



V.O
FACULTAD DE INGENIERIA
Departamento Ingeniería Eléctrica

Proyecto Trabajo Final

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería

Mes Noviembre. Año 2015

“Estudio de las Pilas de Hidrógeno como Alternativa Energética, y su Aplicación en el Transporte Público de Mar del Plata”

Alumnos: Eriksen, Luciano **Matricula:** 11.929

Sapa, Fernando 11.213

Carrera: Ingeniería Electromecánica

Tutor: Mg. Ing. Claudio Dimenna

Evaluadores: Ing. Agüero, Carlos
Mg. Ing. Jacob, Susana
Ing. Menna, Máximo



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL HIDRÓGENO	7
1.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ARGENTINA Y MUNDIAL	7
1.2 ALTERNATIVAS AL PETRÓLEO – ENERGÍAS RENOVABLES	12
1.2.1 Energía Solar	12
1.2.2 Energía Eólica.....	13
1.2.3 Energía Hidráulica	14
1.2.4 Energía derivada de Biomasa	16
1.2.4 Energía Geotérmica.....	18
1.2.5 Energía Mareomotriz, Undimotriz y de las corrientes marítimas.....	18
1.2.6 Generación de energía.....	19
1.3 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	22
1.3.1 Introducción al hidrógeno	22
1.3.2 Economía del Hidrógeno.....	24
1.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.....	26
1.4.1 Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles	26
1.4.2 Producción de hidrógeno a partir de energías renovables	28
1.5 ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE DE HIDRÓGENO	42
1.5.1 Gas comprimido.....	43
1.5.2 Hidrógeno líquido.....	47
1.5.3 Almacenamiento en hidruros metálicos	48
1.6 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ARGENTINA Y EL MUNDO	50
1.7 ENTES REGULADORES DEL HIDRÓGENO Y MARCO LEGAL	53
BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1	58
CAPÍTULO 2. CELDAS DE COMBUSTIBLE	59
2.1 RESEÑA HISTÓRICA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	59
2.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	63
2.3 CARACTERÍSTICAS CONSTRUCTIVAS	65
2.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	78
2.5 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO	82
2.5.1 Funcionamiento del electrolito de polímero	82
2.5.2 Electrodo y su estructura.....	86
2.5.3 Manejo del agua	89
2.5.4 Refrigeración y suministro de aire	95
2.5.5 Conexiones en las celdas PEM – las Placas Bipolares.....	97

2.5.6 Presiones de funcionamiento	105
2.6 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO ALCALINO (AFC)	112
2.6.1 Tipos de celdas de combustible alcalinas	113
2.6.2 Presión y Temperatura de funcionamiento	120
2.6.3 Electrodo para Celdas de Combustible con Electrolito Alcalino	121
2.6.4 Conexiones entre celdas	125
2.6.5 Problemas y desarrollos	126
2.7 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)	127
2.7.1 Reacciones en el ánodo y catalizadores.....	128
2.7.2 Electrolito y combustible sin reaccionar (fuel crossover).....	135
2.7.3 Reacciones en el Cátodo y Catalizadores	138
2.7.4 Producción de metanol, Almacenamiento y Seguridad.....	139
2.7.4.1 Producción de metanol	139
2.7.4.2 Seguridad del metanol	140
2.7.4.3 Comparación entre metanol y etanol	142
2.7.4.4 Almacenamiento de metanol	143
2.8 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).....	144
2.8.1 El electrolito	144
2.8.2 Electrodo y catalizadores.....	145
2.8.3 El Stack.....	146
2.8.4 Colectores y Refrigeración del stack.....	148
2.8.5 Rendimiento de las PAFC	149
2.8.5.1 Presión de funcionamiento de las PAFC.....	149
2.8.5.2 El efecto de la temperatura	150
2.8.5.3 Efectos de la utilización de combustible y oxidante	151
2.8.5.4 Efectos del monóxido de carbono y el azufre	152
2.9 CELDA DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)	153
2.9.1 Implicancias de usar un electrolito de carbonato fundido	157
2.9.2 Componentes de las celdas con electrolito de carbonato fundido	158
2.9.2.1 El electrolito	158
2.9.2.2 Ánodos	160
2.9.2.3 Cátodos	162
2.9.2.4 Componentes no porosos	163
2.9.3 Configuración del stack y sellado.....	163
2.9.3.1 Colectores	164
2.9.4 Reformado interno	165
2.9.5 Rendimiento	168
2.9.5.1 Influencia de la presión	169

2.9.5.2 Influencia de la temperatura	171
2.10 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	173
2.10.1 Componentes de las SOFC.....	175
2.10.1.1 Electrolito.....	175
2.10.1.2 Ánodo	178
2.10.1.3 Cátodo	179
2.10.1.4 Material de interconexiones	179
2.10.1.5 Materiales para el sellado	180
2.10.2 Diseños prácticos y disposiciones de los stack para celdas SOFC.....	181
2.10.2.1 Diseño tubular	181
2.10.2.2 Diseño Plano	184
2.10.2.3 SOFC planas integradas y diseños de alta densidad de potencia de tubo plano	185
2.10.3 Rendimiento de las SOFC.....	185
2.10.3.1 Influencia de la presión	186
2.10.3.2 Influencia de la temperatura	186
2.10.4 SOFC de temperatura intermedia (IT)	187
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2	190
CAPÍTULO 3. APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	193
3.1 INTRODUCCIÓN.....	193
3.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE EN LOS AUTOBUSES URBANOS	198
3.3 NUEVA GENERACIÓN DE AUTOBUSES URBANOS HÍBRIDOS	202
3.4 COSTOS DE OPERACIÓN DE LOS BUSES A CELDA DE COMBUSTIBLE	206
3.5 ANÁLISIS DE COSTOS EN LA IMPLEMENTACIÓN DE BUSES DE HIDRÓGENO EN LA CIUDAD DE MAR DEL PLATA.....	208
3.6 POSIBILIDADES PARA LA INSERCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FCB	233
3.7 DESCRIPCIÓN DE LAS EMISIONES EN LOS BUSES DIÉSEL	246
3.8 MARCO NORMATIVO DE LAS EMISIONES DE GASES CONTAMINANTES	250
3.9 EVALUACIÓN AMBIENTAL DE LOS DISTINTOS ESCENARIOS.....	252
BIBLIOGRAFIA CAPÍTULO 3	256
CONCLUSIONES	258

INTRODUCCIÓN

Dadas las diversas problemáticas energéticas que se vienen sucediendo en el mundo y fundamentalmente en la Argentina, mediante la presentación del siguiente trabajo, se intentará dar un panorama general de estos conflictos y una solución alternativa mediante las llamadas celdas de combustible, un dispositivo que requiere hidrógeno para su funcionamiento.

En el CAPÍTULO 1 plantearemos las problemáticas energéticas debido a la escasez de reservas de petróleo y cómo afecta esto a nuestro país, que se vale de éste combustible para generar la mayor parte de la energía eléctrica que se consume.

Hablaremos de los recursos renovables que actualmente se utilizan, las zonas geográficas donde estos pueden ser mejor aprovechados, y los proyectos ya instalados.

Introduciremos al hidrógeno como vector energético, comenzando con sus características principales y propiedades desde el punto de vista de su uso como combustible. Describiremos los distintos métodos para su obtención, haciendo énfasis en aquellos que utilizan recursos renovables como materia prima. A continuación, seguiremos describiendo la cadena de producción, analizando factores como el transporte y el almacenamiento. Analizaremos en números cómo es en la actualidad la industria del hidrógeno, quienes son los actores principales en el mundo y cuáles son los proyectos más significativos. Por último, para este apartado, comentaremos el marco legal que cuenta el país para una posible inserción de este combustible.

En el CAPÍTULO 2, comenzaremos repasando los hechos históricos más relevantes que devinieron en la creación de la pila de hidrógeno como tal. Explicaremos el principio de funcionamiento de las celdas de combustible y las reacciones mediante las cuales el hidrógeno puede ser convertido en energía. Analizaremos las características básicas de las celdas de combustible, elementos que la componen y requisitos para su funcionamiento. Para separarlas nos valdremos de la clasificación adoptada por el ámbito científico y de estudio de esta tecnología, esto es, según el electrolito utilizado. Daremos a conocer las aplicaciones más utilizadas para cada tipo, en función de su temperatura de funcionamiento y rango de potencia aplicable.

Ahondaremos en detalle sobre cada tipo de celda de combustible, dando características de las estructuras moleculares utilizadas en los electrolitos, reacciones que se llevan a cabo, presiones y temperaturas de funcionamiento, voltaje obtenido,

entre otras especificaciones. Comentaremos acerca de las ventajas y desventajas de cada una, así como también rendimientos esperables.

Por último, en el CAPÍTULO 3, propondremos una posible aplicación de las celdas de combustible en el mercado de la ciudad de Mar del Plata. Dadas las circunstancias mencionadas al principio, sugeriremos la introducción al sector de transporte local un posible cambio de la flota de colectivos diésel por autobuses a celda de combustible. Informaremos sobre los distintos proyectos que se vienen realizando en el mundo sobre este tema, y su potencial desarrollo en los próximos años. Daremos a conocer los diferentes vehículos comerciales que se encuentran en el mercado actualmente, detallando las características constructivas de estos, principalmente de aquellos componentes particulares a esta tecnología.

Haremos una evaluación de los costos implicados en la flota de colectivos actuales, y como estos influyen en el valor de la tarifa que percibe el usuario. Luego, haremos lo mismo, suponiendo que la flota sea reemplazada por buses vehículos a hidrógeno. Plantearemos dos posibles escenarios que pueden suceder de cara al futuro, y de qué manera evolucionarían los costos en el transporte público.

Por último, realizaremos un estudio de impacto ambiental, comentando las reducciones de emisiones que se lograrían al aplicar este sistema de propulsión en los colectivos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL HIDRÓGENO

1.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ARGENTINA Y MUNDIAL

El debate en torno a la disponibilidad de hidrocarburos, ha adquirido en los últimos años una relevancia sin precedentes. Los hidrocarburos constituyen la principal fuente de energía a nivel mundial y son un elemento estratégico, además de fundamental, para el desarrollo económico y social de las naciones.

Los analistas y centros de estudios energéticos más importantes, como OLADE (Organización Latinoamericana de Energía) e IEA (International Energy Agency) prevén un crecimiento del 50% del consumo energético en los próximos 10 años. Pero el problema es que el 80% del petróleo que se consume hoy en el mundo proviene de pozos descubiertos en los '70, los cuales pasaron su madurez y comienza a declinar su límite de extracción diaria [1]. El petróleo, fuente de energía predominante, no sería suficiente para cubrir las necesidades de consumo de las naciones más desarrolladas y la situación se agravaría aún más si los países del Sur continúan con el crecimiento del nivel de vida.

Según el informe del año 2014 de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP o OPEC, por sus siglas en inglés), a lo largo del periodo de proyección 2010-2040, la demanda de energía aumentara en un 60%, pasando de 256 millones de barriles de petróleo equivalente por día [Mboe/d] a 410 [Mboe/d] [2].

Tabla 1.1.1 Pronóstico de la oferta mundial de energía primaria 2010-2040 según OPEP.

	Levels <i>mboe/d</i>				Growth <i>% p.a.</i>	Fuel shares <i>%</i>			
	2010	2020	2035	2040		2010-40	2010	2020	2035
Oil	81.8	88.8	95.4	99.6	0.7	31.9	29.6	27.2	24.3
Coal	72.4	87.4	100.0	111.2	1.4	28.2	29.1	28.4	27.1
Gas	55.2	69.4	87.6	110.9	2.4	21.5	23.1	25.0	27.0
Nuclear	14.4	13.9	17.4	23.2	1.6	5.6	4.6	5.0	5.7
Hydro	5.9	7.4	8.8	10.0	1.8	2.3	2.5	2.5	2.4
Biomass	24.9	29.2	33.9	38.6	1.5	9.7	9.7	9.7	9.4
Other renewables	1.8	4.2	8.3	16.6	7.7	0.7	1.4	2.4	4.0
Total	256.4	300.3	351.4	410.2	1.6	100.0	100.0	100.0	100.0

La Tabla 1.1.1 indica la contribución de cada tipo de combustible para el suministro de esta demanda.

A lo largo de la parte inicial del período de proyección, el petróleo seguirá siendo el combustible de mayor contribución. Sin embargo, se estima que después de la década de 2030, la contribución de los tres tipos de combustibles fósiles converge hacia niveles similares, en torno al 25-27%. Aunque el carbón eventualmente se convierta en el combustible con mayor contribución, es probable que el gas lo sobrepase después del 2040. En términos absolutos, el consumo del gas natural se eleva más rápido que cualquier otra forma de suministro de energía; en términos porcentuales, también crece más rápidamente que cualquier combustible excepto las energías renovables no hidráulicas.

El suministro nuclear, después de un ligero descenso en la década inicial, se estima que se recuperará después de 2025, pero su aporte se mantendrá estable. Por su parte, si bien la energía hidráulica y la biomasa, aumentarán su aporte, lo harán de forma gradual. Otras fuentes de energía renovables, principalmente la eólica y la solar, se espera que crezcan a tasas más rápidas, multiplicando su contribución al total de la oferta de energía primaria en casi diez veces. Su cuota global, sin embargo, seguirá siendo baja, alcanzando el 4% en 2040. Esta evolución se resume en las Figuras 1.1.2 y 1.1.3 siguientes.

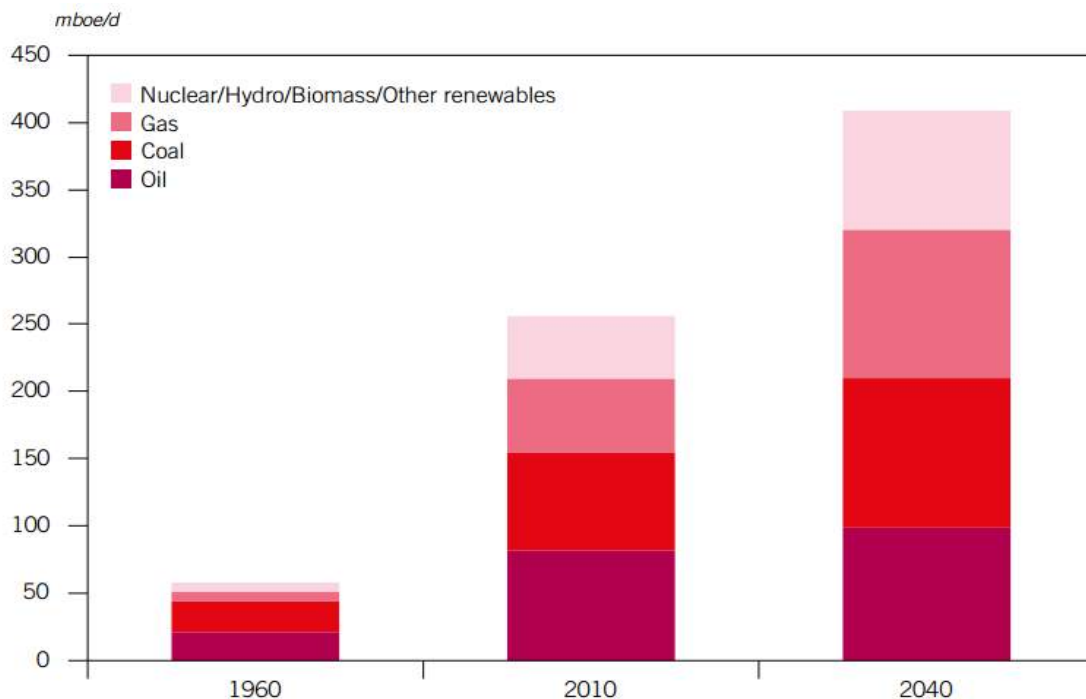


Figura 1.1.1 Pronóstico de la oferta mundial de energía primaria según tipo de combustible.

En el gráfico mostrado en la Figura 1.1.2 se observa el incremento en la demanda de energía según las distintas fuentes de combustible, distinguiendo entre los países que conforman la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OECD), y los que no la integran.

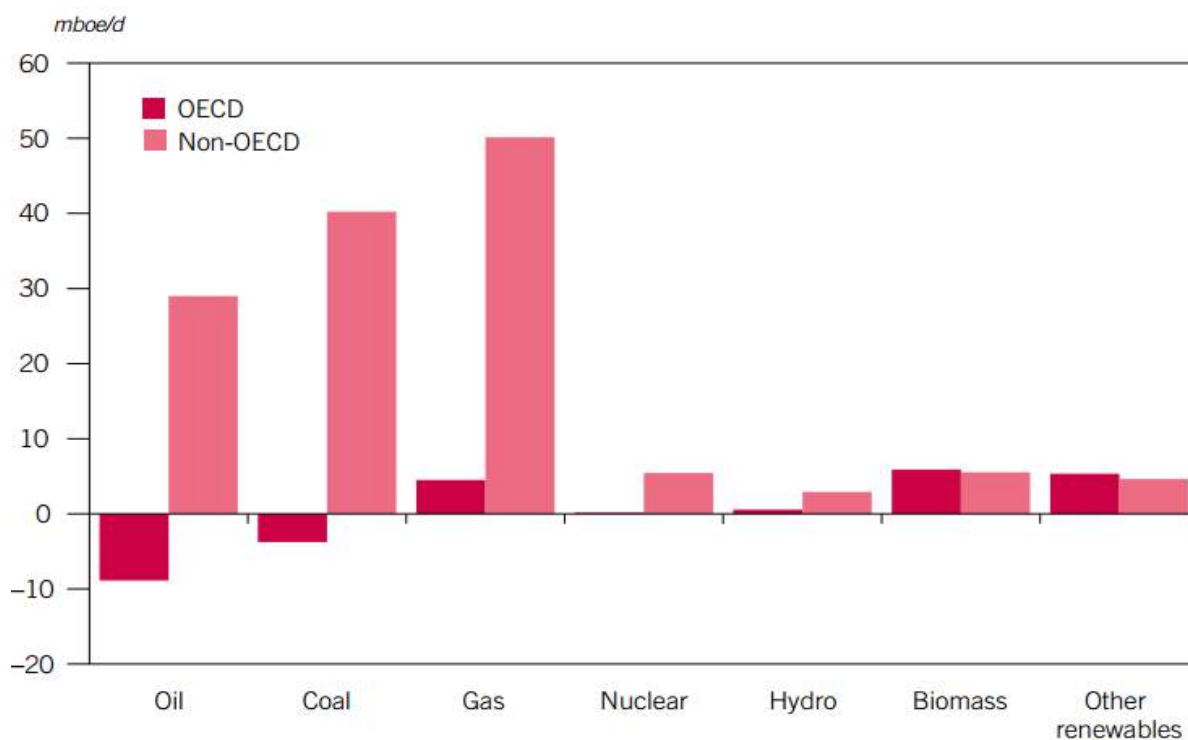


Figura 1.1.2 Incremento en la demanda de energía, según tipo de combustible.

Con respecto a la Argentina, lo que menciona el informe de esta organización es que la producción nacional de petróleo crudo y gas natural líquido (LGN) se ha ido reduciendo en los últimos años. Se espera que esta tendencia pueda revertirse una vez que se desarrollen los proyectos de shale oil y LGN no convencionales en Vaca Muerta. En el año 2014, en la producción de petróleo crudo y LGN se prevé alguna contribución de Vaca Muerta, empezando con menos de 10.000 [b/d] en 2014 y se espera que se alcanzarán los 50.000 [b/d] en 2019.

En la Figura 1.1.4 se muestra la producción de petróleo en Argentina para la década comprendida entre los años 2003 a 2013, según información del Instituto Argentino del Petróleo y Gas (IAPG), para el mismo periodo la Figura 1.1.5 refleja la producción de gas [3].

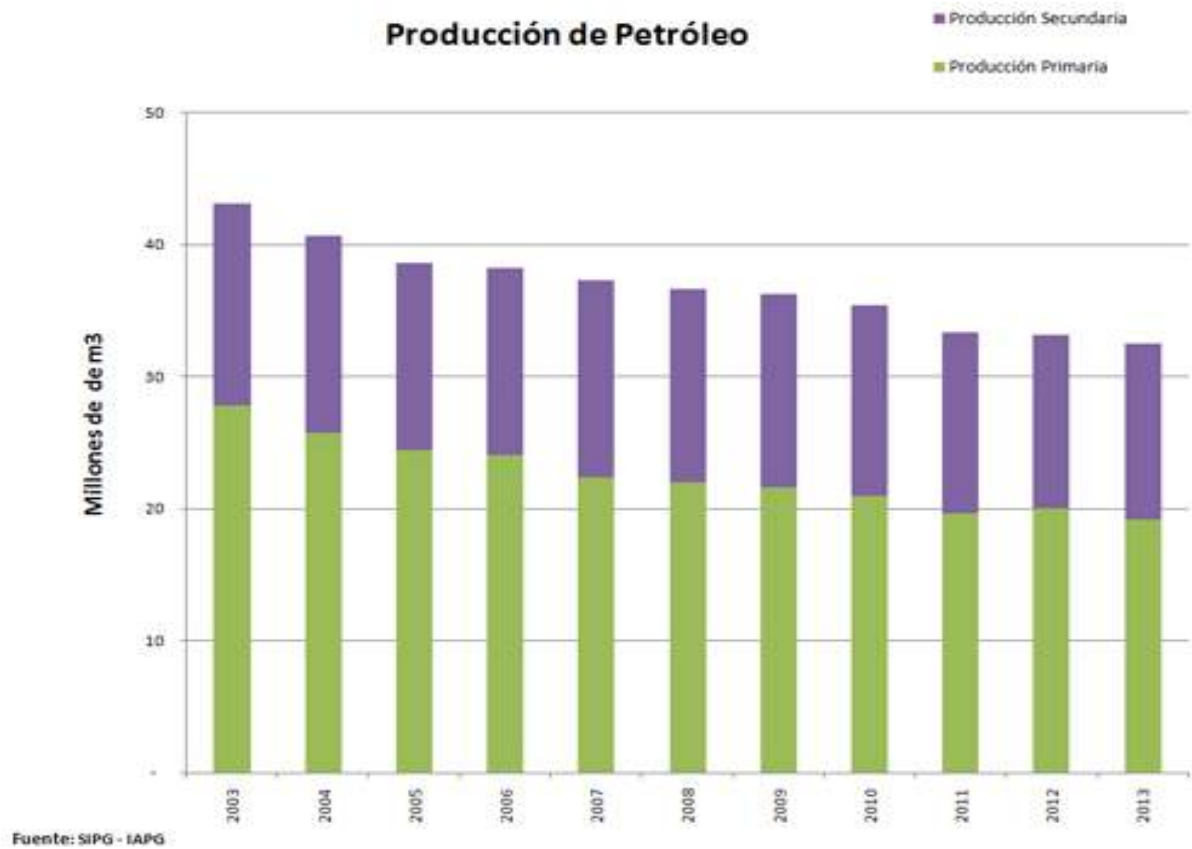


Figura 1.1.3 Producción de petróleo en Argentina.

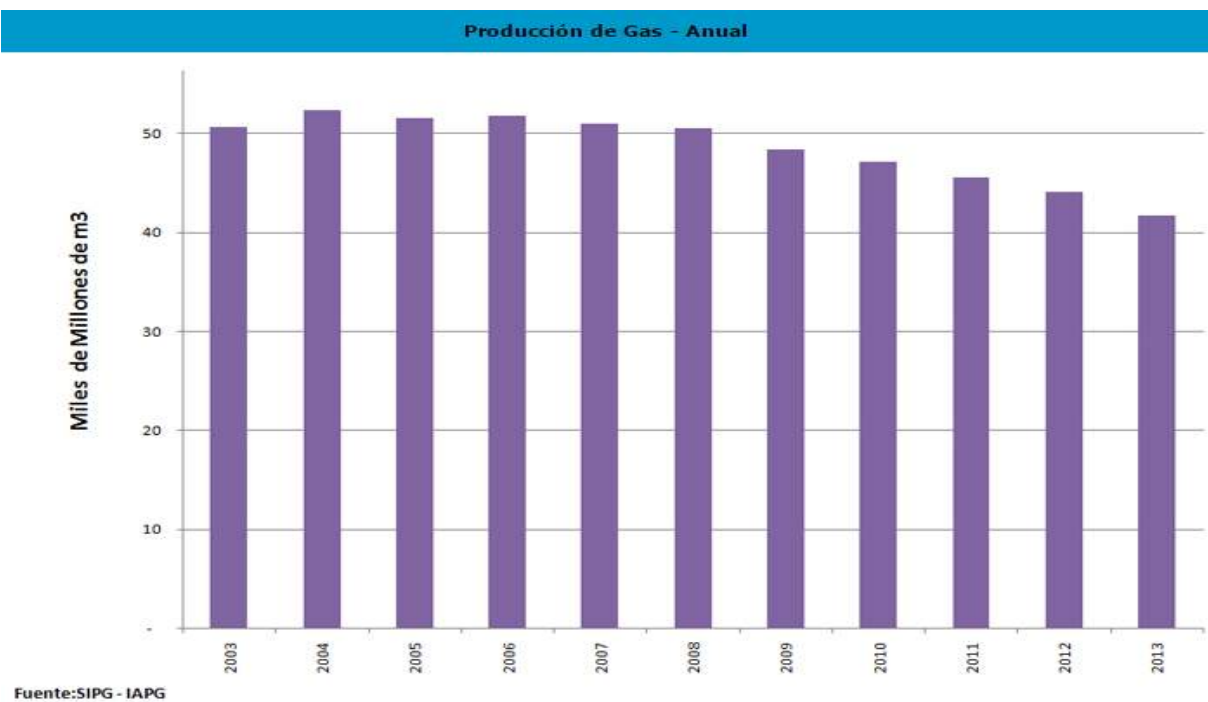


Figura 1.1.4 Producción de gas en Argentina.

Como se observa en las Figuras 1.1.3 y 1.1.4 precedentes, la producción de los dos combustibles más comúnmente utilizados disminuye año a año, que es lo contrario a lo que sucede con la creciente demanda del consumo.

Esto lleva a la conclusión de que la situación tiende a agravarse en el mediano y largo plazo. A menos que se trace una política energética adecuada, la necesidad de importar energía desde países vecinos será cada vez mayor y más costosa, con el impacto negativo en la economía que esto representa.

Además de los factores económicos mencionados, es muy importante remarcar el impacto ambiental que lleva consigo el uso de combustibles fósiles y las emisiones de gases que dañan el medio ambiente. Por este motivo se hace necesario encontrar alternativas más eficientes y que tengan el menor impacto ambiental posible. Esto será factible con el desarrollo de nuevas tecnologías, y el mejor aprovechamiento de fuentes de energías renovables existentes en la actualidad y que no están completamente desarrolladas.

Este trabajo en particular se enfocará en la celda de combustible, que utiliza al hidrógeno como vector energético o combustible portador de energía, más adelante revisaremos estos conceptos para entender los términos que se aplican.

1.2 ALTERNATIVAS AL PETRÓLEO – ENERGÍAS RENOVABLES

Antes de comenzar con el objeto de este trabajo, que es el análisis de la celda de combustible como fuente de energía, repasamos las distintas alternativas que actualmente se utilizan y el estado en que se encuentran estas tecnologías.

Se denomina energía renovable a la que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales, y que durante el proceso de obtención no produce daño al medio ambiente.

Existen distintos tipos de energías renovables, entre ellas podemos enumerar: eólica, solar (fotovoltaica o térmica), geotérmica, hidráulica, biomasa, marina (mareomotriz, undimotriz).

1.2.1 Energía Solar

Se define como energía solar a aquella que mediante conversión a calor o electricidad se aprovecha de la radiación proveniente del sol.

Nuestro planeta recibe del sol una cantidad de energía anual de aproximadamente 1,6 millones de [kWh], de los cuales sólo un 40% es aprovechable, una cifra que representa varios cientos de veces la energía que se consume actualmente en forma mundial; es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable [4]. El aprovechamiento energético está entonces condicionado por la intensidad de radiación solar recibida por la tierra, los ciclos diarios y anuales a los que está sometida y las condiciones climatológicas del lugar.

Actualmente en Argentina opera la llamada Red Solarimétrica, que es un conjunto de estaciones de mediciones para el relevamiento del recurso solar.

En los mapas de la Figura 1.2.1.1 se muestra la distribución espacial del promedio de la irradiación solar global diaria en distintas épocas del año [5]. La misma se expresa en [kWh/m²-día].

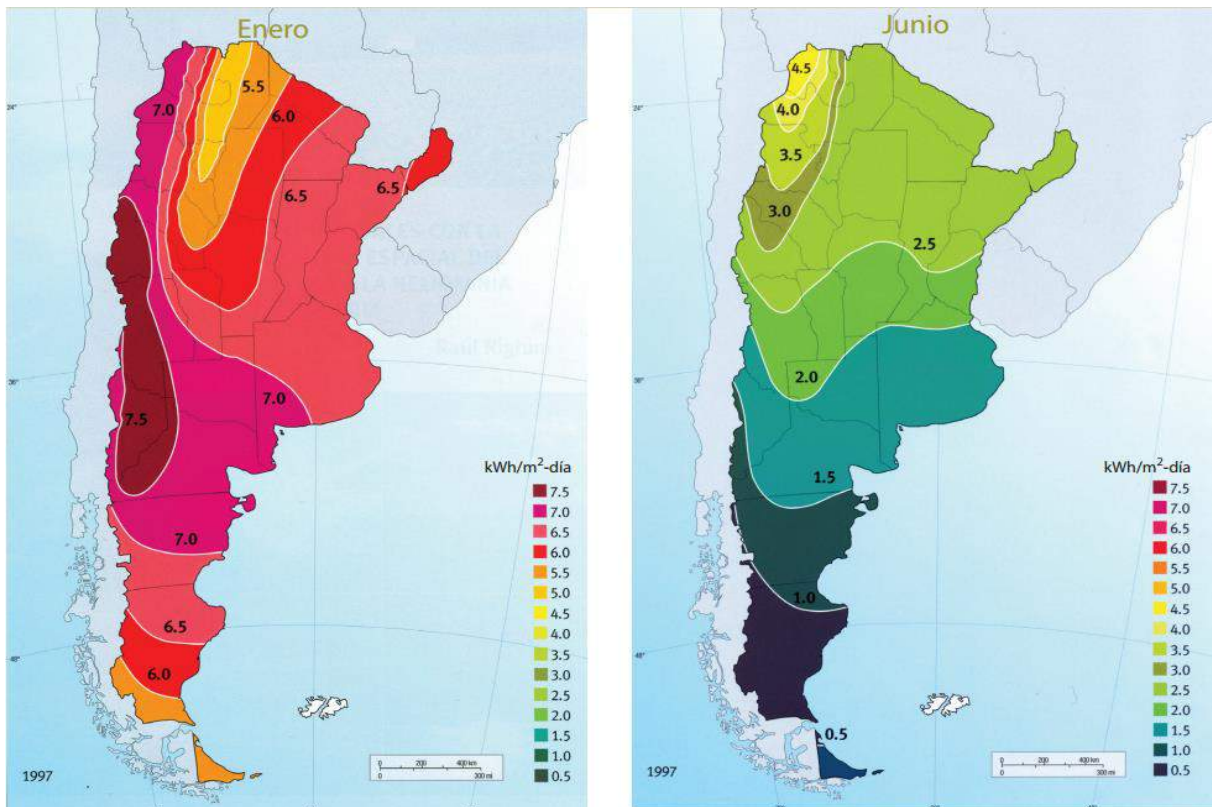


Figura 1.2.1.1 Distribución espacial del promedio mensual de la irradiación global diaria.

El análisis de los valores registrados demuestra que solamente una pequeña franja del noroeste del país (parte occidental de Salta, Jujuy, Catamarca, La Rioja y San Juan), presentan irradiación alta en el promedio anual (superior a 5 [kWh/m²-día]), con posibilidades de aprovechamiento en proyectos de potencia.

Sin embargo gran parte de la superficie del país (sobre todo al norte del río Colorado), presenta irradiaciones que permitirían su aprovechamiento en proyectos de generación eléctrica de baja potencia, y sobre todo en calentamiento de agua.

En el año 2012 los datos relevados por la Secretaria de Energía indicaron que la generación de energía eléctrica de este tipo fue de 8170 [MWh], representando el 0,01% del total.

1.2.2 Energía Eólica

La energía eólica hace referencia a aquellas tecnologías y aplicaciones en que se aprovecha la energía cinética del viento, convirtiéndola a energía mecánica o eléctrica [6].

Las perspectivas del país en materia de energía eólica son alentadoras. Se estima que el potencial eólico patagónico al sur del paralelo 42 encierra una energía decenas de veces mayor al contenido en toda la producción anual argentina de petróleo. Más aún, no sólo el extremo sur argentino posee condiciones favorables para la instalación de granjas eólicas, existen asimismo numerosas regiones aptas en las provincias de Río Negro y Neuquén, en varias zonas serranas y costeras de la provincia de Buenos Aires, y en muchos otros sitios puntuales de todo el país.

Actualmente existen parques eólicos operativos, algunos en construcción y varios proyectados. Los más importantes se muestran en la Tabla 1.2.2.1

Tabla 1.2.2.1 Principales parques eólicos.

Provincia	Parque Eólico	Estado	Potencia Instalada [MW]	Potencia Generada (año 2014)
Chubut	Rawson	Operando	80	80
	Loma Blanca	Operando	200	50
	Diadema	Operando	6,3	6,3
	Malaspina	En construcción	50	-
	Gastre	En construcción	1350	-
	El Angelito	Proyectado	200	-
La Rioja	Arauco	Operando	50,4	25,2
Neuquen		Proyectado	412	-
Santiago del Estero	El Jume	En construcción	8	-
Buenos Aires	Pampa l	Proyectado	100	-

En el año 2012 los datos relevados por la Secretaria de Energía indicaron que la generación de energía eléctrica de este tipo fue de 369.241 [MWh], representando el 0,31% del total [7].

1.2.3 Energía Hidráulica

Esta es la mayor fuente de energía renovable explotada por el hombre, y consiste en la conversión en electricidad de la energía potencial gravitatoria contenida en los saltos de agua. Comprende tanto los aprovechamientos llamados de acumulación (agua embalsada por un dique) como los denominados “de paso” (o de agua fluyente). Comparada con otras fuentes renovables, la hidroeléctrica se caracteriza por poseer

mayor tradición tecnológica, factor de utilización y previsibilidad en la disponibilidad del recurso.

Actualmente este recurso abastece cerca del 20% de la demanda mundial [8].

En la Argentina, el aprovechamiento de este tipo de energía es aún reducido frente a la magnitud del recurso que puede ser aprovechado. Las obras de mayor envergadura se encuentran en la cuenca del Plata y son binacionales: Yaciretá sobre el río Paraná, compartida con la República del Paraguay, y Salto Grande, compartida con la República Oriental del Uruguay sobre el río homónimo.

El resto de las represas importantes se encuentran en el ámbito montañoso o sobre los ríos que se alimentan del deshielo al oeste del territorio nacional como El Nihuil I, II, III; Agua del Toro; Los Reyunos en Cuyo, y en la cuenca del Comahue, El Chocón, Alicurá, Arroyito y Futaleufú en la Patagonia.

Las principales centrales hidroeléctricas de Argentina en servicio se muestran en la siguiente Tabla 1.2.3.1

Tabla 1.2.3.1 Principales parques eólicos.

Central	Potencia Instalada [MW]	Turbina	Ubicación
Cabra Corral	102	Francis, eje vertical	Salta
Yaciretá	3100	Kaplan, eje vertical	Corrientes
Salto Grande	1890	Kaplan, eje vertical	Entre Rios
Los Caracoles	125,2	Francis, eje vertical	San Juan
Los Molinos I	54	Francis	Cordoba
Río Grande	750	Bomba reversible, Eje vertical	Cordoba
Cacheuta	126,4	Francis, eje vertical	Mendoza
Alvarez Condarco	61,6	Francis, eje vertical	Mendoza
Agua del Toro	150	Francis, eje vertical	Mendoza
Los Reyunos	230	Bomba reversible, Eje vertical	Mendoza
Nihuil II	139,2	Francis, eje vertical	Mendoza
Nihuil I	72	Francis, eje vertical	Mendoza
Planicie Banderita	450	Francis, eje vertical	Neuquen
Arroyito	120	Kaplan, eje vertical	Rio Negro/Neuquen
El Chocón	1200	Francis, eje vertical	Rio Negro/Neuquen
Pichi Picum Leufú	261	Francis, eje vertical	Rio Negro/Neuquen
Piedra del Águila	1400	Francis, eje vertical	Rio Negro/Neuquen
Alicurá	1000	Francis, eje vertical	Rio Negro/Neuquen
Futalefú	448	Francis, eje vertical	Chubut
Casa de Piedra	60	Francis	La Pampa/Rio Negro

En el año 2012 en los datos relevados por la Secretaria de Energía, se indica que la generación de energía eléctrica de este tipo fue de 28.789.998 [MWh], representando el 23,80% del total.

1.2.4 Energía derivada de Biomasa

Se entiende por tal al conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. Como fuente de energía presenta una enorme versatilidad, permitiendo obtener mediante diferentes procedimientos tanto combustibles sólidos como líquidos o gaseosos. Cualquier tipo de biomasa proviene de la reacción de la fotosíntesis vegetal, que sintetiza sustancias orgánicas a partir del CO₂ del aire y de otras sustancias simples, aprovechando la energía del sol.

En la República Argentina, al igual que en el resto del mundo, se han realizado y se realizan en la actualidad aprovechamientos energéticos de la biomasa [9].

Uno de los aprovechamientos de mayor importancia es el dedicado a la fabricación de carbón vegetal del cual se hace uso casi exclusivo en la industria siderúrgica instalada en la provincia de Jujuy (Altos Hornos Zapla). El mismo se obtiene fundamentalmente a partir de plantaciones de eucaliptus realizadas con ese fin. También se utiliza en otras industrias y para uso doméstico, aunque su importancia comparativa es mucho menor.

Otro aprovechamiento significativo es la utilización de bagazo de caña de azúcar como combustible para las calderas de los ingenios azucareros. En algunos casos, este combustible prácticamente permite la autosuficiencia energética de estas industrias.

Otros aprovechamientos los constituyen:

- El uso de leña a nivel doméstico en zonas rurales y semirurales.
- El uso de leña para calefacción (hogares).
- El uso de residuos agroindustriales (cáscara de girasol, cáscara de arroz, cáscara de maní, etc.) en calderas, para su uso térmico o eléctrico, para producir vapor de proceso.
- El uso de residuos forestoindustriales (aserrín, costaneros y viruta) para generar energía en la industria de transformación de la madera.
- La utilización de LFG (gas metano capturado en rellenos sanitarios) para generación de energía eléctrica.

- La generación de biogás en tambos (este uso en realidad está muy poco difundido).

En la Figura 1.2.4.1 se observa el balance de energía derivada de la biomasa en el territorio nacional, es decir, se contabiliza el saldo disponible para energía, en otras palabras es la relación entre demanda y oferta potencial disponible de los recursos biomásicos [10].

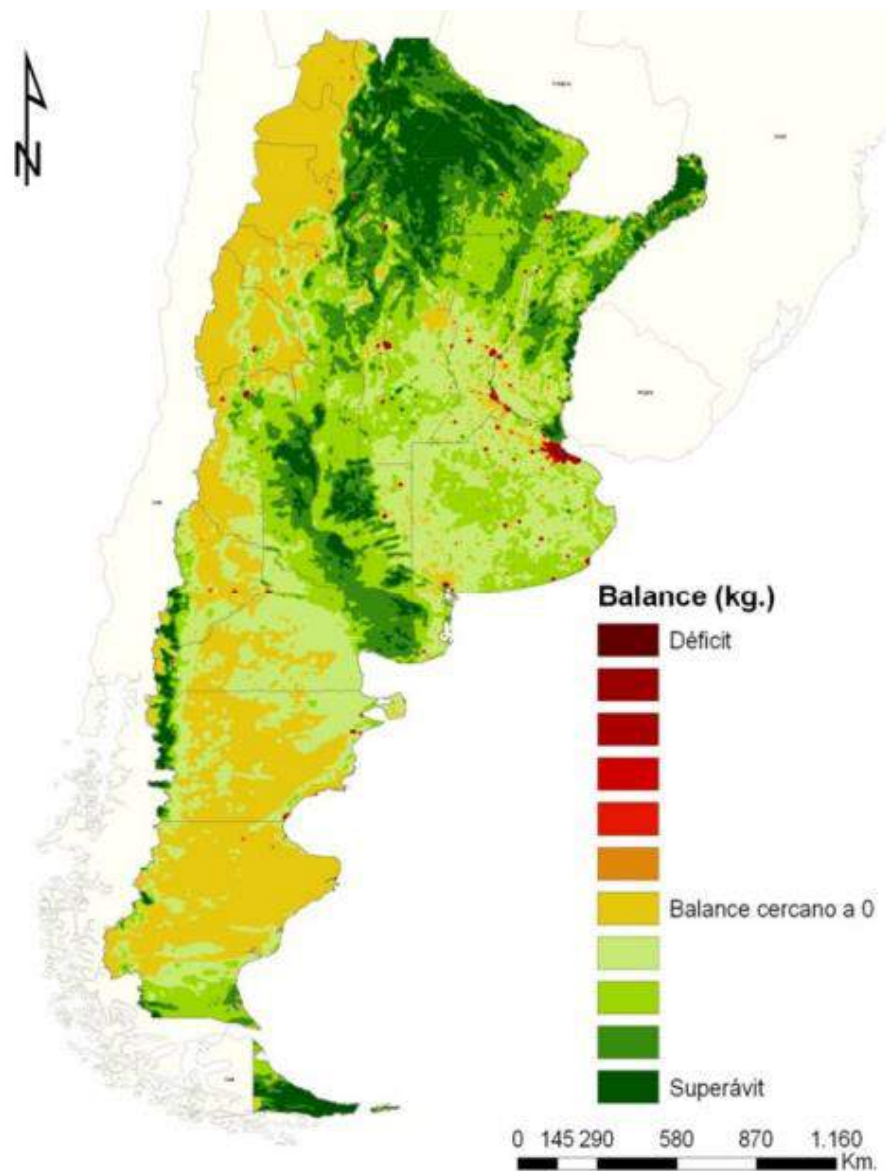


Figura 1.2.4.1 Balance de energía derivada de la biomasa.

1.2.4 Energía Geotérmica

Es aquella que puede obtenerse mediante el aprovechamiento de las variaciones de temperatura dentro de la corteza terrestre.

Los principales usos de la geotermia en Argentina son: balneología, deshielo de calles y rutas, invernaderos, calefacción y acuicultura. En la actualidad existen 134 emprendimientos con una capacidad instalada anual de 25,7 [MWt], que utilizan los fluidos termales en uso directo. De los diversos tipos de uso, la balneología es el tipo dominante con el 52,7% que representa una equivalencia a una capacidad instalada anual de 13,56 [MWt]. Otros tipos comunes son: el uso doméstico con 24,6% de capacidad instalada anual (6,33 [MWt]); la calefacción domiciliaria con el 4,6%, equivalente a 1,17 [MWt]; invernaderos con 4,5% de capacidad instalada (1,14 [MWt]); acuicultura con el 1,5% con un equivalente de 0,38 [MWt]; usos industriales con el 6,7% de la capacidad instalada (1,72 [MWt]) y derretimiento de nieve con el 5,4% que corresponde a una capacidad instalada de 1,4 [MWt] [11].

