

 \dot{V}_{Mezcla} = Flujo volumétrico de la mezcla [lpm] V = Volumen en [l] t = Tiempo en [minutos]

$$\dot{V}_{Mezcla} = 21 \text{ cm}^3 \left(\frac{1 \text{ litro}}{1 000 \text{ cm}^3}\right) \left(\frac{2 000 \text{ rev}}{\text{min}}\right) \left(\frac{1 \text{ tiempo de admisión}}{1 \text{ rev}}\right) * 0.3 = 12.6 \text{ lpm}$$

Partiendo de la ecuación de la combustión teórica del hidrógeno (ecuación 4.1) y considerando que se utiliza el aire como oxidante podemos calcular las fracciones molares y el consumo volumétrico para cada uno de los elementos.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{79}{21}\right)N_2 \to H_2O + 1,88 N_2$$
 (5.2)

Consumo volumétrico =
$$\dot{V}_{Mezcla} * fracción molar$$
 (5.3)

Tabla XIII.Moles, fracción molar y consumo volumétrico para cada unode los elementos

Elementos	Moles	Fracción molar	Consumo volumétrico [lpm]
H ₂	1	0,295	3,717
O ₂	0,5	0,148	1,865
N ₂	1,88	0,556	7,005
Σ	3,38	0,999	12,588

Fuente: elaboración propia.

El volumen molar está dado por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{P}{RT}$$
(5.4)

Donde:

 ρ = Volumen molar [mol m⁻³]

- P = Presión [atm]
- R = Constante universal de los gases ideales [atm mol⁻¹ K^{-1}]
- T = Temperatura [K]

A 300 K y 1 atmósfera el volumen molar es:

$$\rho = \frac{1 \text{ atm}}{\left(8,2057 \times 10^{-5} \text{m}^3 \frac{\text{atm}}{\text{mol K}}\right) (300 \text{ K})} = 40,6222 \text{ mol m}^{-3}$$

El flujo molar de hidrógeno es:

Flujo molar
$$= \left(\frac{3,717 \text{ l}}{\text{min}}\right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ 000 l}}\right) \left(\frac{40,622 \text{ mol}}{\text{m}^3}\right) = 0,151 \text{ mol min}^{-1}$$

 $\rho H_2 \text{ (gas STP)} = 0,0899 \text{ kg} m^{-3}$

El consumo de hidrógeno es:

$$\dot{V}_{H_2}$$
 = flujo molar * peso de H₂ * peso específico H₂ (5.6)

$$\dot{V}_{H_2} = \left(\frac{0,151 \text{mol}}{\text{min}}\right) \left(\frac{0,002 \text{ kg}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{\text{m}^3}{0,0899 \text{ kg}}\right) \left(\frac{1\ 000\ \text{l}}{1\ \text{m}^3}\right) = 3,359 \text{ lpm}$$

Se debe tomar en cuenta que del gas que es generado por el electrolizador a construir solo aproximadamente el 66,7 % es hidrógeno, el resto es oxígeno. El flujo de oxíhidrógeno requerido es:

$$\dot{V}_{HHO} = 3,359 \frac{l H_2}{min} * \left(\frac{1 l HHO}{0,667 l H_2}\right) = 5,036 lpm$$

Velocidad angular (rpm)	Flujo volumétrico (lpm)	Consumo volumétrico (lpm)	Flujo molar (mol min ⁻¹)	Consumo de hidrógeno (Ipm)	Consumo HHO (Ipm)
2000	12,60	3,72	0,15	3,36	5,04
2500	15,75	4,65	0,19	4,20	6,29
3000	18,90	5,58	0,23	5,04	7,55
3500	22,05	6,50	0,26	5,88	8,81
4000	25,20	7,43	0,30	6,72	10,07
4500	28,35	8,36	0,34	7,56	11,33
5000	31,50	9,29	0,38	8,40	12,59
5500	34,65	10,22	0,41	9,24	13,85
6000	37,80	11,15	0,45	10,08	15,11
6500	40,95	12,08	0,49	10,92	16,37
7000	44,10	13,01	0,53	11,76	17,63
7500	47,25	13,94	0,57	12,60	18,89
8000	50,40	14,87	0,60	13,44	20,15
8500	53,55	15,80	0,64	14,28	21,40
9000	56,70	16,73	0,68	15,12	22,66

Tabla XIV. Flujos requeridos por el motor a diferentes regímenes

Fuente: elaboración propia.