1.2.5 Energía Mareomotriz, Undimotriz y de las corrientes marítimas

La energía mareomotriz aprovecha el ciclo de las mareas, obteniendo electricidad gracias a las subidas y bajadas cíclicas del nivel del agua en la costa cuando éstas tienen al menos 5 metros de amplitud. Parecidas a la energía mareomotriz son también la undimotriz, que aprovecha el movimiento de las olas hacia arriba y hacia abajo mediante pistones que accionan generadores eléctricos; o la de las corrientes marítimas, capaces de movilizar turbinas cuando tienen una velocidad de 2 metros por segundo como mínimo.

Argentina es, junto a la costa del norte de Australia y la del Mar Amarillo en Corea, una de las regiones más aptas para generar esta energía proveniente del mar, en concreto, en la Patagonia (San Julián, Puerto Santa Cruz, Río Gallegos en Santa Cruz y los golfos Nuevo y San José en Chubut). El potencial energético del país por esta vía se estima en hasta 40.000 [MW].

A pesar de que sus costos no son más elevados que otros emprendimientos, este potencial aún no ha sido aprovechado. Uno de los motivos de ello es que para su explotación es necesaria la construcción de diques y represas muy parecidas a las utilizadas en la energía hidroeléctrica. Estos diques podrían provocar problemas

medio ambientales con un impacto muy negativo en alguno de los enclaves, como es el caso de Península Valdés, que es Patrimonio de la Humanidad. Otro problema importante es la corrosión de los componentes debido a la acción del agua salada.

1.2.6 Generación de energía

A fin de otorgar un panorama general sobre la disponibilidad de las energías renovables y su grado de utilización, se resumen a continuación la información presentada anteriormente.

Los datos fueron extraídos del informe de la Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico Sociedad Anónima (CAMMESA), del año 2013.

Tabla 1.2.6.1 Generación por tipo durante el periodo 1998-2013.

Generación

GWh	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Termica	34885	42441	43248	36510	32642	39466	49399	51351	53928	61012	66877	61386	66465	73573	82495	82953
Hidraulica	32253	26539	33760	41507	41090	38717	35133	39213	42987	37290	36882	40318	40226	39339	36626	40330
Nuclear	7437	6586	5731	6541	5393	7025	7313	6374	7153	6721	6849	7589	6692	5892	5904	5732
Eolica + Solar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	356	462
Importacion	1914	310	1011	1450	2210	1234	1441	1222	559	3459	1774	2040	2351	2412	423	342
Total	76489	75876	83750	86008	81335	86442	93286	98160	104627	108482	112382	111333	115734	121232	125804	129819

Estos datos pueden apreciarse mejor, representados en la siguiente Figura 1.2.6.1, donde se obtiene una idea del pequeño porcentaje de energía que es aportado por las fuentes renovables.

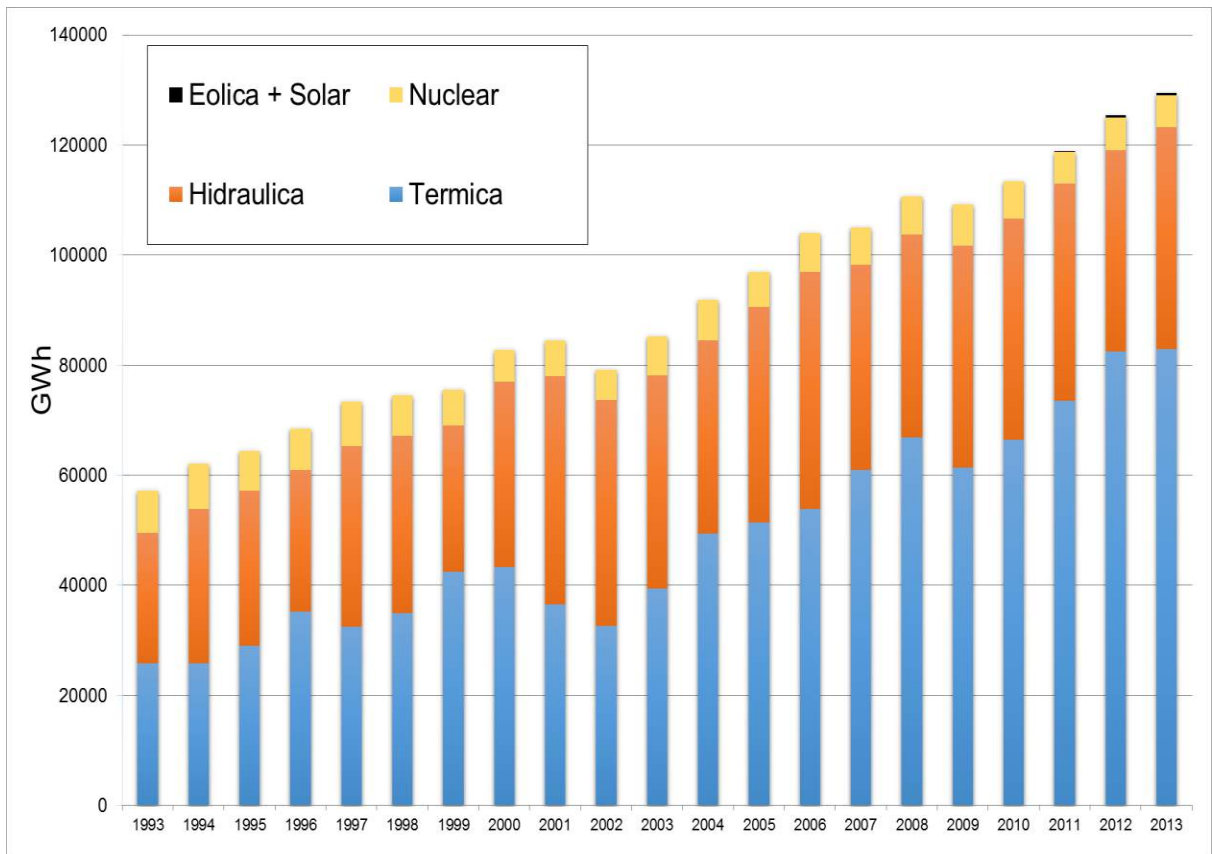


Figura 1.2.6.1 Generación por tipo de energía durante el periodo 1993-2013.

Se observa que la combinación de energía eólica y solar aporta un porcentaje muy pequeño del total y sólo recientemente, es decir, a partir del año 2012.

Sí hay una mayor participación de la energía hidráulica, aunque como se mencionó anteriormente ésta no es aprovechada en todo su potencial.

A continuación mediante el gráfico que se muestra en la Figura 1.2.6.2 se indica la proporción de cada fuente de energía a la producción total durante el año 2013.

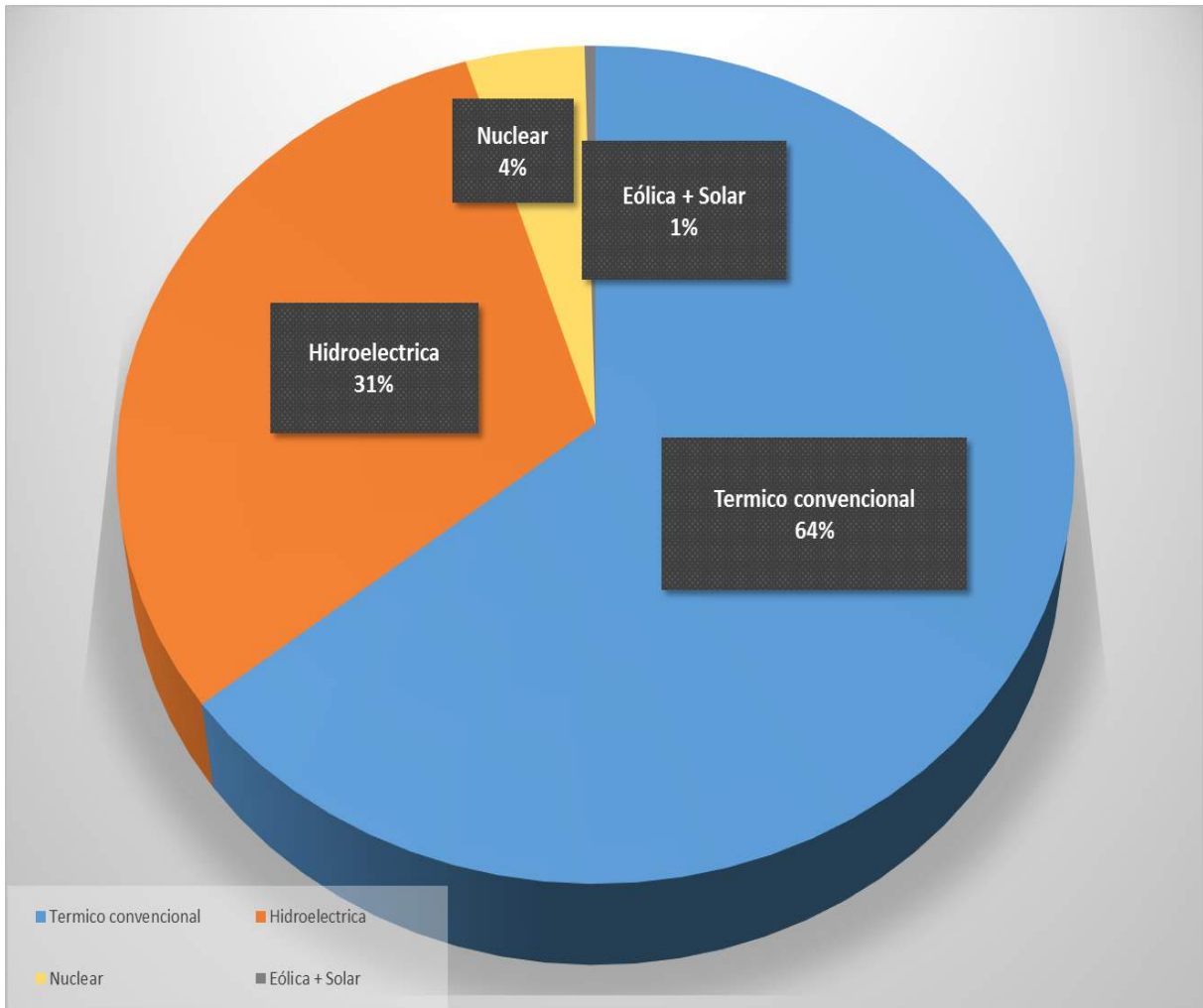


Figura 1.2.6.2 Generación por tipo de energía durante el año 2013.

Nuestro trabajo tiene por objetivo dar a conocer a las celdas de combustible como un recurso energético eficiente con un amplio campo de aplicación y al mismo tiempo de bajo impacto ambiental. Para cumplir con estas premisas es de interés el uso de hidrógeno como combustible, obtenido mediante fuentes de energía sustentables. A continuación profundizaremos sobre este tema, de manera tal de comprender el fundamento de las celdas de combustible.

1.3 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

1.3.1 Introducción al hidrógeno

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica (número atómico 1), y su símbolo H. Consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un sólo electrón. Su peso atómico es de 1.00797 [u], convirtiéndolo en el elemento más liviano.

Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica, y está distribuido de manera amplia no sólo en la Tierra sino en todo el Universo.

A pesar de ser el elemento más abundante, difícilmente se lo halle en forma aislada, sino que se encuentra generalmente combinado con otros elementos, por ejemplo con el oxígeno, formando agua, o con el carbono, formando compuestos orgánicos.

En la atmósfera, el hidrógeno se halla como gas incoloro, inodoro e inflamable, en su forma molecular H₂.

Tabla 1.3.1.1 Propiedades del Hidrógeno.

HIDROGENO	
Símbolo químico	H
Numero atómico	1
Grupo	1
Periodo	1
Aspecto	Incoloro
Densidad	0,0899 [kg/m ³]
Radio atómico	53
Configuración electrónica	1s ¹
Estructura cristalina	Hexagonal
Estado	Gaseoso
Punto de fusión	14,025 K (-259 °C)
Punto de ebullición	20,268 K (-253 °C)
Punto de inflamabilidad	255 K (-18 °C)
Calor de fusión	0,058 [kJ/mol]
Presión de vapor	209 [Pa] a 23 [K]
Calor específico	1,43 x 10 ⁴ [J/K.kg]
Conductividad térmica	0,18 [W/kg.m]

El hidrógeno no es por sí mismo una fuente de energía, pero se puede aprovechar la tendencia de este elemento a combinarse con el oxígeno presente en el aire, mediante ciertas técnicas que detallaremos en el próximo capítulo, para obtener energía útil. Por esta razón se puede hablar del hidrógeno como un vector energético, o portador de energía.

Se denomina vector energético a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Se diferencian de las fuentes primarias de energía en que, a diferencia de éstas, se trata de productos manufacturados, en los que previamente se ha invertido una cantidad de energía para su elaboración.

En la actualidad el hidrógeno es considerado el vector energético con mayores posibilidades de reemplazar a los combustibles derivados del petróleo.

Desde el punto de vista energético, el hidrógeno es el combustible con mayor relación energía - peso, pero al mismo tiempo presenta la desventaja de poseer una muy baja relación energía – volumen [12]. Esta idea se puede apreciar mejor teniendo en cuenta los siguientes números:

Tabla 1.3.1.2 Energía específica y densidad de energía para distintos combustibles.

	Combustible	Energía específica (kWh/kg)	Densidad de Energía (kWh/l)
	Hidrógeno (l) (20 K)	33,33	2,359
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0.4490
Gases (CNPT)	Hidrógeno	33,33	0,002993
	Metano	11,39	0,00997
	Gas Natural (82 - 93 % CH₄)	10,6 - 13,1	0,0088 – 0,0104
	Etano	14,42	0,02024
	Propano	12,88	0,02589
	Butano	12,7	0,03439
Líquidos	Gasolina	≈ 12,0	≈ 8,8
	Benceno	11,75	10,33
	Etanol	8,251	6,510
	Metanol	5,47	4,44
	Amoniaco (l)	5,706	3,41
Sólidos	Carbón	8,717	≈ (15 - 20)
	Madera	4,756	≈ (2,8 - 5,6)

Como se observa en la Tabla 1.3.1.2 el hidrógeno presenta una energía específica mayor a los demás combustibles, por ejemplo, tres veces mayor si la comparamos con la gasolina o el benceno. Pero por el contrario se desprende que por ser un gas, y además el más liviano de todos, la densidad de energía es la menor de la lista.

1.3.2 Economía del Hidrógeno

La demanda energética mundial, estimada en unos 12.730,4 millones de toneladas equivalentes de petróleo [13], se ve cubierta en más de un 86% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales.

Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 53,3 años, según el informe de BP de Junio de 2014, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

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

Esta situación no resulta sostenible a medio plazo y se apunta de forma insistente desde las administraciones públicas a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. Una de las respuestas a esta crisis que se avecina es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible.

Así, el término economía del hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad.

Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es agua.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación.

Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de

combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas [14]. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su costo es aún mayor. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para los combustibles derivados del petróleo, como nafta, diésel, kerosene, etc.

El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.

El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación.

Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

1.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

La producción de hidrógeno se realiza mediante diversos métodos que requieren la separación de éste, de otros elementos químicos con los cuales comúnmente se lo halla en la naturaleza. Algunos de estos métodos están más avanzados que otros y presentan mayor desarrollo tecnológico y experiencias realizadas.

La producción mundial de hidrógeno es de aproximadamente 55 millones de toneladas por año, con un crecimiento de 6% anual. El 96% se obtiene a partir de combustibles fósiles, y a su vez de este porcentaje, el gas natural representa la mitad. Las fuentes restantes son el petróleo (30%) y el carbón. A escala industrial, el único método que no utiliza combustibles fósiles, es el de la electrolisis del agua y se produce mediante esta técnica sólo el 4% de la producción total.

La industria química de producción de amoníaco, metanol y refinado de petróleo consume aproximadamente el 66% de la producción anual de H₂. El resto de la producción se consume en otros procesos industriales tales como la industria electrónica, metalúrgica, aeroespacial, entre otras.

El enfoque de este trabajo es la investigación de las celdas de combustible a partir de energías renovables, sin embargo a continuación se describirán los procesos más usados en la obtención de hidrógeno a nivel mundial.

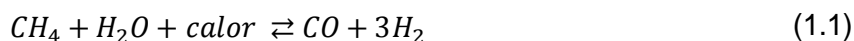
1.4.1 Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

Las tecnologías de procesamiento de combustibles fósiles convierten el hidrógeno contenido en los materiales derivados del petróleo o gas natural, tales como nafta, hidrocarburos, metanol o etanol, en gases ricos en hidrógeno. Actualmente el procesamiento de combustible del metano (gas natural) es la tecnología de producción de hidrógeno comercial más utilizada. La mayoría de los combustibles fósiles contienen una cierta cantidad de sulfuro y desprenderse de este compuesto también es una tarea importante en la economía del hidrógeno.

El hidrógeno puede ser producido a partir de tres técnicas básicas: el reformado con vapor de gas natural, oxidación parcial (gasificación) y reformado auto térmico.

Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis (combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono) mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación [15]:

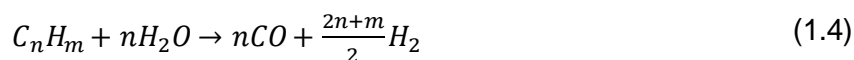
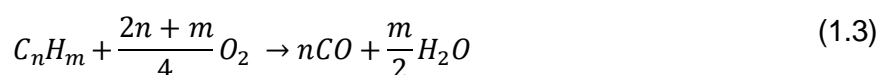
- Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:



El reformado, consiste en la conversión endotérmica de los hidrocarburos con la presencia de calor y vapor de agua (Ecuación (1.1)). El calor es frecuentemente suministrado por la combustión de metano (alimentación). El proceso ocurre típicamente a temperaturas de 700 a 850°C y presiones de 3 a 5 bares. El gas producido contiene aproximadamente 12% de CO, el cual puede ser además convertido en CO₂ y H₂ a través de la reacción del vapor de agua con el monóxido de carbono (Ecuación (1.2)). A esta reacción se la conoce por el nombre en inglés “water gas shift reaction”.

Este método permite producir grandes cantidades de hidrógeno con un bajo costo, partiendo del gas natural. Como desventaja de éste método podemos decir que a pequeña escala no es muy rentable. El hidrógeno producido suele contener impurezas, siendo incluso en ciertas ocasiones necesaria la limpieza posterior o la realización de reacciones secundarias, con el fin de intentar purificar el producto de hidrógeno.

- Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas (gasificación):



El hidrógeno a través del proceso de gasificación, se obtiene a partir de hidrocarburos pesados, obteniéndose además del hidrógeno, gases para reformado, a partir de las reacciones del vapor de agua y el oxígeno.

En contraste con las reacciones de combustión que tienen lugar con exceso de O₂, la gasificación consiste en una combustión incompleta con deficiencia de O₂, apareciendo el CO y el H₂ como gases combustibles procedentes de esta combustión. Sólo una fracción del C presente en el hidrocarburo se oxida por completo para formar CO₂.

El calor desprendido por la combustión parcial facilita la mayor parte de la energía necesaria para romper los enlaces químicos en el hidrocarburo y la elevación de la temperatura de todos los productos involucrados hasta su temperatura de reacción, por este motivo no es necesario disponer de una fuente externa de calor para que la reacción se lleve a cabo.

Este método es muy adecuado cuando se trata de hidrocarburos a gran escala, pudiendo ser usados el carbón, los combustibles sólidos, y líquidos.

El gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como algunas celdas de combustible que requieren valores muy altos.

- Reformado autotérmico:

Este proceso es una combinación entre el reformado con vapor de gas y la oxidación parcial. La reacción es exotérmica, y por lo tanto libera calor. La temperatura resultante del reactor se encuentra en el rango de 950 a 1100 °C, y la presión del gas puede llegar hasta 100 bares. Aquí también el CO producido es convertido a H₂ a través de la reacción del monóxido de carbono con vapor de agua. La necesidad de purificar los gases de salida agrega costos significativos y reducen la eficiencia total del proceso.

1.4.2 Producción de hidrógeno a partir de energías renovables

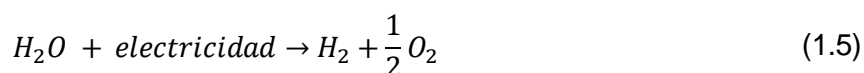
El uso de hidrógeno como combustible está fundamentado en el hecho de que la combustión con este gas produce agua, que no contamina y no genera gases de efecto invernadero. Esta consideración es correcta si asumimos que el hidrógeno se obtiene de un proceso limpio, a través de una fuente de energía renovable como la solar, la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica, entre otras. Actualmente las tecnologías para la generación de hidrógeno a partir de energías renovables están en una etapa de desarrollo.

En este trabajo se hará especial énfasis en el hidrógeno como una fuente de energía renovable y no contaminante para el medio ambiente mediante su uso en las pilas de combustible. Para cumplir este objetivo, se hace necesario un desarrollo más importante de los métodos que se describirán a continuación, ya que actualmente sólo representan un porcentaje menor al 5% de la producción mundial.

- Producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua

La electrólisis es un proceso que consiste en la descomposición del agua a través de la utilización de la electricidad. Este proceso industrial tiene como ventajas que es fácilmente adaptable, ya sea para grandes o pequeñas cantidades de gas y que es posible obtener hidrógeno de gran pureza. La electrólisis también posee la ventaja de poder combinarse y relacionarse de manera óptima con las energías renovables con el fin de producir H₂, ya que la electricidad necesaria para el proceso puede obtenerse de fuentes renovables, como por ejemplo la fotovoltaica, eólica, etc.

El principio de funcionamiento consiste en una fuente de alimentación eléctrica conectada a dos electrodos, o dos placas (por lo general hechas de un metal inerte como el platino o acero inoxidable) que se colocan en el agua. En una celda diseñada correctamente, el hidrógeno aparece en el cátodo (el electrodo con carga negativa, donde los electrones entran en el agua), y el oxígeno aparecerá en el ánodo (el electrodo con carga positiva) mediante la siguiente reacción (Ecuación (1.5)):



Si la reacción se lleva a cabo según el ideal de Faraday de eficiencia, la cantidad de hidrógeno generado es el doble del número de moles de oxígeno, y ambos son proporcionales al total de carga eléctrica llevada a cabo por la solución. Sin embargo, en muchas células compiten reacciones secundarias dominantes, dando lugar a diferentes productos y eficiencia menor a la ideal.

La electrólisis del agua pura requiere el exceso de energía en forma de sobretensión para superar la activación de diversas barreras. Sin el exceso de energía de la

electrólisis del agua pura, la reacción se produce muy lentamente o no se produce. Esto se debe en parte a la limitada auto-ionización del agua.

La eficacia de la electrólisis se incrementa a través de la adición de un electrolito (tales como sal, un ácido o una base) y mediante el uso de electro-catalizadores.

El proceso de electrólisis de agua se puede clasificar según el tipo de electrolito utilizado, siendo los dos más desarrollados la electrólisis alcalina y la electrólisis por medio de electrolito polimérico (PEM).

Los equipos utilizados más habituales son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una solución alcalina, capaz de mejorar la baja conductividad del agua pura, típicamente soluciones de hidróxido potásico. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son las siguientes Ecuaciones (1.6), (1.7) y (1.8):

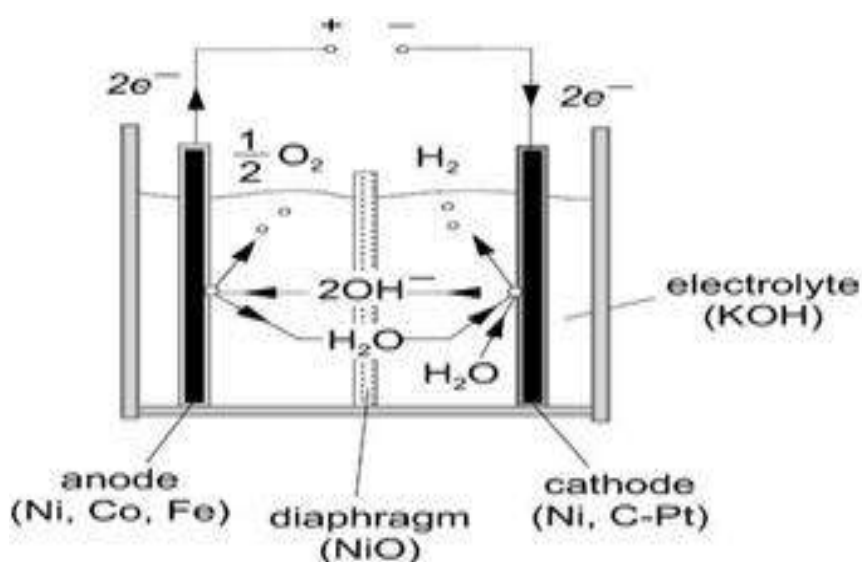
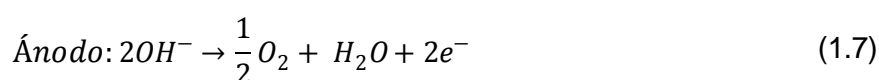
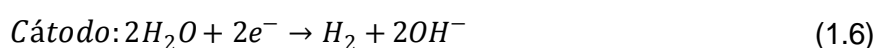


Figura 1.4.2.1 Esquema de celda electrolítica alcalina.

Las temperaturas de trabajo se encuentran típicamente entre los 70°C y 100°C, mientras que las presiones comúnmente utilizadas varían entre 1 y 30 bares.

Físicamente un electrolizador consiste en varias celdas acopladas eléctricamente en serie, formando lo que se denomina “stack”.

Existen dos tipos de diseño, monopolar y bipolar, que se muestran esquemáticamente en las Figuras 1.4.2.2 y 1.4.2.3 respectivamente.

Los monopolares consisten en ánodos y cátodos aislados unos de otros por separadores, usualmente de asbesto, introducidos en KOH al 28% a 60-80° C, por donde se pasa una corriente de 135 [mA/cm²]. Debido a los riesgos para la salud que implica el asbesto, actualmente se busca utilizar compuestos que lo reemplacen. En esta celda, cada electrodo tiene la misma polaridad en ambas superficies y ocurre un sólo proceso, esto es, el desprendimiento de H₂ ó O₂. Una misma celda contiene varios electrodos, conectándose los cátodos y los ánodos en paralelo. Así, el voltaje total será el del par ánodo/cátodo siendo esencialmente del orden de 1,7-2,0 [V]. A bajos voltajes, el aislamiento interno de los electrodos es relativamente simple, lo que permite obtener altas corrientes por celda unitaria, aumentándose el número de electrodos en el “stack” o celda-tanque.

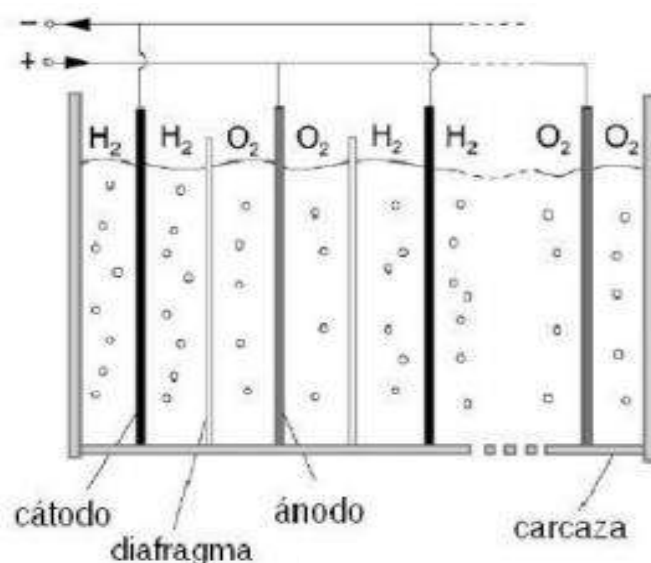


Figura 1.4.2.2 Celda electrolítica alcalina monopolar.

Los electrolizadores bipolares consisten en un único modulo con un gran número de electrodos, donde cada uno funciona como cátodo por una cara y como ánodo por la otra. El conjunto se monta de forma que se obtiene una configuración de celda tipo filtro-prensa donde cada electrodo es aislado y cada par de electrodos se separa por

un diafragma, formando una celda individual. De esta forma un electrolizador bipolar puede contener de varias decenas a cientos de celdas individuales en serie.

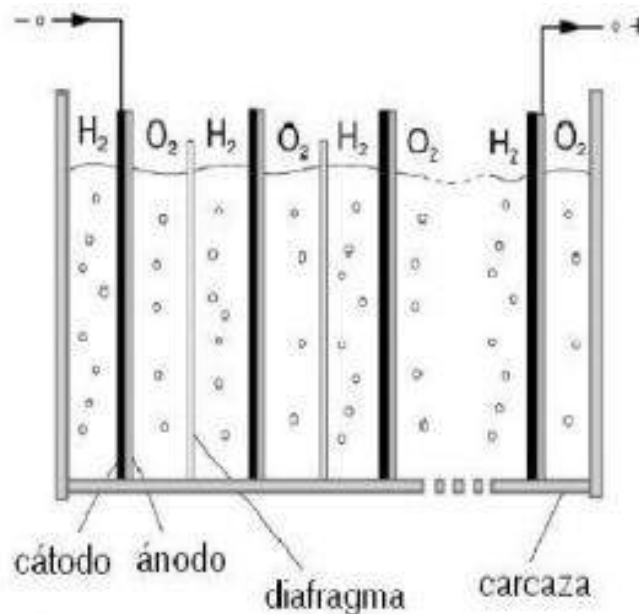


Figura 1.4.2.3 Celda electrolítica alcalina bipolar.

En los primeros diseños las celdas para la electrolisis del agua eran tipo tanque, sin embargo, recientemente han sido sustituidas por celdas bipolares por el hecho de que estas últimas presentan menores costos de instalación y también por la mayor facilidad de operación a temperaturas y presiones altas, lo que ocasiona una reducción en el voltaje de la celda. La desventaja de estos electrolizadores bipolares es que una celda defectuosa paraliza la operación de toda la celda tanque.

Las investigaciones sobre la electrolisis clásica se dirigen al desarrollo de electrolizadores halogenados y de membrana de intercambio protónico (PEM).

La tecnología más prometedora para este tipo de aplicaciones es la tecnología de electrolisis PEM [16]. Los electrolizadores de membrana polimérica son presentados habitualmente como una interesante alternativa a los electrolizadores alcalinos. Entre sus ventajas respecto a tecnologías tradicionales se encuentran: grandes eficiencias energéticas, altos índices de producción y un diseño más compacto.

Las celdas electrolíticas que usan este tipo de electrolizadores tienen un diseño prensado. En él no se requiere la circulación electrolítica, debido a que el electrolito es una resina sólida de intercambio iónico. En dicha resina, a ambos lados están incrustados los electrodos. Entre las celdas electrolíticas se interpone una placa

ondulada que proporciona la continuidad eléctrica entre una celda y la siguiente, mientras se produce el proceso de separación del hidrógeno y del oxígeno en las celdas adyacentes. Este tipo de celdas son normalmente enfriadas mediante la circulación de agua a través de la cavidad existente entre el separador de metal y el electrodo, que a su vez arrastra hacia el exterior el hidrógeno y oxígeno producidos. El proceso de electrólisis del agua en este tipo de electrolizadores se inicia con el suministro de agua en el ánodo. Los protones son transportados a través de la membrana hacia el cátodo. En el cátodo, los electrones y protones (H^+) se combinan para dar el hidrógeno en forma de gas. Estos procesos llevan consigo asociadas las siguientes reacciones:

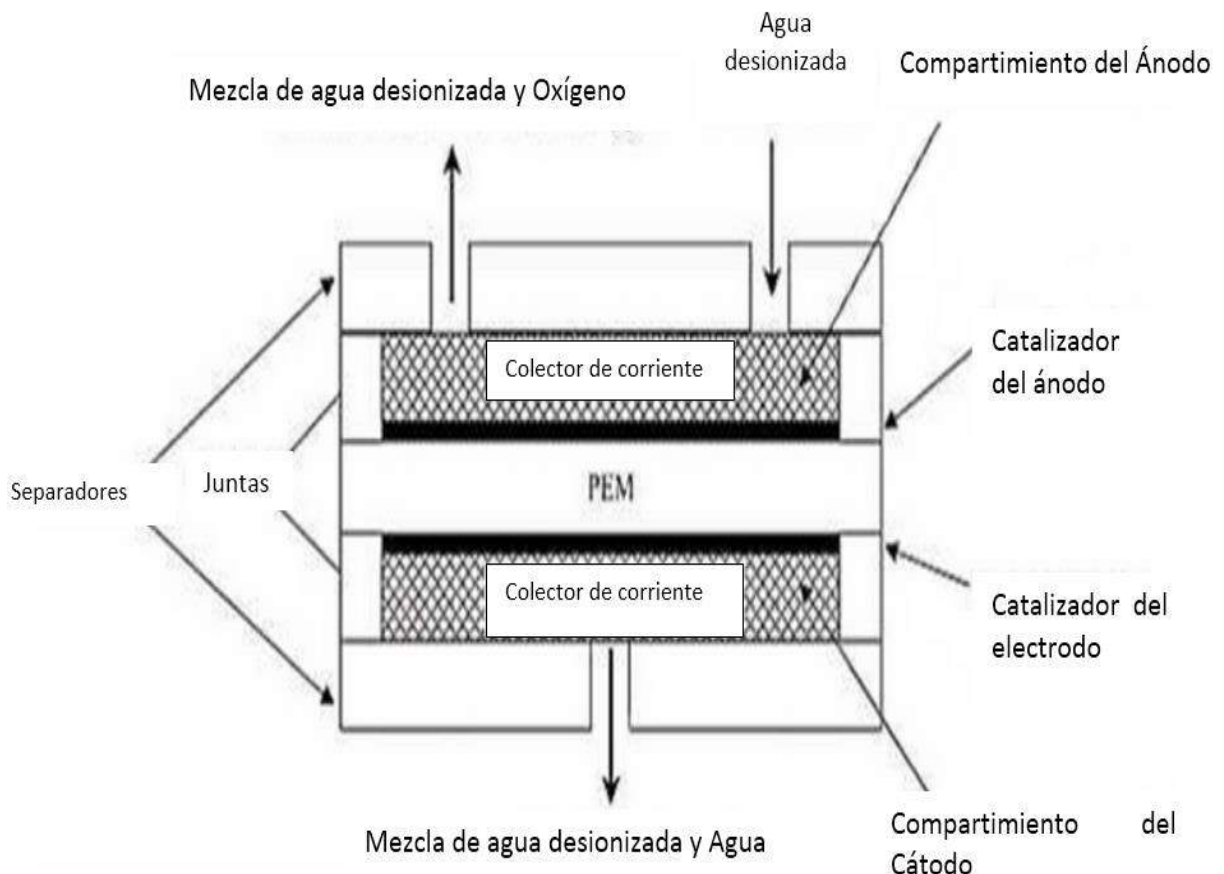
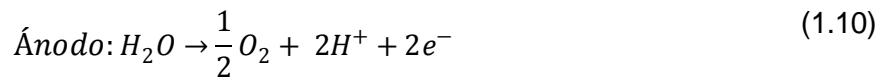


Figura 1.4.2.4 Esquema de celda tipo PEM.

Este tipo de electrolizadores tiene una serie de ventajas:

- Es una tecnología muy conocida a nivel teórico, encontrándose en desarrollo para la producción a gran escala.
- Ofrece la oportunidad de trabajar a elevadas presiones y temperaturas.
- Admite transitorios en la potencia de entrada.
- Requieren menos mantenimiento.

También existen líneas de investigación sobre métodos electrolíticos no convencionales como la electrolisis de vapor a alta temperatura (900 a 1.000 °C). La energía requerida para romper al agua a 1.000 °C es menor que la necesaria para la electrolisis a 100 °C, motivo por el cual este método es más eficiente que los mencionados anteriormente. Este método tiene la ventaja de que proporciona la energía de reacción necesaria en forma de calor y electricidad.

Cabe destacar que en este proceso se requiere además de energía en forma de electricidad para separar las moléculas de agua, energía en forma de calor para obtener vapor sobrecalentado. Esta última se puede obtener de forma sustentable con el uso de colectores o concentradores solares, o a partir de energía geotérmica.

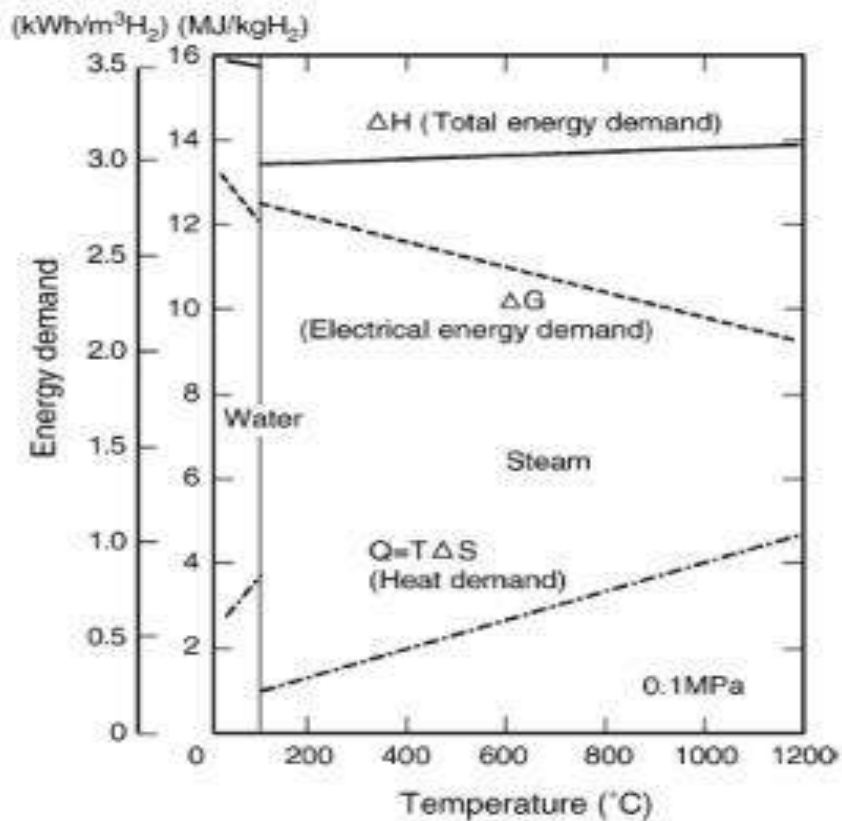


Figura 1.4.2.5 Energía requerida para electrolisis del agua a diferentes temperaturas.

La energía total que se requiere (ΔH) para la disociación, ya sea de agua o de vapor, es la suma de la energía libre de Gibbs (ΔG) y de una cierta cantidad de energía calorífica ($T\Delta S$). La demanda de energía eléctrica, ΔG , disminuye conforme aumenta la temperatura. Es por ello que la electrólisis del vapor puede producir hidrógeno con una potencia eléctrica menor que la que se requiere para el caso del agua a temperaturas inferiores.

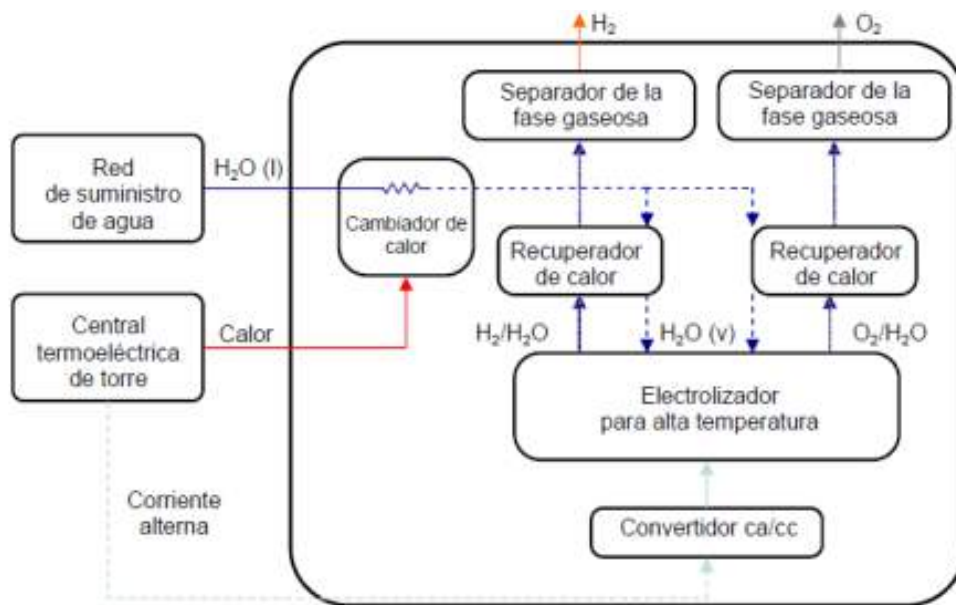


Figura 1.4.2.6 Proceso de obtención de hidrógeno a través de electrólisis a alta temperatura.

Una línea que está despertando especial interés, es la producción foto-electroquímica. Este sistema es capaz de dividir la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, usando sólo la luz solar. A diferencia de los sistemas fotovoltaicos, éstos no necesitan cableado o convertidores externos. El sistema de recolección de radiación solar es capaz de generar suficiente voltaje para descomponer el agua.

En este caso el proceso se lleva a cabo en una celda fotoelectroquímica, que consiste en un fotocátodo, un fotoánodo, electrolito y membrana. Durante la fotoelectrólisis del agua, los iones de hidrógeno se van al fotocátodo y los iones de oxígeno al fotoánodo, donde se recombinan y forman moléculas de H_2 y O_2 , respectivamente.

Las reacciones que se llevan a cabo se expresan mediante las Ecuaciones (1.9) y (1.10) mencionadas anteriormente, con la diferencia que en este caso la energía eléctrica necesaria para llevarla a cabo es provista por el propio electrodo, (los cuales

son de un material semiconductor) al ser iluminado por radiación solar. Esto evita o reduce considerablemente el uso de energía eléctrica externa.

El electrodo que actúa como cátodo es iluminado por radiación solar, y está conectado al ánodo cerrando el circuito eléctrico, como se muestra en la Figura 1.4.2.6. Ambos electrodos están inmersos en agua.

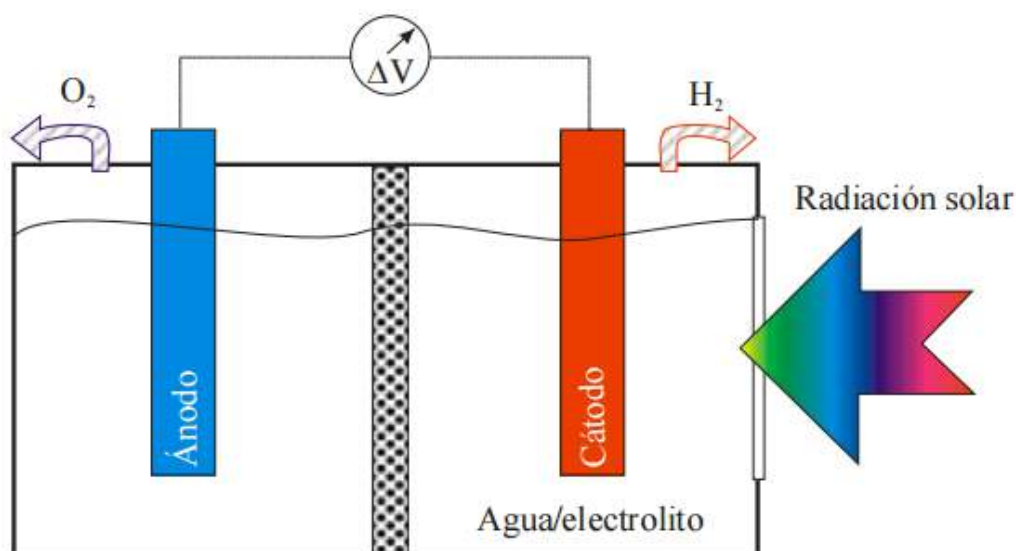


Figura 1.4.2.7 Esquema de celda para el proceso fotoelectroquímico.

El salto energético producido en el electrodo iluminado, necesario para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua es de 1,23 eV, además de un ligero sobrepotencial (aproximadamente entre 1,6 a 1,8 eV a 25°C y 1 bar) para vencer la propia resistencia del circuito. Esta diferencia de potencial está ligada a la longitud de onda de la radiación incidente (en el entorno de 650 [nm]), por lo que los electrodos pueden cubrirse con pigmentos sensibles que faciliten la captación de determinadas longitudes de onda que favorezcan la descomposición del electrolito.

- Producción de hidrógeno a partir de biomasa

En el proceso de conversión de biomasa, el hidrógeno se produce de manera similar que a partir de carbón por gasificación.

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa ofrece la ventaja de proporcionar un portador renovable de energía con una importante reducción de las emisiones de CO₂.

La biomasa puede ser convertida en hidrógeno a partir de distintos métodos [17]:

- Gasificación seguida de una reacción shift.
- Pirolisis de la biomasa para formar un bioaceite que puede ser convertido a continuación en hidrogeno a través de un reformado catalítico de vapor y una reacción shift.
- Oxidación parcial de la biomasa con agua en estado supercrítico.
- Fermentación de la materia orgánica por bacterias capaces de producir hidrogeno.

A continuación describiremos brevemente cada uno de estos procesos:

- Gasificación seguida de una reacción shift

En este proceso la biomasa se calienta a alta temperatura en un reactor donde se rompen las uniones de las moléculas que forman la biomasa. Esto genera un gas constituido principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Este metano se transforma en hidrógeno y dióxido de carbono a partir del mismo método de reformado de vapor.

Este método presenta una serie de ventajas frente a otros caminos para la producción de hidrogeno, como son: que las emisiones de CO₂ procedentes de la gasificación de biomasa no contribuyen al incremento neto de las emisiones de gases de efecto invernadero. Por otro lado, la gasificación de la biomasa es actualmente uno de los métodos más avanzados de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables. Y una gran variedad de residuos agrícolas y otras fuentes de biomasa pueden ser utilizadas para producir hidrógeno, y este hecho, permite que este método pueda ser empleado cerca del punto de uso, reduciendo así los costos. La otra oportunidad existente es la posibilidad de convertir aguas residuales y otros residuos en una fuente de energía.

- Pirolisis de la biomasa

La pirolisis es la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Los compuestos orgánicos tratados de esta forma se descomponen en gases, hidrocarburos condensables y un residuo carbonoso denominado char. Todos estos productos generados pueden aprovecharse de distintas maneras.

1. Gases: están compuestos por H₂, CH₄, CO, CO₂ y otros compuestos orgánicos. La composición y proporción de cada compuesto depende del material pirolizado y de las condiciones de operación (temperatura, tiempo de residencia).
2. Condensables: son líquidos a temperatura ambiente y están formados por un conjunto de alquitranes y/o aceites que contienen agentes químicos como ácido acético, acetona y metanol.
3. Coque o char: consiste en carbono casi puro mezclado con el material inerte que contiene el producto a pirolizar.

En la Tabla 1.4.2.1 se muestra la clasificación del proceso de pirólisis según las condiciones de operación y productos mayoritarios obtenidos.

Tabla 1.4.2.1 Clasificación de los procesos de pirólisis.

Proceso	Temperatura °C	Velocidad de calentamiento, °C/s	Tiempo de residencia	Producto mayoritario
Convencional	500	2	Gases: 5 seg Sólidos: horas	Char y condensados
Rápida	400-800	>2	Gases < 2 seg	A 500° C, condensados
Instantánea	>600	>200	Gases < 0,5 seg	Gases e hidrocarburos ligeros

De los tres procesos, la pirólisis rápida es la que ofrece mayores ventajas de cara a su desarrollo, debido a que la pirólisis convencional produce gran cantidad de char y que la pirólisis instantánea es muy compleja desde el punto de vista tecnológico.

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno interesa controlar la reacción de pirólisis para que se produzca un gas de síntesis que posteriormente pueda ser acondicionado y purificado, en un proceso similar a las dos últimas fases del reformado con vapor de gas natural. Es decir, lo más beneficioso es que el gas de síntesis sea rico en hidrógeno y el resto sea monóxido de carbono.

- Oxidación parcial de la biomasa a partir de agua en estado supercrítico

Este tipo de proceso, implica la producción de hidrógeno a partir de los combustibles de “bajo grado” como son las basuras municipales, la biomasa y el carbón con alto contenido de azufre. La oxidación parcial del agua en estado supercrítico implica llevar a cabo reacciones oxidativas en un ambiente de agua en condiciones supercríticas, es decir, vapor a alta presión en presencia de cantidades limitadas de oxidante, generalmente oxígeno puro o aire.

La oxidación parcial in situ calienta rápidamente el medio de gasificación, dando lugar a menos carbonización y una mejora en la producción de hidrógeno. El alto contenido de agua del medio favorece la formación de hidrógeno y de productos ricos en hidrogeno. Actualmente este proceso se encuentra en investigación y desarrollo.

- Fermentación de la biomasa

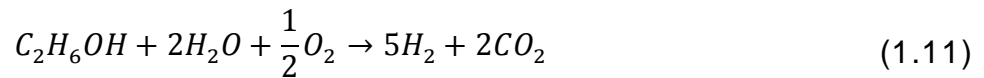
Dentro de las formas de producir hidrógeno a partir de biomasa destacan las técnicas de fermentación, que pueden ser de tipo alcohólica o de tipo anaeróbica.

1 - Fermentación alcohólica:

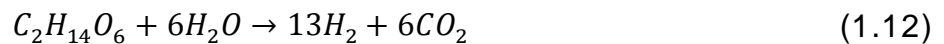
Las plantas almacenan la energía solar captada en forma de hidratos de carbono simples (azúcares) o complejos (almidón o celulosa), a partir de los que se puede obtener etanol por fermentación según las siguientes fases:

- Pretratamiento de la biomasa. Consiste en procesos de trituración, molienda o pulverización para favorecer la fermentación.
- Hidrólisis. Las moléculas complejas se transforman, en medio acuoso, en moléculas más sencillas ya sea por la acción de enzimas o por reactivos químicos.
- Fermentación. Los azúcares se convierten en etanol por la acción de levaduras. El proceso dura unos 3 días, obteniéndose finalmente una concentración de etanol inferior al 14%.
- Separación y purificación. Finalmente se destila para obtener una concentración de etanol del 96%, pudiendo llevarse a cabo una destilación adicional con benceno para obtener una concentración del 99.5%. Es la etapa de mayor consumo energético.

Sobre el etanol conseguido se puede llevar a cabo un reformado con vapor que produce la reacción global siguiente:



Una variante del proceso consiste en sustituir la fermentación por un proceso de reformado con agua de productos tales como el sorbitol, obtenidos en el proceso de hidrólisis. En este caso se sigue la ecuación siguiente:



2 - Fermentación anaerobica:

También conocida como digestión anaerobia, se trata de una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono) conocida como biogás, y una suspensión acuosa o lodo que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa. La materia prima para producir biogás es biomasa residual con alto contenido de humedad, especialmente purines ganaderos y lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas. Aunque hay mucha experiencia en el proceso, su química y microbiología no son conocidas en detalle. Las variables del proceso son la temperatura (lográndose un funcionamiento óptimo a 35°C), la acidez (valor óptimo de pH entre 6,6 y 7,6), contenido en sólidos (deseable inferior al 10%), existencia de nutrientes para las bacterias y ausencia de inhibidores del proceso como amoníaco, sales minerales, detergentes y pesticidas. En función de todas estas variables se logra un biogás con un contenido en metano que oscila entre el 50 y el 70%, siendo el resto mayoritariamente dióxido de carbono.

Dado el elevado contenido de metano en el biogás, éste puede ser tratado con cualquiera de los procedimientos de reformado vistos anteriormente. La tecnología de fermentación para la obtención de hidrógeno se encuentra en un estado de desarrollo preliminar a nivel de laboratorio.

Los métodos mencionados hasta aquí forman parte de un conjunto mucho más extenso de procesos que se encuentran en distintas etapas de desarrollo, desde investigaciones incipientes hasta métodos desarrollados industrialmente.

En la Figura 1.4.2.7 se muestra esquemáticamente la amplia variedad de procesos para la obtención de hidrógeno, partiendo de distintas fuentes. Como se observa se hace una clara distinción entre los procesos originados a partir de combustibles fósiles, y los obtenidos mediante energías renovables, estos últimos deberán ser los que en un futuro próximo alcancen el protagonismo para encaminarnos definitivamente a un desarrollo sustentable.

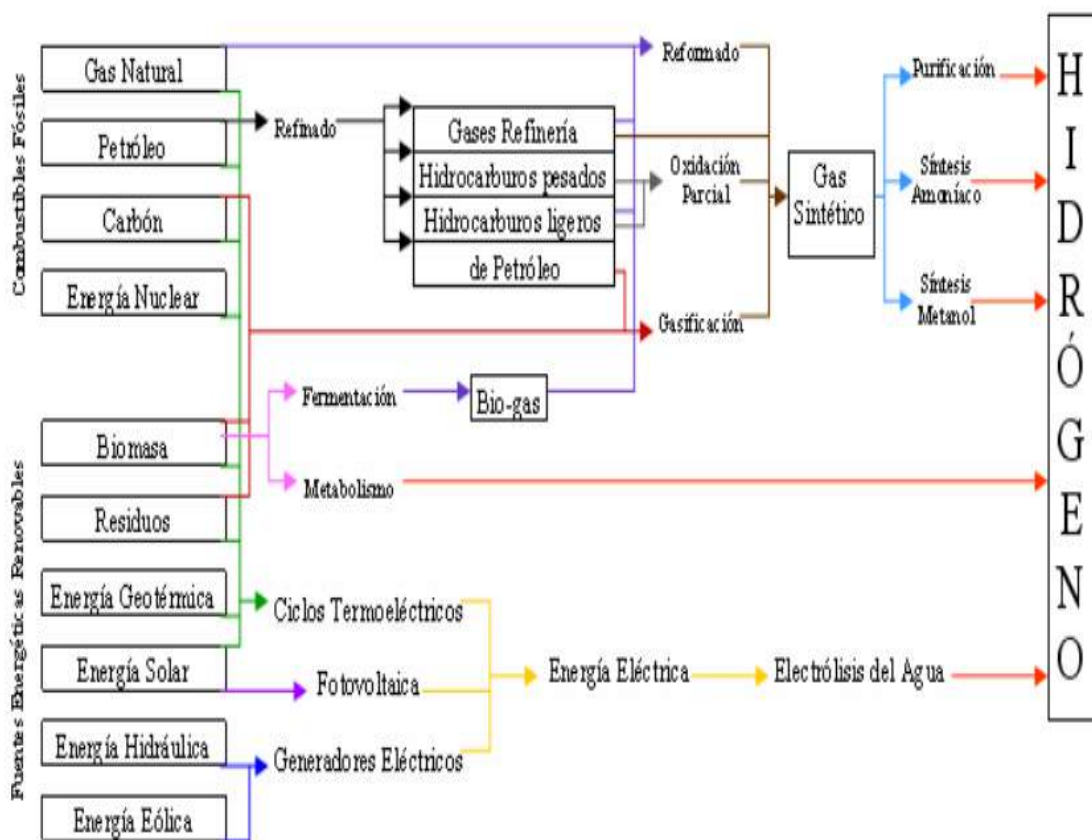


Figura 1.4.2.7. Métodos de obtención de hidrógeno.

1.5 ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE DE HIDRÓGENO

El volumen que ocupa un combustible es un factor importante para su almacenamiento y transporte. Es preciso que la energía consumida en estos procesos sea mínima, de los cuales el almacenamiento es probablemente el más significativo. Se requiere entonces emplear un método que densifique al hidrógeno y que permita almacenarlo y transportarlo en forma segura y poco onerosa.

Como mencionamos anteriormente, si bien desde el punto de vista energético, entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, la densidad del hidrógeno como gas di-atómico en condiciones normales de presión y temperatura es igual a 0.0898 [g/l], lo cual significa que 1 [Kg] de hidrógeno en las condiciones ambientales normales ocupa 11,135 [m³]. Resulta entonces que el hidrógeno, con relación al volumen, almacena menor cantidad de energía comparado con otros portadores de energía, como por ejemplo, el gas natural o la nafta [18].

El metano, por ejemplo, que es el principal componente del gas natural, tiene una densidad de 0,7167 [g/l], por lo cual el volumen ocupado por 1 [Kg] se reduce a 1,40 [m³]. Sin embargo, a la ventaja de ocupar ocho veces menos volumen que el hidrógeno se opone el hecho de que la energía contenida es unas tres veces menor, con la desventaja adicional de que su quemado libera gas carbónico.

En la Tabla 1.5.1 se muestran los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno. Se indica la capacidad de almacenamiento en cada caso, referida de dos formas, densidad gravimétrica ρ_m (masa de hidrógeno contenida como porcentaje de la masa del elemento contenedor), y como densidad volumétrica ρ_V (masa de hidrógeno almacenada en relación al volumen ocupado por el contenedor). De los métodos citados sólo se hará referencia a aquellos que en la actualidad son utilizados, tanto en forma masiva como en prototipos o programas demostrativos. Estos incluyen disponerlo como gas comprimido, como líquido criogénico o absorbido en un sólido como hidruro metálico. Los otros métodos se han comenzado a estudiar recientemente, observándose últimamente una gran actividad tendiente a mejorar los actuales y descubrir nuevos, que se ajusten a cada necesidad específica y que sean seguros, eficientes y económicos.

Tabla 1.5.1 Métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno.

Método de almacenamiento	ρ_m [H% masa]	ρ_v [kg H/m ³]	T [°C]	P [bar]	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 á 10	10 á <40	25	130 á 800	Gas comprimido (H ₂ molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 Mpa)
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	depende del tamaño	70,8	-252	1	Hidrógeno líquido (H ₂ molecular), pérdida continua de pocos % de hidrógeno a T _{amb.}
Hidrógeno Adsorbido	≈ 2	20	-80	100	Fisisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. carbón), totalmente reversible
Absorbido en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a T _{amb.} son totalmente reversibles
Compuestos complejos	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄] o [BH ₄]), Desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible

1.5.1 Gas comprimido

El almacenamiento y transporte del gas comprimido ha sido extensamente usado durante más de cien años. Pero el inconveniente de almacenar el hidrógeno como gas comprimido es que requiere el uso de cilindros contenedores a alta presión muy caros, por lo que sólo suele ser práctico para pequeñas cantidades. Los materiales comunes de los tanques de almacenamiento suelen ser acero, aluminio y sus compuestos, y las presiones de almacenamiento van de 200 a 700 bares. Un tanque de acero presurizado de un vehículo comercial, por ejemplo, puede llegar a soportar presiones de 700 bares, tal como muestra la Figura 1.5.1.1.



Figura 1.5.1.1 Tanque de almacenamiento de hidrógeno gaseoso utilizado en vehículos.

Los tanques modernos son construidos en materiales compuestos (materiales de fibra y carbono), con un fino revestimiento interno de aluminio y por lo tanto son más livianos, pero mucho más caros.

El método más utilizado en la actualidad para almacenar hidrógeno en un vehículo a temperatura ambiente es como gas comprimido. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado en tanques cilíndricos a alta presión a bordo de vehículos está actualmente en desarrollo, con niveles de presión entre 200 a 300 bares.

El hidrógeno en grandes cantidades y moderadamente presurizado se almacena en forma estacionaria en tanques esféricos, pero para los grandes volúmenes que involucran una amplia utilización del hidrógeno no es factible. Una alternativa es el almacenamiento subterráneo, con la posibilidad de que mayores cantidades y presiones pueden almacenarse en pozos de petróleo o de gas agotados, o en cavernas porosas de acuíferos subterráneos.

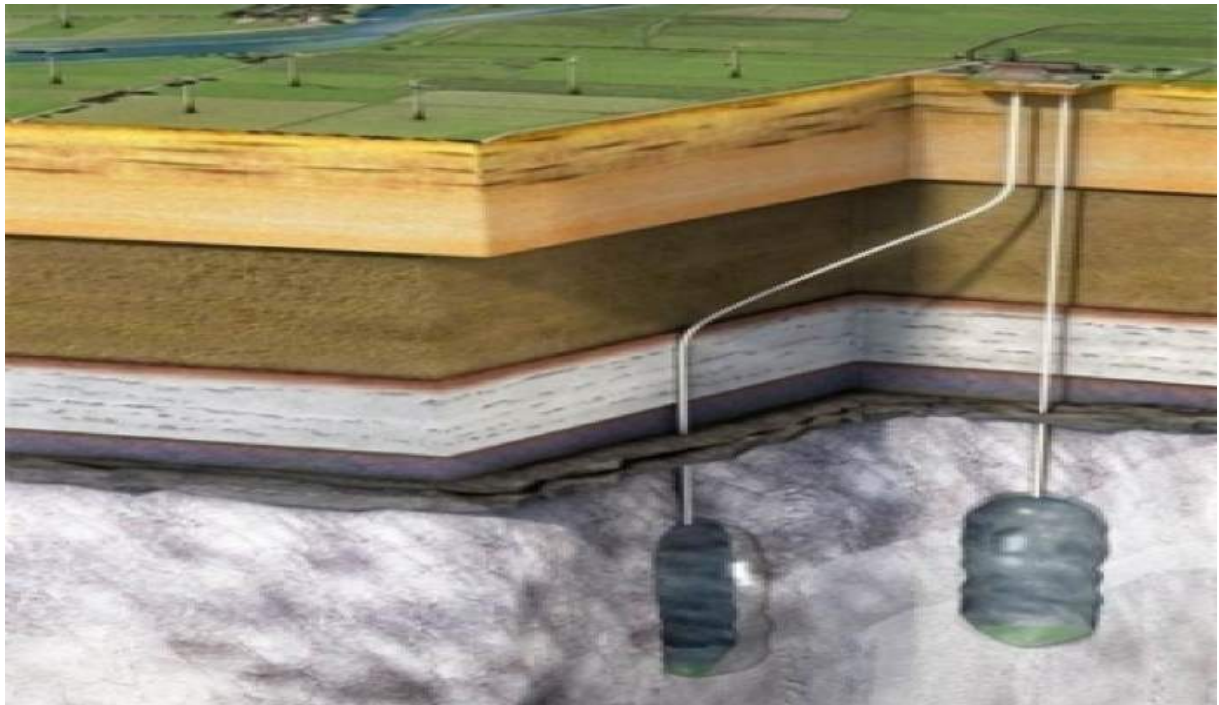


Figura 1.5.1.2 Almacenamiento de hidrogeno gaseoso en forma subterránea.

Los cilindros para almacenamiento de gases a alta presión se dividen en cuatro categorías:

Tipo I: son las botellas tradicionales, hechas completamente de metal, generalmente acero. Debido a su elevado peso, su uso para almacenamiento de hidrógeno como combustible es inviable en vehículos.

Tipo II: son cilindros de metal, generalmente aluminio, reforzado en su parte recta con materiales compuestos (fibras de vidrio o carbono), que ofrecen la ventaja de una reducción en peso frente a los de tipo I y que son los que normalmente se emplean en vehículos cuyo combustible es el gas natural.

Tipo III: estos cilindros están formados por una delgada capa metálica llamada liner, recubierta por materiales compuestos. Los materiales compuestos son los que soportan los esfuerzos mecánicos mientras que el liner evita el paso del hidrógeno. Estos cilindros soportan presiones superiores que los de tipo I y tipo II, con lo que se reducen significativamente las necesidades de espacio.

Tipo IV: son como los de tipo III, pero el liner es reemplazado por un polímero en su lugar. Trabajan con las mismas presiones y tienen un peso algo menor. Sin embargo, la difusividad del hidrógeno a través del liner es mayor, lo que puede ser un problema

de seguridad, y por otro lado, soportan un número menor de ciclos de carga y descarga.

Los cilindros de tipo I y tipo II llegan a presiones de trabajo de 300 bares, mientras que los tipos III y IV tienen presiones de diseño de hasta 700 bares a bordo de un vehículo. En la actualidad existen programas de investigación para llegar hasta 1.000 bares, y es poco probable que se desarrollen presiones superiores porque la ganancia en densidad será cada vez menor.



Figura 1.5.1.3 Acoplado con tubos para transporte de hidrógeno gaseoso.

La capacidad de las tuberías para transportar energía es menor para el hidrógeno que para el gas natural. En una tubería de cierto tamaño y presión, el hidrógeno fluye tres veces más rápido pero también contiene tres veces menos de energía por metro cúbico. Debido a que los compresores operan sobre el volumen del gas pero no sobre su contenido energético, la capacidad de las estaciones de compresión es tres veces menor con hidrógeno. También como las modernas estaciones de servicio de hidrógeno emplean distintas normas de seguridad, el aprovisionamiento de gas hidrógeno sería similar al de GNC o de combustibles líquidos.

1.5.2 Hidrógeno líquido

Esta forma de almacenamiento es particularmente atractiva, pues permite incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del contenedor. Se almacena en tanques criogénicos a -252°C a presión atmosférica. Debido a la baja temperatura crítica del hidrógeno (-241°C), sólo puede almacenarse en forma líquida en sistemas abiertos para evitar una fuerte sobrepresión. Por lo tanto, la transferencia de calor a través de las paredes del contenedor produce una pérdida de hidrógeno por evaporación. Esta pérdida es función del tamaño, la forma y la aislación térmica del recipiente. También es proporcional a la relación superficie/volumen, por lo cual la velocidad de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor.

La energía necesaria para la licuefacción del hidrógeno es alta, alrededor del 30% de la energía obtenible en la combustión.

Para recipientes térmicos tipo Dewar esféricos de doble pared con aislamiento de vacío, las pérdidas por evaporación por día son de 0,4% para los tanques cuyo volumen es de 50 $[\text{m}^3]$, 0,2% para los de 100 $[\text{m}^3]$ y 0,06% para los de 20.000 $[\text{m}^3]$.



Figura 1.5.2.1 Tanque para transporte de hidrógeno líquido.

Los costos del proceso de licuefacción son 4 o 5 veces mayores que los correspondientes al almacenamiento en cilindros a presión. Debido a esto, el empleo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido se limita actualmente a aplicaciones donde los costos bajos no son prioritarios y en aquellas otras donde el tiempo de almacenamiento es muy corto, por ejemplo, la industria aeroespacial.

1.5.3 Almacenamiento en hidruros metálicos

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica. Estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se hidrure completamente. Posteriormente se calienta para liberar el gas a una presión más elevada. Los recipientes de hidruro metálico para almacenar hidrógeno deben poseer dispositivos que permitan enfriar y calentar el material. Por razones prácticas y económicas las presiones de carga no debieran ser mayores a 27 bares, y las de descarga no deben ser menores a 2 bares. A su vez, las temperaturas no debieran ser menores a 10 °C ni mayores a 100 °C, para la absorción y la desorción, respectivamente. Estas limitaciones de presión y de temperatura se imponen para evitar un aumento indeseable de los requerimientos de energía y equipos de soporte. La energía involucrada para operar con un sistema de almacenamiento empleando hidruro metálico es relativamente baja, del orden del 12% del calor de combustión del hidrógeno. Una de las características de los hidruros metálicos es su fragilidad y en algunos casos, el aumento de volumen de hasta un 25% respecto del material no hidrurado. Esto hace que en unos pocos ciclos de absorción–desorción se produzca una decrepitación del material transformándose en polvo con tamaño de partículas del orden del micrón, lo cual dificulta el flujo del calor, que es necesario para que el proceso sea cinéticamente eficiente. La velocidad a la que la aleación hidrurada pueda absorber o liberar hidrógeno depende de la transferencia de calor hacia dentro o fuera de la aleación. Es muy importante tener en cuenta este aspecto en el diseño de los recipientes contenedores de hidruros.

Por otro lado, hace algunos años se viene investigando en la posibilidad de acumular grandes cantidades de hidrógeno en tubos formados microscópicamente por

una pequeña estructura de grafito. A este proceso se lo conoce como adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono.

A bajas temperaturas (-193°C) y relativamente presiones altas, la adsorción es más eficiente, llegando al 8% en peso sobre el adsorbente, pero considerando el alto costo de estos nanotubos, es evidente que hace falta mucho desarrollo todavía para permitir su aplicación comercial.

Muchos grupos de investigación alrededor del mundo están efectuando investigación de tecnologías de almacenamiento en nanotubos, pero hasta ahora los informes de capacidad de almacenamiento difieren mucho entre ellos. Existen experimentos de laboratorio que alcanzan entre un 20% a un 25% de eficiencia en peso, pero los resultados a escala práctica aún son controversiales.

1.6 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ARGENTINA Y EL MUNDO

La energía del hidrógeno y la industria global de las pilas de combustible se mantienen como una de las alternativas más importantes en la innovación tecnológica, la expansión económica y el progreso mundial en el siglo veintiuno. La gama de soluciones a la crisis energética mundial se está expandiendo así como el rol del hidrógeno y de las pilas de combustible aumenta y se vuelve más relevante. Alrededor del mundo, los avances en el desarrollo, producción e implementación de los productos de hidrógeno y pilas de combustible se está convirtiendo más en una realidad que en una aspiración a futuro. A medida que estas tecnologías se mueven desde las fases de investigación y desarrollo hasta la comercialización, la visión de una revolución del hidrógeno se está convirtiendo en una realidad.

El ritmo de crecimiento de esta industria se hace complejo debido a que diferentes sectores de la industria avanzan a velocidades diferentes a través de las distintas regiones geográficas. En general, sin embargo, el hidrógeno y las pilas de combustible son una tecnología cada vez más práctica, más innovadora y más familiar como una fuente de energía alternativa de hoy en vez de una posibilidad futurista del mañana.

Mientras que el crecimiento del mercado mundial de hidrógeno y la pila de combustible es tangible, medir el nivel de éxito en la implementación de esta tecnología es más difícil. Se ha pronosticado que el mercado crecerá a 16 millones de dólares para el 2017, mientras que otros estiman que crecerá a 26 mil millones de dolares para el 2020 [19].

Se espera que los ingresos de esta industria varíen entre 3,2 mil millones y 9,2 mil millones de dólares en 2015 y entre US\$ 7,7 mil millones y US\$ 38,4 mil millones en 2020, respectivamente. Para el año 2050, una predicción sugiere que la industria podría crecer hasta 180 mil millones de dólares. Hoy en día, la industria del hidrógeno y las pilas de combustible son responsables de hasta 40.000 puestos de trabajo en todo el mundo, teniendo en cuenta los empleos directos e indirectos generados por la industria. De ese total, aproximadamente un tercio de esas posiciones están directamente unidos a la aplicación de esas tecnologías.

En todo el mundo, las innovaciones tecnológicas de hidrógeno y pilas de combustible se presentan a través de demostraciones comerciales. Canadá es un buen ejemplo en este tipo de actividades, en British Columbia, una flota de autobuses de pila de combustible de hidrógeno está en funcionamiento y ha ayudado para dar a conocer

que esta nueva era de transporte moderno está disponible. Programas similares en toda Europa han traído autobuses de pila de combustible a Alemania, Italia y España, así como un número de otros proyectos de transporte se centraron en demostrar la viabilidad de los vehículos propulsados por células de combustible e hidrógeno (FCV). El Proyecto Regio Zero fue un programa de demostración responsable de la introducción de una pequeña flota de FCV utilizados para uso personal que recorrieron más de 95.000 km. El progreso de los FCV ha ganado viabilidad suficiente, ya que 31 fabricantes de automóviles están actualmente diseñando y fabricando vehículos de pila de combustible de hidrógeno en todo el mundo.

En Asia, el transporte particular es un elemento básico en el desarrollo de las celdas de hidrógeno. En Malasia, la Universiti Teknologi Malasia ha estado ensayando una motocicleta de pila de combustible experimental. En China, para el año 2010 ya se habían presentado en exposición 90 vehículos de pasajeros, 6 autobuses, y 100 tranvías turísticos que funcionaban con celdas de combustible a hidrógeno. En Taiwan, laboratorios de investigación participan activamente en un proyecto con el sector privado para desarrollar scooters a pilas de combustible para uso personal. Actualmente hay más de 15 países de todo el mundo que tienen autobuses de pila de combustible en uso para el transporte público.

La infraestructura de la industria del hidrógeno y las celdas de combustible promete mejorar y generar oportunidades más lucrativas de desarrollo para los mercados internacionales. Para ayudar a incrementar su independencia energética y al mismo tiempo ampliar sus exportaciones, Japón ha tomado la iniciativa en la exportación de pilas de combustible y tiene la intención de comercializar sus productos en Alemania, un país con una demanda de pilas de combustible que aumenta rápidamente. En toda Europa, la Unión Europea (UE) ha incentivado programas conjuntos que incorporan varios gobiernos nacionales, así como también empresas privadas con sede en países fuera del continente. En África del Norte, las empresas del sector privado están aprovechando las fuentes renovables existentes en el desierto del Sahara para proveer de energía a las comunidades del lugar y producir hidrógeno, que puede ser transportado a los mercados europeos a través del Mediterráneo.

A pesar de los progresos realizados, todavía hay retos que deben ser superados. Una cuestión clave es decidir si la infraestructura de abastecimiento de combustible debe ser construida antes de los vehículos que se van a utilizar, o viceversa. Los mercados internacionales están desarrollando lentamente normas comerciales para la

fabricación pero aún se necesitan estándares más uniformes, generales en toda la industria.

Pakistán es un ejemplo de cómo las tecnologías del hidrógeno están comenzando a ganar protagonismo en esa parte del mundo. En un país con un gran número de habitantes y en rápido desarrollo con creciente demanda de energía, el hidrógeno y las tecnologías de pila de combustible se preparan para jugar un papel importante en las soluciones de energía y la mejora económica.

En Argelia, la energía renovable se está convirtiendo en un componente cada vez más importante en la estrategia económica del país y en la cultura. El gobierno nacional formó un ente que es el Centre de Développement des Energías Renouvelables (CDER), el cual tiene divisiones dedicadas a la energía solar, eólica, biomasa e hidrógeno y de combustible desarrollo celular.

En América Latina, Argentina, Brasil y México se encuentran entre los líderes en la región en materia de hidrógeno y pilas de combustible.

Los proyectos eólicos en la Patagonia son una demostración del aprovechamiento de la energía eólica para generar la electrólisis necesaria en la producción de hidrógeno, que podría ser utilizado para alimentar las comunidades rurales de la región.

1.7 ENTES REGULADORES DEL HIDRÓGENO Y MARCO LEGAL

Alrededor del mundo existen numerosas asociaciones nacionales e internacionales, que tienen como objetivo común promover el desarrollo de la economía del hidrógeno. Lograr la transición de un sistema económico basado en combustibles fósiles a otro en el cual sean predominantes las energías renovables, (como hidrógeno y celdas de combustible) requiere organización, planificación y cooperación, y además que esto suceda en forma conjunta, de modo de maximizar el aporte que cada institución pueda hacer.

Esto incluye a gobiernos nacionales, empresas privadas, grupos de investigación, y organizaciones que establezcan normas de estandarización, y así poder lograr uniformidad en los avances tecnológicos que se logren, manteniendo niveles de seguridad requeridos en cada aplicación.

Con este propósito se creó en 1990 un comité técnico de la organización internacional para la estandarización (ISO), denominado ISO/TC 97 Hydrogen Technologies, cuyo alcance comprende la creación de estándares para la normalización en el campo de los sistemas y dispositivos para la producción, almacenamiento, transporte, medición y uso del hidrógeno.

Forman parte de este comité técnico 19 países en forma de participantes (entre ellos Argentina) y 14 países como observadores, logrando establecer normas referidas a:

- Las especificaciones del combustible hidrógeno, así como sobre las últimas tecnologías de uso, la necesidad de definir las características del combustible hidrógeno según sus aplicaciones actuales y futuras.
- Lineamientos para el desarrollo de una infraestructura de transporte y almacenamiento del hidrógeno. Tecnologías de almacenamiento para aplicaciones móviles y fijas (contenedores, tanques de combustible para vehículos de carretera), estaciones de re-abastecimiento, conectores de abastecimiento, cañerías para hidrógeno, etc.
- Tecnologías de producción de hidrógeno desde fuentes renovables primarias, como energía solar, energía eólica, energía hidráulica, y tecnologías de producción de hidrógeno a pequeña escala mediante combustibles fósiles.

- Dispositivos de detección y dispositivos relativos a la seguridad para ser usados en sistemas de hidrógeno.
- Además de elaborar o colaborar en el desarrollo de normas sobre las últimas tecnologías (celdas de combustible, motores de combustión interna, quemadores de hidrógeno).

La Normalización Internacional se está llevando a cabo en forma simultánea con el desarrollo de la tecnología, esto facilitará la rápida demostración e implementación de las tecnologías del hidrógeno. La pronta instauración de las normas es probable que sirva de guía a los desarrollos tecnológicos y ayude a acelerar la aceptación del público del hidrógeno como una fuente eficiente y segura de energía.

En un contexto de comercio incrementado, las normas desarrolladas por ISO/TC 197 asegurarán la armonización de los requisitos, principalmente en términos de rendimiento y seguridad.

En el campo de las aplicaciones industriales y energéticas, el trabajo del ISO/TC 197 intenta satisfacer las siguientes necesidades:

- Garantizar seguridad al implementar normas consensuadas para minimizar riesgos evitables a las personas y bienes a un nivel aceptable.
- Eliminar barreras al comercio internacional y simplificar el arduo proceso regulatorio al proveer normas específicas de hidrógeno, en orden de permitir una pronta implementación de las tecnologías emergentes.
- Controlar la variedad al permitir la selección del número y tipos óptimos de productos, procesos y servicios para cumplir con las necesidades preponderantes.
- Armonizar métodos de ensayo y criterios de calidad para el uso del hidrógeno en todas sus formas.
- Asegurar protección del medio ambiente de un daño inaceptable debido a la operación y efectos de los productos, procesos y servicios ligados al hidrógeno.

El comité técnico esta subdividido en distintas comisiones teniendo cada una, temas particulares sobre los cuales actuar, estas comisiones se enumeran a continuación:

- WG5: Seguridad y operación de vehículos de superficie con hidrogeno comprimido.
- WG6: Tanques de almacenamiento abordo, de hidrógeno gaseoso comprimido a alta presión.
- WG8: Electrolizadores.
- WG9: Generadores de hidrógeno a partir de combustible, reformadores.
- WG10: Dispositivos móviles para almacenamiento de gas en hidruros metálicos.
- WG11: Estaciones de servicio para hidrógeno gaseoso.
- WG12: Hidrógeno combustible, especificación de productos.
- WG13: Aparatos de detección de hidrógeno.

La lista completa de normas elaboradas por este comité se detalla en el Anexo 1 de este trabajo.

Estas normas son aplicables a nivel internacional, al mismo tiempo, los países que cuentan con desarrollos en esta materia poseen organismos o asociaciones que se encargan de promover, dar difusión e impulsar las acciones referidas a la implementación del hidrógeno y su tecnología.

En Argentina existe la Asociación Argentina de Hidrógeno (AAH2), integrantes de esta organización forman parte del comité IRAM sobre tecnologías del hidrógeno. Este comité nacional ha adoptado y publicado normas IRAM-ISO sobre el combustible hidrógeno, especificaciones del producto, y sobre la seguridad en sistemas que operan con hidrógeno. Estas normativas se enumeran en el Anexo 1.

Con respecto al marco legal en Argentina, el poder legislativo sancionó y promulgó la Ley 26.190 “Régimen de fomento nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica”. Tiene por objeto declarar de interés nacional la generación de energía eléctrica a partir del uso de fuentes de energía renovables con destino a la prestación de servicio público, como así también la investigación para el desarrollo tecnológico y fabricación de equipos con esa finalidad.

La ley pretende lograr una contribución de las fuentes de energías renovables hasta alcanzar el 8% del consumo de energía eléctrica nacional, en el plazo de 10 años a partir de la fecha en la cual fue promulgada, es decir, para el año 2016.

Mientras que específicamente sobre la temática del hidrógeno, existe en Argentina la Ley Nacional N° 26123 “Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía”.

Esta ley promueve la investigación, el desarrollo, la producción y el uso del hidrógeno como combustible y vector energético, generado mediante el uso de energía primaria y regula el aprovechamiento de su utilización en la matriz energética.

Los objetivos fijados por la ley son los siguientes:

- a) Desarrollar y fortalecer la estructura científico - tecnológica destinada a generar los conocimientos necesarios para el aprovechamiento de los recursos energéticos no convencionales.
- b) Incentivar la aplicación de tecnologías que permitan la utilización del hidrógeno, en especial para el desarrollo de proyectos experimentales y las transferencias de tecnologías adquiridas.
- c) Incentivar la participación privada en la generación y producción del hidrógeno propendiendo a la diversificación de la matriz energética nacional, priorizando aquellos emprendimientos en donde el beneficio sea significativo en términos de desarrollo de la industria nacional, utilización de mano de obra local y captación de recursos humanos nacionales de alta especialización e innovación tecnológica.
- d) Promover la formación de recursos humanos y el desarrollo de ciencia y tecnología en materia de energía de hidrógeno, comprendiendo la realización de programas de promoción de emprendimientos de innovación tecnológica.
- e) Promover la cooperación regional, especialmente con los países que integran el MERCOSUR e internacional, en el campo de la generación y utilización del hidrógeno, mediante el intercambio de conocimientos científicos y técnicos y, propender a la transferencia de tecnologías desarrolladas, observando los compromisos de no contaminación asumidos por la República Argentina.
- f) Fomentar el desarrollo de un plan educativo nacional para concientizar a la población en la necesidad de disminuir la contaminación ambiental y de los usos y alcances del hidrógeno como combustible y vector energético.
- g) Impulsar el estudio de la obtención del hidrógeno a partir del uso de energías renovables y no renovables, el montaje de plantas pilotos para la generación de energía a partir del hidrógeno mediante procesos no contaminantes.

- h) Incentivar el desarrollo y producción de equipos individuales e industriales que utilicen el hidrógeno como portador único o combinado de energía.
- i) Impulsar la investigación, el desarrollo e industrialización de celdas de combustibles para la generación de energía eléctrica a partir del hidrógeno y sustancias que lo contengan.
- j) Incentivar la instalación de plantas generadoras de energía eléctrica de baja y media tensión mediante el uso del hidrógeno como combustible.
- k) Promover la vinculación y coordinación entre sectores del Estado nacional, industrias, instituciones de investigación y desarrollo y universidades para el establecimiento a nivel nacional y regional de la industria del hidrógeno.
- l) Fomentar la investigación y desarrollo de tecnologías que permitan la utilización del hidrógeno como combustible de uso vehicular.

La ley completa se adjunta en el Anexo 2 – Ley 26.123 Promoción del Hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- [1] Debate sobre la situación energética en Argentina, GEIC, Año 2010.
- [2] 2014 World Oil Outlook- Organization of the Petroleum Exporting Countries, Año 2014.
- [3] Estadísticas de petróleo y gas Argentina, Instituto Argentino del petróleo y del gas (IAPG), Año 2013.
- [4] Energía solar – Publicación de la Secretaria de Energía, Año 2008.
- [5] Energías renovables, Diagnóstico, barreras y propuestas – Secretaria de energía, Año 2009.
- [6] Energía eólica – Publicación de la Secretaria de Energía, Año 2008.
- [7] Planilla de cálculo del mercado eléctrico nacional, CAMMESA, Año 2012.
- [8] Pequeños aprovechamientos hidráulicos, Secretaria de Energía, Año 2008.
- [9] Información extraída del sitio <http://www.probiomasa.gob.ar>.
- [10] Análisis del balance de energía derivada de la biomasa, Informe de WISDOM Argentina, Año 2009.
- [11] Energía geotérmica, Secretaria de Energía, Año 2009.
- [12] Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde?, Hernán Peretti, Centro atómico Bariloche- Comisión nacional de energía atómica.
- [13] Reporte anual BP statistical review of world energy, Año 2014.
- [14] El hidrógeno, combustible del futuro; Luis Gutierrez Jodra, Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales, Año 2005.
- [15] La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI, Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos.
- [16] Pilas de combustible de membrana polimérica, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, CIN2 (CSIC-ICN), Campus UAB, Barcelona, Año 2011.
- [17] Sistema de energía del hidrógeno, Contexto, estado actual y perspectivas de futuro.
- [18] Libro de ciencia y tecnología N°2, Tecnológico de Estudios superiores de Ecatepec, Mexico, Año 2009.
- [19] Anual report on World progress in hydrogen, Partnership for advancing the transition to Hydrogen, Año 2011.

CAPÍTULO 2. CELDAS DE COMBUSTIBLE

2.1 RESEÑA HISTÓRICA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

La historia de las pilas de combustible comenzó hace casi dos siglos con los primeros estudios del científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza en 1838 y paralelamente, con las investigaciones del físico y jurista galés Sir William Grove sobre baterías gaseosas, cuyos resultados publicaría en 1843 [1].

Su desarrollo ha atravesado periodos en los cuales se desestimó su utilidad, debido a las numerosas dificultades técnicas que presentan en comparación con otros métodos de obtención de electricidad. El interés por las células de combustible, y por tanto su desarrollo, se ha dado en tiempos de escasez de recursos energéticos, como por ejemplo, la crisis del petróleo de 1973 que precipitó el desarrollo de tecnologías alternativas de energía.

Los primeros experimentos datan de 1839, cuando William Robert Grove creó la "pila de Grove". Este dispositivo tenía un electrodo de platino inmerso en ácido nítrico y un electrodo de zinc inmerso en sulfato de zinc y Grove lo llamó "batería de celda húmeda" [2].

En la Figura 2.1.1 se muestra el dispositivo presentado por William R. Grove en su publicación "On the Gas Voltaic Battery". Para su preparación utilizó dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, que alimentaba con oxígeno e hidrógeno, respectivamente. A partir de la disociación del H_2SO_4 , la reducción tenía lugar en el electrodo alimentado con O_2 (cátodo), que reaccionaba con los iones H^+ formando agua; en esta reacción intervenían los electrones, que eran generados en el ánodo durante la oxidación del H_2 , que a su vez reaccionaba con el ion SO_4^{2-} para formar ácido sulfúrico. Grove conectó eléctricamente cincuenta de estas celdas, generando el potencial suficiente como para producir la reacción de electrolisis del agua [3].