Figura 26. Gráfico velocidad angular vs consumo de HHO.

Fuente: elaboración propia.

5.1.2. Área activa

El área activa es únicamente el área de las placas que se encuentra en contacto con el electrolito.





Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

A =
$$\left[(2) \left(\frac{1}{2}\right) (23,56) (23,56) + (130,89) (23,56) + (154,44) (178) \right] \left(\frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}}\right)^2$$

= 311,29 cm²

 $I_{max} = 0,0837 \text{ A cm}^{-2} * 311,29 \text{ cm}^{2} = 26,05 \text{ A}$

5.1.3. Cálculo de la corriente teórica

De la ecuación de gases ideales tenemos que:

$$n = \frac{P * V}{R * T}$$
(5.7)

Por la definición de un culombio tenemos que:

$$Q = I * t \tag{5.8}$$

Sustituyendo las ecuaciones 5.7 y 5.8 en la ecuación de la Ley de Faraday (ecuación 2.13) obtenemos la siguiente expresión:

$$I * t = \frac{P * V * z * F}{R * T}$$
(5.9)

Despejando V de la ecuación 5.9 tenemos que:

$$V = \frac{I * t * R * T}{P * z * F}$$
(5.10)

$$V_{H_2} = \frac{I * t * R * T}{P * z_{H_2} * F}$$
(5.11)

$$V_{O} = \frac{I * t * R * T}{P * z_{O_{2}} * F}$$
(5.12)

$$\Rightarrow V_{\rm HHO} = V_{\rm H_2} + V_{\rm O_2} = \frac{I * t * R * T}{F * p * z_{\rm H_2}} + \frac{I * t * R * T}{F * p * z_{\rm O_2}}$$
(5.13)

Donde:

V = Volumen del gas [l]

R = Constante universal de los gases ideales [l atm mol⁻¹ K⁻¹)]

I = Corriente eléctrica [A]

T = Temperatura [K]

F = Constante de Faraday [A s mol⁻¹]

p = Presión [atm]

t =Tiempo [s]

z = Número de electrones en exceso [2 para el hidrógeno y 4 para el oxígeno]

Asumiendo que el electrolizador funciona bajo condiciones estándar (STP) a 1 A y durante 1 minuto tenemos:

$$V_{\rm HHO} = \frac{0,08205746 * 1 * 273,15 * 60}{96\,485 * 1 * 2} + \frac{0,08205746 * 1 * 273,15 * 60}{96\,485 * 1 * 4}$$

 $V_{\rm HHO} = 0,0070 + 0,0035$

$$V_{\rm HHO} = 0,0105$$
 l

Esto corresponde a 0,0105 lpm A⁻¹ o 1,5944 A lpm⁻¹ por celda.

La corriente necesaria para generar el flujo de gas requerido es:

$$I_{\rm flujo} == \frac{1,5944 \,\text{A}}{\text{lpm}} * 5,036 \,\text{lpm} = 8,0293$$

5.2. Electrolizador propuesto

El electrolizador a construir será un electrolizador alcalino de celda seca. Al no tener en su construcción una membrana separadora el electrolizador no generara hidrógeno puro sino una mezcla de hidrógeno y oxígeno lo que se conoce como oxihidrógeno (HHO) o gas Brown.

Se construirá un electrolizador alcalino con una configuración de 7 placas por celda (+ n n n n n -) y con siete apilamientos o celdas, teniendo un total de 43 placas, 4 positivas, 4 negativas y 35 neutras. Para los electrodos se empleará acero inoxidable serie 304 de 0,9 mm de espesor. Se eligió este material debido a la disponibilidad en el país y también debido al costo.