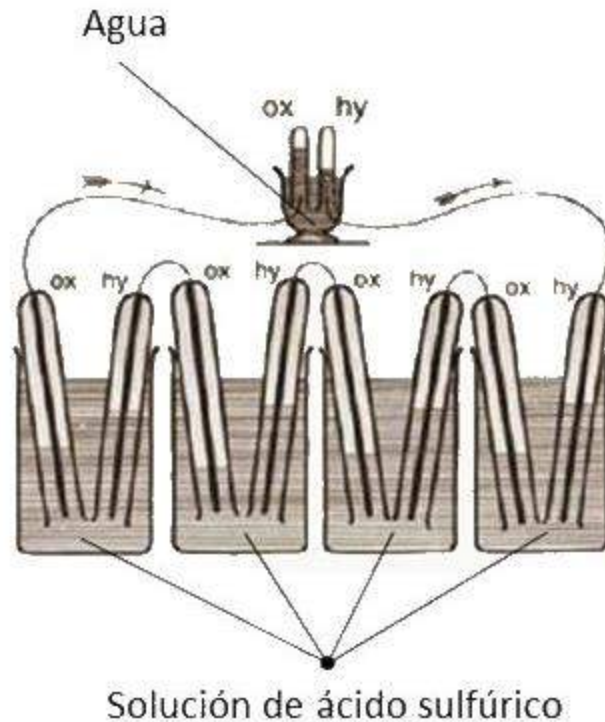


Figura 2.1.1– Configuración del dispositivo de William R. Grove, según su publicación "On the Gas Voltaic Battery" (1839).

Una mejora a esta configuración original vino de la mano de Lord Rayleigh. Este se interesó por los trabajos de Grove y en 1882 presentó una nueva versión más eficiente, cuya mejora se debía al aumento de la superficie de contacto entre el platino, los gases reactivos y el electrolito.

Ludwig Mond y Charles Langer fueron quienes utilizaron por primera vez el término "pila de combustible" para referirse a este tipo de dispositivos. En 1889 estos dos científicos realizaron un gran avance resolviendo el problema asociado a la inmersión de los electrodos en el electrolito líquido y por ende, a la dificultad del acceso de los gases reactivos a los puntos activos. Su prototipo permitía retener el electrolito en una matriz sólida no conductora cuya superficie estaba cubierta por una fina capa de platino u oro.

El desarrollo tecnológico de estos dispositivos experimentó un gran salto a mediados del siglo XX. En 1932 el ingeniero británico Francis Thomas Bacon modificó el diseño de la celda de combustible de Mond y Langer. Bacon sustituyó la tela metálica de níquel por una de platino en los electrodos y reemplazó el ácido sulfúrico utilizado como electrolito por potasio alcalino, que es mucho menos corrosivo. A esto lo denominó la "pila Bacon", una primera versión de la pila alcalina. Pero no fue sino

hasta 1959 que Bacon finalmente creó un dispositivo capaz de producir una cantidad considerable de energía. Su dispositivo producía 5 kilowatts que alimentaban una soldadora [4].

Ese mismo año Harry Karl Ihrig, ingeniero de la fábrica estadounidense de equipos agrícolas Allis-Chalmers, construyó el primer tractor propulsado a celdas de combustible. Ihrig creó una batería de celdas de combustible de 1008 celdas, que propulsaba un tractor de 20 [HP]. Este sistema utilizó hidróxido de potasio como electrolito e hidrógeno y oxígeno comprimidos como reactivos; el dispositivo se muestra en la Figura 2.1.2.



Figura 2.1.2– El tractor experimental de Allis-Chalmers, utilizaba como combustible una mezcla de gases, principalmente propano y oxígeno.

General Electric desarrolló la primera pila de membrana de intercambio de protones (PEM) para las misiones espaciales llamadas Geminis de la NASA. La primera misión que utilizó celdas PEM fue la Gemini V. Sin embargo, las misiones del programa Apolo y las misiones subsecuentes Apolo-Soyuz, del Skylab, y del transbordador espacial utilizaban celdas de combustible basadas en el diseño de Bacon, desarrollado por Pratt & Whitney Aircraft. Por la década de 1960, las pilas de combustible se utilizaron con éxito en los vuelos espaciales tripulados. Hoy en día continúan utilizándose en aplicaciones aeroespaciales [5].

En el periodo de tiempo comprendido entre 1970 y 1980, y como consecuencia de la crisis del petróleo y la búsqueda de tecnologías energéticas alternativas, se realiza un

esfuerzo en la investigación para el desarrollo de los materiales necesarios, la identificación de las fuentes óptimas de combustible y la reducción drástica en el costo de la tecnología asociada a las pilas de combustible.

Durante la década de 1980, se comenzó a probar el uso de las celdas de combustible en los servicios públicos y también hubo intentos por parte de los fabricantes de automóviles. En la década de los noventa se desarrollaron grandes células de combustible estacionarias para locales comerciales e industriales.

En 1993 se desarrolló el primer vehículo comercial con pila de combustible por la empresa canadiense Ballard, utilizando la tecnología PEM [6].

En las últimas dos décadas se sucedieron muchos avances, que por estar cercanos en el tiempo serán tratados en las secciones siguientes, como hechos recientes pertenecientes a la actualidad de esta tecnología.

2.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

El funcionamiento de las celdas de combustible se basa en un fenómeno electroquímico, mediante el cual se obtiene de forma directa, energía eléctrica a partir de energía química. Esto es un punto en común con las pilas convencionales o baterías, aunque se diferencian de éstas en que las pilas de combustible tienen una capacidad ilimitada de producción de energía eléctrica, siempre y cuando se mantenga un abastecimiento continuo de los reactivos necesarios.

Uno de los procesos de obtención de hidrógeno explicado en el CAPÍTULO 1, está basado en la electrolisis del agua, esto es, la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno siendo necesario aportar una cierta cantidad de energía.

En la pila de hidrógeno este proceso es llevado a cabo de manera inversa, ya que se aprovecha la reacción en la cual se recombinan el hidrógeno y el oxígeno para formar agua.

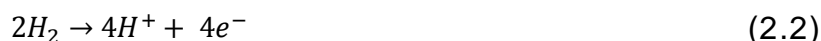
La reacción que se lleva a cabo de forma global en el sistema:



En lugar de energía térmica, se produce energía eléctrica, que es el objetivo que se persigue en definitiva.

Para entender como esta reacción entre hidrógeno y oxígeno produce una corriente eléctrica, y desde donde provienen los electrones, debemos considerar por separado las reacciones que ocurren en cada electrodo. Estos detalles importantes varían para los distintos tipos de celdas de combustible. Si empezamos con una celda basada en un electrolito ácido, como la usada por Grove, estaríamos comenzando con la más simple y la que sigue siendo más común.

En el ánodo de una celda de combustible de electrolito ácido, el gas hidrógeno se ioniza, liberando electrones y creando iones H^+ (o protones).



Esta reacción libera energía. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo, e iones H^+ del electrolito, para formar agua:



Se puede ver que para que la reacción se produzca en forma continua, los electrones producidos en el ánodo deben pasar a través de un circuito eléctrico hacia el cátodo. Además, los iones H^+ deben atravesar el electrolito. Un ácido es un fluido con iones H^+ libres, y por lo tanto cumple bien con su propósito. Ciertos polímeros también pueden ser hechos para contener iones H^+ . Estos materiales son llamados *membranas de intercambio de protones (PEM)*.

Se debe observar que el electrolito sólo debe permitir que los iones H^+ pasen a través de él, y no los electrones. Si en cambio, los electrones pasaran a través del electrolito y no a través de un circuito externo, no se estaría obteniendo ningún beneficio.

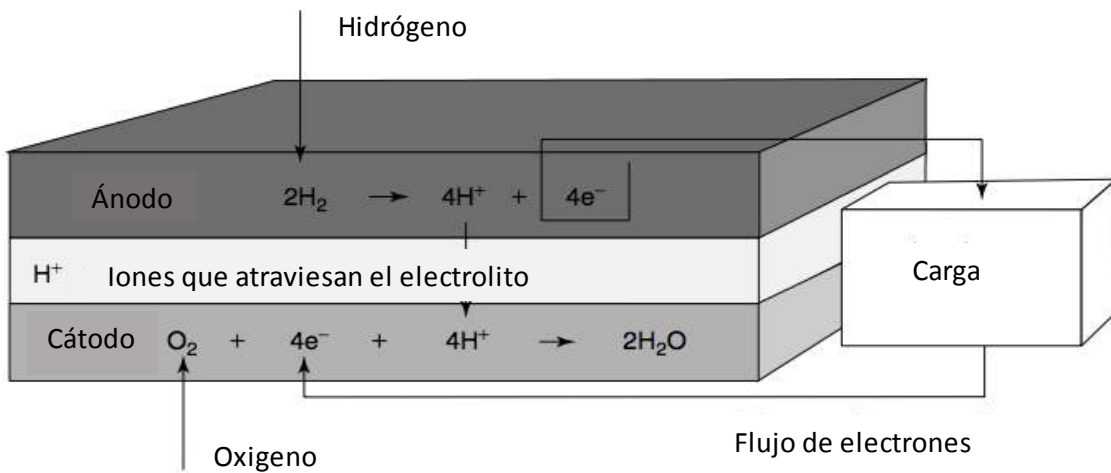


Figura 2.2.1– Reacciones en los electrodos y flujo de cargas en una celda de electrolito ácido.

En una celda de combustible con electrolito alcalino la reacción global es la misma, pero las reacciones en cada electrodo son diferentes. En una base o álcali, los iones hidroxilos (OH^-) son los que se encuentran disponibles y presentan movilidad. En el ánodo, éstos reaccionan con el hidrógeno, liberando energía y electrones, y produciendo agua.



En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones provenientes del electrodo y agua del electrolito, formando nuevos iones OH^- .



Para que estas reacciones se produzcan en forma continua, los iones OH^- deben poder atravesar el electrolito, y debe haber un circuito eléctrico para que los electrones puedan circular del ánodo hacia el cátodo. Cabe destacar que para los dos tipos de electrolito mencionados, es necesario contar con el doble de H_2 que O_2 .

Existen muchos tipos de celdas de combustible con diferentes electrolitos. Las reacciones que se llevan a cabo en cada caso son diferentes. En las siguientes secciones se explicarán los detalles de cada una.

2.3 CARACTERÍSTICAS CONSTRUCTIVAS

En el ánodo de una celda de combustible, el hidrógeno reacciona liberando energía. Sin embargo, esto no significa que la reacción sucede a una velocidad ilimitada.

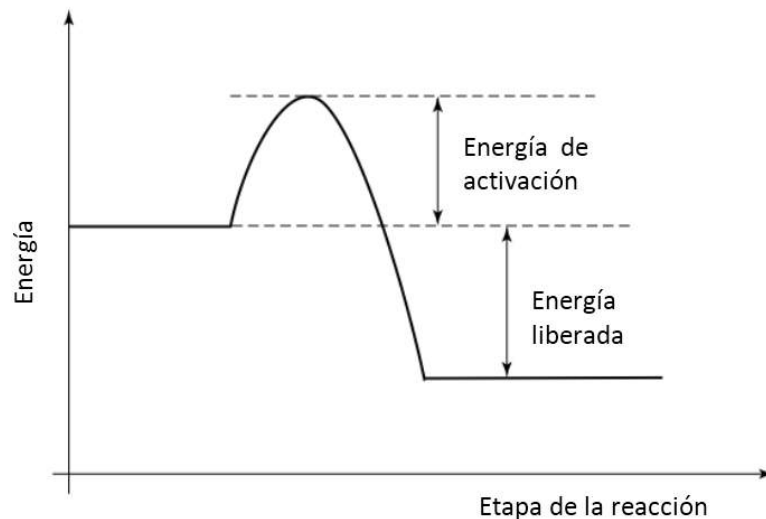


Figura 2.3.1– Diagrama de energía para una reacción química exotérmica.

Aunque la energía es liberada, es necesario suministrar una “energía de activación” para superar el pico de energía. Si la probabilidad de una molécula que tiene suficiente energía es baja, entonces la reacción ocurrirá lentamente. Excepto a muy altas temperaturas, esto es lo que sucede en las reacciones de las celdas de combustible [7].

Las tres principales maneras de superar las bajas velocidades de reacción son:

- el uso de catalizadores,
- el aumento de temperatura,
- incrementar el área de los electrodos.

Las primeras dos pueden ser aplicadas en cualquier reacción química. Sin embargo, la tercera es especialmente importante para las celdas de combustible. La velocidad de la reacción es proporcional al área del electrodo, y esta área es una cuestión tan vital en la performance del diseño de la celda que a menudo es especificada en términos de corriente por [cm²].

Sin embargo, el área transversal no es la única cuestión. Para generar un gran aumento de la superficie efectiva de contacto, los electrodos son fabricados altamente porosos. Los electrodos de las celdas de combustibles modernas tienen una microestructura que les brinda superficie de contacto que pueden ser cientos o incluso miles de veces su área transversal. El diseño microestructural y la fabricación de los electrodos es un tema muy importante para lograr un funcionamiento eficiente de las celdas de combustible. Además de las consideraciones respecto al área de contacto, los electrodos deben incorporar un catalizador y soportar altas temperaturas en un ambiente corrosivo.

El balance de energía de una celda de combustible, se puede representar en forma esquemática como se muestra en la Figura 2.3.2.

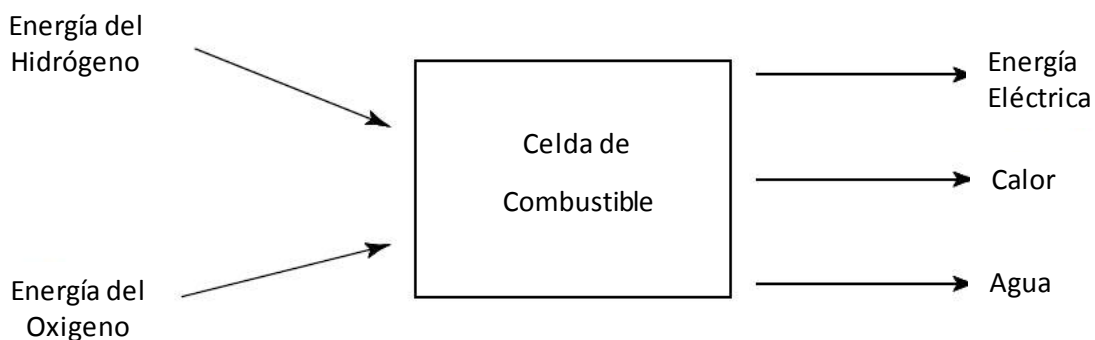


Figura 2.3.2– Entradas y salidas en una celda de combustible.

La potencia y energía eléctrica son fáciles de calcular, mediante ecuaciones conocidas:

$$\text{Potencia} = V \times I \quad (2.6)$$

$$\text{Energía} = V \times I \times t \quad (2.7)$$

Sin embargo, en el caso de la energía química de entrada y salida, no es tan fácil de definir. Básicamente podemos decir que existe la energía química del H₂, O₂ y H₂O, y en la definición de energía química aparecen tanto términos químicos como termodinámicos, como lo son; entalpía, energía libre de Gibbs, exergía, poder calorífico, etc.

En el caso de las celdas de combustible, es importante la energía libre de Gibbs, que puede ser definida como la energía disponible para hacer trabajo externo, sin tener en cuenta el trabajo realizado por cambios de presión y/o volumen. En este tipo de dispositivos el “trabajo externo” involucra hacer circular electrones a través de un circuito exterior.

Exergía es todo el trabajo externo que puede ser extraído, incluyendo el debido a cambios en la presión o el volumen. Mientras que la entalpía es, la energía libre de Gibbs más la energía relacionada con la entropía.

Todas estas formas de energía química se pueden asemejar a la energía potencial en dos aspectos. El primero es que se puede definir un punto cero de referencia en cualquier lado. Cuando se trabaja con reacciones químicas, el punto de referencia normalmente se define para los elementos puros, en condiciones normales de presión y temperatura.

El término energía libre de Gibbs de formación (G_f) es usado comúnmente en lugar de la energía libre de Gibbs, cuando se adopta esta convención. Esto significa que para una celda de combustible, G_f de la entrada es cero.

El segundo paralelismo que se puede hacer con la energía potencial mecánica, es que lo importante no es su magnitud, sino la variación producida. En las celdas de combustible el cambio en la diferencia de la energía libre de Gibbs de formación ΔG_f da la energía liberada.

Este cambio es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y la energía libre de Gibbs de los reactivos o entradas del sistema.

$$\Delta G_f = G_{f_{\text{productos}}} - G_{f_{\text{reactivos}}} \quad (2.8)$$

Para realizar esta comparación es conveniente expresar estas cantidades en la forma “por mol”, denominándose por ejemplo $\overline{g}_{f_{H_2O}}$ a la energía libre de Gibbs de formación molar específica del agua.

En este punto cabe aclarar que el mol es una medida de cantidad de una sustancia que tiene en cuenta la masa molar. Un mol de cualquier sustancia siempre contiene el mismo número de entidades, esto es, $6,022 \times 10^{23}$, que es el número de Avogadro, y se representa con la letra N.

Así un mol de electrones son $6,022 \times 10^{23}$ electrones, y la carga eléctrica es $N \times e$, donde e es la carga de un electrón, $1,602 \times 10^{-19} \text{C}$, esta cantidad es llamada constante de Faraday, y se designa con la letra F.

$$F = N \times e = 96485 \text{ C} \quad (2.9)$$

Considerando la reacción básica para la pila de hidrógeno/oxígeno (Ecuación (2.1)), balanceada de otra manera, se obtiene la equivalente:



El producto es un mol de H_2O , y los reactivos son un mol de H_2 y medio mol de O_2 , así:

$$\Delta \overline{g}_f = \overline{g}_{f_{\text{productos}}} - \overline{g}_{f_{\text{reactivos}}} \quad (2.11)$$

Entonces tenemos, en este caso:

$$\Delta \overline{g}_f = \overline{g}_{f_{H_2O}} - \overline{g}_{f_{H_2}} - \overline{g}_{f_{O_2}} \quad (2.12)$$

Esta ecuación parece directa y simple, sin embargo la energía libre de Gibbs de formación no es constante, sino que depende de la temperatura y el estado (líquido o gaseoso). En la Tabla 2.3.1 se muestran los valores de $\Delta \overline{g}_f$.

Tabla 2.3.1– Energía libre de Gibbs de formación para la reacción que sucede en las celdas de combustible.

Form of water product	Temperature (°C)	$\Delta\bar{g}_f$ (kJ mol ⁻¹)
Liquid	25	-237.2
Liquid	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	100	-225.2
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3
Gas	600	-199.6
Gas	800	-188.6
Gas	1000	-177.4

Los valores negativos indican que la energía es liberada. Si no existiesen pérdidas en la celda, o mejor dicho, si el proceso fuera reversible entonces toda la energía libre de Gibbs se convertiría en energía eléctrica, pero en la práctica, parte de ésta energía es liberada en forma de calor.

Del funcionamiento básico de una celda de combustible vimos que por cada molécula de hidrogeno utilizado, se produce una molécula de agua, y dos electrones circulan a través del circuito externo. Entonces para un mol de hidrogeno, $2N$ electrones pasan a través de dicho circuito, si e es la carga de un electrón, por lo tanto la carga que fluye es:

$$-2Ne = -2 F \text{ Coulombs} \quad (2.13)$$

Si E es la tensión de la celda de combustible, entonces el trabajo eléctrico hecho al mover estas cargas a través del circuito es:

$$\text{Trabajo electrico hecho} = \text{carga} \times \text{tension} = -2 \times F \times E [\text{Coulombs}]$$

Si el sistema es reversible (o no tiene pérdidas), entonces el trabajo eléctrico realizado será igual a la energía libre de Gibbs liberada: $\Delta\bar{g}_f = -2F \times E$

De esta manera:

$$E = \frac{-\Delta\overline{g}_f}{2F} \quad (2.14)$$

Esta ecuación fundamental da la fuerza electromotriz (FEM), o tensión de circuito abierto para la celda de combustible.

Por ejemplo, para una celda de hidrógeno operando a 200 °C, tiene $\Delta\overline{g}_f = -220 \text{ kJ}$, entonces:

$$E = \frac{220.000}{2 \times 96.485} = 1,14 \text{ V}$$

Esta misma operación arrojaría que para una celda de baja temperatura de funcionamiento, por ejemplo 100 °C, la tensión de circuito abierto alcanzaría 1,2 V.

En este cálculo, como se mencionó anteriormente, se supone un proceso reversible, y se asume que se utiliza hidrógeno y oxígeno puro a presión estándar (1 atmósfera).

En la práctica se observa que este voltaje es más bajo, debido a ciertas caídas de tensión que se discutirán a continuación.

La Figura 2.3.3 muestra el comportamiento de la tensión de salida de una única celda de combustible operando a 70 °C y a una presión normal del aire [7].

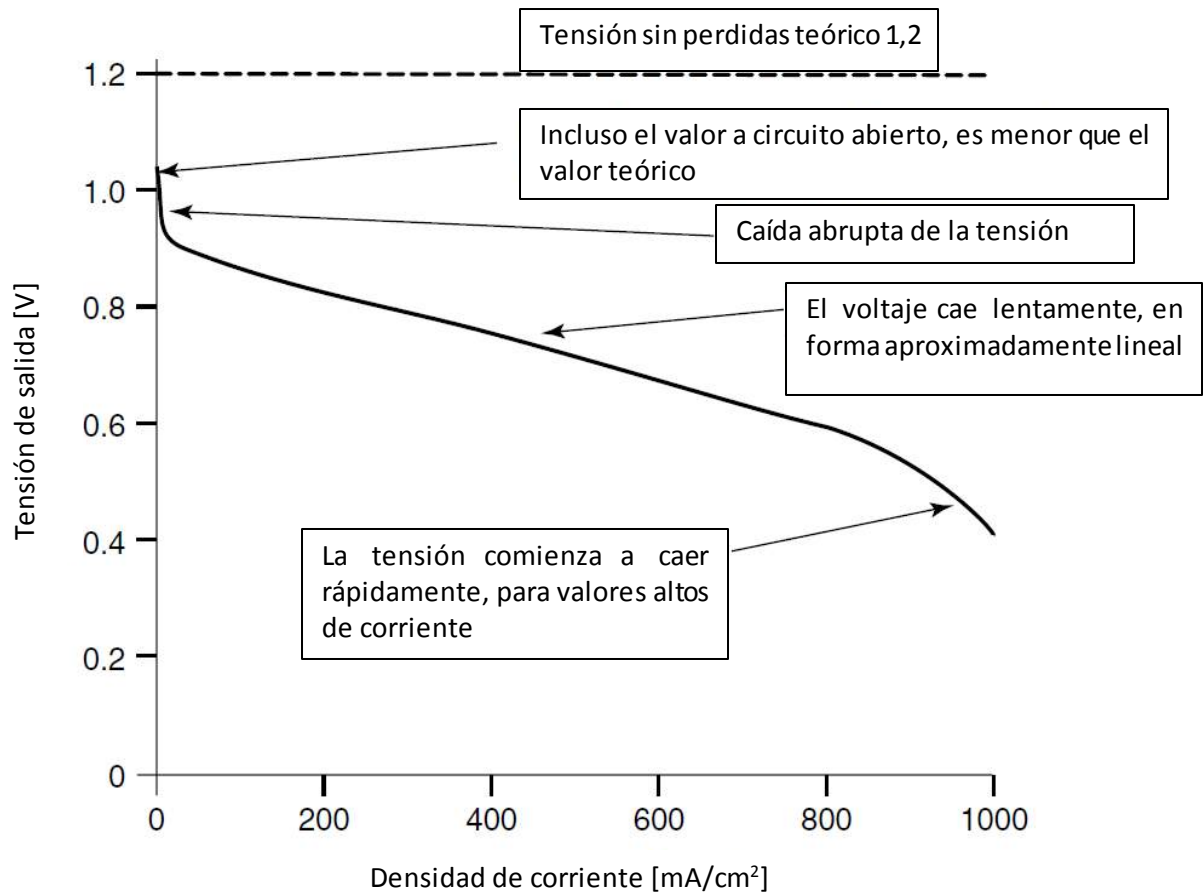


Figura 2.3.3– Variación de la tensión de salida para una celda de combustible.

La característica tensión/corriente resulta de esta forma debido a cuatro causas principales de irreversibilidad del sistema, y estas son:

- 1- **Pérdidas de activación:** Están relacionadas con la lentitud con la cual se producen las reacciones en las superficies de los electrodos. Una parte del voltaje generado se pierde en llevar a cabo la reacción química que transfiere los electrones desde un electrodo hacia el otro. Esta caída de tensión es altamente no lineal.
- 2- **Combustible sin reaccionar (fuel crossover) y corrientes internas:** Estas pérdidas de energía resultan del desaprovechamiento de combustible que atraviesa el electrolito sin reaccionar, y en menor medida a la conducción de los electrones a través del electrolito en lugar del circuito externo. El electrolito debería transportar únicamente iones a través de la celda, sin embargo, una cantidad de combustible y electrones puede difundirse a través de éste.

Excepto en el caso de las celdas que utilizan metanol, este efecto no es significativo.

- 3- **Pérdidas óhmicas:** Esta caída de tensión es la resistencia al flujo de electrones que atraviesan el material de los electrodos y sus conexiones, así como también, la resistencia al flujo de iones a través del electrolito. La magnitud de esta caída de tensión es simplemente proporcional a $V = I \times R$.
- 4- **Pérdidas por concentración o pérdidas de masa:** Estas resultan del cambio en la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos, así como también del combustible usado.

Debido a todas estas cuestiones se encuentra que en la práctica el voltaje en las celdas es de 0,7 [V] cuando circula una corriente útil. Esto significa que para producir una tensión de una magnitud considerable se deben conectar en serie varias celdas. Tal conjunto de celdas de combustible en serie es conocido con el nombre de 'stack'. La manera más simple de hacer esta conexión es conectando el ánodo de cada celda con el cátodo de la siguiente.

El problema con este método es que los electrones deben circular a través de la cara del electrodo hacia el punto colector de la corriente situado en el borde. Aunque los electrodos sean buenos conductores, el hecho de que estén operando cada uno a tan sólo 0,7 [V], incluso una pequeña caída de voltaje se hace importante. A menos que el flujo de corriente sea muy bajo, y los electrodos sean buenos conductores, o muy pequeños, este método no es usado.

Un método mucho más eficiente de interconectar las celdas es usando placas bipolares. Este logra una conexión de la superficie completa de un cátodo con el ánodo de la siguiente celda. Al mismo tiempo, la placa bipolar sirve como medio de alimentación de oxígeno hacia el cátodo y de hidrógeno hacia el ánodo. Aunque debe haber una buena conexión entre los dos electrodos, el suministro de los dos gases debe estar estrictamente separado.

Para conectar muchas celdas en serie, es necesario preparar un montaje ánodo/electrolito/cátodo como se muestra en la Figura 2.3.4.

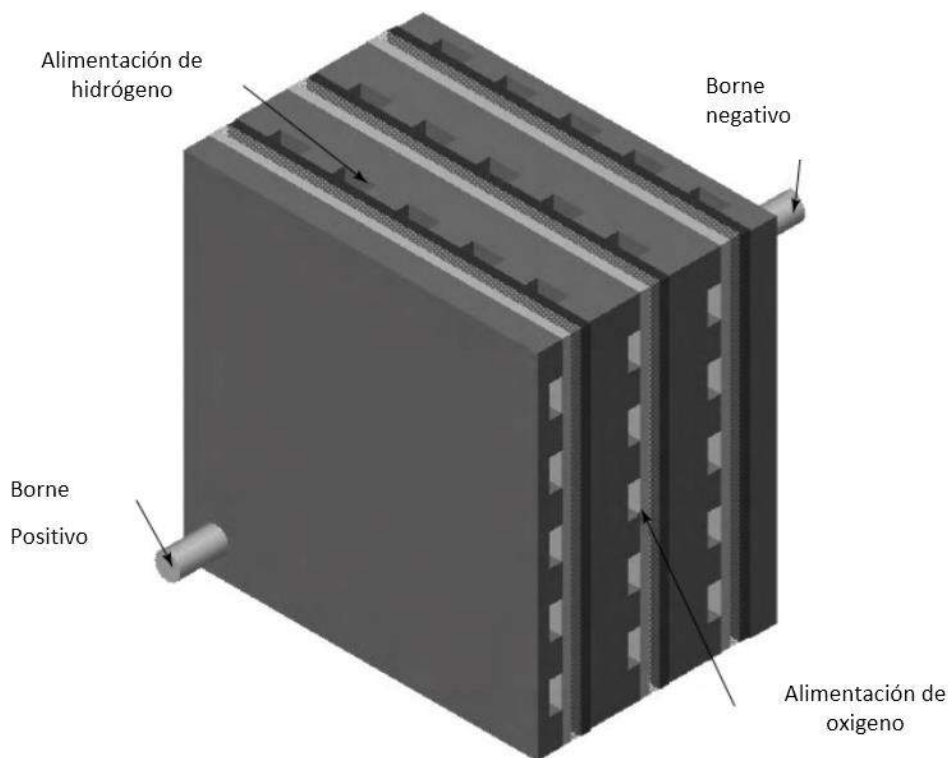


Figura 2.3.4– Celdas de combustible con placa bipolar.

Este 'stack' posee canales verticales para alimentar de hidrógeno a los ánodos y canales horizontales para alimentar de oxígeno a los cátodos. El resultado es un bloque sólido en donde la corriente eléctrica circula eficientemente, en forma directa a través de las celdas en lugar de sobre la superficie de cada electrodo.

Con este montaje se logra un buen soporte para los electrodos, y toda la estructura es fuerte y robusta. Sin embargo, el diseño de una placa bipolar no es simple. Si se optimiza el contacto eléctrico, los puntos de contacto deberían ser tan amplios como sea posible, pero esto podría mitigar la buena circulación de gas sobre los electrodos. Si los puntos de contacto fueran pequeños, estos al menos deberían ser numerosos. Sin embargo, esto hace la placa más compleja, y que su fabricación sea costosa y dificultosa, y la placa resultante, frágil. Idealmente la placa bipolar debería ser tan delgada como fuera posible para minimizar la resistencia eléctrica y hacer el apilamiento de celdas más pequeño. Sin embargo, esto hace que los canales para el flujo de gas sean angostos, lo cual significa que es más difícil bombear el gas alrededor de la celda. Esto a veces tiene que ser hecho a una velocidad alta, especialmente cuando se utiliza aire en lugar de oxígeno puro en el cátodo. En el caso de celdas de baja temperatura, la circulación de aire tiene que evaporar y evacuar el

agua producida. Además, por lo general tienen que haber más canales a través de la placa bipolar para llevar un fluido refrigerante.

El arreglo mostrado en la Figura 2.3.4 anterior, es un esquema simplificado para mostrar el principio básico de funcionamiento de la placa bipolar. Sin embargo, el problema de suministro de gas y la prevención de fugas hacen que en realidad el diseño sea más complejo.

Dado que los electrodos deben ser porosos (para permitir el ingreso de aire), estos permitirían que el gas escape por sus extremos. El resultado es que estos deben ser sellados. A veces esto se logra haciendo que el electrodo sea algo más grande que uno o ambos electrodos y ajustando una junta de estanqueidad alrededor de cada uno de ellos, como se muestra en la Figura 2.3.5.

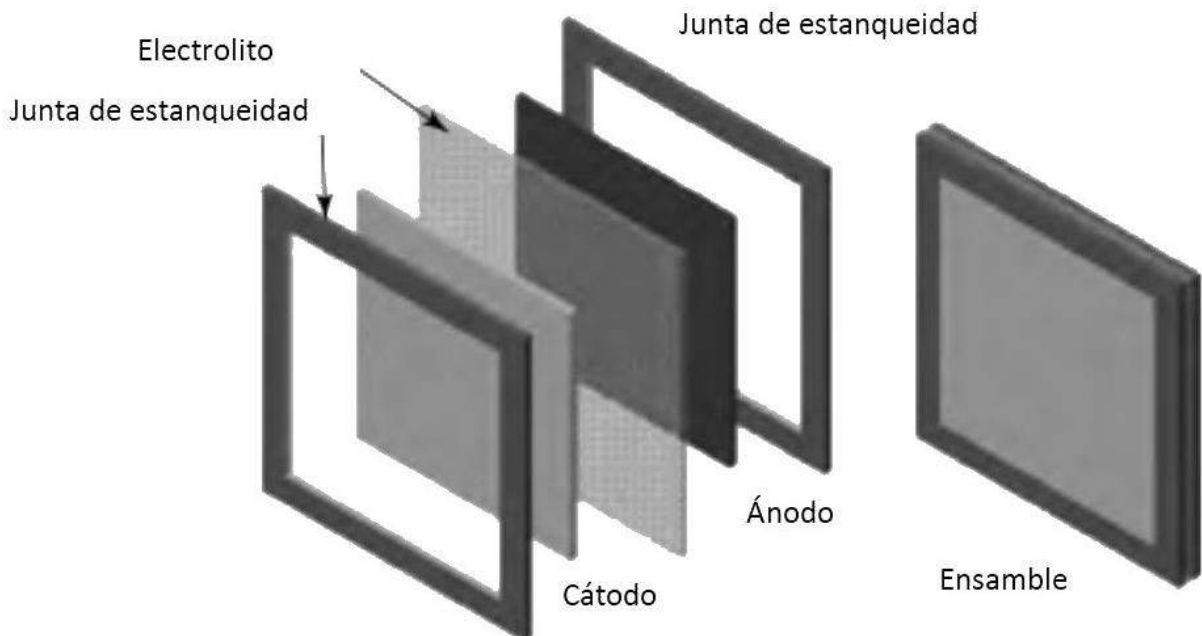


Figura 2.3.5– Despiece de una celda de combustible mostrando las juntas.

El combustible y el oxígeno pueden ser suministrados hacia los electrodos usando colectores como se muestra en el despiece de la Figura 2.3.6. Debido a que las juntas rodean los extremos de los electrodos, el hidrógeno sólo debería entrar en contacto con los ánodos a medida que éste es alimentado verticalmente a través del stack. En forma similar, el oxígeno (o aire) alimentado horizontalmente debería tener contacto con los cátodos, sin interactuar con los ánodos, ni siquiera en sus bordes. Esto no podría ocurrir si el diseño correspondiera al de la Figura 2.3.4.

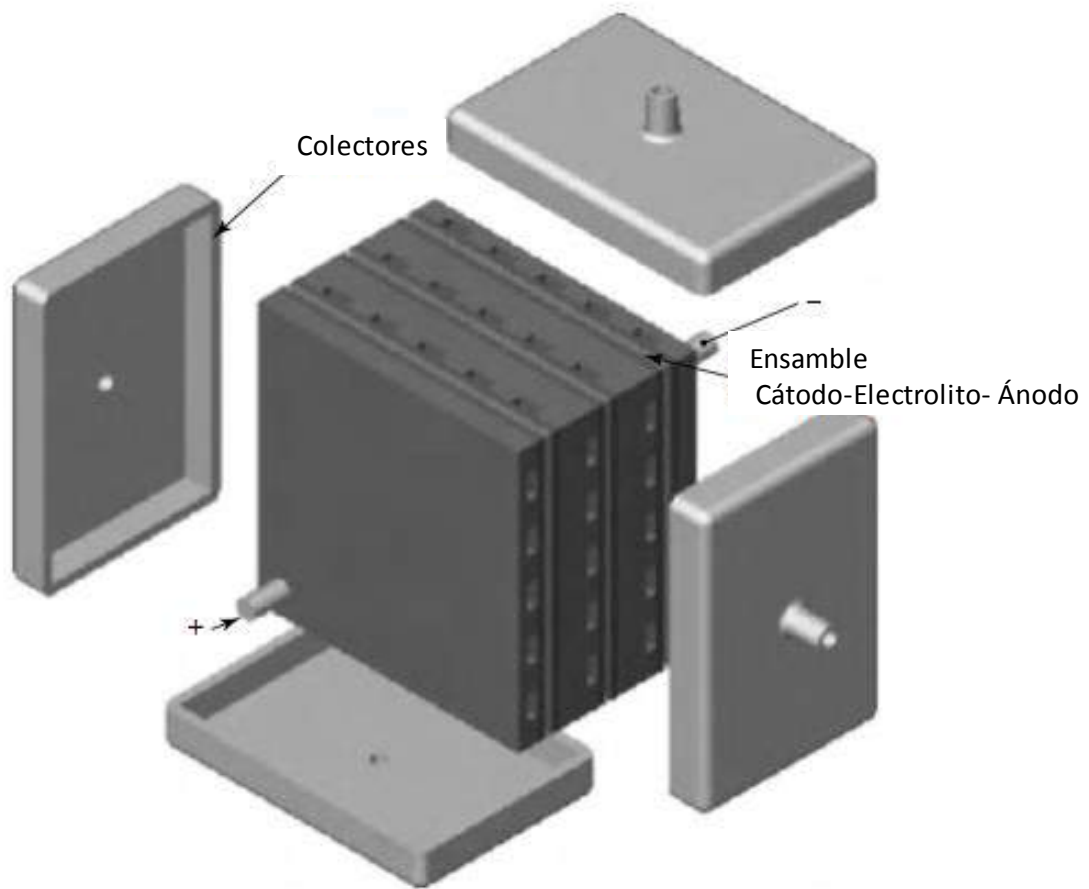


Figura 2.3.6– Despiece de una celda de combustible mostrando los colectores.

Este arreglo se denomina “colector externo” y tiene la ventaja de ser simple. Sin embargo, posee dos grandes desventajas. La primera es la dificultad para refrigerar el sistema. Las celdas de combustibles están lejos de ser 100% eficientes y se generan cantidades considerables de calor, por este motivo se hace necesario mantener al sistema refrigerado. La segunda desventaja es que la junta alrededor de los bordes de los electrodos no se encuentra presionada firmemente en los puntos donde hay un canal. Esto resulta en un incremento de la probabilidad de fugas de los gases reactivos.

Un arreglo más comúnmente utilizado se muestra en la Figura 2.3.7 donde se requiere una placa bipolar más compleja. Las placas son hechas relativamente más grandes que los electrodos y tienen canales adicionales que permiten la circulación a través del stack de los gases reactivos hacia los electrodos. Orificios cuidadosamente ubicados alimentan los reactivos dentro de los canales que se desplazan sobre la superficie de los electrodos. Este tipo de arreglo se denomina “colector interno”. Esto resulta en una celda de combustible que tiene la apariencia de ser un bloque sólido con los gases reactivos alimentados en los extremos donde también se encuentran los bornes positivo y negativo.

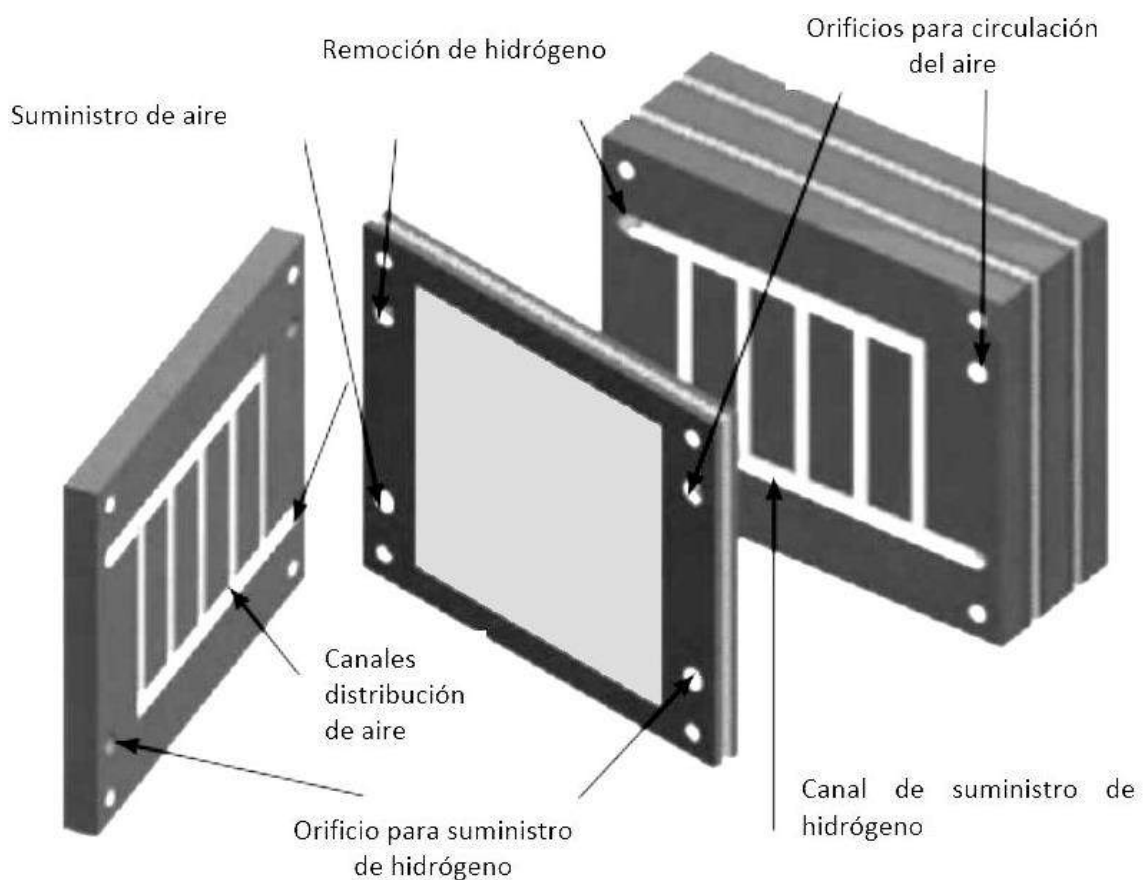


Figura 2.3.7– Despiece de una celda de combustible con diferente placa bipolar.

La placa bipolar con colector interno puede ser enfriada de varias formas. La manera más simple es hacer canales angostos en la parte superior atravesando las placas por donde se hace circular aire refrigerante o agua. Otra alternativa es disponer a los canales a lo largo de la celda. El método de refrigeración adecuado varía ampliamente según el tipo de celda.

Los fabricantes de celdas encuentran que el problema de las fugas es el más importante. Si imaginamos la trayectoria del hidrógeno a través del stack usando colector interno, las posibilidades de que el gas escape son muchas. El gas debe alcanzar el extremo de muchos electrodos porosos, lo que hace que todos los bordes de todos los electrodos sean posibles rutas de escape, tanto arriba y debajo de la junta. Otros sitios problemáticos son las juntas entra cada una de las placas bipolares. Además, si aparece un orificio mínimo en alguno de los electrolitos, la posibilidad de una fuga seria es concreta. Cuando se describan los distintos tipos de celdas con más detalle, se comentarán las diferentes maneras mediante las cuales se resuelve este problema.

El núcleo de las celdas de combustible son los electrodos, el electrolito y las placas bipolares que ya hemos mencionado, sin embargo existen otras partes que ocupan un lugar importante en la ingeniería de estos sistemas. Por ejemplo, en los sistemas que operan a muy altas temperaturas, los stack representan una pequeña parte del sistema completo.

Los componentes extra dependen en gran medida del tipo de celda de combustible y fundamentalmente del tipo de combustible utilizado. Estos subsistemas son vitales y serán mencionados en las posteriores secciones de este trabajo.

En todos los tipos de celda, y sobre todo en las más pequeñas el aire y el combustible necesitan ser forzados a circular a través de **bombas** o **ventiladores**. A menudo se usan **compresores**, y estos a su vez son acompañados por **intercoolers**, como en los motores de combustión.

La corriente que entrega la celda es continua (CC), y en general no es adecuada para alimentar cargas eléctricas. Se hace necesario el uso entonces de dispositivos tales como **reguladores de tensión**, **convertidores**, e **inversores**, los cuales representan muchas veces una gran parte del costo total del equipo.

Un componente fundamental de las celdas de combustible será el lugar de **almacenamiento de los reactivos**.

Varias **válvulas de control**, como así también **reguladores de presión** son usados también con frecuencia.

En las celdas que operan a altas temperaturas, es posible utilizar el calor generado en pre-calentadores.

En el caso de las celdas PEM, es necesario a menudo humidificar, uno o ambos gases reactivos, esto se logra con el uso de **humidificadores**.

2.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible constituyen una tecnología relativamente nueva. Hasta el momento, se han desarrollado distintos tipos aprovechando en cada uno distintas ventajas para ser utilizadas en determinadas aplicaciones.

Los distintos tipos de celdas se clasifican usualmente según el electrolito usado aunque también existan otras diferencias. La situación actual presenta seis clases de celdas que emergen como sistemas viables para el presente y futuro cercano. En la Tabla 2.4.1 se muestra esta clasificación con datos característicos.

Tabla 2.4.1– Clasificación y datos característicos de las celdas de combustible.

Tipo de celda	Ion móvil	Temperatura de funcionamiento	Potencia	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH ⁻	50 - 200 °C	10 - 100 KW	Aplicaciones espaciales Aplicaciones militares Vehículos de transporte (menos extendido)
Membrana de intercambio de protones (PEM)	H ⁺	30 - 100 °C	0,1 - 100 KW	Vehículos de transporte(más común) Aplicaciones estacionarias(residencial y comercial) Telecomunicaciones
Metanol directo (DMFC)	H ⁺	20 - 90 °C	1 mW - 100 KW	Sistemas electrónicos de baja potencia y larga duración
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ⁺	~ 220 °C	> 10 MW	Aplicaciones estacionarias (residencial y comercial) Vehículos de transporte (más reciente)
Carbonato fundido (MCFC)	CO ₃ ²⁻	~ 650 °C	100 MW	Aplicaciones estacionarias (residencial y comercial) Cogeneración
Oxido solido (SOFC)	O ²⁻	500 - 1000 °C	> 100 KW	Aplicaciones estacionarias (comercial e industrial) Cogeneración Vehículos de transporte (trenes)

Las **celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM)** es la más simple, el electrolito es un polímero sólido en el cual los protones tienen movilidad. La química que explica las reacciones es la misma que en la celda de electrolito ácido.

Estas celdas operan a baja temperatura, y el problema de las bajas velocidades de reacción es superado usando sofisticados catalizadores y electrodos. El platino es usualmente el material elegido para el catalizador, los desarrollos en los últimos años han logrado disminuir la cantidad usada de este material, y por consiguiente el costo de esta parte de la celda.

Otro inconveniente es que el hidrógeno utilizado en este tipo de celdas debe ser de una gran pureza, más adelante expondremos las maneras mediante las cuales es posible resolver este problema.

Una solución teórica muy atractiva al suministro de hidrógeno es utilizar metanol como combustible. Esto se puede hacer en las celdas de combustible PEM, y tales celdas son llamadas **celdas de combustible de metanol directo (DMFC)**.

Estas son llamadas de esta manera ya que utilizan como combustible el metanol, y no el hidrógeno producido a partir de éste.

La desventaja que presentan es la baja potencia obtenible, pero de todos modos existen muchas aplicaciones potenciales en las cuales pueden ser utilizadas, en el área de la electrónica por ejemplo, donde constantemente se desarrollan dispositivos de baja potencia. En un futuro cercano podrían este tipo de celdas alimentar cargas que demanden una baja potencia en forma constante durante largos periodos de tiempo.

Aunque las celdas PEM fueron utilizadas en las primeras misiones espaciales, las **celdas de combustible alcalinas (AFC)**, fueron usadas más tarde en este tipo de aplicaciones. El problema de la baja velocidad de reacción es solucionado usando electrodos altamente porosos con un catalizador de platino, y a veces siendo operadas a presiones bastante altas. Aunque históricamente algunas celdas de combustible alcalinas han sido operadas a 200 °C, son utilizadas usualmente debajo de los 100 °C. Otro de los problemas que presenta este tipo de celdas es que el aire y combustible suministrados deben estar libres de CO₂, o lo que es lo mismo, debe utilizarse aire e hidrógeno puro.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) fueron las primeras en ser producidas en cantidades comerciales y poseen un uso generalizado en aplicaciones

terrestres. Muchos sistemas de 200 [kW] han sido fabricados e instalados en Estados Unidos y Europa, así como también existen compañías japonesas que desarrollan este tipo de productos.

Para potenciar la velocidad de reacción a un nivel razonable, se utilizan electrodos porosos, catalizadores de platino y una temperatura de operación considerablemente alta (alrededor de 200 °C).

Se han utilizado este tipo de celdas durante periodos de tiempo de un año o más, sin necesidad de realizarles tareas de mantenimiento o requerir intervención humana.



Figura 2.4.1– Celda de ácido fosfórico, utilizada para proveer 200 kW de potencia eléctrica y además 200 kW de energía térmica, en forma de vapor.

Las **celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)** operan en el intervalo de 600 a 1000 °C. Esto significa que las altas velocidades de reacción se logran sin catalizadores costosos, y que los gases como el metano pueden ser usados directamente, o reformados dentro de la misma celda, sin la necesidad de una unidad separada. Este tipo de celdas intenta superar de esta manera los problemas anteriormente y aprovecha la simplicidad de las celdas de combustible.

Como desventajas, se puede mencionar que los materiales cerámicos con los cuales son fabricadas estas celdas son difíciles de mecanizar, lo que las hace costosas y además se necesita una gran cantidad de equipamiento extra para obtener un sistema completo de celda de combustible.

Este equipamiento extra incluye pre-calentadores de aire y combustible, así como también sistemas de refrigeración complejos, haciendo que sea difícil su puesta en marcha.

A pesar de que operan a temperaturas mayores a 1000 °C, las SOFC siempre se mantienen en estado sólido. Esto no ocurre en las **celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)**, las cuales tienen como característica interesante la necesidad de que el aire contenga dióxido de carbono para trabajar. La alta temperatura implica que puede lograrse una buena velocidad de reacción mediante el uso de catalizadores de níquel, los cuales son menos costosos que los de platino. El níquel también forma parte de los electrodos. Al igual que en las SOFC, las celdas de carbonato fundido pueden utilizar gases tales como el metano y gas de hulla (H₂ y CO) directamente, sin un reformado externo. Sin embargo la simplicidad es contrarrestada por la naturaleza del electrolito, una mezcla corrosiva y caliente de carbonatos de litio, potasio y sodio.

2.5 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), llamada también celda de combustible de polímero sólido (SPFC), fue desarrollada primero por General Electric en Estados Unidos en la década del 60 para el uso de la NASA en las primeras misiones espaciales tripuladas.

El electrolito es un polímero conductor de iones y sobre cada lado se une un electrodo con el agregado de un catalizador. El ensamble ánodo – eléctrico - cátodo conforma una unidad delgada. Estos ensambles se conectan en serie, usualmente usando placas bipolares como se muestra en la Figura 2.3.4.

El ion que tiene libertad para moverse en el polímero es un ion H^+ o protón, el funcionamiento básico de esta celda es esencialmente el mismo que para la celda de electrolito ácido.

Los electrolitos de polímeros trabajan a temperaturas bajas, lo cual posibilita una rápida puesta en marcha de estas celdas. Dadas las características de montaje, estas celdas pueden llegar a ser muy compactas. Otra ventaja es que no se utilizan fluidos corrosivos peligrosos y que las celdas pueden ubicarse en cualquier posición de trabajo lo cual significa que son particularmente adecuadas para su uso en vehículos y en aplicaciones móviles.

Las primeras versiones de las PEM, tenían una vida de aproximadamente 500 horas, pero desarrollos posteriores incorporaron una membrana de polímero de un nuevo material llamado “Nafion®”, el cual es usado hasta el día de hoy.

Desarrollos en años recientes han logrado elevar la densidad de corriente hasta más de 1 [$A\text{ cm}^{-2}$], y al mismo tiempo reducir el uso de platino en 100 veces. Estas mejoras brindan una enorme reducción en el costo por kilowatt de potencia.

2.5.1 Funcionamiento del electrolito de polímero

Diferentes compañías cuentan con métodos y materiales particulares para construir membranas, sin embargo uno de los materiales con más utilización son los polímeros fluorosulfonados, usualmente fluoroetileno. El más conocido y más estable de estos es el Nafion®, que ha sido desarrollado en la década del 60. Este es un material estándar en la industria.

Para entender la construcción de esta membrana, se puede partir de la de estructura molecular del polietileno, un polímero artificial que se esquematiza en la Figura 2.5.1.

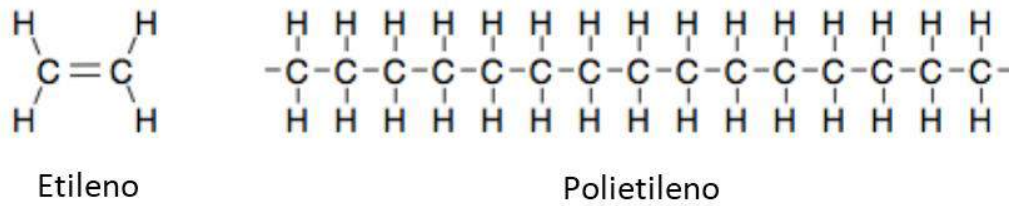


Figura 2.5. 1– Estructura molecular del polietileno.

Esta estructura base es modificada sustituyendo el hidrógeno por flúor. Este proceso es aplicado a muchos otros compuestos y se denomina “perfluoración”, formado por monómeros llamados “tetrafluoroetileno”. El polímero modificado se muestra en la Figura 2.5.2 y es el politetrafluoroetileno (PTFE), conocido comercialmente como Teflón®.

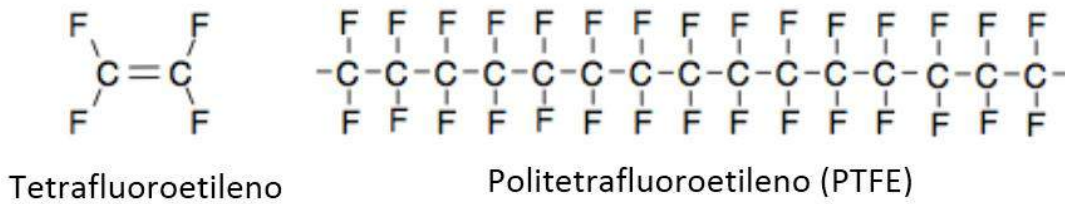


Figura 2.5.2– Estructura molecular del politetrafluoroetileno.

Este material ha sido muy importante en el desarrollo de las celdas de combustible. Los fuertes enlaces que se establecen entre el flúor y el carbono hacen que este material sea durable y resistente a los ataques químicos.

Otra propiedad importante de este polímero es que es altamente hidrófobo (repele el agua), y por esto es usado en los electrodos de las celdas de combustible para expulsar el agua producida fuera del mismo y así prevenir su inundación. Además de en las celdas PEM, este material es usado en las celdas de ácido fosfórico y alcalinas. Para hacer el electrolito, se necesita de otra etapa adicional, en la cual el polímero hasta aquí obtenido debe someterse a un proceso de sulfurado. En un extremo de la cadena se agrega una molécula de bisulfito (HSO₃). Una posible estructura obtenida por este medio se muestra en la Figura 2.5.3.

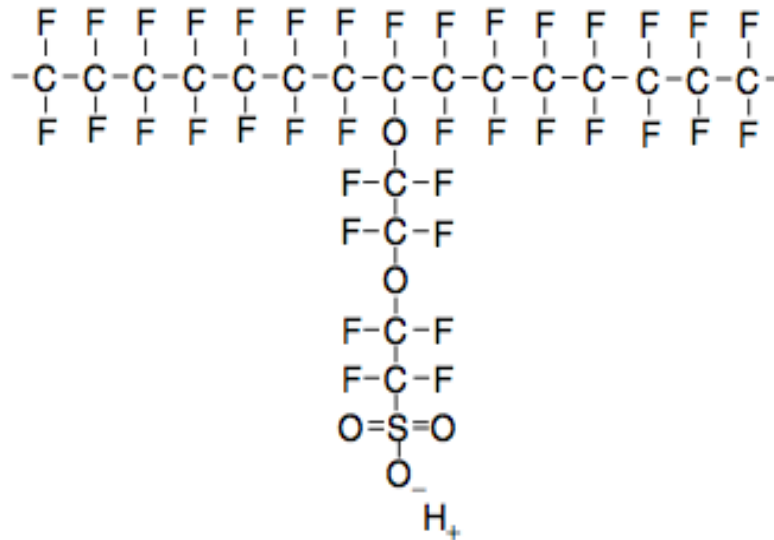


Figura 2.5.3– Estructura molecular del fluoroetileno sulfurado, también llamado ácido perfluorosulfónico.

El grupo HSO₃ agregado está unido mediante un enlace iónico, por lo que el extremo de la cadena es un ion SO₃⁻. Por esta razón, la estructura resultante se denomina ionómero. El resultado de la presencia de los iones SO₃⁻ y H⁺ provoca una atracción mutua muy fuerte, lo que hace que las cadenas moleculares laterales pasen a formar parte de la estructura general.

Una propiedad clave del bisulfito es que es altamente higroscópico, es decir, absorbe agua. Las regiones higroscópicas alrededor de los grupos de cadenas laterales sulfonados pueden conducir a la absorción de grandes cantidades de agua, aumentando el peso en seco del material hasta en un 50%. Dentro de estas regiones hidratadas, los iones H⁺ son relativamente poco atraídos por el grupo SO₃⁻ y son capaces de moverse. Esto es lo que se denomina un ácido diluido.

El material resultante tiene diferentes fases con regiones de ácido diluido dentro de una estructura hidrofóbica dura y fuerte. Esta morfología de micro-fases separadas se ilustra en la Figura 2.5.4. Aunque las regiones hidratadas se encuentran algo separadas, es posible para los iones H⁺ pasar a través de la estructura principal de la molécula. Sin embargo, se puede observar también que para que esto suceda, las regiones hidratadas deben ser lo más grandes posible. En un electrolito bien hidratado, habrá alrededor de 20 moléculas de agua por cada cadena lateral SO₃⁻. Normalmente, esto le dará una conductividad de aproximadamente 0,1 [S cm⁻¹].

Cuando el contenido de agua disminuye, la conductividad lo hace de una manera más o menos lineal.

Desde el punto de vista del uso de las celdas de combustible, las principales características del Nafion® y otros ionómeros fluorosulfonados son:

- Son químicamente resistentes.
- Son fuertes mecánicamente, motivo por el cual pueden ser hechas formando películas muy delgadas (de menos de 50 [µm]).
- Pueden absorber grandes cantidades de agua.
- Si son bien hidratadas los iones H^+ pueden moverse con bastante libertad dentro del material, es decir, son buenos conductores de protones.

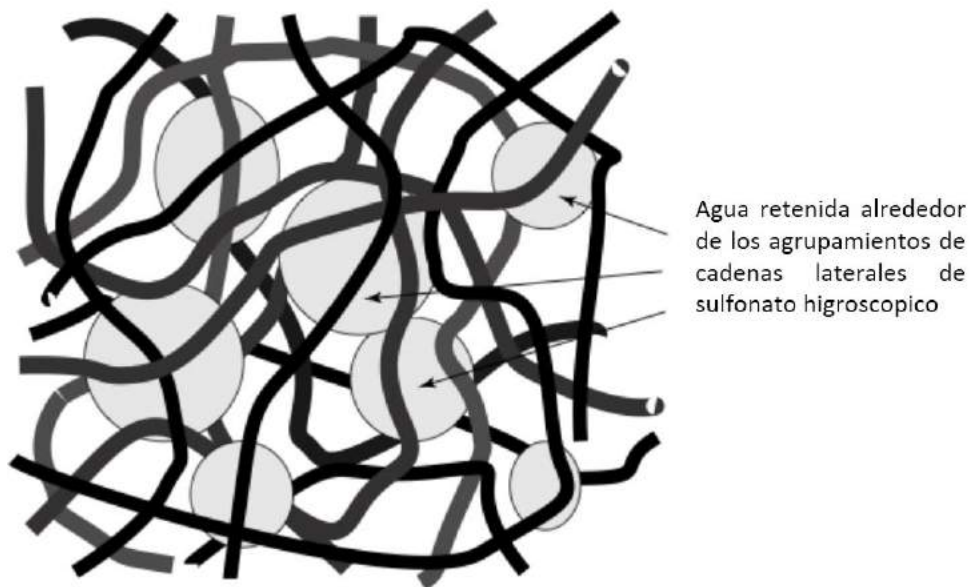


Figura 2.5.4– Estructura de los materiales tipo Nafion. Largas cadenas moleculares conteniendo regiones hidratadas alrededor de las cadenas laterales sulfonadas.

2.5.2 Electroodos y su estructura

El mejor catalizador, tanto para ánodos como para cátodos es el platino. En los primeros desarrollos de las PEM, este material se usaba con un contenido de 28 [mg] por cada centímetro cuadrado. Esta cantidad condujo a la creencia, que aún se mantiene, de que el mayor costo en la construcción de las PEM radica en este elemento. En años recientes, el uso de este metal ha sido reducido hasta valores de 0,2 [mg/cm²], aun incrementando los valores de potencia de las celdas. De esta manera el costo del platino, representa sólo una pequeña parte del total.

La estructura básica de los electroodos en los distintos tipos de PEM es similar. En muchas celdas, ánodos y cátodos son esencialmente idénticos.

El catalizador de platino se dispone en forma de muy pequeñas partículas, sobre la superficie de otras partículas más grandes de polvo de carbono finamente pulverizado. Un material de este tipo muy utilizado comercialmente es un polvo basado en carbono, llamado XC72. El material resultante, se muestra representado en forma ideal en la Figura 2.5.5.

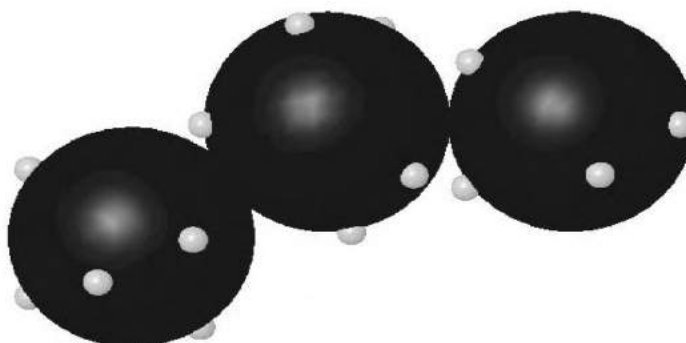


Figura 2.5.5– Estructura ideal del material utilizado en los electroodos.

El platino es dividido y esparcido, con lo cual se logra que una gran área superficial esté en contacto con los reactivos.

Para fijar el platino a los electroodos, se siguen normalmente dos métodos posibles, que llevan básicamente al mismo resultado.

Uno es el método de electroodos separados, mediante el cual el catalizador con base de carbono es fijado usando técnicas patentadas, a materiales porosos y conductores tales como fibras de carbono. A veces se utiliza también el PTFE, dado que es un

material hidrófobo y repele el agua que se forma hacia la superficie, donde esta puede evaporarse. Además de proveer la estructura mecánica básica para el electrodo, las fibras o papel de carbono también difunden el gas sobre el catalizador y por lo tanto se lo llama capa difusora de gas.

El método alternativo consiste en construir el electrodo directamente sobre el electrolito. El catalizador se fija directamente al electrolito, produciendo así el electrodo directamente sobre la membrana, en lugar de por separado. Una vez que el catalizador es fijado a la membrana, se aplica una capa difusora de gas. Esta suele ser de fibras de carbono, de aproximadamente 0,2 a 0,5 [mm] de espesor, al igual que en el método anterior.

La capa difusora de gas, también forma una conexión eléctrica entre el catalizador basado en carbono y la placa bipolar, u otro colector de corriente.

Cualquiera de los métodos utilizados, da como resultado una estructura como la que se muestra en la Figura 2.5.6, en forma esquemática.

Las partículas del catalizador con base de carbono están unidas a un lado del electrolito, y por el otro a la capa difusora de gas. Aunque no se muestra específicamente en la Figura 2.5.6, las moléculas de PTFE siempre están presentes.

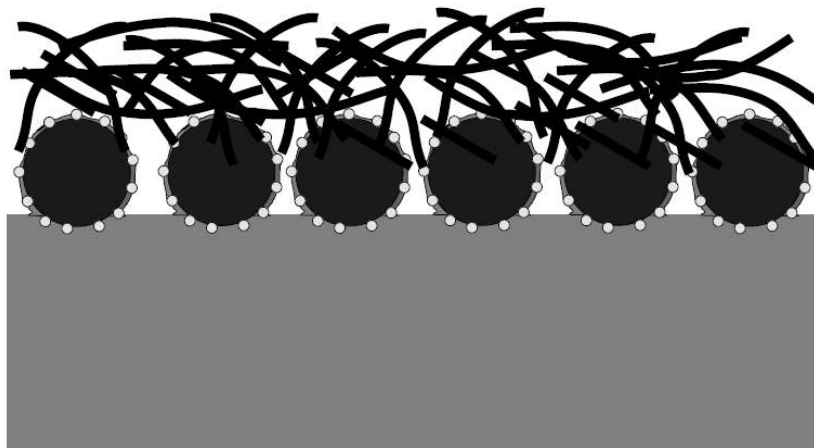


Figura 2.5.6– Estructura simplificada de un electrodo de una celda PEM.

Queda destacar dos aspectos importantes, el primero está relacionado con la manera en que el electrodo está impregnado con el material del electrolito, este último envuelve al catalizador, sin cubrirlo por completo. Esto aumenta el rendimiento de la

membrana promoviendo el importante contacto entre las tres fases: gas reactivo, electrolito y el electrodo catalizado.

La segunda cuestión está relacionada con la selección de la capa difusora de gas. El papel carbónico es elegido cuando se requiere que las celdas sean lo más delgadas posible en los diseños compactos. Por otro lado, la fibra de carbono es más gruesa, y por lo tanto absorbe mayor cantidad de agua. La ventaja de este material es que simplifica el ensamble dado que rellena los pequeños huecos e irregularidades en la placa bipolar.

Hasta aquí tenemos entonces el corazón de la celda de combustible PEM, el cual es el conjunto electrodo-membrana que se muestra en la Figura 2.5.7. Sin importar como esté hecho, o que compañía lo fabrique, este ensamble tendrá un aspecto similar, trabajará esencialmente de la misma manera y requerirá similares cuidados en su uso. Sin embargo, la forma con la que trabajan estas celdas hechas en base a este conjunto varía enormemente.

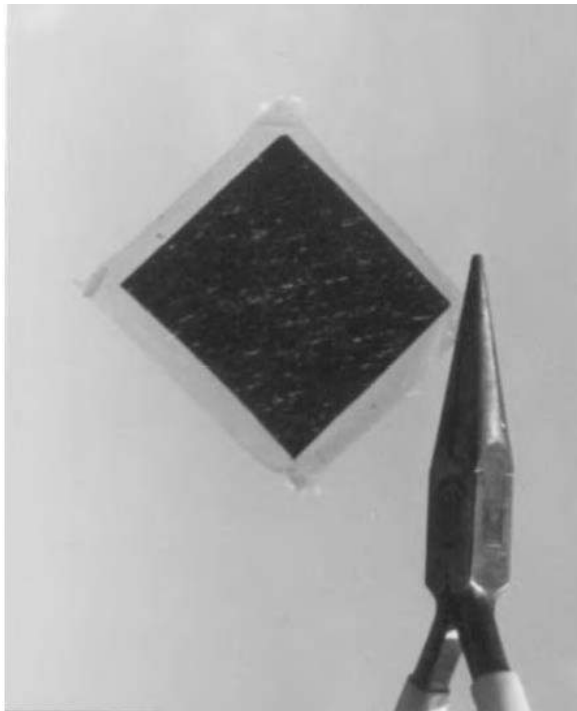


Figura 2.5.7– Conjunto membrana-electrodo. La membrana es algo más grande que los electrodos a los cuales se adjunta. Estos electrodos tienen a su vez incorporada una capa difusora de gas. La membrana tiene un espesor entre 0,05 a 0,1 mm, los electrodos alrededor de 0,3 mm, y la capa difusora entre 0,2 y 0,5 mm.

2.5.3 Manejo del agua

La conductividad de protones es directamente proporcional al contenido de agua, por lo que el electrolito polimérico debe estar suficientemente humidificado. Sin embargo, la cantidad de agua en el electrolito no debe ser excesiva ya que los electrodos que están unidos a él, como así también la capa difusora de gas, pueden resultar con sus poros bloqueados. Por lo tanto, resulta necesario conseguir un equilibrio.

En las PEM, el agua se forma en el cátodo e idealmente mantiene al electrolito con un correcto nivel de hidratación. El aire sopla sobre el cátodo, y aparte de suministrar el oxígeno necesario, elimina el exceso de agua. Debido a que la membrana del electrolito es tan fina, el agua puede difundirse desde el cátodo hacia el ánodo, consiguiéndose sin dificultad un adecuado estado de hidratación en todo el electrolito. Esto se puede llevar a cabo mediante un buen diseño de ingeniería pero surgen varias complicaciones. Una es que durante el funcionamiento de la celda los iones H^+ se mueven desde el ánodo al cátodo arrastrando moléculas de agua con ellos. Este proceso se suele denominar arrastre electro-osmótico, en el que típicamente, entre una y cinco moléculas de agua son "arrastradas" por cada protón. Esto significa que, especialmente a altas densidades de corriente, el lado del electrolito adyacente al ánodo se puede secar incluso si el cátodo se encuentra bien hidratado.

Otro problema importante es el efecto de secado del aire a altas temperaturas. A temperaturas aproximadamente mayores a $60^{\circ}C$, el aire siempre secará más rápido el agua de los electrodos, de lo que se forma por la reacción entre hidrógeno y oxígeno. Una manera común de resolver estos problemas es humidificar el aire, el hidrógeno, o ambos, antes de entrar en la celda de combustible.

Otra complicación es que el balance de agua en el electrolito debe ser correcto en toda la celda. En la práctica, algunas partes pueden tener una correcta humidificación, otras estar demasiadas secas, y otras inundadas. Una forma en la que esto se puede ver es pensando en el aire a medida que pasa a través de la celda de combustible. Puede entrar en la celda bastante seco, y a medida que pasa a través de algunos de los electrodos ir absorbiendo humedad. Sin embargo, para cuando alcanza la salida puede estar tan saturado, que ya no es capaz de remover más exceso de agua. Esto es un problema que se vuelve más importante a medida que aumenta el tamaño de la celda.

Las diferentes posibilidades que encuentra el agua para moverse se encuentran dentro de la celda se muestran en la Figura 2.5.8. Todos estos flujos de agua son predecibles y controlables. En la parte superior de la Figura 2.5.8, la producción de agua y el arrastre de la misma son directamente proporcionales a la corriente. La posterior difusión de agua del cátodo al ánodo depende del espesor del electrolito de membrana y la humedad relativa de cada lado.

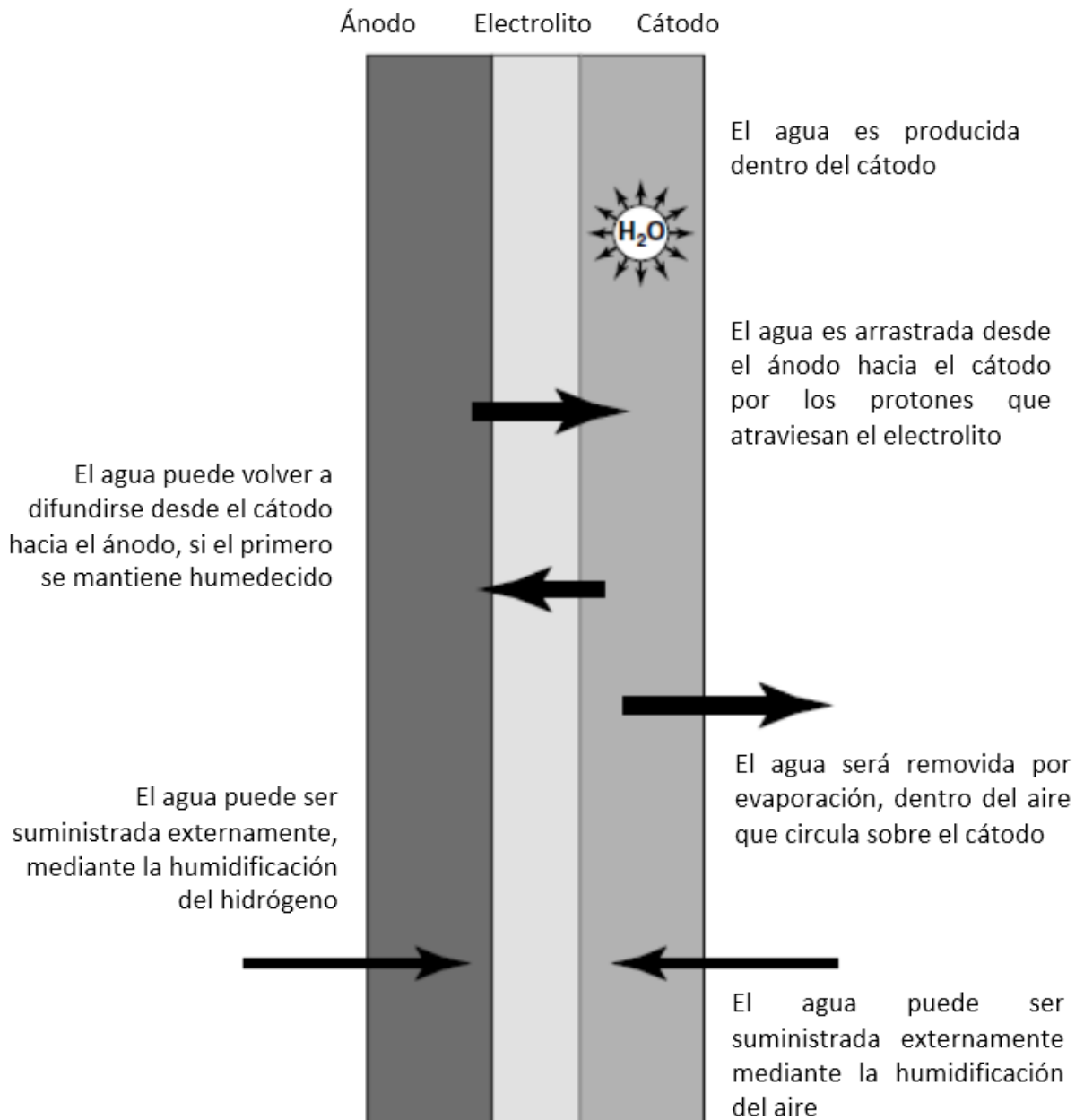


Figura 2.5.8– Distintos flujos de agua existentes en una celda PEM.

Excepto en el caso particular de las PEM alimentadas con oxígeno puro, es una práctica usual remover el agua producida utilizando el aire que fluye a través de la

celda. Para esto, el aire siempre debe ser suministrado a una velocidad mayor a la que es necesaria para obtener una reacción estequiométrica.

Los problemas que surgen a partir del secado del aire no son exactamente lineales en relación a la temperatura. Para entender esto es necesario recordar términos tales como, humedad relativa, contenido de agua, y presión de vapor saturado.

La cantidad de vapor de agua en el aire varía ampliamente dependiendo de la temperatura, ubicación, condiciones climáticas y otros factores. Una manera directa de medir y describir esta cantidad es teniendo en cuenta la relación de vapor de agua con el aire seco, el cual incluye otros gases presentes, tales como: nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, etc. Esta cantidad es conocida como relación de humedad, **humedad absoluta** o humedad específica, y está definida como:

$$\text{humedad absoluta, } \omega = \frac{m_w}{m_a} \quad (2.15)$$

Donde m_w es la masa de agua presente en la muestra de la mezcla y m_a es la masa de aire seco. La masa total de aire es $m_w + m_a$.

Sin embargo, esto no da una idea precisa del efecto de secado del aire. Por ejemplo, el aire cálido con un porcentaje bastante alto de agua puede dar una sensación de estar muy seco, y verdaderamente tener un gran efecto de secado, y por otro lado, aire frío, con un bajo contenido de agua puede parecer húmedo. Esto se debe al cambio en la presión de vapor saturado del agua.

La **presión de vapor saturado** es la presión parcial del agua cuando una mezcla de aire y agua en estado líquido se encuentra en equilibrio. Cuando el aire no puede contener más agua, se dice que está saturado.

Este estado se da cuando se cumple que la presión parcial del vapor de agua es igual a la presión del aire saturado.

La **humedad relativa** de una masa de aire es la relación entre la cantidad de vapor de agua que contiene y la que tendría si estuviera completamente saturada; así cuanto más se aproxima el valor de la humedad relativa al 100% más húmedo está.

$$\text{humedad relativa, } \phi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (2.16)$$

Una cuestión importante a tener en cuenta es el efecto de secado del aire, o la velocidad de evaporación del agua, que es directamente proporcional a la diferencia entre la presión parcial del agua y la presión del vapor saturado.

La causa de la complejidad en este tema para las celdas PEM es que la presión del vapor saturado varía con la temperatura de una manera sumamente no lineal. La presión parcial del vapor saturado aumenta en mayor medida y más rápidamente a altas temperaturas.

El resultado de este rápido incremento en la presión del vapor saturado, causado por el cambio de temperatura debido a su paso a través de la celda, puede provocar un dramático aumento en el efecto de secado. Esto podría conducir a serios problemas sobre la membrana de electrolito polimérico, los cuales no están relacionados únicamente con el alto contenido de agua, sino también con el pequeño espesor del electrolito y su tendencia al rápido secado de su superficie.

Como conclusión diremos que la humedad del aire en una PEM es una variable que debe ser cuidadosamente controlada. Ésta debería situarse por encima de aproximadamente 80%, para prevenir un exceso de secado, y debajo de 100%, para evitar que el agua líquida penetre en los electrodos.

Es posible lograr este régimen de funcionamiento con o sin humidificación externa, y a continuación describiremos brevemente cada situación.

Eligiendo temperaturas de operación y flujos de aire adecuados, es posible el funcionamiento de una PEM, con un nivel correcto de humedad, sin el uso de fuentes de humidificación extras.

En la Figura 2.5.9 se puede observar la variación de la humedad relativa en la salida del aire, a diferentes temperaturas y distintas relaciones de estequiometría (2 y 4). Se considera a la celda operando a una presión de 100 [kPa] (1 bar).

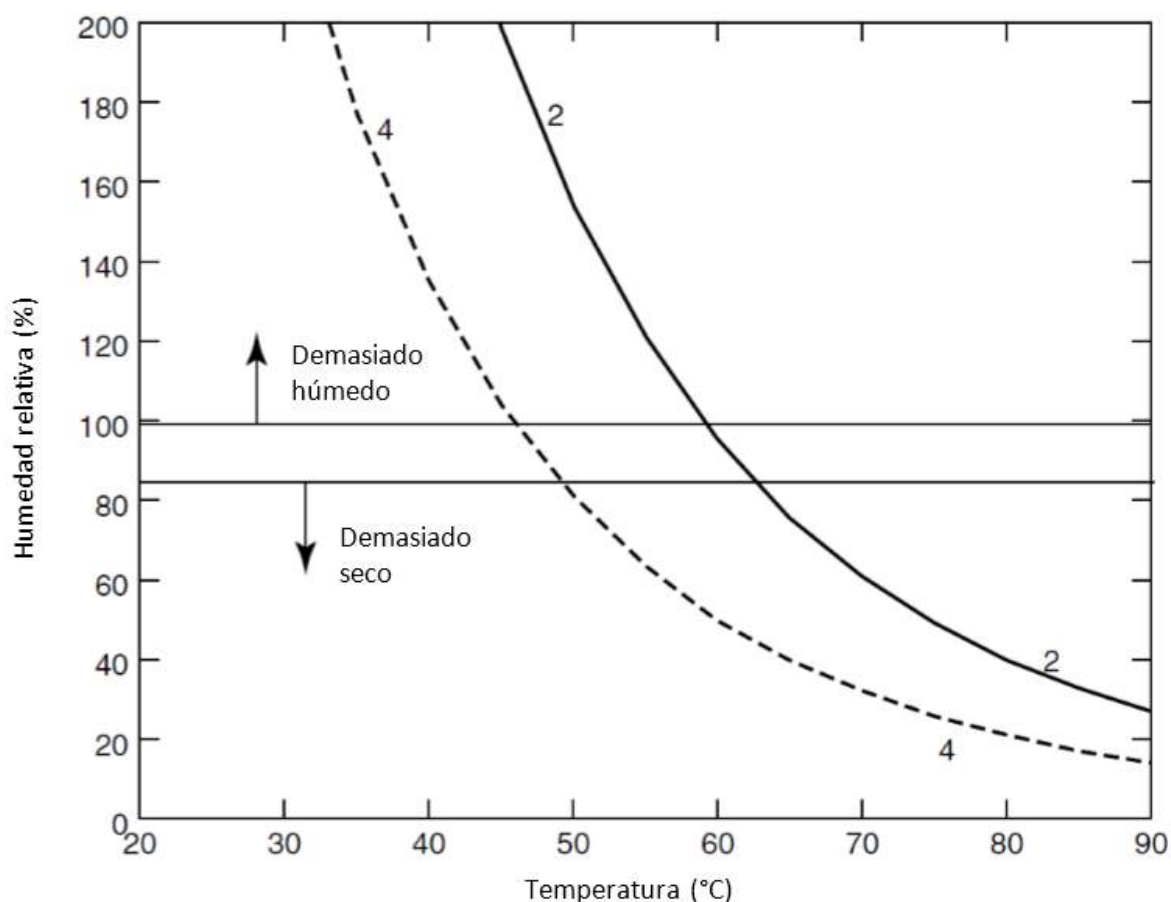


Figura 2.5.9– Humedad relativa del aire de salida, bajo distintas condiciones operativas, asumiendo una entrada de aire a 20°C y 70% de humedad relativa.

En la Figura 2.5.9 precedente se observa que para la mayoría de las condiciones de funcionamiento, la celda estará en condiciones desfavorables, ya sea con demasiada humedad, o una cantidad deficiente de ésta.

Como es de esperarse, los valores de humedad son menores a medida que el flujo de aire aumenta. Además a temperaturas mayores, la humedad cae abruptamente.

Si la humedad relativa del aire de salida es menor que 80%, la celda se secará, y la membrana polimérica dejará de funcionar.

Por el contrario, humedades relativas mayores al 100% son imposibles de obtener, y la corriente de aire contendrá gotas de agua condensadas, lo que produciría que los electrodos estén inundados.

El resultado de estas dos restricciones es una banda angosta de condiciones de operación satisfactoria.

Un punto a destacar que se puede extraer de la Figura 2.5.9, es que para temperaturas de funcionamiento por encima de los 60 °C, la humedad relativa del aire de salida se mantiene por debajo del 100%, para todos los valores razonables de estequiometría. Si esta última es menor que dos, la concentración de oxígeno será muy baja para las celdas cercanas a la salida del flujo de aire. Esto lleva a la importante conclusión de que en las celdas PEM, operando a temperaturas mayores a 60 °C es esencial la humidificación externa de los gases reactivos.

Esta característica de las celdas PEM dificulta la selección de la temperatura para un régimen de operación óptimo. A mayores temperaturas, mejora el rendimiento, principalmente porque se reducen las pérdidas por activación. Sin embargo, una vez superados los 60°C los problemas relacionados con la humidificación aumentan, de manera tal que el peso y el costo extra del equipamiento de humidificación necesario, superan los beneficios obtenidos de celdas más pequeñas y livianas.

La clave para un correcto funcionamiento de la celda de combustible sin humidificación externa, es ajustar la estequiometría del aire de manera de obtener una humedad relativa del aire de salida de aproximadamente 100%. De esta manera se asegura que el diseño de la celda sea tal que el agua se encontrará balanceada dentro de la misma. Existen estudios que demuestran que, para una celda funcionando con un ajuste correcto del flujo de aire y la temperatura, el rendimiento está 40% por debajo de lo que sería posible lograr con una celda idéntica, pero que funcione con humidificación externa de los reactivos.

Esto se debe a que si bien el balance global del agua es correcto, existen áreas dentro de la celda, especialmente cerca de los puntos de entrada de gas, donde la humedad es demasiado baja.

Por este motivo, aunque el no tener un sistema de humidificación externa reduce en gran medida la complejidad, el tamaño y el costo de la celda, no es frecuente encontrar celdas PEM que no utilicen algún tipo de esta técnica.

2.5.4 Refrigeración y suministro de aire

Las celdas de combustible PEM no tienen un 100% de eficiencia. Los valores normales en la conversión de energía del hidrógeno en energía eléctrica son del orden del 50%. Esto significa que una celda de X watt de potencia eléctrica, producirá también X watt de calor.

La manera de extraer este calor depende en gran medida del tamaño de la celda de combustible. En dispositivos de potencia menores de 100 [W] es posible usar sólo la convección del aire para enfriar la celda, y proveer un suficiente flujo de aire para la evaporación del agua, sin recurrir a un ventilador. El hecho de que el aire húmedo sea menos denso que el aire seco ayuda al proceso de circulación.

Para lograr celdas de combustibles más compactas, se pueden utilizar pequeños ventiladores para remover el aire utilizado como reactivo y refrigerante a través de la celda, aunque una gran proporción del calor se perderá a través de la convección natural y la radiación.

Sin embargo, surgen algunos problemas cuando la potencia de las celdas de combustible aumenta y la evacuación del calor por medios naturales a través de las superficies externas de la celda solamente representa una pequeña parte.

La manera más común de refrigerar pilas de combustible que se encuentran en el rango entre 100 a 1000 [W] es haciendo canales extras en las placas bipolares a través de las cuales se hace circular aire refrigerante. Una alternativa posible es agregar placas bipolares refrigerantes a través de las cuales se hace pasar el aire refrigerante, como se muestra en la Figura 2.5.10.

El uso de esta última técnica funciona correctamente para celdas de entre 100 [W] y 1 [kW] pero resulta poco práctica para celdas mayores, en las que se prefiere utilizar refrigeración mediante agua.