Figura 28. Agujeros realizados a las placas

Agujeros para el traslado del electrolito

Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Figura 29. Placas positiva y negativa



Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.



Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.





Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Las juntas se elaborarán con caucho de 1/16" de espesor, irán colocados separando las placas entre sí y entre las placas y las tapas frontal y trasera, siendo en total 42 Juntas.



Figura 32. Tapas frontal y trasera

Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Las tapas frontal y trasera están fabricadas con plancha de polietileno de alta densidad de 15 mm de espesor. Cada tapa posee un agujero inferior para la entrada del electrolito y un agujero superior para la salida del gas. La tapa frontal posee dos agujeros extra en los cuales se colocaran dos acoples unidos por segmento de manguera de vinilo que servirá como un medidor de nivel del líquido dentro de la celda.

Figura 33. Tapa frontal con acoplamientos para manguera de 3/8"



Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Figura 34. Diseño final del electrolizador alcalino de celda seca con 7 apilamientos



Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

Para mayor detalle de todos los componentes del electrolizador pueden consultarse los planos mostrados en la sección de anexos.

5.2.1. Proceso de fabricación y montaje

Durante el proceso de fabricación del electrolizador se emplearon diversos procesos de manufactura, aserrado para el corte de las placas y las tapas frontal y trasera. Taladrado de los agujeros de circulación del electrolito y gas tanto en las placas como en las tapas. Roscado de los agujeros de las tapas para poder ajustar los acoples de las mangueras.

Figura 35. Taladrado de las tapas frontal y trasera empleando un taladro de pedestal



Fuente: elaboración propia.

Figura 36. Corte de las juntas de caucho



Fuente: elaboración propia.

Para aumentar la superficie de contacto de las placas se trató la superficie con papel de lija creando un patrón de "X" con líneas que se cortan a 45 grados. Las juntas fueron fijadas a las placas empleando Silicon RTV.

Figura 37. Placa con junta fijada después del proceso de lijado de la superficie



Fuente: elaboración propia.

Para evitar que los tornillos que cierran la celda pudieran causar un corto circuito al entrar en contacto con las placas se aislaron empleando manguera de vinilo de $\frac{1}{4}$ ".

Figura 38. Ensamblaje del electrolizador



Fuente: elaboración propia.

5.2.2. Electrolito

Para la experimentación se empleó como electrolito hidróxido de sodio (soda caustica) debido a su eficiencia, su disponibilidad y bajo costo. La proporción a emplear será 25 % en peso. La soda caustica fue disuelta en agua destilada para evitar los efectos contraproducentes que podría generar emplear agua cruda como incrustaciones en la superficie de las placas.

Formación del hidróxido de sodio:

$$Na_2 0 + H_2 0 \Rightarrow 2NaOH \tag{5.14}$$

5.2.3. Prueba de materiales

Todos los materiales seleccionados fueron expuestos a una solución de agua destilada e hidróxido de sodio al 25 % en peso para estudiar la reacción que cada uno de estos materiales presentaba.

5.2.4. Fuente de energía

Como fuente de energía se emplearon dos transformadores de núcleo de láminas de acero conectados en paralelo los cuales pueden suministrar una corriente máxima de 125 amperios a 12 voltios aproximadamente, dando como resultado una potencia de 1 500 Watts como máximo.

Para trabajar el electrolizador emplea corriente directa, debido a esto la salida de los transformadores se rectificará por medio de 12 puentes de diodos con una capacidad máxima es de 50 amperios a 12 voltios, es decir, 7 200 Watts. La capacidad de los puentes rectificadores está sobredimensionada con respecto a la capacidad de los transformadores, esto con el objetivo de evitar el sobrecalentamiento y alargar la vida útil de los diodos.

Figura 39. Puente rectificado 50 A 1 000 V KBPC5010



Fuente: https://cdtechnologia.net/semiconductores/640-puente-rectificador-50a-1000vkbpc5010.html. Consulta: 15 de mayo de 2019.

5.2.5. Presupuesto

En la tabla XV se detallan los costos de la construcción del electrolizador.

Tabla XV. Presupuesto de fabricación del electrolizador

Concepto	Unidades	Precio unitario	Cantidad	Sub Total
Placas de acero inoxidable serie 304	Unidad	Q10,00	43	Q430,00
Junta de caucho natural de 1/16" de espesor	Unidad	Q0,53	44	Q23,40
Tapa de polietileno de alta densidad	Unidad	Q150,00	2	Q300,00
Acople Y para manguera de 3/8"	Unidad	Q10,00	2	Q10,00
Acople de codo para manguera de 3/8"	Unidad	Q10,00	4	Q10,00
Llave de paso	Unidad	Q20,00	2	Q20,00
Válvula anti retorno	Unidad	Q10,00	2	Q10,00
Manguera de vinil de 3/8"	Yarda	Q6,00	10	Q60,00
Manguera de vinil de 1/4"	Metro	Q3,00	2	Q6,00
Tornillo 1/4"X6"	Unidad	Q6,00	12	Q72,00
Varilla roscada	Unidad	Q3,00	2	Q6,00
Tuerca 1/4"	Unidad	Q0,50	30	Q15,00
Arandela 1/4"	Unidad	Q0,25	28	Q7,00
Diodo rectificador	Unidad	Q20,00	12	Q240,00
Total				Q1 012,40

Fuente: elaboración propia.

5.3. Componentes del sistema de generación de hidrógeno

La configuración de todos los elementos que componen el sistema de generación de es la que se muestra en la siguiente figura 40.





Fuente: elaboración propia, empleando Paint.NET v4.0.6.

5.3.1. Depósito de electrolito

Como depósito de electrolito se empleó un recipiente de polietileno de alta densidad de 5 litros de capacidad con tapa roscada con paredes planas para facilitar la colocación de los acoples para manguera.

Tanto para el flujo del electrolito como el del gas se empleó manguera de vinilo de 3/8" y para facilitar la conexión de las mangueras se emplearon acoples de poliopropileno tal y como el que se muestra en la figura 41.

Figura 41. Acople de manguera de codo 1" NPT a 3/8"



Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.

5.3.2. Componentes de seguridad

Se describen los componente se seguridad.

5.3.2.1. Burbujeador

En el conducto de admisión cerca de la lumbrera de admisión se puede presentar una sobrepresión debido a alguna llama de retroceso (*Backfire*) y el burbujeador es la barrera de protección que evitará que si se genera una explosión está llegue hasta el depósito del electrolito.

Como burbujeador se empleó recipiente de polietileno de alta densidad de 1 litro de capacidad con tapa roscada el cual se llenó con agua cruda.
Figura 42. Conjunto del depósito de electrolito y burbujeador



Fuente: elaboración propia.

5.3.2.2. Válvula antirretorno

Las válvulas antirretorno también conocidas como válvulas de retención, válvulas uniflujo o válvulas *check* se emplean en sistemas de fluidos ya sean gaseosos o líquidos para permitir flujo en una dirección y para bloquear el mismo en la dirección contraria.

Se ubicaron válvulas antirretorno en la salida del gas del depósito del electrolito y en la salida del burbujeador, esto con el fin de evitar el retorno del gas y como dispositivos de seguridad en el caso del retorno de llama.



Figura 43. Válvula antirretorno plástica

Fuente: elaboración propia.

5.3.3. Caudalímetro

El caudalímetro empleado para medir la tasa de producción del gas es un dispositivo sencillo el cual basa en el principio de la recolección de gas en agua y consiste en tres tubos concéntricos de diferentes diámetros. Dos son de un diámetro muy parecido de manera que uno encaja en el otro y puede moverse con facilidad. Se requiere que un tubo tenga un diámetro más pequeño que los otros dos, este servirá para la salida del gas. El tubo de mayor diámetro se llena con agua para que esta sirva de sello.

Figura 44. Caudalímetro



5.4. Pruebas y análisis

Se inició realizando pruebas de generación con el electrolizador, para medir su rendimiento y los parámetros de funcionamiento para posteriormente vincularlo al motor de combustión interna.