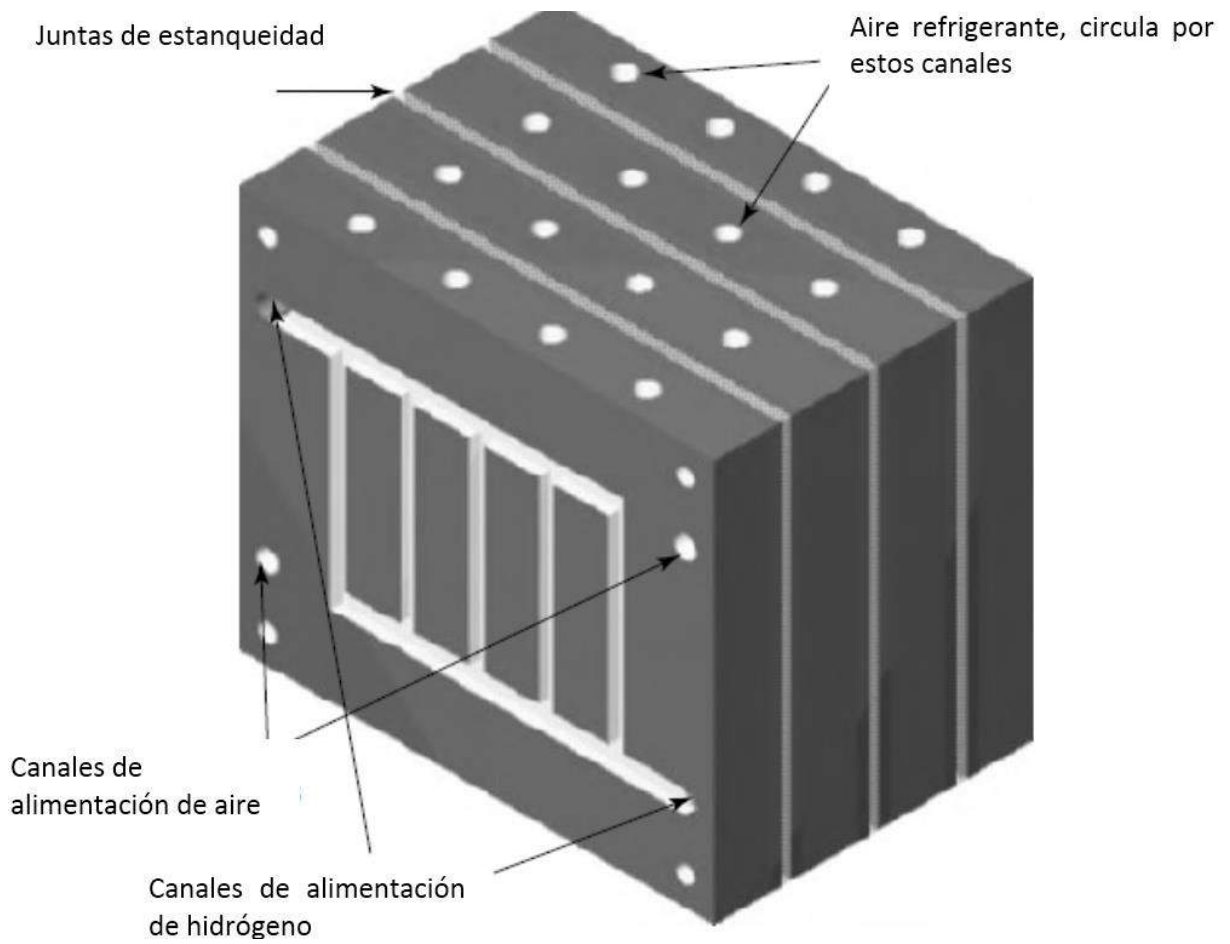


Figura 2.5.10– Stack de celdas, con la placa bipolar modificada para la refrigeración por aire utilizando aire reactivo y refrigerante separado.

En el diseño de una celda de combustible PEM es necesario tomar la decisión acerca de qué tipo de refrigeración utilizar, ya sea mediante aire o agua. Esencialmente, la refrigeración por aire es más simple, pero se vuelve más complicada a medida que aumenta el tamaño de la celda. Además, los canales de aire hacen a las celdas de combustible más grandes de lo que sería su equivalente refrigerada mediante agua. Esto se debe a que el tamaño de los canales debe ser mucho mayor para transportar una cierta cantidad de aire, en comparación con el que debería tener si la misma transferencia de calor se efectuara con agua.

Usualmente en la práctica, la refrigeración por agua es utilizada mayormente en aquellas celdas de potencias mayores a 5 [kW], mientras que la refrigeración por aire encuentra aplicación en celdas de potencias inferiores a los 2 [kW]. Las ubicadas en valores intermedios suelen utilizar cualquier tipo de refrigeración, siendo la elección a criterio de los diseñadores.

Otro factor importante a tener en cuenta es lo que se desea hacer con el calor generado, si este sólo debe ser liberado a la atmósfera o perdido, entonces podrá utilizarse la refrigeración por aire. Si por el contrario se desea recuperar o reutilizar el calor, la refrigeración por agua es mucho más atractiva. Resulta mucho más fácil transportar energía térmica mediante el agua que por el aire.

2.5.5 Conexiones en las celdas PEM – las Placas Bipolares

La mayoría de las celdas de combustibles PEM son construidas a partir de la conexión en serie de múltiples celdas con placas bipolares. El formato de colectores internos es ampliamente el más utilizado, sin embargo existen muchas variaciones en la forma de construir las placas bipolares y en los materiales utilizados para su construcción.

Este es un tema muy importante porque actualmente las placas bipolares comprenden casi todo el volumen de las celdas de combustible, y típicamente el 80% de la masa. Además las placas bipolares representan una gran proporción del costo total del stack. Otra cuestión importante es que existen diferentes maneras de construir los stack, las cuales no requieren el uso de placas bipolares. Estos diseños no son utilizados frecuentemente y son aplicados en celdas muy pequeñas.

Los distintos diseños de las placas bipolares se muestran en la Figura 2.5.11, los cuales presentan distintas características. El problema de los sistemas paralelos (Figura 2.5.11.a) es que es posible que el agua, o que algunas impurezas de los reactivos tales como el nitrógeno, se acumulen en alguno de los canales. El gas reactivo luego circulará a lo largo de los otros canales, dejando una región de los electrodos sin suministro de reactivos. Una posible solución es el uso de sistema de serpentina como se muestra en la Figura 2.5.11.b, en el cual se garantiza que los reactivos estén en continuo movimiento y en el caso de aparecer un bloqueo, este será despejado por la misma corriente. El problema de este sistema es que la longitud de la trayectoria y el gran número de curvas significan que los gases deben realizar un excesivo trabajo para recorrerla. Los patrones como la serpentina paralela (Figura 2.5.11.c) brindan una solución a este inconveniente.

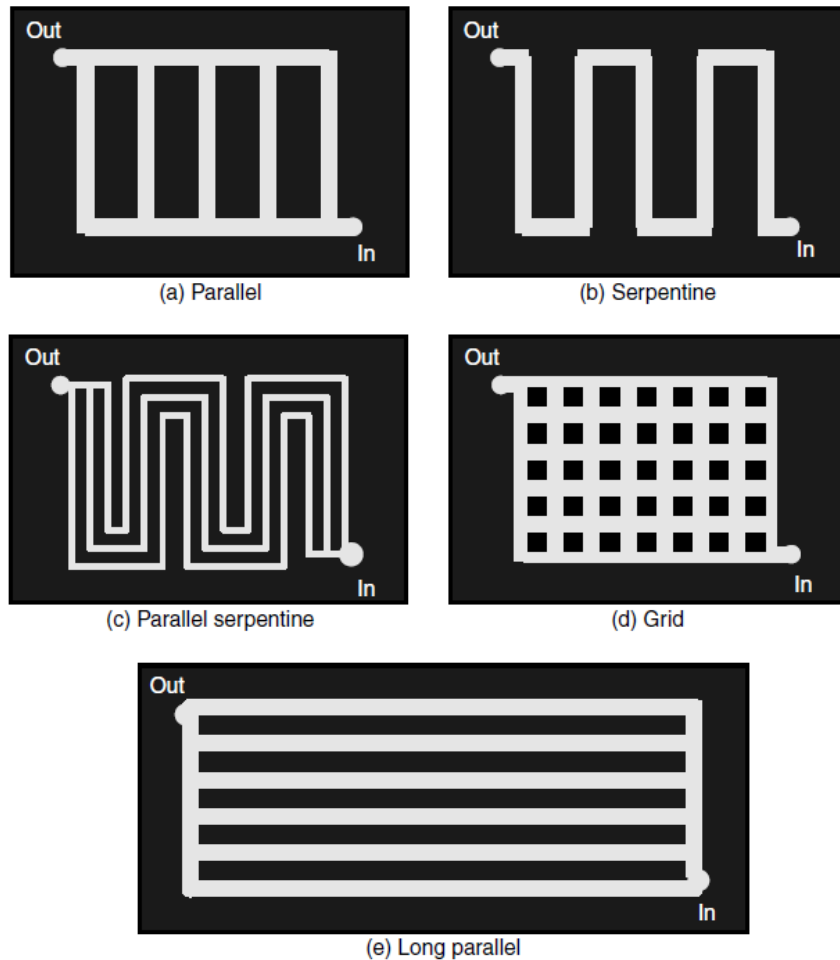


Figura 2.5.11– Ejemplos de diferentes patrones de flujo usados en las celdas de combustible PEM.

En el patrón de la Figura 2.5.11.d los gases pueden formar remolinos en toda la cara del electrodo. La idea es que cualquier acumulación de gases impuros sea desplazada por la agitación del flujo inestable de gas a través del sistema. Sin embargo, sería posible que se formen gotas de aguas que no puedan ser desplazadas.

Las ranuras en el campo de flujo son generalmente un poco menores a 1 [mm] de ancho y alto. A fin de que no se formen gotas de agua y no se acumulen en los canales, el sistema debe ser dispuesto de manera tal que la caída de presión a lo largo de cada canal sea mayor que la tensión superficial, la cual mantiene cada gota de agua en el lugar. De esa manera, si se detiene el flujo de gas, habría presión suficiente para mover la gota de agua y restablecer el movimiento del gas.

Existen placas bipolares, como las utilizadas en ciertos modelos de celdas de combustibles fabricadas por la compañía Ballard, en las cuales el patrón usado tiene forma rectangular, no cuadrada. El campo de flujo consiste en canales largos rectos

como se ve en la Figura 2.5.11.e. Este esquema tiene la ventaja de poseer una menor caída de presión y no tener tantas curvas que hacen el recorrido más ineficiente.

Los métodos para formar las placas bipolares, y los materiales con que están hechas, varían considerablemente. Al igual que los métodos de humidificación considerados en el apartado anterior, no existe un método único o material que claramente sea el mejor. Es difícil considerar los materiales por separado de los métodos de fabricación ya que muchos de estos son formados durante el proceso de fabricación, por lo que los dos aspectos de la placa bipolar - cómo se hace y de qué se hace - deben ser considerados como una sola cuestión.

Antes de describir algunos de los procesos más utilizados, cabe aclarar una característica de la fabricación de placa bipolar que es común a muchas, y es que la placa se construye en dos mitades. Esto hace mucho más fácil la fabricación de los canales de refrigeración que pasan a través del centro de la celda. En la Figura 2.5.11 se pueden visualizar que los canales de refrigeración mediante aire son formados cortando ranuras en la parte posterior de una semiplaca, y no mediante la perforación de agujeros pasantes.

Consideraremos ahora un conjunto de diferentes materiales y procesos utilizados.

Uno de los más usados es el **maquinado de hojas de grafito**. El grafito es eléctricamente conductor y razonablemente fácil de mecanizar. También posee una baja densidad, menor que la de cualquier metal que pueda considerarse adecuado. Los stacks hechos de esta manera han logrado una densidad de potencia comparable a otras posibilidades. Sin embargo, estas tienen tres grandes desventajas:

- El mecanizado del grafito se puede hacer en forma automática, pero las tareas de corte llevan un largo tiempo y se deben utilizar máquinas costosas.
- El grafito es frágil y por lo tanto las placas resultantes deben ser manipuladas cuidadosamente y ensamblarlas resulta muy difícil.
- Finalmente, el grafito es bastante poroso, motivo por el cual las placas necesitan tener algunos milímetros de espesor para mantener los gases reactivos separados. Esto significa que aunque el material es de baja densidad, la placa bipolar final no resultará del todo liviana.

Un proceso más económico es el **moldeo por inyección de resinas poliméricas rellenas de grafito**. La mayoría de estos materiales tienen tan baja conductividad que su aplicación es limitada. Sin embargo, existen estudios teóricos que indican que el agregado de compuestos moldeados con resinas epoxi brindan valores de conductividad y resistencia mecánica adecuados.

Una alternativa al moldeo por inyección es el **moldeo por compresión**. Los moldes están compuestos por una parte superior e inferior. Se mezclan polímeros termoplásticos y grafito granulados, y se colocan en la parte inferior. El molde se cierra y se aplica presión. Luego se calienta a la temperatura de transición vítrea, punto en el cual los materiales se mezclan y fluyen llenándolo. Este debe ser enfriado luego para solidificar la mezcla, antes de liberar el compuesto. Este proceso permite lograr una mayor proporción de carbono en la mezcla de la que es posible obtener con el moldeo por inyección, por lo que se puede lograr una conductividad adecuada. Sin embargo, el proceso no es tan rápido como el moldeo por inyección. Como ventaja, la máquina de moldeo no es compleja, y el tiempo de este proceso es menor al del mecanizado, por lo que este material y proceso se muestran prometedores.

Otro método que ha sido desarrollado, aunque no es ampliamente usado, es el uso de **compuestos de carbono-carbono** (una matriz de carbono, reforzada con fibras de carbono). Existen más de una técnica que utiliza este material, la característica común es que la forma compleja de la cara de la placa se hace mediante moldeo de un compuesto de carbono. Al lado posterior de la placa se le aplica una capa de carbono sólido.

El moldeo de la forma compleja se hace utilizando polvo de carbono común en el compuesto, y luego mediante grafitización (un proceso en el cual se calienta al material por encima de los 2500 °C) se logra aumentar su conductividad. Este último proceso mencionado encarece el moldeo, que puede llevarse a cabo de una manera más económica. Además este proceso a alta temperatura debe ser controlado precisamente, ya que puede resultar en la deformación de las placas con cambios en su tamaño.

Un método con buena perspectiva, consiste en fabricar la cara de la placa con agujeros y canales de 0,78 [m] de profundidad mediante moldeo usando fibras de carbono de 400 [µm] y resina fenólica. Esta es curada a 150 °C durante varios minutos, dándole una alta conductividad, aunque resulta porosa. La cara posterior es hermética

(no porosa), fabricada de esta manera mediante el depósito de una capa de carbono sólido, usando infiltración de vapor químico. Luego las dos piezas son unidas.

Todos los procesos mencionados anteriormente usan carbono o materiales compuestos de éste, sin embargo también pueden utilizarse **metales** para fabricar las placas bipolares. Estos tienen la ventaja de ser muy buenos conductores de calor y electricidad, pueden ser maquinados fácilmente (por ejemplo por estampado) y no son porosos, pudiendo lograr que piezas muy delgadas sirvan para mantener separados a los gases reactivos.

Su mayor desventaja es que tienen una alta densidad y son propensos a la corrosión. En el interior de una celda PEM se genera una atmósfera bastante corrosiva, dado que contiene vapor de agua, oxígeno y calor.

El resultado de esto es que algunas de las buenas propiedades de los metales deben reducirse para mejorar su resistencia a la corrosión, creando un balance entre los distintos tipos de materiales, sin existir uno que reúna todas las ventajas.

Así, algunos fabricantes como Siemens, o Intelligent Energy, prefieren utilizar metales, mientras que la mayoría la mayoría, dentro de los cuales se incluye Ballard Power Systems, usan materiales basados en grafito.

El metal elegido debe permanecer resistente en la situación mencionada, y además ser liviano. Por estos motivos el titanio ha sido seleccionado para llevar a cabo varios estudios y desarrollos.

El titanio no es particularmente un buen conductor, pero su conductividad es 30 veces mayor que la del grafito, además puede alcanzar una resistencia a la corrosión adecuada, aplicándole un recubrimiento de nitruro de titanio.

Lo mencionado anteriormente comprende un gran conjunto de materiales y métodos de fabricación de placas bipolares para celdas PEM, que actualmente se conocen. Algunos de estos se encuentran en etapas de desarrollo teórico y otros con aplicaciones comerciales. De todos modos no existe ninguna combinación de ambos que reúna todos los requisitos necesarios para convertirse en el proceso ideal. Es por esto que los fabricantes y desarrolladores utilizan diversas combinaciones y variaciones de los métodos vistos, así como también de los materiales mencionados. Los stack de celdas de combustibles construidos usando placas bipolares, le confieren al dispositivo una muy buena conexión eléctrica entre una celda y la siguiente, pero como hemos observado, son costosas y difíciles de fabricar.

En los casos en los que la celda de combustible opere a bajas densidades de corriente, es útil a veces resignar algo de conductividad y utilizar métodos de fabricación más simples y baratos.

Una manera de hacerlo es conectando en serie el borde de un cátodo con el del siguiente ánodo, dentro de un cuerpo generalmente hecho de plástico, que contiene una única cámara con aire, y otra con hidrógeno.

La conexión serie se hace usando un metal que pasa a través del separador de gases. Para disminuir las posibilidades de que existan fugas esto puede hacerse externamente, aunque incrementaría la trayectoria de la corriente. Esto se muestra en la Figura 2.5.12.

Ensamble membrana-electrodos con capas difusoras de gas, arriba y abajo. Colectores de corriente metálicos perforados se unen a las capas difusoras de gas.

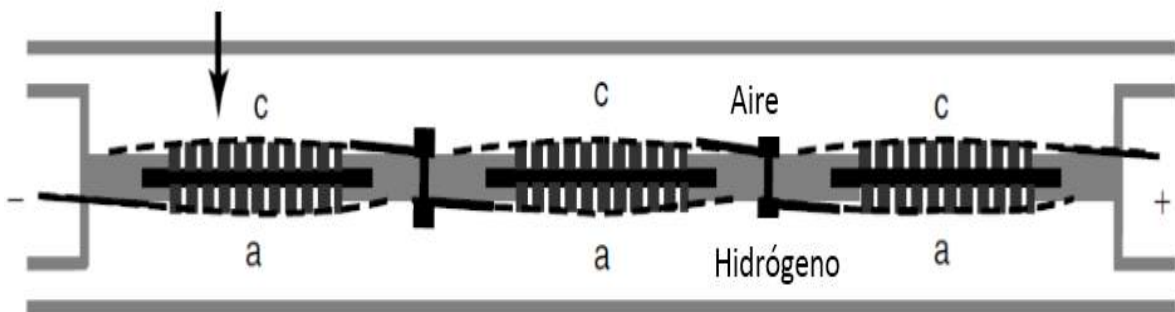


Figura 2.5.12– Método simple de conexión de celdas en serie.

Las potenciales fugas se ven reducidas, y los únicos puntos conflictivos aparecen en las juntas alrededor de los bordes de los ensamblajes electrodo-membrana. Si estos se colocan cuidadosamente dentro de los separadores, como se ve en la Figura 2.5.12, esta situación deja de ser un problema.

Este tipo de diseño también reduce el problema de la humidificación de las celdas, dado que existe una pequeña circulación de los gases reactivos dentro de la unidad. Sin embargo no resulta un diseño compacto, siendo adecuado solamente para sistemas de baja potencia.

Otra manera de fabricar pequeñas celdas PEM que vale la pena mencionar es el uso de un diseño cilíndrico, en el cual el electrodo se encuentra totalmente expuesto al

aire. Básicamente, la estructura plana y simple de la Figura 2.5.12, es enrollada alrededor de un cilindro que contiene hidrógeno, con espacio extra entre los ánodos y el cilindro, para permitir la circulación del mismo. La celda de combustible y el almacenamiento de hidrógeno se encuentran integrados. El aire es provisto simplemente por la circulación natural del aire alrededor de la pila.

Además del problema de una mayor resistencia eléctrica, un problema potencial con este tipo de métodos de construcción de celdas es el “desequilibrio termico”. Las celdas individuales se encuentran físicamente más separadas que en los stack del tipo placa bipolar. Si una celda se calienta más que las otras, conduciría a una rápida evaporación del agua, lo cual aumentaría la resistencia interna, y de esta manera se elevaría aún más la temperatura. Esto provocaría una mayor evaporación de agua, mayor resistencia, y así continuar con un ciclo vicioso donde unas celdas podrían terminar secándose y con muy alta resistencia. Esta situación ocasionaría un daño general en toda la pila, dado que es un circuito en serie y todas las celdas transportan la misma corriente. Una manera de reducir la probabilidad de que ocurra, es diseñar el sistema de forma tal que las celdas operen a una temperatura inferior a la óptima, entonces si ocurriera un aumento de temperatura local, este no ocasionaría una pérdida de agua excesiva. Esta es otra razón por la cual este tipo de construcción es práctica solamente en algunos sistemas pequeños.

Otro método de construcción de las celdas de combustible, bastante similar al de placas bipolares descrito anteriormente, se muestra en la Figura 2.5.13.

Cada celda individual es construida a partir de una base de acero inoxidable, encima de la cual se coloca el ensamble membrana-electrodos (MEA) y por arriba del lado del cátodo de ésta, un colector de corriente metálico poroso.

Este colector de corriente es fabricado usando técnicas polvo de acero inoxidable sinterizado mediante técnicas patentadas. El resultado es un material metálico, resistente a la corrosión, poroso, fuerte, de buena conductividad e higroscópico. El stack de estas celdas de combustible se forma ubicando estas estructuras una encima de la otra, conectando el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. El hidrógeno es entubado, usando tubos plásticos delgados para cada ánodo. La estructura abierta de la celda permite que el aire circule libremente.

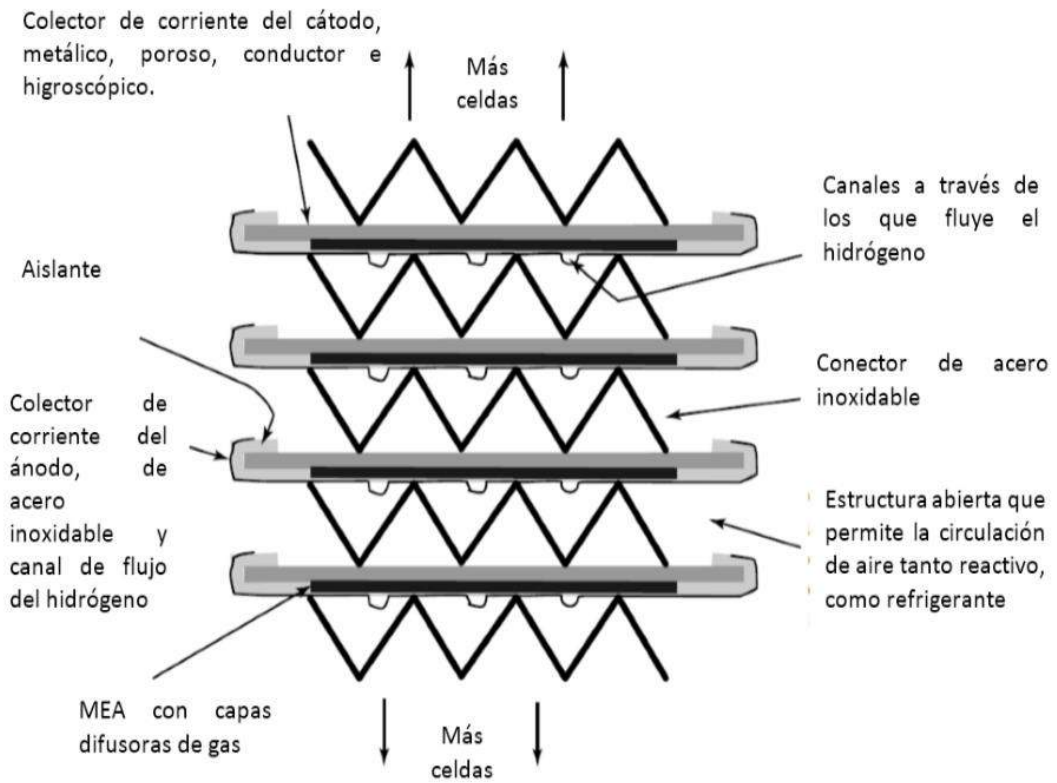


Figura 2.5.13– Método alternativo de conexión de celdas en serie.

En este tipo de fabricación se logra una buena conexión térmica (así como también eléctrica) entre cada celda, por lo que el problema del desequilibrio térmico mencionado anteriormente es un problema improbable.

2.5.6 Presiones de funcionamiento

Aunque las celdas de combustible tipo PEM pequeñas operan normalmente a presión atmosférica, las grandes celdas de combustible, de 10 [kW] o más, operan en algunos casos a presiones más altas.

El propósito de aumentar la presión en un motor es incrementar la potencia específica para obtener un mayor valor de ésta a la salida, con el mismo tamaño. Al igual que las maquinas térmicas, el aumento en el tamaño, costo y peso del equipo de compresión será menor que las mismas variables si se deseara obtener esta potencia extra aumentando el tamaño del motor.

En las celdas de combustible el balance entre ventajas y desventajas no es tan amplio como en las maquinas térmicas. Esto es debido a que la energía necesaria para impulsar el equipamiento extra debe provenir de la electricidad que produce la celda dado que el gas de salida no posee la energía suficiente.

Operar una celda de combustible a presiones más altas aumentará la potencia, pero esto a su vez involucra el gasto de ésta, el costo, peso, y el espacio ocupado por el equipo de compresión.

El incremento en la potencia, resultado de operar una celda PEM a presiones altas, es principalmente consecuencia de la reducción de la sobretensión de activación del cátodo. El incremento de la presión aumenta la densidad de corriente de intercambio, lo cual tiene el efecto aparente de elevar la tensión de circuito abierto. Además de estos beneficios, también hay en ocasiones una reducción en las pérdidas por transporte de masa con el efecto de que la tensión comienza a caer a partir de valores altos de corriente. El efecto del aumento de la presión en las celdas de combustible se puede ver en la Figura 2.5.14 que grafica la relación entre la tensión y la corriente. En general, para la mayoría de valores de corriente, la tensión varía en forma lineal.

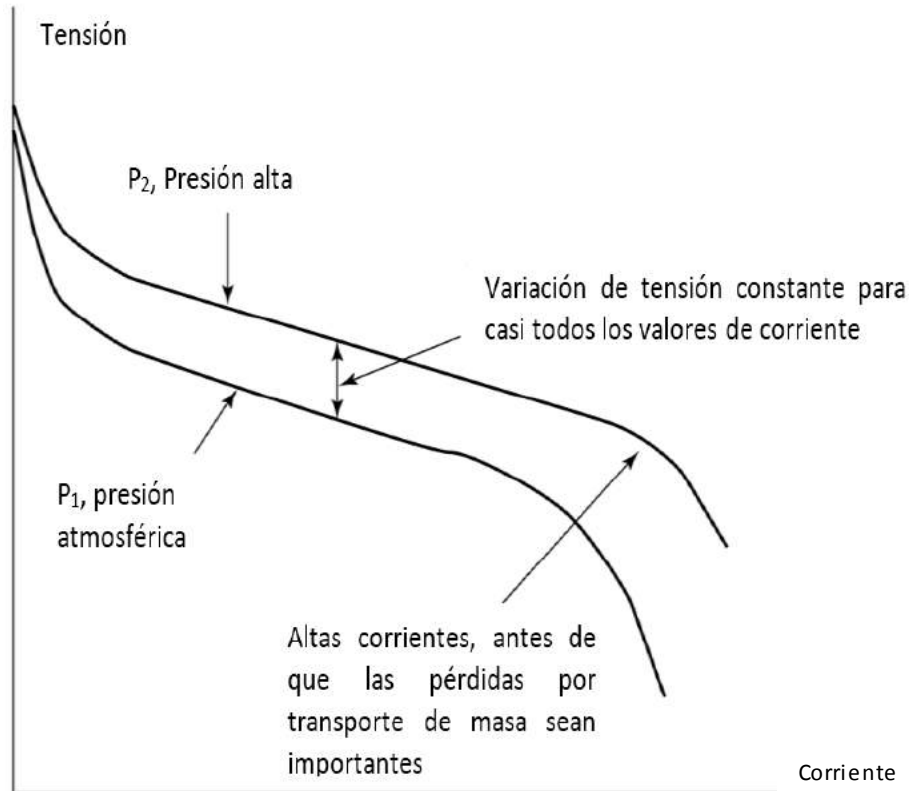


Figura 2.5.14– Efecto de incrementar la presión sobre la tensión y la corriente para una celda típica.

Lo que no se muestra en la Figura 2.5.14 es que esta tensión “impulsora”, ΔV , es proporcional al logaritmo del aumento en la presión. Esta es una observación tanto experimental como teórica. El aumento en la tensión a circuito abierto debido al cambio en la energía libre de Gibbs está dado por la ecuación:

$$\text{humedad relativa, } \phi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (2.17)$$

Para hacer un primer análisis de la relación costo-beneficio de la presurización, se puede pensar en un sistema simple como el de la Figura 2.5.15.

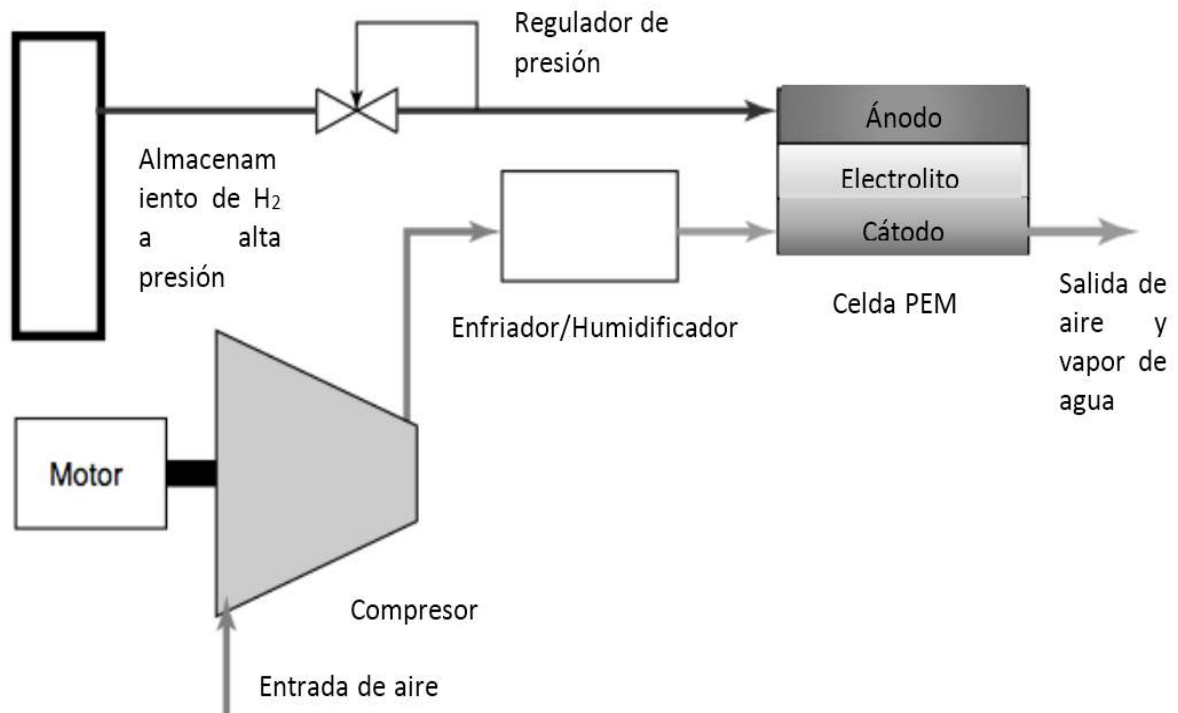


Figura 2.5.15– Celda de combustible PEM y compresor de aire impulsado por un motor eléctrico.

Para considerar la ganancia de potencia, se supone una corriente de I amperes y un stack de n celdas. El incremento de la potencia estará dada entonces por la siguiente ecuación:

$$\text{Ganancia de potencia} = C \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \times I n \quad [W] \quad (2.18)$$

Siendo C una constante que depende de la relación entre R , T y F .

Sin embargo, como se ha mencionado, este incremento en la potencia conlleva un costo. En el sistema de la Figura 2.5.15 el costo de potencia es el necesario para impulsar al compresor. No obstante, esta pérdida considera solamente la potencia entregada al rotor del compresor. Este compresor es alimentado por un motor eléctrico, el cual tiene un rendimiento menor a 1, y hay además pérdidas mecánicas en la transmisión del movimiento. Se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Pérdida de potencia} \\ = 3,58 \times 10^{-4} \times (T_1/\eta_m \eta_c) ((P_2/P_1)^{0,286} - 1) \lambda \times I n \quad [W] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para poder realizar una comparación, es conveniente escribir la Ecuación (2.19) en forma de caída de tensión producida por la pérdida de potencia, lo que resulta en:

$$\Delta V_{Perdidas} = 3,58 \times 10^{-4} \times \frac{T_1}{\eta_m \eta_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0,286} - 1 \right) \lambda [V] \quad (2.20)$$

Donde, para las Ecuaciones (2.19) y (2.20), T_1 representa la temperatura de entrada del aire, η_m y η_c son el rendimiento del motor y del compresor respectivamente, y P_1 y P_2 , las presiones de entrada y salida.

Cuantitativamente se puede relacionar la ganancia de potencia con la variación de tensión generada a partir del cambio en la presión de operación, utilizando las Ecuaciones (2.18) y (2.20) como:

$$\Delta V_{NETO} = \Delta V_{GANANCIAS} - \Delta V_{PERDIDAS} [V] \quad (2.21)$$

Esta ecuación implica constantes difíciles de precisar, pero mediante simplificaciones se pueden adoptar un conjunto de datos que representen distintas situaciones de trabajo. Por ejemplo, se podría evaluar una situación optimista y una realista teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- La constante C en la ganancia de potencia se puede obtener mediante resultados experimentales, siendo 0,06 [V] un valor realista, aunque puede ser tan alto como 0,10 [V], el cual es usado como un valor optimista.
- La temperatura del gas de entrada se toma 15 °C (288 K) para ambos casos.
- La eficiencia del motor eléctrico que impulsa al compresor, se toma como 0,9 para el modelo realista y 0,95 para el optimista.
- La eficiencia del compresor se adopta como 0,75 para el escenario optimista, y 0,70 para el realista.
- El valor razonable más bajo para la estequiometría, λ , es 1,75, y este es usado para el modelo optimista. Un valor más realista es 2.

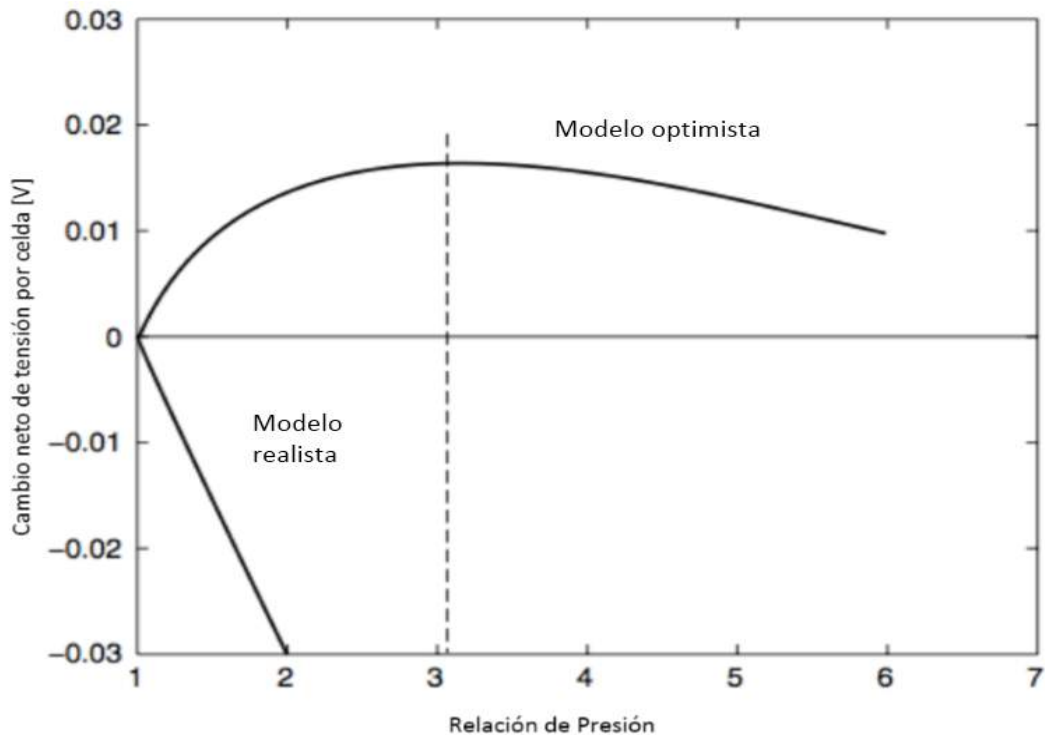


Figura 2.5.16– Cambio de tensión resultante de operar a alta presión, para dos modelos distintos de celdas PEM.

Al introducir estos valores en las Ecuaciones (2.18) y (2.20) para confeccionar las curvas de los dos escenarios posibles en el gráfico anterior, se observa que para el modelo optimista, hay una ganancia neta de 17 [mV] por celda cuando la presión es aumentada en una relación de 3. Sin embargo, para el modelo más realista, existe siempre una caída neta de tensión como resultado de una presión más alta.

La potencia ganada siempre es excedida por la potencia requerida para impulsar el compresor. Se puede explicar de esta manera el motivo por el cual no todas las celdas de combustible PEM de gran potencia utilizan presiones de trabajo mayores a la atmosférica.

El sistema considerado para llegar a esta conclusión es, si bien correcto, muy simple. Existen además otros aspectos que deberían ser analizados, y otros factores que pueden hacer de las altas presiones de funcionamiento más o menos atractivas.

Por ejemplo, si bien cuantificar el beneficio de la operación a alta presión se puede hacer simplemente observando el incremento en la tensión, este no es el único efecto beneficioso que se produce. Del mismo modo, la pérdida de potencia en el compresor no es la única pérdida.

Uno de los casos más importantes que se podrían destacar se da cuando el hidrógeno es obtenido mediante el reformado de combustible, como se muestra en la Figura 2.5.17. Aquí no sólo la celda de combustible se beneficia de la alta presión, sino que esto también se aprovecha en el proceso de reformado.

En el sistema de la Figura 2.5.17 mencionada hay un quemador, el cual es necesario para proveer el calor en el proceso de reformado de combustible. El gas de escape de este quemador puede ser usado por una turbina para impulsar el compresor y de esta manera la energía para el proceso de compresión no ocasionaría un costo energético.

Sin embargo, esto no es completamente cierto, porque la energía generada a partir del paso del hidrógeno a través de la celda, no se convierte totalmente en electricidad. Típicamente entre un 10% y un 20% del hidrógeno es requerido para los procesos de quemado y calentamiento necesarios para el reformado del combustible. De esta manera queda claro que la turbina ocasiona un gasto energético, y este es un factor a tener en cuenta en el análisis. En contraste, ya no tendremos las pérdidas de potencia eléctrica asociadas al funcionamiento del compresor.

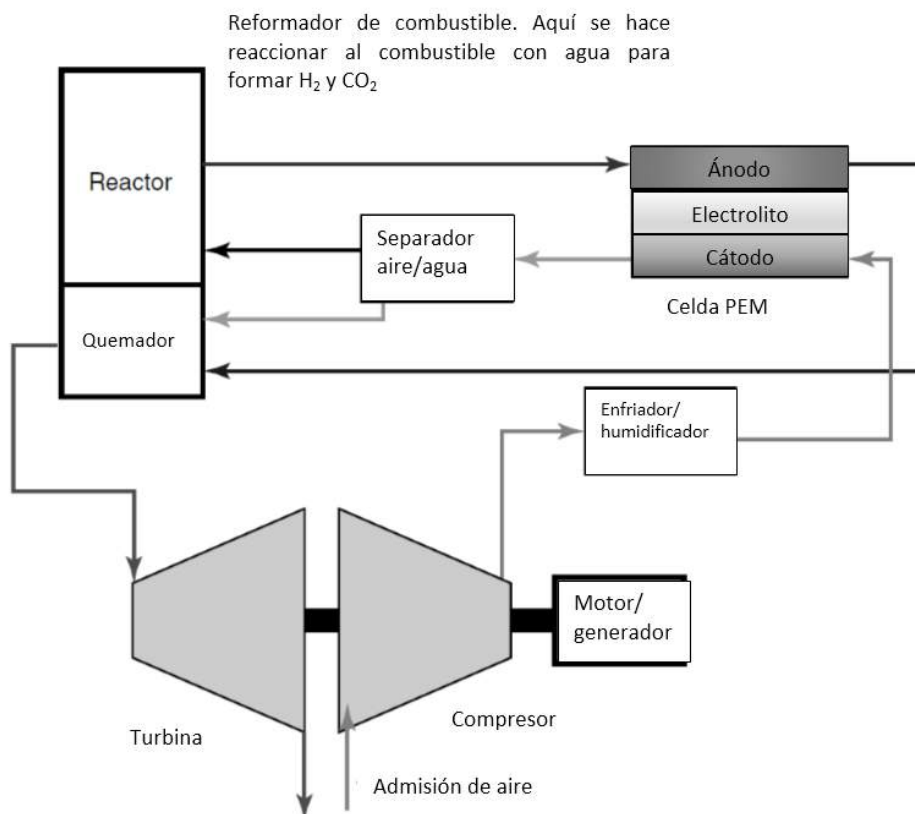


Figura 2.5.17– Posible método de uso de un turbo-compresor para aprovechar la energía del gas de escape del proceso de reformado de combustible.

Otro factor de gran importancia a tener en cuenta a favor de la presurización es el problema de la humidificación de los reactivos. La humidificación resulta más sencilla si el aire de entrada se encuentra a alta temperatura y necesita ser enfriado, ya que hay abundante energía disponible para evaporar el agua. Un aumento de la temperatura siempre está asociado con un aumento en la presión de los gases. El principal beneficio es que se requiere una menor cantidad de agua para lograr la misma humidificación a presiones más altas, y a temperaturas mayores esta diferencia se hace particularmente más grande. Esto es debido a que por encima de los 80 °C la presión de vapor saturado aumenta abruptamente, lo que significa que la presión parcial del aire seco disminuye en gran medida. Motivo por el cual la relación de humedad aumenta aún más. Sin embargo, si la presión es alta entonces la presión parcial del aire no sufrirá una gran variación. En resumen, es muy difícil lograr una humidificación adecuada en las celdas de combustible PEM funcionando a temperaturas por encima de los 80 °C, a menos que el sistema se encuentre presurizado por encima de los 2 bares como mínimo.

En las grandes celdas de combustible, la trayectoria del flujo de los gases reactivos es bastante extensa, y si su tamaño es minimizado, resultarán angostos. Por lo tanto, se requerirá una cierta presión para hacerlos atravesar la celda en ambos casos. Si la presión es de alrededor de 0,3 bar, el diseñador se puede encontrar con el problema de no encontrar en el mercado un compresor que trabaje en este rango de presiones, para los pequeños flujos requeridos en estas celdas de combustible. Al no disponer de compresores que trabajen en este rango de presiones, se verá obligado a seleccionar un compresor de mayor tamaño, lo que implica un mayor costo, peso y volumen.

Por último, debido a todo esto en la práctica se da que la mayoría de los sistemas pequeños (< 1 [kW]) operan a presión atmosférica y sistemas más grandes (> 5 [kW]) trabajan usualmente a presiones más altas.

2.6 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO ALCALINO (AFC)

La química en la que se basa la celda de combustible de electrolito alcalino (AFC) se puede dividir en dos reacciones que ocurren por un lado en el ánodo:



Los electrones liberados en esta reacción pasan a través de un circuito externo, alcanzando finalmente al cátodo, donde reaccionan formando nuevos iones OH^- .