Figura 45. Equipo de generación de hidrógeno gas





Figura 46. Generación de gas durante las pruebas iniciales



Durante la realización de las primeras pruebas en la etapa experimental con el motor en marcha, se presentó un *backfire* lo que ocasionó la destrucción del depósito del electrolito. Esto demuestra la importancia de contar con un elemento intermedio que no permita que la llama llegue hasta el depósito.

Figura 47. Destrucción del depósito de electrolito después de una explosión causada por un *backfire*



Fuente: elaboración propia.

5.4.1. Medición de voltaje y amperaje

A la salida de la fuente se tiene una tensión de 11,50 V y debido a la configuración seleccionada para las placas (+ n n n n n -) se tienen 6 compartimientos de agua por apilamiento con lo que se obtienen 1,92 voltios por apilamiento.

La medición de la corriente que circula por la celda se realizó empleando un multímetro digital de gancho, manteniéndose una lectura estable de 109 A.

Figura 48. Medición de corriente y voltaje de funcionamiento del electrolizado



Fuente: elaboración propia.





5.4.2. Estimación del caudal real obtenido

Empleando el caudalímetro detallado anteriormente se realizaron diez corridas de las cuales se obtuvo el tiempo promedio que el electrolizador tardaba en generar 200 ml de gas.

Tabla XVI.Tiempos cronometrados en la generación de 200 ml dehidrógeno

No.	Tiempo [s]
1	3,6200
2	3,6700
3	3,7500
4	3,6200
5	3,5500
6	3,6800
7	3,6800
8	3,7500
9	3,6900
10	3,5600
\bar{x}	3,6450

Fuente: elaboración propia.

$$\dot{V}_{HHO} = \left(\frac{200 \text{ ml}}{3,6450 \text{ s}}\right) * \left(\frac{1 l}{1 000 \text{ ml}}\right) * \left(\frac{60 s}{1 \text{ min}}\right) = 3,292 \text{ lpm}$$

5.4.3. Cálculo de la eficiencia

La eficiencia en operación del electrolizador puede calcularse mediante la expresión 2.21.

$$\varepsilon = \frac{3,292}{6,860} * 100 = 48\%$$

5.4.4. Cálculo del factor de capacidad

Mediante la ecuación 2.23 calculamos el factor de capacidad.

$$MMW = \frac{200 * 60}{3,6450 * 11,50 * 109} = 2,62 \text{ ml } W^{-1} \text{min}^{-1}$$

5.4.5. Cálculo del costo por la energía empleada para la generación

Partimos de calcular la potencia real consumida por la celda:

$$P = I * V \tag{5.15}$$

Donde:

P = Potencia [W] I = Corriente [A]

V = Voltaje [V]

Cargo por energía con IVA 1,982 Q/kWh²⁰

Costo de energía =
$$\left(\frac{3,6450 \text{ s}}{200 \text{ ml}}\right) * \left(\frac{1\ 000 \text{ ml}}{1\ \text{l}}\right) * \left(\frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}}\right) * \left(\frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}}\right) * \left(\frac{1,982\ \text{Q}}{1\ \text{*}\ 10^3 \text{W}\ \text{h}}\right) * 1\ 253,50\ \text{W}$$

= 0,012 Q l H₂⁻¹

²⁰ energuate.com. ¿*Cuánto cuesta la luz*? http://www.energuate.com/cuanto-cuesta-la-luz. Consulta: 14 de mayo de 2019.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS		
Tipo de electrolizador	Alcalino de celda seca	
Electrolito	Hidróxido de Sodio	
Dimensiones (cmxcmxcm)	24X24X13,85	
Peso vacío (kg)	13,30	
Número de apilamientos	7	
Número de placas	43	
Tamaño de las placas (cmxcm)	20x20	
Condiciones de funcionamiento	NPT (20°C 1 atm)	
Corriente de funcionamiento (A)	109,0	
Tensión de funcionamiento (V)	11,50	
Potencia consumida (Watts)	1 253,50	
Producción (lpm)	3,29	

Tabla XVII. Especificaciones técnicas del electrolizador.