El electrolito necesita ser una solución alcalina que permita el movimiento de los grupos OH^- . Soluciones tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, siendo de bajo costo, altamente solubles, y no excesivamente corrosivas, son los principales candidatos. Este componente de las celdas es el único factor común en las diferentes celdas AFC. Otras variables tales como presión, temperatura y estructura de los electrodos varía ampliamente entre diseños.

Los primeros desarrollos teóricos de las celdas de combustible alcalinas fueron registrados alrededor del año 1902, pero no fue sino hasta los años entre 1940 y 1950 que fueron probadas como unidades de potencia viables. El éxito de las celdas PEM desarrolladas en los últimos años han hecho que disminuya el interés por las celdas alcalinas, permaneciendo como máximo logro de estas últimas su exitoso uso en misiones espaciales de la NASA, tales como las misiones Apollo, o el Space Shuttle orbiter. Se prefieren en aplicaciones espaciales debido a su alto rendimiento (entre 60% a 70%).

A pesar del decreciente interés en las celdas de combustible alcalinas en los últimos años, su desarrollo aún sigue despertando el interés de ciertas compañías en los Estados Unidos, Canadá y Europa. La razón es que las AFC presentan un número de ventajas frente a otros tipos de celda.

La primera ventaja importante de estas celdas, es que el voltaje de activación en el cátodo es generalmente menor que las que poseen un electrolito ácido. Esta es la causa de la mayor caída de tensión en las celdas de combustible de baja temperatura.

En este tipo de celdas la reducción del oxígeno se lleva a cabo más rápidamente. Esto permite a las AFC tener tensiones de operación tan altas como 0,875 por celda, lo que es considerablemente mayor a las celdas PEM vistas anteriormente.

Otra ventaja importante está relacionada con el costo del sistema. Hay muy pocos compuestos químicos más económicos que el hidróxido de potasio, lo que hace que el electrolito de una AFC sea mucho menos costoso que el de cualquier otro tipo. Los electrodos, en particular el cátodo, son también considerablemente más baratos que los utilizados en otras clases de celdas, ya que pueden ser fabricados con metales no preciosos.

Las AFC usualmente no utilizan placas bipolares, las cuales representan una gran parte del costo total de las celdas, como por ejemplo en las celdas PEM. Esto da como resultado un sistema más económico y como contrapartida es una importante causa de la menor densidad de potencia obtenible.

Finalmente, se debe aclarar que a pesar de que las AFC son sistemas bastante complejos, generalmente no los son tanto como las celdas PEM [8].

2.6.1 Tipos de celdas de combustible alcalinas

a) De electrolito móvil

La estructura básica de una celda de combustible de electrolito móvil se muestra en la Figura 2.6.1, en la cual la solución de hidróxido de potasio (KOH) se bombea alrededor de la celda. El hidrógeno es suministrado al ánodo, pero haciéndolo circular, ya que en el ánodo es donde se forma como producto agua. Luego esta se evapora, y más tarde se condensa en la unidad de refrigeración, a través de la cual también circula el hidrógeno. El hidrógeno proviene de un tanque de gas comprimido, y su circulación se logra mediante el uso de una bomba o un eyector.

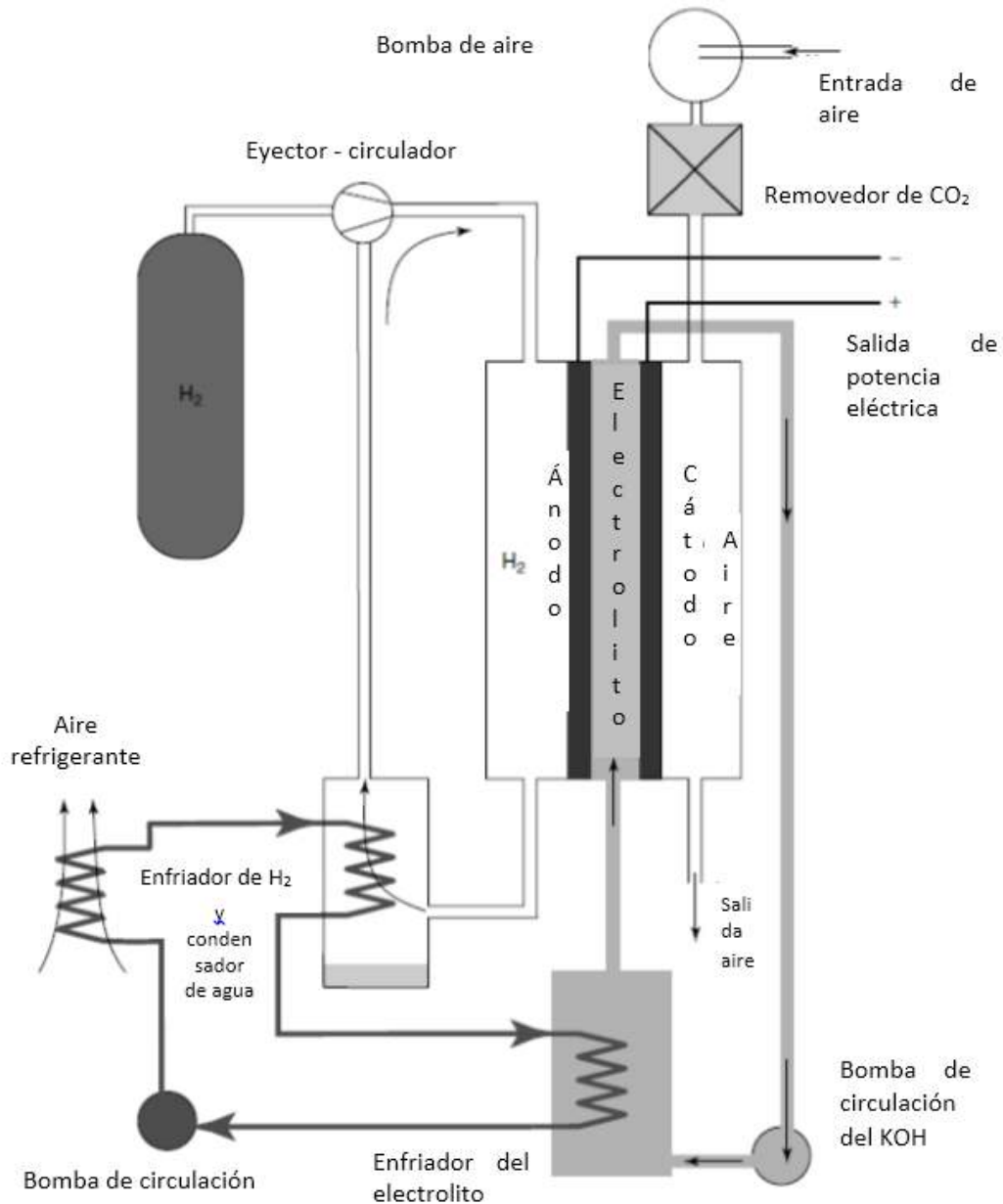
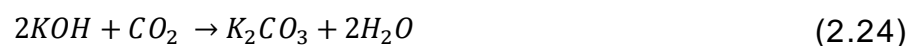


Figura 2.6.1– Diagrama de una celda alcalina con electrolito móvil. El electrolito también es usado como refrigerante. La mayoría de las aplicaciones terrestres son de este tipo.

La mayoría de las celdas alcalinas son de este tipo, la principal ventaja que tiene el uso del electrolito móvil es que es posible que este último sea removido y reemplazado periódicamente. Esto es necesario debido a que además de las reacciones esperadas (Ecuaciones (2.22) y (2.23)), la presencia de dióxido de carbono en el aire hará que se produzca la siguiente reacción indeseada:



Mediante esta reacción, el hidróxido de potasio se convierte gradualmente a carbonato de potasio. El efecto de esto es que la concentración de los grupos OH^- se reduce y estos iones son reemplazados por los iones CO_3^{2-} , lo que afecta de manera notable el rendimiento de la celda. Una de las maneras de disminuir este problema es utilizar un removedor de CO_2 en la entrada del suministro de aire al cátodo. De todos modos, es imposible remover absolutamente todo el dióxido de carbono, motivo por el cual el electrolito inevitablemente se irá degradando con el paso del tiempo, y requerirá ser reemplazado.

Una cuestión que se desprende de observar las ecuaciones de las reacciones en ánodo y cátodo (Ecuaciones (2.22) y (2.23)), es que el agua es consumida en el cátodo mientras que es producida al doble de la velocidad en el ánodo. Esto puede ocasionar que el electrolito comience a concentrarse en el cátodo hasta el punto de solidificarse. El movimiento y agitación continua del electrolito previene este inconveniente.

La principal desventaja de este tipo de celdas es fundamentalmente la necesidad de una gran cantidad de equipamiento adicional, como se ve en el diagrama de la Figura 2.6.1. Se deben utilizar bombas e impulsores y además los fluidos deben circular por conductos o cañerías de mayor longitud que en las celdas PEM, lo que aumenta la probabilidad de pérdidas y la dificultad en el diseño.

b) De electrolito estático

Una alternativa a tener un electrolito libre que circula por todo el stack de celdas, es tener por cada una, un electrolito separado, el cual es mantenido en su posición al estar ubicado en un material matriz, entre los electrodos. Los materiales utilizados como matriz usualmente son compuestos de asbestos, que tiene buenas propiedades tales como porosidad, resistencia mecánica y a la corrosión, aunque presenta problemas referidos a la seguridad y riesgos para la salud.

Un diagrama de este tipo de diseños se muestra en la Figura 2.6.2.

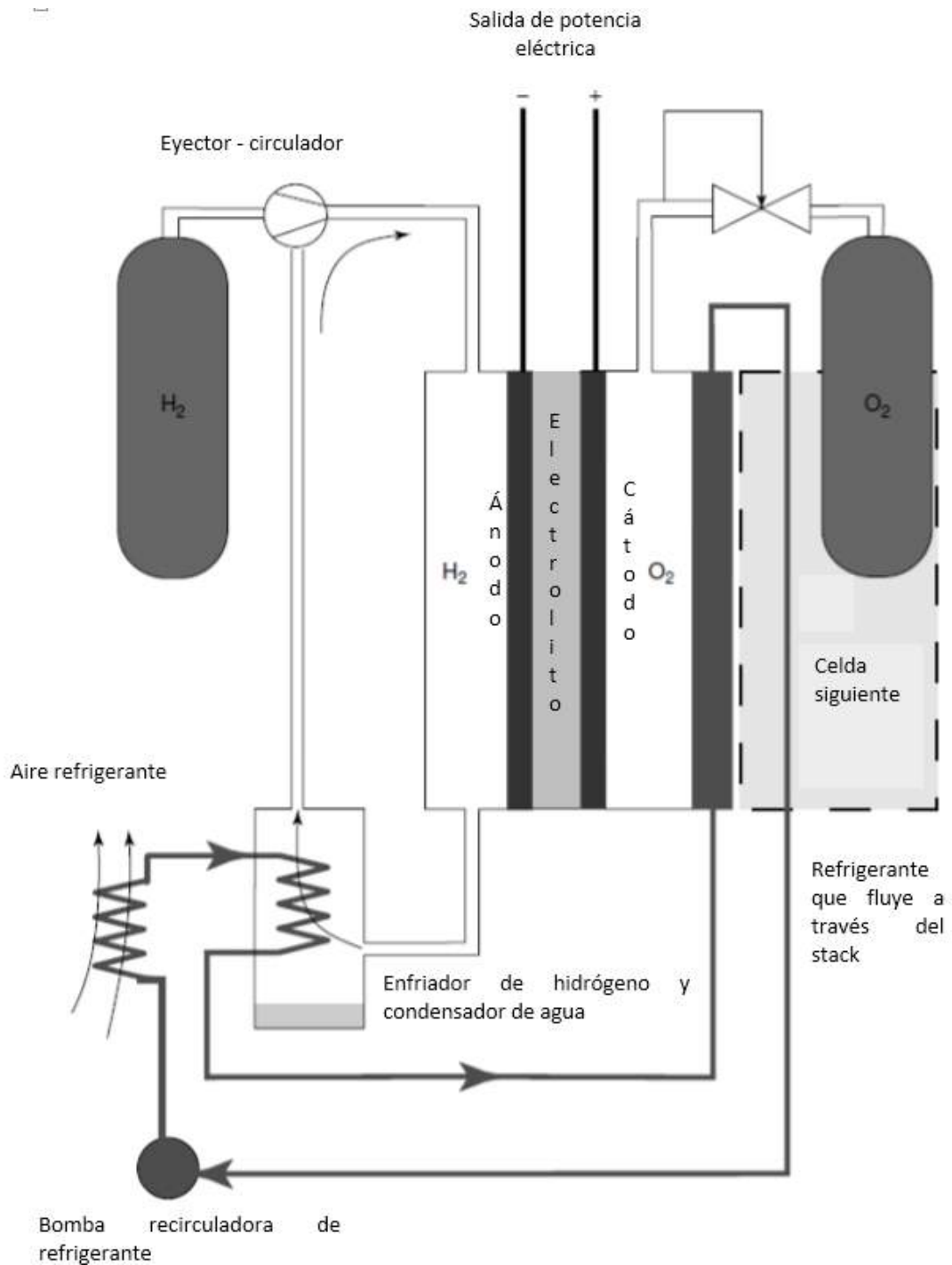


Figura 2.6.2– Diagrama de una celda alcalina con electrolito estático. El electrolito se mantiene en una matriz.

El sistema de la Figura 2.6.2 utiliza oxígeno puro en el cátodo, y se podría decir que esto es obligatorio en las celdas AFC de electrolito sólido, debido a que es muy difícil reemplazar a este último si se convierte en carbonato (Ecuación (2.24)).

Al igual que en el caso anterior, el hidrógeno se hace circular para remover el agua producida. En sistemas espaciales, esto se utiliza para proveer a los tripulantes de agua potable.

La mayor ventaja de este diseño es que no es necesario bombear el electrolito y de esta manera se reduce parte del equipamiento extra, además esto evita que exista la posibilidad de que se generen cortocircuitos internos entre las celdas agrupadas en un stack.

En cuanto a desventajas aparece, al igual que en las PEM, el manejo del agua producida, la evaporación del agua, y el hecho de que el agua es usada en el cátodo. De todos modos, este último problema suele ser mucho menos severo en las AFC que en las celdas PEM.

La celda de combustible alcalina debe estar diseñada de manera tal que el contenido de agua en la región del cátodo se mantenga en un nivel suficientemente alto, por difusión desde el ánodo. La presión del vapor saturado de la solución KOH no aumenta tan rápidamente con la temperatura como lo hace el agua pura. Esto significa que la velocidad de evaporación es mucho menor.

En aplicaciones espaciales, las ventajas de una gran simplicidad mecánica implican que este diseño sea viable, en cambio en aplicaciones terrestres, donde el problema de la contaminación con dióxido de carbono del electrolito es inevitable, debería ser posible renovar el electrolito para que este tipo de celdas puedan ser implementadas. Además el uso de asbestos está restringido en muchos países, motivo por el cual debería encontrarse un material sustituto para que las AFC de electrolito sólido aumenten sus probabilidades de desarrollo.

c) De combustible disuelto

Es improbable que este tipo de celdas sea usado en aplicaciones de alta potencia, pero merecen ser mencionadas por ser el tipo de más simple fabricación, y muestra como las celdas de electrolito alcalino pueden ser la base de las pilas de combustible más simples.

El principio de funcionamiento se puede ver en la Figura 2.6.3. El electrolito es una solución de hidróxido de potasio, con un combustible como hidracina o amoníaco, mezclado con este. El ánodo, sumergido en el combustible, tiene un catalizador de platino. El cátodo también se encuentra completamente en contacto con el

combustible. En este caso el catalizador no es de platino, por lo cual la velocidad de la reacción del combustible en este electrodo es muy lenta. Existe solo una junta en la que podría haber fuga, la cual es una unión de muy baja presión alrededor del cátodo. La celda es reabastecida, agregando más combustible al electrolito. Una posible versión es colocando una membrana a través de la región del electrolito y proveer únicamente debajo de esta membrana. Una membrana seleccionada adecuadamente impedirá al combustible entrar en contacto con el cátodo en aire. Un combustible ideal para este tipo de celdas es la hidracina (N_2H_4), la cual se disocia dentro del hidrógeno y nitrógeno en el electrodo de la pila. De esta manera se pueden fabricar celdas de bajo costo, compactas, simples y fácilmente recargables. Desafortunadamente la hidracina es toxica, cancerígena y explosiva. Por este motivo, este compuesto químico podría ser utilizado solo en ciertas circunstancias muy bien reguladas, tales como demostraciones, pero no sería adecuado para un uso extendido.

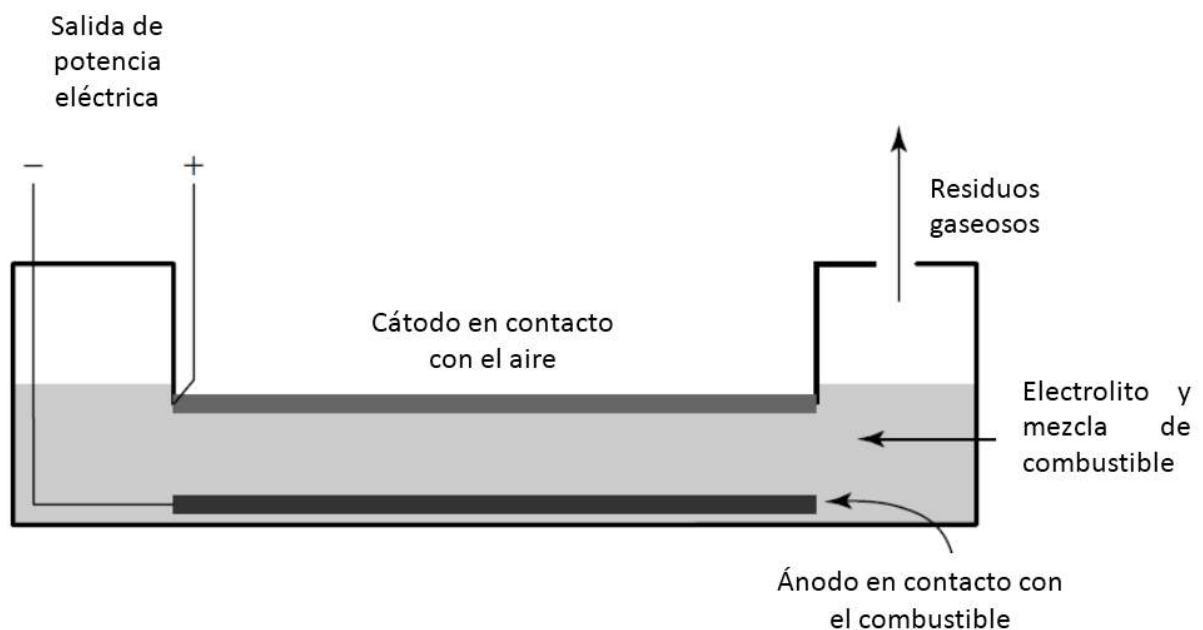
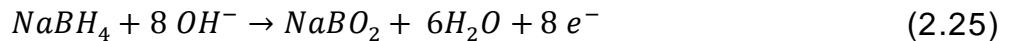


Figura 2.6.3– Diagrama de celda alcalina con electrolito disuelto.

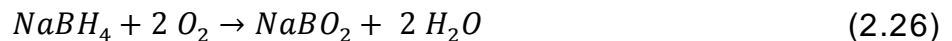
El principio del combustible disuelto podría, en teoría, ser usado en celdas de combustible de electrolito ácido. Sin embargo, consideraciones prácticas demuestran que solo es viable en celdas alcalinas. Es muy difícil, por ejemplo, fabricar un catalizador activo en una celda de combustible de electrolito ácido de baja temperatura que no utilice metales preciosos y que no oxide el combustible.

Un tipo interesante de celda de combustible con combustible disuelto que ha recibido un renovado interés en los últimos tiempos es el basado en borohidruro de sodio (NaBH_4). Este compuesto es considerado como un portador de hidrógeno, pero actualmente su uso como combustible directo posee mejores características termodinámicas.

El combustible NaBH_4 , es disuelto en el electrolito, y la reacción en el ánodo es:

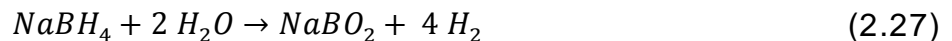


El hecho notable es que se obtienen ocho electrones por cada molécula de combustible. Aún más interesante es la cuestión desde el punto de vista de la energía libre de Gibbs. La ecuación en el cátodo es exactamente la misma que con hidrógeno (Ecuación 2.23). Mientras que la reacción global resulta:



Reacción mediante la cual se logra en la celda una tensión de 1,64 [V], valor notablemente superior al obtenido con hidrógeno. Los ocho electrones obtenidos por cada molécula de combustible indican una notable potencia.

No obstante, las tensiones obtenidas actualmente no difieren tanto en comparación con las celdas de combustible a hidrógeno, porque el catalizador que promueve la reacción de oxidación del borohidruro también promueve la hidrólisis:



Los electrodos porosos utilizados en la actualidad oxidan inmediatamente las cuatro moléculas de hidrógeno, dando ocho electrones (dos por cada molécula de borohidruro), aunque la tensión es la misma que para la celda de combustible de hidrógeno. Sin embargo, si la concentración de borohidruro en el electrolito es baja, y la concentración del electrolito es alta, la reacción de hidrólisis se hace significativamente más lenta.

Todas estas reacciones, la oxidación del borohidruro (Ecuación (2.25)), la hidrólisis del borohidruro (Ecuación (2.27)), y la oxidación del hidrógeno (Ecuación (2.22)) se llevan a cabo con facilidad en presencia de catalizadores de platino. El resultado es que este tipo de celda de combustible funciona muy bien, incluso a temperatura ambiente. Los electrodos pueden ser de muy bajo costo ya que la concentración de platino puede ser muy reducida, y sólo es necesaria en el ánodo. La celda es también extremadamente fácil de fabricar, ya que el electrolito y el combustible son mezclados. La densidad de energía del combustible excede por lejos a la de cualquier otro combustible candidato para las celdas de combustible.

En principio entonces, este tipo de celdas resultan muy atractivas, el problema es el costo del combustible, ya que el del borohidruro de sodio es muy elevado. Si se logra cambiar este aspecto, este tipo de celdas podría crecer en popularidad en el futuro.

2.6.2 Presión y Temperatura de funcionamiento

Históricamente, la mayoría de las celdas de combustible de electrolito alcalino, han funcionado a presiones y temperaturas por encima de la ambiente.

La elección de los parámetros presión y temperatura de funcionamiento, así como la concentración del KOH y el catalizador a utilizar, están relacionados. Para obtener un diseño de la celda de combustible más compacto, la presión debe ser reducida. Sin embargo, la temperatura debe ser aumentada para mantener la performance en un nivel aceptable. Es entonces necesario incrementar la concentración de hidróxido de potasio a un 75%, ya que de otra manera el electrolito se evaporaría. Esto provoca una disminución considerable de la presión de vapor. A temperatura ambiente, esta concentración de hidróxido de potasio es sólida, y para arrancar el sistema se hace necesario el uso de calentadores.

La mayoría de las AFC operan utilizando gases reactivos a partir de altas presiones o sistemas de almacenamiento criogénicos. En este caso el gas es suministrado a una presión bastante alta y este régimen de operación implica costos relacionados con celdas más voluminosas y pesadas. Además del problema de los gases contenidos y la prevención de fugas, existe también el problema de las tensiones internas si los reactivos se encuentran a presiones diferentes, por lo cual deben ser precisamente controladas.

El problema de las fugas en sistemas de alta presión es obviamente un asunto delicado. Aparte de los gases desechados, existe también la posibilidad de que se generen mezclas explosivas entre hidrógeno y oxígeno, especialmente cuando la celda esté destinada a espacios confinados, tales como un submarino.

Una solución a este problema es proveer de una envoltura externa al stack de celdas y rellenarlo con nitrógeno, manteniendo este último a una presión más alta que la de los gases reactivos. Cualquier fuga resultaría en un flujo de nitrógeno hacia el interior de las celdas, lo cual reduciría el rendimiento, pero prevendría un escape de gas reactivo.

En las celdas AFC, a menudo existe una diferencia entre las presiones de los gases reactivos y/o del electrolito. Esta diferencia es pequeña y requerida por varias razones. Las necesidades dependerán intensamente de los detalles del sistema.

Hemos visto que el aumento de la temperatura en realidad reduce la tensión de circuito abierto ideal (sin tener en cuenta las pérdidas). Sin embargo, en la práctica, este cambio es excedido ampliamente por la reducción de la sobretensión de activación, especialmente en el cátodo. Como resultado, el incremento de temperatura aumenta el voltaje de una AFC. Estudios demuestran que por debajo de los 60 °C existe un gran beneficio, tanto como 4 [mV °C⁻¹] por cada celda. Mediante esta relación, el aumento de temperatura desde los 30 °C hacia los 60 °C incrementaría el voltaje de la celda alrededor de 0,12 [V], el cual es significativo en el contexto de las celdas de combustible ya que operan aproximadamente a 0,6 [V] por celda. A altas temperaturas, el beneficio continua existiendo, pero solamente en el rango de los 0,5 [mV °C⁻¹]. Podríamos concluir que 60 °C podría ser la mínima temperatura de funcionamiento para este tipo de celda. Por encima de ésta, la elección dependerá estrechamente de la potencia de la celda (como así también de las pérdidas de calor), la presión, y el efecto de la concentración del electrolito sobre la velocidad de evaporación del agua.

2.6.3 Electrodo para Celdas de Combustible con Electrolito Alcalino

Se mencionó anteriormente que las celdas de combustible alcalinas pueden funcionar en un amplio rango de temperaturas y presiones. También se comentó que su rango de aplicaciones se encuentra restringido en la actualidad. El resultado de estas cuestiones es que no existe un tipo de electrodo estándar para las AFC, y existen

diferentes enfoques por los que se puede optar dependiendo de los requerimientos de rendimiento, límites en los costos, temperatura y presión de funcionamiento. También pueden utilizarse distintos tipos de catalizadores, pero esto no afecta necesariamente la estructura del electrodo.

A continuación se exponen brevemente los tres tipos de electrodos más difundidos en la actualidad.

a) de Polvo de níquel sinterizado

En los primeros desarrollos experimentales, en las décadas del 40 y 50, se buscó utilizar materiales simples, de bajo costo, evitando el uso de catalizadores hechos de materiales preciosos. Se optó así por electrodos de níquel. Se fabricaron porosos, partiendo del polvo de este material, el cual se sinteriza para formar una estructura rígida. Para hacer posible un buen contacto entre las tres fases presentes; gas reactivo, electrolito líquido y electrodo sólido, estos últimos componentes se fabrican a partir de dos tamaños distintos de las partículas de polvo de níquel. Mediante este proceso se pueden obtener estructuras de poros finos humedecidos por el líquido por un lado, y los poros más abiertos hacia el lado en el que se encuentra el gas.

Esta estructura da muy buenos resultados, aunque debe efectuarse un cuidadoso control de la presión diferencial entre el gas y el electrolito, para asegurar que el límite líquido-gaseoso se mantenga en el punto correcto.

Esta estructura para los electrodos fue utilizada por ejemplo en las celdas de combustible de la misión Apollo.

Estas estructuras pueden o no ser combinadas con catalizadores.

b) de metales Raney

Un método alternativo para lograr una forma activa y porosa de un metal, que ha sido usado para celdas de combustible desde los años 60 hasta la actualidad, es el uso de metales Raney. Estos metales son preparados mezclando el metal activo (por ejemplo níquel) con un metal inactivo, usualmente aluminio. La mezcla se prepara de manera tal que se mantienen distintas regiones de aluminio y del material de acogida, por lo que no es realmente una aleación.

Las aleaciones se preparan fundiendo el metal activo (níquel, aunque puede usarse también hierro o cobre) y el aluminio en un crisol, enfriando rápidamente (templando) la mezcla resultante; dicha aleación se muele hasta obtener un polvo muy fino. Dicho polvo puede tamizarse, para obtener una granulometría específica, ya que el tamaño de grano depende de la aplicación.

La composición inicial de la aleación es importante, ya que dependiendo de las proporciones de Ni y Al se forman fases de diferentes propiedades, lo cual se traduce en diferentes porosidades en el producto final. La composición más común contiene un 50% en masa de cada metal, casualmente la proporción que Murray Raney usó cuando descubrió el níquel Raney.

Es común encontrar aplicaciones con este tipo de estructura en el ánodo mientras que el cátodo está hecho de plata. Esta combinación por ejemplo, fue la utilizada en las celdas de combustible alcalinas de Siemens usadas en submarinos a comienzo de los años 90. También se las uso más recientemente, en los electrodos laminados descritos a continuación.

c) Electrodos laminados

En los electrodos modernos se tiende a usar catalizadores en base de carbono, mezclados con politetrafluoroetileno (PTFE), los cuales son laminados sobre un material, como por ejemplo una malla de níquel. El PTFE actúa como un aglutinante, y sus propiedades hidrófobas evitan que el electrodo se inunde, y mantienen una permeabilidad controlada del mismo, respecto del electrolito líquido. Una capa delgada de PTFE se coloca sobre la superficie del electrodo para un mayor control de la porosidad y para prevenir que el electrolito pase a través del electrodo sin la necesidad de presurizar los gases reactivos, como es necesario hacerlo con los electrodos de metal porosos. A veces se agrega a la mezcla fibras de carbono para incrementar la dureza, conductividad y rugosidad.

El proceso de manufactura se puede lograr utilizando máquinas para hacer papel, modificadas a un precio relativamente bajo.

Este tipo de electrodos no se usan solamente en celdas de combustible, sino que también tienen aplicación en las pilas de metal/aire, en las cuales la reacción en el cátodo es similar a la de una celda de combustible alcalina.

El catalizador no siempre es necesariamente platino, por ejemplo, puede utilizarse manganeso en el cátodo. Por este último motivo los electrodos pueden obtenerse a un costo menor que los de otro tipo de celdas.

El agregado de un catalizador trae aparejado un aumento en el costo, aunque este podría llegar a ser, en términos de celdas de combustible, aceptable. Pero existen además otros problemas. Uno de ellos es que el electrodo cubierto con una capa de PTFE pasa a tener una superficie no conductiva, y de esta manera no puede usarse una placa bipolar para la interconexión de celdas. En su lugar las celdas deben ser conectadas por sus bordes. Esto no es tan perjudicial, en la medida en que la malla de níquel esté correctamente dispuesta a través del electrodo, su conductividad superficial será suficientemente buena.

Un problema más serio está relacionado con el efecto del dióxido de carbono sobre el rendimiento de los electrodos. Esto se suma al efecto que el dióxido de carbono tiene sobre el electrolito. En estudios efectuados en el año 1995 se comprobó que el tiempo de vida de los electrodos con una estructura basada en carbono variaban desde 1600 a 3400 horas, funcionando a 65 °C y con una densidad de corriente de 100 [mA cm⁻²] cuando se utilizaba aire que contenía CO₂. Sin embargo, si el dióxido de carbono se removía del aire, el tiempo de vida de los electrodos se incrementaba hasta al menos 4000 horas, bajo condiciones de funcionamiento similares. Esta no es una densidad de corriente particularmente alta, y el tiempo de vida disminuye a corrientes más altas. Las temperaturas bajas también acortan la vida, presumiblemente porque la solubilidad del carbonato decrece. Está claro entonces que cuando se utilizan electrodos basados en carbono, es conveniente remover el dióxido de carbono del aire. Otro enfoque para resolver este problema es el uso de diferentes tipos de electrodos laminados, los cuales no usan un catalizador con base de carbono.

2.6.4 Conexiones entre celdas

La gran mayoría de las celdas AFC usan electrodos del tipo que se muestran en la Figura 2.6.4, los cuales tienen una capa de PTFE sobre el “lado del gas”. El PTFE es un aislador, y por este motivo es difícil hacer una conexión eléctrica con la cara del electrodo. El resultado es que usualmente la interconexión entre celdas, como el tipo placa bipolar, no puede ser usada en las pilas AFC.

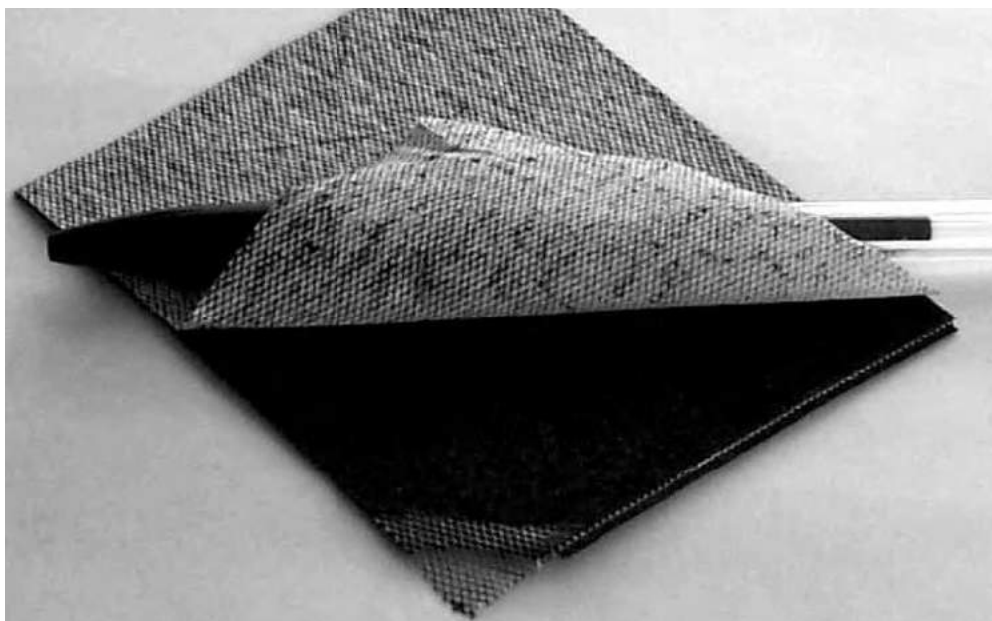


Figura 2.6.4– Foto que muestra la estructura de un electrodo laminado. El catalizador es mezclado con un aglutinante de PTEFE y es enrollado sobre una malla de níquel.

Esto es reforzado por el hecho de que el electrodo está construido sobre una malla de metal, y por lo tanto tiene una conductividad más alta que la normal en el plano transversal, haciendo que las conexiones de los bordes sea un problema menor.

Las conexiones son hechas entonces normalmente por los bordes de los electrodos, mediante la interconexión de cables que conectan el positivo de una celda con el negativo de otra. Esto les da a este tipo de celdas una cierta flexibilidad, ya que no es necesario conectar una celda con su adyacente, como es el caso de las que usan placas bipolares. En su lugar a menudo se utilizan complejas conexiones serie-paralelo para reducir corrientes internas dentro del electrolito. Estas surgen a causa de que el electrolito iónicamente conductivo está en contacto con todas las celdas dentro del stack. Teniendo celdas en paralelo, se reduce la tensión, mientras que se aumenta la corriente. Además la alternancia puede ayudar a balancear los campos eléctricos dentro del electrolito.

2.6.5 Problemas y desarrollos

El principal problema con el que se trata en el campo de las AFC para aplicaciones terrestres es la reacción del dióxido de carbono con el electrolito alcalino. Esto ocurre con el CO₂ presente en el aire y en mayor medida aún si el hidrógeno es procedente de hidrocarburos, tales como el metano.

El problema es que el CO₂ reacciona con el ion hidróxido, formando carbonato, según la Ecuación (2.24). Los efectos que esta produce son los siguientes:

- La concentración de los OH⁻ se reduce, disminuyendo así la velocidad de la reacción en el ánodo.
- La viscosidad aumenta, reduciendo las velocidades de difusión, y aumentando las pérdidas por transporte de masa.
- La sal carbonato es menos soluble, y por lo tanto podría precipitar, bloqueando los poros causando daños a los electrodos.
- Se reduce la solubilidad del oxígeno, aumentando las pérdidas de activación en el cátodo.
- Disminuye la conductividad del electrolito, incrementado las pérdidas óhmicas.
- El rendimiento de los electrodos puede verse degradado.

Los desarrollos más notables en el uso de las AFC se han logrado con el uso de suministros de hidrógeno y oxígeno puros.

Para que una celda de combustible de electrolito alcalino funcione durante un periodo de tiempo prolongado, es esencial remover el dióxido de carbono presente en el aire. Esto puede llevarse a cabo, pero a expensas de un incremento en el costo, la complejidad, masa y tamaño de la celda.

Otra posibilidad, en desarrollo actualmente, es la incorporación de las celdas dentro de un sistema regenerativo. La electricidad de fuentes renovables podría ser usada para realizar la electrólisis del agua cuando la potencia está disponible, y la celda devolvería esta energía cuando sea requerida. Por supuesto, cualquier tipo de celda de combustible puede ser usada en tales sistemas, pero las ventajas de las AFC tales como simplicidad, bajo costo, buenos rendimientos, y amplio rango de temperaturas y presiones de funcionamiento, podrían prevalecer y llevar este tipo de pilas de combustible a tomar la delantera.

2.7 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)

Las principales ventajas de este tipo de celdas no pueden ser apreciadas, a menos que previamente sean considerados los problemas que implica el suministro de hidrógeno. Hemos visto que los métodos usuales para el almacenamiento de hidrógeno son ineficientes, y a pesar de la alta densidad de energía de este elemento, posee la gran desventaja de ser muy difícil de contener. Aparecen como alternativa para mejorar este aspecto, las pilas de combustible de metanol directo (DMFC).

El metanol puede considerarse como portador de hidrógeno para alimentar celdas, o ser utilizado como un combustible directamente por sí mismo, esta última opción da el nombre con que se denomina a este tipo de celda.

Si consideramos al metanol como combustible, se eliminan todos los problemas de almacenamiento o producción de hidrógeno. El metanol es un líquido combustible de bajo costo y fácilmente obtenible, y su densidad de energía no difiere de otros combustibles como la nafta. Si se utilizara directamente en celdas de combustible, el peso resultante de cualquier sistema móvil de este tipo de celdas, se vería reducido drásticamente [9].

Tabla 2.7.1– Comparación entre distintos métodos de almacenamiento.

Método de almacenamiento	Densidad de energía del combustible	Eficiencia de almacenamiento (%)	Densidad de energía neta
H ₂ a 300 bar en cilindros de compuesto	33,3 kWh kg ⁻¹	0,6	0,20 kWh kg ⁻¹
H ₂ en cilindros de hidruro metálico	33,3 kWh kg ⁻¹	0,65	0,22 kWh kg ⁻¹
H ₂ de metanol (metanol indirecto)	33,3 kWh kg ⁻¹	6,9	2,3 kWh kg ⁻¹
Metanol en tanques de plástico (combustible directo)	5,54 kWh kg ⁻¹	95	5,26 kWh kg ⁻¹

La densidad de energía neta del metanol es mayor que la de cualquier otra opción, como se muestra en la Tabla 2.7.1, y mucho mayor que las primeras dos opciones, que involucran el almacenamiento de hidrógeno. Esta es la principal ventaja de los sistemas de metanol directo. El hecho de que el sistema es más simple de utilizar y su reabastecimiento se puede hacer más rápido, también representan grandes

ventajas. La cuestión de la seguridad está bastante más balanceada, dado que la mayoría de los aspectos referidos a este tema son similares a los del hidrógeno.

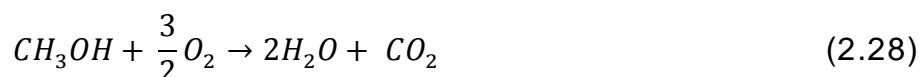
Uno de los problemas más importantes asociados con las DMFC es que las reacciones en el ánodo se llevan a cabo a una velocidad mucho menor que en el caso del hidrógeno. La oxidación del hidrógeno ocurre instantáneamente, mientras que la oxidación del metanol es una reacción mucho más compleja, y ocurre más lentamente. Esto resulta en una celda de combustible de mucha menor potencia, para un tamaño dado.

El segundo problema en importancia es el combustible que atraviesa la celda sin reaccionar (fuel crossover). Esto es particularmente grave en las DMFC dado que el electrolito usado usualmente es una membrana de intercambio protónico (PEM). Esta absorbe rápidamente el metanol, el cual se mezcla con el agua y rápidamente alcanza el cátodo. Lo que da como resultado una tensión reducida a circuito abierto, y afecta el rendimiento de la celda para cualquier valor de corriente.

El resultado de ambos problemas es que la performance de las DMFC es notablemente peor que la de cualquier otro tipo [10].

2.7.1 Reacciones en el ánodo y catalizadores

La reacción global en las DMFC se encuentra representada mediante la siguiente ecuación:



Hemos mencionado anteriormente que el cambio en la energía libre de Gibbs para esta reacción es de $-698,2 \text{ [KJ mol}^{-1}\text{]}$. Como se mostrará a continuación (Ecuación (2.30)), seis electrones son transferidos por cada molécula de metanol, resultando de esta manera un voltaje de celda reversible (sin considerar pérdidas) de:

$$E = \frac{-\Delta g_f}{zF} = \frac{698,2}{6} = 1,21 \text{ [V]} \quad (2.29)$$

Los voltajes obtenidos en la práctica son considerablemente menores y las pérdidas mayores que otros tipos de celdas. Una de las principales características que distingue a las DMFC es que hay una caída considerable de tensión en el ánodo, así como

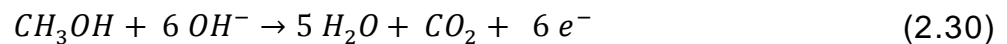
también existen pérdidas en el cátodo, las cuales son características de todas las celdas.

Describiremos brevemente cuestiones relacionadas con la reacción en el ánodo a continuación:

a) Reacciones en el ánodo en celdas DMFC alcalinas

Las reacciones en el ánodo y en el cátodo dependen del electrolito utilizado, pudiendo en principio utilizarse el metanol como combustible con cualquier tipo de electrolitos estándar. Sin embargo, si nos enfocamos en la simplicidad de un sistema de combustible líquido, entonces las únicas dos opciones en electrolitos de baja temperatura viables son las alcalinas y las PEM.