CONCLUSIONES

- 1. El funcionamiento de cualquier tipo de electrolizador está fundamentado en la primera ley de Faraday, esta dice que la cantidad de gas producido mediante un proceso electroquímico es directamente proporcional a la carga eléctrica consumida por el electrolizador. La geometría de un electrolizador puede ser variable y no es posible determinar con exactitud las características físicas que debería tener un electrolizador ideal, sin embargo, se debe tener en cuenta que las características físicas también determinarán ciertos parámetros de funcionamiento como el área activa y por ende la densidad de corriente. En cuanto a los tipos de electrolizadores la principal característica que los diferencia es la disposición de los electrodos con respecto al electrolito, si los electrodos están completamente inmersos en el electrolito se le denomina electrolizadores de celda húmeda, por el contrario si solo una parte de los electrodos está en contacto con el electrolito se trata de un electrolizador de celda seca.
- 2. Uno de los mayores retos en la realización de un proyecto de esta naturaleza es la obtención de la tasa de producción de hidrógeno deseada empleando la menor cantidad de energía eléctrica, y se seleccionó un electrolizador alcalino de celda seca, con base al estudio realizado se determinó que es la configuración que permite tener las menores pérdidas energéticas, principalmente porque los bordes de las placas no están en contacto con el electrolito evitando que la corriente se fugue a través de ellos, además se facilita la refrigeración de las placas por medio del aire del ambiente.

159

- 3. Son muchas las variables que intervienen en el buen funcionamiento de un electrolizador y es imposible modificar alguna de ellas sin afectar a las demás, las que se consideraron como críticas para la realización de este proyecto fueron el área activa, la densidad de corriente y el voltaje por placa, tomando en cuenta que cada celda no llegara al límite máximo teórico de generación. Se diseñó y se construyó un electrolizador de celda seca y está compuesto por 43 placas que forman 7 celdas o apilamientos con esto se obtuvo un caudal de 3,29 lpm.
- 4. Durante las pruebas experimentales se determinó que el electrolizador construido en operación consume una corriente de 109 amperios y trabaja con un voltaje por placa de 1,92 voltios, con lo que se obtuvo un factor de capacidad del 2,62 ml W⁻¹ min⁻¹ y una eficiencia de 48 %. La tasa de producción real fue más baja que la teórica principalmente porque al momento en que inicia la generación del gas, la presión ejercida por este hace que parte del electrolito retorne al depósito reduciendo el área efectiva, además se deben tener en consideración las pérdidas ocasionadas por la formación de burbujas en la superficie de las placas tal y como se describió en el apartado 2.3.4. A pesar de que la tasa de producción real fue menor que la teórica fue posible cumplir los requerimientos necesarios para el funcionamiento satisfactorio del motor de estudio. Cabe resaltar que durante la experimentación se logró demostrar que es posible que un motor de combustión interna sin ninguna modificación. funcione empleando únicamente hidrógeno como combustible.
- 5. El costo elevado en la realización de este tipo de proyectos radica en las características especiales que deben presentar todos los materiales para resistir al ambiente corrosivo que genera el electrolito. El costo total del

proyecto fue de Q1 012,40, es apreciable que los elementos que más impactaron fueron el acero inoxidable de las placas, y el polietileno de alta densidad de la tapa frontal y trasera. Con base en el análisis realizado se determinó que el costo estimado de generación de hidrógeno a partir del electrolizador construido es de Q0,012 $I^{-1} H_2^{-1}$.

RECOMENDACIONES

- 1. Si se está comenzando a experimentar con hidrógeno gaseoso y se desea diseñar y construir un electrolizador para este tipo de aplicaciones, por razones de seguridad lo más aconsejable es que se diseñe un sistema bajo demanda, no es recomendable que se trate de almacenar el hidrógeno mucho menos si es una mezcla de gases como el gas HHO como en el caso de este proyecto.
- 2. Al momento de realizar las pruebas experimentales es indispensable que antes de accionar cualquier fuente de ignición se verifique por cualquier medio la existencia de fugas, además lo más adecuado es realizar las pruebas en un espacio abierto de manera que si existe alguna fuga se reduzca al mínimo la probabilidad de asfixia, o que se alcance el rango de inflamabilidad.
- 3. Para la rectificación de la corriente se deben emplear puentes rectificadores de capacidad adecuada, tratando de encontrar un número óptimo de manera que no sean demasiados para dificultar su conexión, pero también teniendo en cuenta que mientras menor sea la corriente que manejen mejor será la disipación de calor.
- 4. Al momento de necesitar emplear algún tipo de adhesivo ya sea para fijar algún componente interno o para sellar algún tipo de fuga es importante únicamente emplear adhesivos epóxicos, que sean compatibles con las características del electrolito que se está empleando.

- Siempre se debe verificar el nivel del electrolito dentro del electrolizador antes y durante su operación, trabajar con un nivel bajo ocasionará una reducción en la eficiencia favoreciendo a la generación de calor.
- 6. Verificar periódicamente durante la realización de las pruebas la formación de agua en el colector de escape y en el cárter, debido a que durante la combustión del hidrógeno el único subproducto es el vapor de agua, y la condensación puede generar efectos adversos para los materiales y el lubricante.

BIBLIOGRAFÍA

- AKASH NIRMAL KUMAR, J., GOWTHAM, N. and SENTHIL S. Design and fabrication of hydrogen powered ic engine. International. 2014. 4 p.
- 2. BESSARABOV, Dmitri, et al. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. 1a ed. Florida: CRC Press, 2016. 389 p.
- 3. College of the Desert. *Hydrogen use in internal combustion engines.* center for advanced transportation technologies, 2001. 29 p.
- CORBO, Pasquale., MIGLIARDINI, Fortunado and VENERI, Ottorino. Hydrogen fuel cells for road vehicles. London: Springer, 2011. 245 p.
- DE TROYA CALATAYUD, José. Estudio comparativo del uso del hidrógeno frente a combustibles fósiles en motores de combustión interna en buques. Departamento de CC de la Navegación Área de Construcciones Navales, Universidad de La Coruña. 23 p.
- FÁBREGA RAMOS, Marc. Hidrógeno: Aplicación en motores de combustión interna. Proyecto de final de carrera de Ingeniería Técnica Naval. Facultad de Náutica de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009. 148 p.

- FELDER, Richard and ROUSSEAU, Ronald. *Elementary principles of chemical processes.* 3rd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2005.
 675 p.
- GÁMEZ FRANCO, Daniel. *El hidrógeno y sus aplicaciones energéticas*. Institut La Ferreria, Barcelona, 2010. 134 p.
- GANDÍA, Luis. Renewable hydrogen technologies: production, purification, storage, applications and safety. 1a ed. New York: Elsevier Science & Technology, 2013. 460 p. ISBN: 978-0-444-56352-1.
- GENOVESE, Joe. Hydrogen production cost estimate using water electrolysis. Colorado: National Renewable Energy Laboratory. 2009. 44 p.
- GILLINGHAM, Kenneth. Hydrogen internal combustion engine vehicles: a prudent intermediate step or a step in the wrong direction?. Stanford University, 2007. 28 p.
- GODULA-JOPEK, Agata and STOLTEN, Detlef. Hydrogen production: by electrolysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015. 402 p. ISBN: 978-3-527-67653-8.
- GÖLLEI, Attila. Measuring and optimisation of hho dry cell for energy efficiency. Bulletin of Engineering, 2014, vol. 4, no. 7, p.19-22. 4 p. ISSN: 2067 – 3809.

- 14. HARPER, *Gavin. Fuel cell projects for the Evil Genius.* USA: McGraw-Hill, 2008.196 p.
- MMW. [en línea]. <http://www.hho4free.com/mmw.html>. [Consulta: 20 de diciembre de 2016].
- Number of plates. [en línea]. <http://www.hho4free.com/mmw.html>.
 [Consulta: 20 de diciembre de 2016].
- KATES, Edgar y LUCK, William. Motores Diesel y de gas de alta compresión. 1a ed. Barcelona: Reverté, 1982. 550 p. ISBN: 84-291-4837.
- KLEPERIS, Janis and LINKOV, Vladimir. *Electrolysis.* 1a ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. 290 p. ISBN 978-953-51-0793-4.
- LÓPEZ RAMÍREZ, Juan. Modelo dinámico de un electrolizador alcalino.
 Universidad de Sevilla. 110 p.
- MACCARLEY, Carl. Electronic fuel injection techniques for hydrogen fueled internal combustion engines. Master of Science in Engineering. University of California, 1978. 117 p.
- MAYANDÍA AGUIRRE, Antonio. Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. Proyecto fin de carrera. Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Carlos III de Madrid, 2009. 231 p.

- 22. MOLKOV, Vladimir. *Fundamentals of hydrogen safety engineering I.* 2012. 216 p. ISBN 978-87-406-0226-4.
- MOLKOV, Vladimir. Fundamentals of hydrogen safety engineering II.
 2012. 232 p. ISBN 978-87-403-0279-0.
- 24. RAMIREZ PIEDRAHITA, Gustavo. Soldadores a gas hho: Teoría y criterios de diseño. Universidad Nacional de Colombia, 2015. 150 p.
- REVANKAR, Shripad and MAJUMDAR, Pradip. *Fuel cells: Principles, design, and analysis.* Florida: CRC Press, 2014. 682 p. ISBN-13: 978-1-4822-3541-8.
- 26. SHERIF, S.A. *Handbook of hydrogen energy*. 1a ed. CRC Press, 2014. 1020 p. ISBN-13: 978-1-4200-5450-7.
- STOLTEN, Detlef and EMONTS, Bernd. Hydrogen science and engineering: Materials, processes, systems and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016. 1137 p. ISBN: 978-3-527-67429-9.
- SUDARMANTA, Bambang., DARSOPUSPITO, Sudjud and SUNGKONO, Djoko. Application of dry cell hho gas generator with pulse Width modulation on sinjai spark ignition engine performance. International Journal of Research in Engineering and Technology, vol. 5, no. 2, 2016. 9 p. eISSN: 2319-1163.
- 29. TEED LITHERLAND, P. *The chemistry and manufacture of hydrogen*. New York: Longmans, Green and Company, 1919. 152 p.

- VELÁSQUEZ PIEDRAHÍTA, Juan y QUINCENO CASTAÑEDA, John.
 Diseño de un sistema de generación de hidrógeno por electrólisis.
 Trabajo de graduación de Ing. Mecánica. Facultad de Ingeniería
 Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira, 2013. 63 p.
- VERHELST, Sebastian and WALLNER, Thomas. Hydrogen-fueled internal combustion engines. Progress in energy and combustion science, 2009, vol. 35, no. 6. 38 p.
- WEEKS, Samuel. Review of the prospects for using hydrogen as a fuel source in internal combustion engines. London: H2FC Working Paper, 2016, vol. 2, no. 2. 64 p.
- WISEMAN, George. *Brown's Gas: Book 2.* Eagle-Research, Inc, 2009.
 59 p. ISBN: 1-895882-19-2.
- 34. YAN, Xing and HINO, Ryutaro. Nuclear hydrogen production handbook.
 1a ed. Hoboken: CRC Press, 2011. 878 p. ISBN-13: 978-1-4398-1084-2.
- 35. ZENG, Kai. and ZHANG Dongke. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications.* Progress in energy and combustion science, 2009, vol. 36, no. 2010. 20 p.
- 36. ZHANG, Jin. *Hydrogen generation, storage, and utilization*. 1a ed. Wiley, 2014. 208 p. ISBN: 978-1-118-14063-5.
- ZOULIAS, Emmanuel. A review on water electrolysis. Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Greece. 18 p.

ANEXO

Anexo 1. Planos del electrolizador construido





















Fuente: elaboración propia, empleando SOLIDWORKS 2016.