Si bien el metanol como combustible funciona en ambos tipos de celdas, la reacción entre el dióxido de carbono producido y el electrolito de las alcalinas presenta un problema mayor, el cual podría aparecer como irresoluble. La reacción en el ánodo de una DMFC alcalina es:



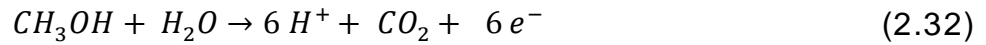
Se obtienen seis electrones por cada molécula de metanol, lo que muestra un aspecto atractivo de este tipo de celdas. Sin embargo, para que ocurra esta reacción los reactivos deben interactuar con el electrolito alcalino, y por este motivo el dióxido de carbono reaccionará inevitablemente con el hidróxido, formando carbonato:



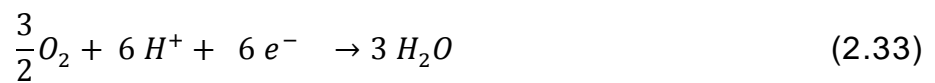
El electrolito ineludiblemente, y de manera constante irá perdiendo su alcalinidad y su tiempo de vida, que de por sí es muy limitado. Por esta razón las DMFC no son prácticas, incluso aunque presenten muchas más ventajas en términos de costo y rendimiento, en comparación con los sistemas basados en PEM.

b) Reacciones en el ánodo en las celdas de combustible de metanol directo con PEM

Los desarrollos e investigaciones actuales de las DMFC apuntan al uso de electrolitos PEM. En este caso, la reacción global en el ánodo es:



Los iones H⁺ atraviesan el electrolito y los electrones circulan a través del circuito externo. Cabe destacar que se requiere agua en el ánodo, aunque es producida más rápidamente en el cátodo, según la reacción:



El resultado es el mismo que para las celdas DMFC alcalinas, es decir, 6 electrones por molécula de metanol. Sin embargo, la reacción dada por la Ecuación (2.33) no se lleva a cabo de manera simple, sino que ocurre en etapas, las cuales pueden tomar distintos caminos. La Figura 2.7.1 muestra las distintas etapas en la oxidación del metanol, tal como ocurre en el ánodo de una DMFC.

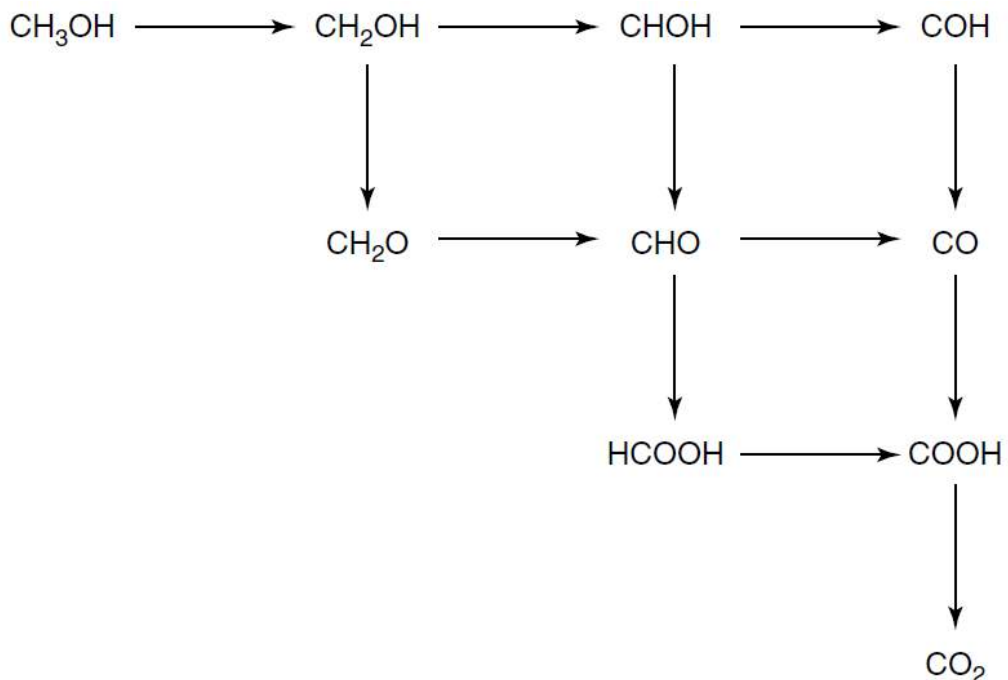


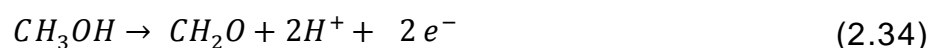
Figura 2.7.1– Posibles etapas en la reacción de oxidación del metanol, en el ánodo de una DMFC.

En la parte superior izquierda se observa una molécula de metanol, mientras que en la esquina inferior derecha se encuentra una de dióxido de carbono. Las etapas de

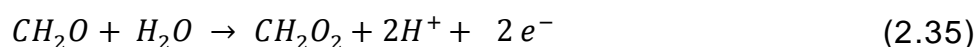
movimiento correctas involucran una en la cual el hidrógeno se convierte en un par ion H^+ y un electrón. Los siguientes pasos también involucran la remoción de un átomo de hidrógeno y la generación de un par protón - electrón, aunque estas etapas también incluyen la adición o destrucción de un grupo OH.

Cualquier vía a través de los compuestos desde el metanol hasta el dióxido de carbono es posible, y todas tienen el mismo resultado: la producción de CO_2 y seis pares protón - electrón. Sin embargo, los compuestos del lado izquierdo (la hipotenusa), son los únicos estables, lo que podría ser considerado como el camino preferible. Podríamos presentar este camino en forma ordenada, en tres pasos:

En el primero, el metanol es oxidado formando un formaldehído, siguiendo un paso hacia la derecha y uno hacia abajo en la Figura 2.7.1.



Este formaldehído (o metanal) luego reacciona, formando ácido fórmico (o metanoico), mediante otro paso hacia la derecha y hacia abajo:



Finalmente, siguiendo otro paso hacia la derecha y hacia abajo, el ácido fórmico se oxida para formar dióxido de carbono:



La suma de las reacciones dadas por las Ecuaciones (2.34) a (2.36), da como resultado el mismo que la Ecuación (2.33). Se debe notar en la Figura 2.7.1, que es posible la formación del monóxido de carbono. Esto tiene impacto en la elección del catalizador, lo cual explicaremos más adelante.

Debemos tener en cuenta también que sería posible utilizar cualquiera de los compuestos intermedios estables (formaldehído o ácido fórmico) como combustibles en lugar de metanol. Su densidad de energía sería considerablemente menor, ya que sólo 4 o 2 electrones serían producidos por cada molécula de combustible. Algunos estudios han demostrado que el uso de ácido fórmico en una celda de combustible

“ácido fórmico directa”, tiene como ventaja particular que el problema del *fuel crossover* se reduce en gran medida. De todos modos, no está comprobado si las desventajas, como la reducción en gran medida de la densidad de energía, el aumento de los costos, la disminución de la eficiencia general, y el aumento de la toxicidad, se ven compensados por el incremento en el rendimiento.

c) Alimentación de combustible en el ánodo

Las Ecuaciones (2.32) y (2.35) muestran que se requiere agua junto al metanol para activar la reacción de oxidación. Es importante tener en cuenta esto para el diseño del método de alimentación de combustible. No puede utilizarse metanol puro, sino que debe ser provista una mezcla con agua. Para mantener la densidad de energía del combustible, el suministro original de combustible debe ser metanol puro. Por lo tanto, el agua deberá estar almacenada en la celda de combustible y el metanol se agregará a ésta. Un esquema que grafica la disposición mencionada se muestra en la Figura 2.7.2.

La necesidad de este tipo de alimentación del combustible aumenta considerablemente la complejidad del sistema. Sin embargo, tener una solución diluida de metanol en contacto con el ánodo mitiga otros problemas. En primer lugar, la reducción en la concentración de metanol aminora el problema del combustible sin reaccionar. Segundo, el hecho de que el agua tenga contacto con la celda, significa que la PEM permanece muy bien hidratada.

La concentración del metanol tiene que ser de alrededor de 1 mol por litro de agua (aproximadamente 3% en peso). Esto es para prevenir que el metanol fluya sin reaccionar hacia el cátodo. Usualmente es necesario tener un sensor de metanol en el sistema de alimentación de combustible para asegurar que la concentración sea la correcta.

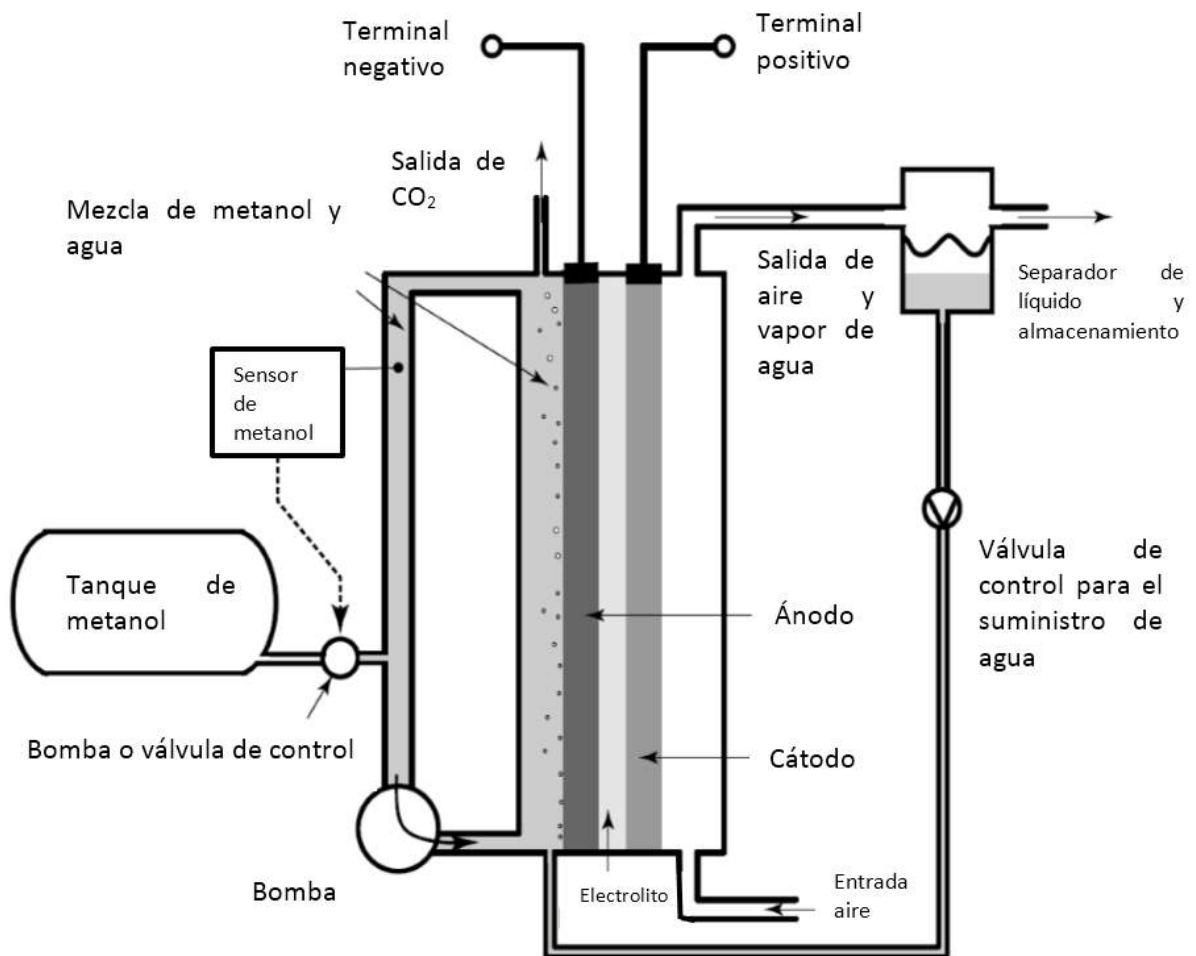


Figura 2.7.2– Principales componentes de una DMFC.

La reacción neta en la DMFC dada por la Ecuación (2.28) indica que el agua es producida dentro de la celda de combustible. Esta agua se evaporará cuando el aire pase a través del cátodo, de hecho es probable que la velocidad de evaporación del agua exceda a la velocidad a la cual se produce. En este caso, el circuito de agua para el ánodo necesitará ser rellenado. Normalmente esto podría hacerse mediante la inclusión de un separador de líquido o condensador, colocado en el flujo de salida del aire, colectando parte del agua evaporada y suministrándola al circuito de agua del ánodo a medida que es requerida. Esto puede parecer complejo y que no sea siempre necesario, pero debería destacarse que el sistema de manejo del agua sigue siendo menos complicado que en la mayoría de las celdas de combustible PEM.

El dióxido de carbono se muestra en la Figura 2.7.2 burbujeando desde el ánodo y siendo ventilado fuera del sistema. A menudo puede ser complejo llevar esto a cabo, especialmente donde la celda de combustible deba ser utilizada en posiciones de

trabajo no verticales. La eficiencia de esta remoción del CO₂ es un área donde las DMFC presentan una gran deficiencia. Se ha demostrado que agregar aire a la mezcla metanol/agua en el ánodo mejora notablemente la performance de la celda. Excepto en las que funcionan a bajas temperaturas, el CO₂ gaseoso contendrá una cantidad significativa de metanol evaporado, lo cual representa una ineficiente pérdida de combustible. En sistemas grandes el metanol será recuperado mediante la condensación a la salida del dióxido de carbono.

d) Catalizadores en el ánodo

Dado que ninguna reacción de oxidación de metanol se lleva a cabo tan rápidamente como la oxidación del hidrógeno, existen considerables sobretensiones de activación en el ánodo, así como también en el cátodo de las DMFC. Esta es la principal causa del bajo rendimiento. Se ha realizado mucho trabajo en desarrollar catalizadores adecuados para el ánodo de las DMFC. Inicialmente se usó el platino, al igual que en las celdas de combustible hidrógeno, pero más tarde se avanzó con los catalizadores bimetálicos, que poseen una mejor performance. En la actualidad es una práctica común el uso de mezclas de platino y rutenio en iguales proporciones. Aunque se han probado otros catalizadores bimetálicos, no se ha conseguido lograr mejores resultados. Una modificación que vale la pena destacar es el agregado de ácido tungstofosforico al catalizador.

El hecho de que la oxidación de metanol involucre una reacción por etapas, con dos tipos diferentes de camino (visto en la Figura 2.7.1), da una idea de que el catalizador bimetálico será el adecuado, ya que cada catalizador promueve distintos tipos de reacción.

La cantidad de catalizador utilizado tiende a ser alrededor de diez veces más alta que en celdas de combustible PEM de hidrógeno. Las tres principales razones para esto son:

- Es necesaria una mayor cantidad de catalizador para reducir las pérdidas de activación a niveles razonables.
- Las DMFC compiten en un mercado donde los costos más altos involucrados en este aspecto, no dejan de hacerlas competitivas.
- Un catalizador más activo en el ánodo reduce el problema del *fuel crossover*.

El catalizador es usualmente del tipo base de carbono, al igual que en las celdas PEM desarrolladas en secciones anteriores, excepto que los cristales metálicos son hechos en este caso de una mezcla de platino y rutenio. Hay mucho margen para la optimización de variables, tales como el método de depositar el catalizador del ánodo y la cantidad de ionómero que se añade a la capa de catalizador. La cantidad de ionómero será diferente a la de una PEM, debido a que los electrodos y la capa difusora tendrán un comportamiento bastante diferente (se requiere que estén sumergidos en la mezcla metanol/aire), y el gas (CO₂ producido) necesita ser expulsado tan rápido como sea posible. Todo esto difiere con lo que sucede en el ánodo de una celda de combustible a hidrógeno, donde el gas debe ser arrastrado, y no es deseable que el agua lo inunde.

2.7.2 Electrolito y combustible sin reaccionar (fuel crossover)

Hemos observado que los electrolitos del tipo PEM son actualmente la única posibilidad viable a corto plazo para las DMFC. El uso de electrolitos alcalinos resulta inevitablemente en el grave problema de la formación de carbonato. Los electrolitos PEM también presentan un problema importante, pero se pueden tomar una serie de medidas para solucionarlo.

El problema que aparece con los electrolitos PEM en relación al uso de combustible metanol, es el combustible que atraviesa la celda sin reaccionar. Este inconveniente fue mencionado en la sección donde se desarrollaron los cuatro problemas principales de las celdas PEM a hidrógeno, aunque ocurre en todos los tipos de pilas. Sin embargo, en las DMFC con un electrolito PEM este se hace más severo.

La razón es que el metanol tiene una gran afinidad con el agua, por lo que se mezcla con esta, que es una parte esencial de la estructura del electrolito PEM. El metanol por lo tanto alcanzará el cátodo. Este tiene un catalizador de platino, y aunque el combustible no se oxida tan eficazmente como con el catalizador de Pt / Ru en el ánodo, lo hará con bastante facilidad. La reacción en el cátodo no resulta solo una pérdida de combustible, sino que además reduce la tensión de la celda.

La pérdida de metanol es frecuentemente cuantificada a partir de lo que se denomina “*current crossover*”. Esta es la corriente equivalente que podría ser producida por el metanol, si éste reaccionara adecuadamente en el ánodo. Esta corriente, i_c , puede ser usada con la corriente de salida útil i , para brindar un parámetro importante de las

DMFC, que es el coeficiente de utilización de combustible η_f . Éste da la relación entre el combustible que reacciona de manera útil y apropiada en el ánodo y la cantidad total de combustible suministrada. La diferencia entre estas cantidades se explica mediante dos cuestiones, el combustible que atraviesa la celda sin reaccionar y la pérdida de este en el cátodo.

$$\eta_f = \frac{i}{i_c + i} \quad (2.37)$$

Usando técnicas que se mencionan a continuación, es posible alcanzar valores de alrededor de 0,85 o 0,90.

Existen cuatro maneras principales que los diseñadores de DMFC utilizan para reducir el problema mencionado del *fuel crossover*. Hay además otras ideas en etapas experimentales. Los cuatro métodos clave establecidos son los siguientes:

- El catalizador del ánodo se hace tan activo como sea posible, dentro de límites razonables de costos. Esto resulta en una reacción apropiada del metanol en el ánodo, impidiendo la difusión a través del electrolito hacia el cátodo.
- La alimentación del combustible hacia el ánodo es controlada, de manera tal que en los momentos en los cuales circulan bajas corrientes, no haya exceso de metanol. Un nivel de concentración del metanol más bajo en el ánodo, hace disminuir la concentración en el electrolito, y por ende el que difunde hacia el cátodo.
- Utilización de electrolitos más gruesos que los usados en las celdas PEM. Esto ayuda a solucionar el problema, ya que incrementa la resistencia de la celda. Las membranas más gruesas utilizadas en las DMFC tienen un espesor de entre 0,15 y 0,20 [mm] (por ejemplo Nafion[®] 117 de la compañía Du Pont con 0,18 [mm]). Mientras que en el caso de las celdas PEM, las membranas están en el orden de 0,05 a 0,1 [mm] (por ejemplo Nafion[®] 112 de Du Pont, con 0,05 [mm]).
- Además del espesor de las membranas, su composición también tiene un efecto. Por ejemplo la difusión y absorción del agua son propiedades que pueden variar entre los distintos modelos.

Como resultado de estas técnicas, las pérdidas de combustible sin reaccionar se reducen a medida que aumenta la corriente de salida útil de la celda. Esto está relacionado con los dos primeros métodos mencionados, el combustible reacciona en el ánodo rápidamente, y no está disponible para difundir hacia el cátodo. Las experiencias realizadas en este tema son varias, y las conclusiones se pueden resumir con la gráfica que se muestra en la Figura 2.7.3. Esta muestra que la corriente equivalente a las pérdidas por el combustible que difunde hacia el cátodo cae con la concentración del metanol y con el incremento de la corriente útil. Esto significa que un diseño apropiado para las DMFC es aquel que lleva al sistema a funcionar en forma continua en valores próximos a su máxima potencia. Para ello, por lo general tienen que operar en paralelo con un supercapacitor o una pequeña batería recargable.

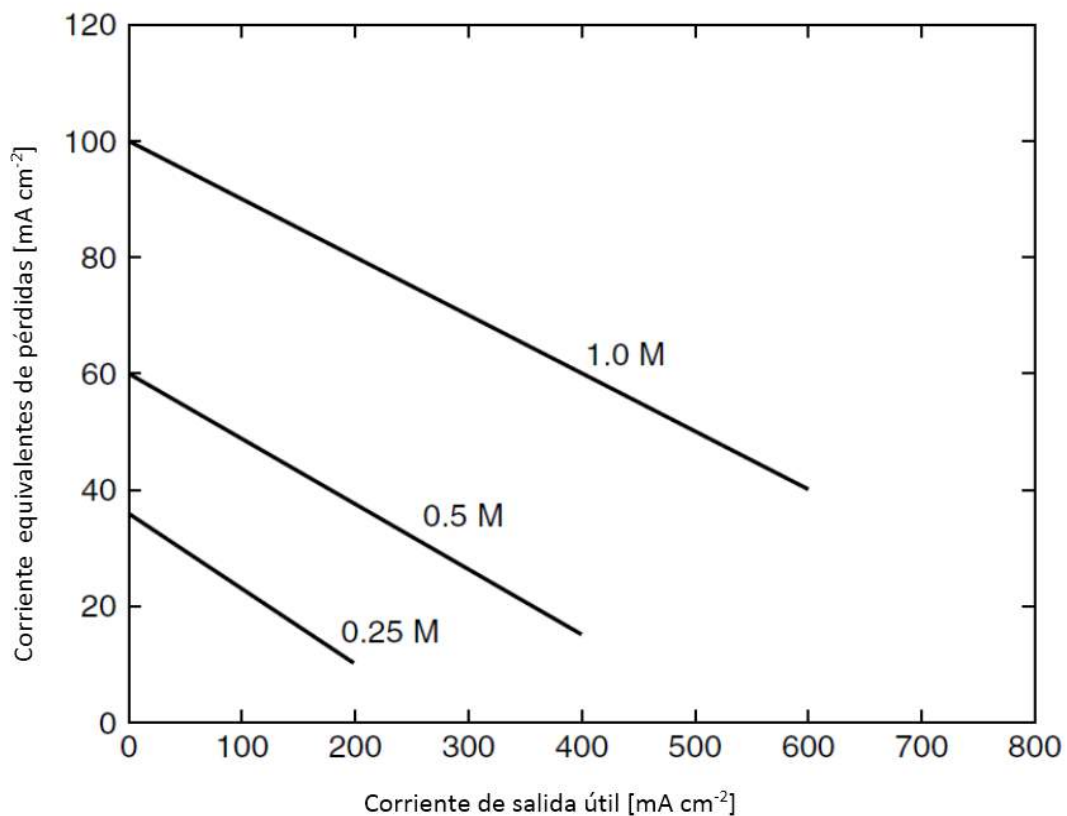


Figura 2.7.3– Gráfico que muestra la pérdida equivalente por fuga del metanol hacia el cátodo, y su variación con la concentración en el ánodo, y la corriente de carga.

Además de las técnicas más comúnmente utilizadas, mencionadas anteriormente, existen otras ideas que intentan solucionar este problema, que aún se encuentran en sus primeras etapas de desarrollo. Son las siguientes:

- El uso de catalizadores selectivos (sin el uso de platino) en el cátodo, lo que lograría detener la reacción en este electrodo y eliminaría la caída de tensión producida.

Sin embargo, hay problemas con este enfoque. El primero es que todos los catalizadores que no promueven la oxidación del combustible, tienden a promover la reacción del oxígeno con los iones H^+ muy lentamente. Por lo tanto, las pérdidas de activación en el cátodo se hacen aún mayores de lo normal, y no hay aumento en el rendimiento. Otro problema es que si bien el combustible no puede reaccionar en el cátodo, sigue circulando y es probable que se evapore. Por lo tanto, se desperdicia de todos modos, de una u otra manera.

- El uso de una capa en el electrolito que es porosa para los protones, pero no para el metanol. Si pudiera hallarse un material con estas características, sería la solución. Se han intentado algunos desarrollos, como practicar tratamientos a la superficie de la membrana de Nafion[®], y también cubrirla con una delgada capa de paladio aplicada por sputtering (pulverización catódica). Otra idea en este sentido, es el uso de una membrana compuesta por dos capas, una de las cuales es mucho menos permeable al metanol.

- El desarrollo de nuevas membranas de intercambio protónico, más conductivas, las cuales podrían permitir el uso de membranas más gruesas, de manera tal de reducir la circulación de combustible. Se han experimentado con distintos polímeros para esta aplicación (alternativas al Nafion[®]), y con otros aditivos distintos al PTFE sulfonatado.

2.7.3 Reacciones en el Cátodo y Catalizadores

La reacción en el cátodo en las DMFC es la misma que para las celdas que funcionan a hidrógeno como combustible, con un electrolito ácido.



Dado que la reacción es la misma, se puede utilizar el mismo catalizador. No hay ventajas en el uso de catalizadores bimetálicos de platino/rutenio, que son más costosos, como el que se usa para el ánodo. Hay tres pequeñas diferencias entre el

funcionamiento del cátodo sobre la membrana del electrolito de una celda de combustible de metanol directo y una pila PEM de hidrógeno. Si bien el arreglo es similar, el suministro de aire del cátodo no requiere humidificación (los arreglos de ánodos aseguran una correcta hidratación del electrolito). Sin embargo, el vapor de agua del aire de salida a menudo necesita ser procesado y extraer parte del agua, para alimentar al sistema de alimentación del ánodo.

Como se mencionó anteriormente, algunos experimentos utilizan cátodos con catalizadores sin platino. La idea de usar este tipo de cátodos es que ellos no oxiden al metanol que atraviesa la celda, y de esta manera resolver el problema que esto ocasiona.

2.7.4 Producción de metanol, Almacenamiento y Seguridad

2.7.4.1 Producción de metanol

El potencial de las DMFC, y también el uso indirecto del metanol, reside en el hecho de que es un combustible producido en masa a un precio razonable. El metanol actualmente es producido a una velocidad por encima de las 20.000.000 toneladas por año. Tiene un amplio rango de usos, pero una gran proporción (40%) es usada para fabricar formaldehídos, y alrededor de 20% es usado en la manufactura del aditivo para naftas sin plomo MTBE (Metil tert-butil éter).

Grandes cantidades son usadas en productos de limpieza, y sólo una muy pequeña proporción (2%) del metanol es usada directamente como combustible.

El metanol puede ser producido eficientemente a partir de casi cualquier hidrocarburo, siendo el gas natural el más adecuado. La primera etapa consiste en el proceso de reacción con vapor. Este produce una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono; y las proporciones dependen de la materia prima (combustible), de la temperatura y la presión. Estos gases luego reaccionan para formar metanol, usando cualquiera de las siguientes reacciones:



o:



Ambas reacciones resultan en menos moles de sustancia, y son incentivadas por presiones altas. La reacción se lleva a cabo rápidamente, sobre un catalizador adecuado a alta presión, donde valores de alrededor de 50 bares no son excesivos. Hay que destacar que sería altamente indeseable que esta reacción ocurriera en los sistemas de generación de hidrógeno. Pero la necesidad de las altas presiones y un catalizador adecuado implican que estas reacciones no ocurran a menos que las condiciones sean las correctas.

Como el metanol tiene una gran demanda a nivel industrial, se han realizado considerables esfuerzos para maximizar la eficiencia de los procesos de producción. Aunque la gran mayoría del metanol actualmente se produce a partir de gas natural y otros combustibles fósiles, también puede producirse a partir de fuentes de energía renovables, tales como la biomasa, con eficiencias cercanas a 75% en este último caso.

Como conclusión se puede decir que el precio del metanol es variable, dependiendo de las fluctuaciones en los precios de las materias primas (hidrocarburos). Sin embargo, puede ser obtenido a partir de un amplio rango de éstos, y el estar rápidamente disponible, lo convierte en una alternativa de bajo costo para alimentar celdas de combustible pequeñas.

2.7.4.2 Seguridad del metanol

El uso del metanol en productos de consumo, tales como equipos electrónicos portátiles, incrementa los potenciales problemas de seguridad, al igual que el uso del hidrógeno.

Una cuestión muy importante, referida a la seguridad es la alta inflamabilidad del metanol. Algo que añade gravedad al problema es el peligro debido a que el metanol se quema con una llama invisible. Existen estudios sobre la seguridad desde el punto de vista de los incendios en distintos combustibles, que concluyen que el hidrógeno y el metanol presentan un nivel similar de confiabilidad, y que ambos son más seguros que la nafta.

El metanol es venenoso, y agrava esta situación el hecho de que se mezcla fácilmente con cualquier fluido acuoso, tales como suministros de agua o cualquier otra bebida. Además no tiene un sabor que lo haga identificable. Este problema se considera más

peligroso debido a que es un líquido incoloro, y si no se encuentra correctamente identificado puede beberse por equivocación. Sin embargo, los argumentos sobre la seguridad son bastante complejos, dado que el metanol se encuentra naturalmente presente en el cuerpo humano, y en pequeñas cantidades es perfectamente seguro. Un aspecto importante es que el metanol no es un veneno acumulativo, como por ejemplo el plomo. Todo lo contrario, el cuerpo humano puede tratar perfectamente con éste en pequeña exposiciones, de hecho es lo que ocurre en la naturaleza. También puede ser destacada la particularidad de que el metanol no es cancerígeno y no posee ninguna de las propiedades mutagénicas insidiosas de algunos otros químicos. Otro punto importante acerca de la seguridad del metanol es que es mucho menos dañino ecológicamente que la mayoría de otros combustibles. Este se descompone rápidamente a dióxido de carbono en el suelo y cuando es expuesto a la luz solar. Por ejemplo, es usado para la limpieza de parabrisas en los autos, donde todo es liberado al medio ambiente, y no significa un peligro.

Un problema a remarcar es que el vapor de metanol es particularmente peligroso, presumiblemente debido a que la entrada a través de los pulmones le da un rápido acceso a la sangre, por lo tanto llega al hígado más rápido que por el sistema digestivo. Este constituye un fuerte argumento en contra de los diseños de las DMFC que utilizan vapor de metanol en lugar de líquido, lo cual ha sido propuesto por algunos desarrolladores. El valor límite umbral para el metanol es de 200 ppm y el nivel de vapor que ocasiona un peligro inmediato (inhalación durante 1 segundo) es de 25.000 [ppm].

A pesar de la existencia de estos peligros, podemos concluir que puede ser posible diseñar una celda de combustible a metanol que sea segura. Es importante que los diseñadores de sistemas pequeños apliquen medidas de seguridad con el fin de evitar que el combustible sea bebido. Por ejemplo, haciendo a los elementos de almacenamiento difíciles de abrir o de mantener abiertos a menos que estén conectados a la celda. Algunos también proponen la inclusión de aditivos al metanol con el fin de que resulte repulsivo su sabor, con la desventaja de que estos podrían dañar la celda.

2.7.4.3 Comparación entre metanol y etanol

En ciertos casos se podría pensar al etanol como una alternativa al metanol. Este es un portador de hidrógeno similar y tiene como principal ventaja que no es tan venenoso, de hecho se produce en forma deliberada para el consumo humano en muchas formas y en grandes cantidades. Los niveles de producción son similares al metanol, alcanzando valores cercanos a las 20.000.000 de toneladas por año. La mayoría, aproximadamente 75%, es usada como combustible en contraste con lo que sucede al metanol. Uno de los principales consumidores del etanol como combustible es Brasil.

El etanol puede ser fabricado a partir de un número mucho menor de materias primas que el metanol. Particularmente, no puede ser obtenido del gas natural aunque puede ser generado a partir del etileno, el cual sí puede hacerse a partir de una amplia cantidad de hidrocarburos. El resultado es que es considerablemente más costoso.

La proporción de hidrógeno en el etanol es 13%, levemente superior que en el metanol (12,5%). Sin embargo, el reformado del compuesto a hidrógeno es significativamente más difícil, requiriendo procesos a alta temperatura y equipamiento de remoción de monóxido de carbono más complejos. Por lo cual, en las celdas que utilizan en forma indirecta al combustible, el metanol es mejor.

En una celda de combustible directo, el metanol es ampliamente mejor que el etanol. La etapa de oxidación inicial para remover dos átomos de hidrógeno y generar dos electrones se lleva a cabo con la misma velocidad con ambos alcoholes. Sin embargo, cualquier otra oxidación es imposible en el caso de las celdas de combustible con etanol. El resultado es que el etanol es un combustible que da solo dos electrones por molécula, en comparación con los seis del metanol. Su densidad de energía práctica es por lo tanto tres veces menor. Esto descarta completamente su uso en celdas de combustible directo.

2.7.4.4 Almacenamiento de metanol

Los principales problemas en el almacenamiento del metanol están relacionados con la afinidad que posee éste para mezclarse con el agua y la necesidad de hacer difícil que sea consumido accidentalmente.

Debido a que el metanol se mezcla fácilmente con el agua, deberá estar confinado de manera de evitar el contacto con la humedad del aire, la cual provocaría la formación de una mezcla de metanol y agua. Dicha mezcla es bastante corrosiva, por lo que los tanques no deben estar hechos de acero común. El acero inoxidable puede ser usado, así como también el vidrio. El metanol es un buen solvente, por lo que se necesita de un gran cuidado cuando se usan envases plásticos, los cuales no son del todo adecuados. El metanol también puede atacar el caucho, de manera que los materiales para las juntas también deben ser elegidos apropiadamente.

El almacenamiento del metanol a gran escala requiere medidas especiales en términos de ventilación y protección contra incendios.

2.8 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

Las PAFC trabajan de forma similar a las celdas de combustible PEM descritas anteriormente. Utilizan un electrolito conductor de protones, y las reacciones ocurren en el ánodo y cátodo. En este tipo de celdas las reacciones electroquímicas se llevan a cabo sobre partículas de un electrocatalizador altamente disperso sobre una base de negro de carbón. Así como en las celdas PEM, se utiliza el platino o aleaciones de éste, como catalizador en ambos electrodos. El electrolito es un ácido inorgánico, ácido fosfórico concentrado (100%), que al igual que las membranas de las PEM, conduce los protones [11].

2.8.1 El electrolito

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es el único ácido inorgánico común que posee suficiente estabilidad térmica, química y electroquímica, así como también suficiente baja volatilidad (por encima de los 150 °C) para ser considerado como un electrolito para celdas de combustible. Una cuestión muy importante es que el ácido fosfórico es tolerante al dióxido de carbono en el combustible y en el oxidante, a diferencia de las celdas alcalinas. El ácido fosfórico es un líquido incoloro, viscoso e higroscópico. En las PAFC éste es contenido por capilaridad dentro de los poros de una matriz hecha de partículas de carburo de silicio, que se mantienen unidas con una pequeña cantidad de politetrafluoroetileno (PTFE). El ácido fosfórico puro (100%) usado en estas celdas tiene un punto de congelación de 42 °C, por lo que estos sistemas usualmente son mantenidos por encima de esta temperatura, para evitar que se desarrollen tensiones debido al congelamiento y descongelamiento. Aunque la presión de vapor es baja, parte del ácido se pierde durante el funcionamiento normal en largos periodos de tiempo a alta temperatura de la celda de combustible. Esta pérdida depende de las condiciones de funcionamiento, particularmente de las velocidades de flujo de gas y la densidad de corriente. Se hace necesario reponer al electrolito durante la operación de la celda, o asegurar que la reserva de ácido en la matriz desde la puesta en marcha sea suficiente para durar a lo largo de la vida proyectada. La matriz de SiC está compuesta por partículas de aproximadamente 1 [µm] de espesor, lo cual es suficientemente delgado para dar como resultado pérdidas óhmicas razonablemente

bajas, pero manteniendo suficiente resistencia estructural y la capacidad de impedir que los gases reactivos atraviesen la celda sin reaccionar.

Esta última propiedad es un desafío para todas las celdas de combustible basadas en un electrolito ácido.

Bajo algunas condiciones, la diferencia de presión entre ánodo y cátodo pueden aumentar considerablemente, dependiendo del diseño del sistema. Las matrices de SiC utilizadas actualmente no son lo suficientemente robustas como para soportar diferencias de presiones por encima de los 0,1 o 0,2 bares.

2.8.2 Electrodo y catalizadores

Como en las celdas de combustible PEM, las PAFC utilizan electrodos de difusión de gas. En la década del 60, los electrodos porosos utilizados en las PAFC eran de PTFE combinado con negro de platino, y la cantidad de platino utilizado era de aproximadamente 9 [mg/cm²], por cada electrodo. Desde entonces, el negro de platino se ha reemplazado por platino sobre una base de carbono. El carbono se une al PTFE en una relación de aproximadamente 30 a 50% en peso, para formar una estructura electrodo-soporte. El carbono tiene importantes funciones:

- Dispersar el catalizador del platino para asegurar una buena utilización del metal catalítico.
- Proveer micro poros en los electrodos para obtener la máxima difusión del gas al catalizador y para la interfaz electrodo/electrolito.
- Aumentar la conductividad eléctrica del catalizador.

Al usar carbono para dispersar el platino, se ha logrado una reducción drástica en la cantidad del metal precioso utilizado, durante las últimas dos décadas. Actualmente la cantidad de platino en el ánodo es de 0,10 [mg cm⁻²] y en el cátodo se usan aproximadamente 0,5 [mg cm⁻²]. La actividad del catalizador de platino depende del tipo de catalizador, su tamaño de cristal y del área superficial específica. Cristales pequeños y una alta área superficial generalmente implican una alta actividad del catalizador.

El PTFE se une a las partículas de negro de carbón para formar una estructura integral pero porosa, la cual es soportada sobre un sustrato de un papel de carbono poroso.

El papel de carbono sirve como un soporte estructural para la capa de electrocatalizador, además de actuar como un colector de corriente. Un papel de carbono típico usado en las PAFC tiene una porosidad inicial de aproximadamente 90%, la que luego es reducida a alrededor del 60% por impregnación con 40% en peso de PTFE. La estructura compuesta, formada por una capa de negro de carbón y PTFE sobre un sustrato de papel de carbono, forma una interfase estable y de tres fases en la celda de combustible. Esto produce que el electrolito quede sobre el lado del electrocatalizador y el entorno con gas reactivo del otro lado del papel de carbono. La elección del carbono es importante, así como el método de dispersión del platino. Por ejemplo, se sabe que el tratamiento térmico en nitrógeno a muy alta temperatura (1000 - 2000 °C) mejora la resistencia a la corrosión de los carbonos en las PAFC. El tiempo de vida de los desarrollos actuales de este tipo de celdas se encuentra en 40.000 horas. Sin embargo, el rendimiento de los electrodos disminuye con el paso del tiempo. Esto se debe principalmente por la acumulación de las partículas del catalizador de platino, y la obstrucción a los gases que atraviesan la estructura porosa por la inundación con el electrolito. Durante el funcionamiento, las partículas de platino tienden a migrar de la superficie del carbono y aglomerarse, formando partículas más grandes, disminuyendo de este modo el área superficial activa. La velocidad de este fenómeno depende principalmente de la temperatura de funcionamiento. Una dificultad inusual es la corrosión del carbono en celdas con tensiones altas (alrededor de 0,8 [V]). Por lo tanto, en aplicaciones prácticas, con bajas densidades de corriente, es conveniente evitar tensiones superiores a los 0,8 [V] y el funcionamiento en vacío a temperaturas altas.

2.8.3 El Stack

Los stack de las PAFC consisten de un arreglo repetido de placas bipolares acanaladas, el ánodo, la matriz del electrolito, y el cátodo. En forma similar a lo descrito para celdas PEM, las placas bipolares acanaladas sirven para separar las celdas individuales y al mismo tiempo conectarlas eléctricamente en serie, y además alimentar con el suministro de gas al ánodo y al cátodo respectivamente. Esto se

muestra en la Figura 2.8.1. Un stack típico puede contener 50 celdas conectadas en serie o más, para obtener el nivel de tensión requerido para aplicaciones prácticas.

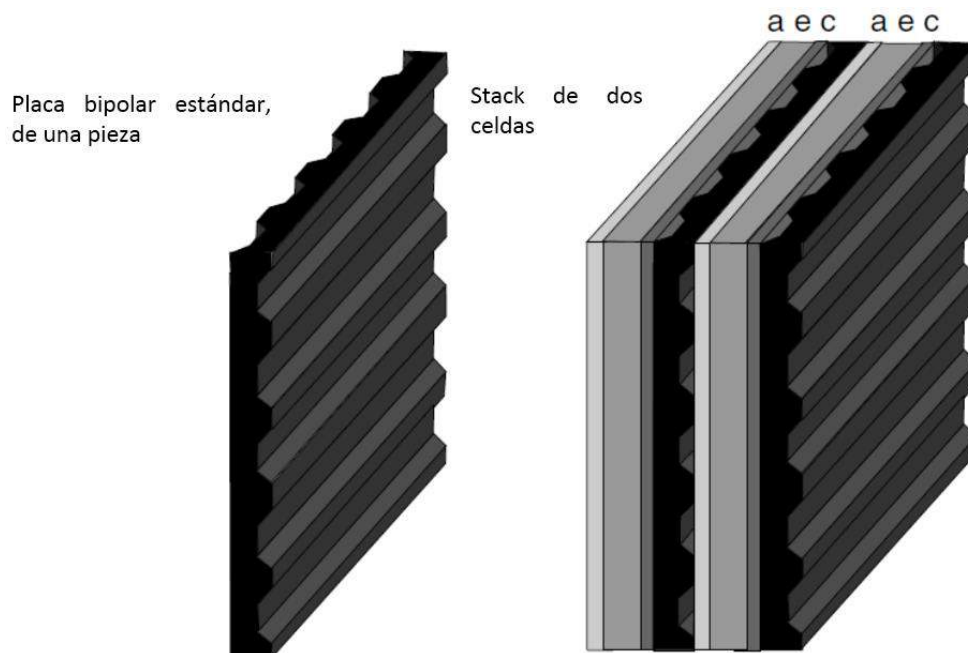


Figura 2.8.1– Unión de dos celdas, con placa bipolar estándar.

Las placas bipolares usadas en las primeras PAFC consistían en una única pieza de grafito acanalada para la circulación de gas, con canales sobre cada lado como se muestra en la Figura 2.8.1. El método de fabricación de este tipo de placas es factible, pero costoso. Actualmente se utilizan métodos de fabricación y diseños modernos de las placas bipolares. Un enfoque es construir las placas en varias capas, en lo que se denomina placas bipolares multi-componente. Una placa de carbono, delgada e impermeable, sirve para separar los gases reactivos de celdas adyacentes en el stack, y las placas porosas separadas con canaletas son usadas para dirigir el flujo de gas. Esta construcción tiene las siguientes ventajas:

- Superficies delgadas entre las capas del catalizador y el sustrato promueven mejor y de forma más uniforme la difusión del gas hacia el electrodo.
- Pueden ser hechas a partir de un proceso de producción continuo, dado que todas las canaletas poseen la misma dirección.
- El ácido fosfórico puede ser almacenado en el sustrato, y de este modo aumentar el tiempo de vida del stack.

2.8.4 Colectores y Refrigeración del stack

En los stack de PAFC, se debe tener en consideración el diseño del sistema de refrigeración, para remover el calor generado durante el funcionamiento de la celda. Esto se puede hacer mediante la circulación de un líquido (agua o un fluido dieléctrico) o gas (aire) refrigerante, por canales o tuberías ubicadas en el stack de celdas. Los refrigerantes líquidos requieren diseños complicados de los colectores y conexiones, pero logran remover el calor en una manera más eficiente que el aire refrigerante. La ventaja del gas es su simplicidad, reabastecimiento, y relativamente su bajo costo. Sin embargo, el tamaño de la celda es limitado y los canales para refrigeración por aire son mucho más grandes que los que se utilizan para refrigerante líquido. El enfriamiento por agua es el método más popular, y se puede hacer mediante agua hirviendo o agua presurizada. El agua hirviendo como refrigerante utiliza el calor latente de vaporización del agua para extraer el calor de las celdas.

Dado que la temperatura media de las celdas es de aproximadamente 180 a 200 °C, esto significa que la temperatura del agua refrigerante es de entre 150 a 180 °C. Se puede lograr una temperatura uniforme en el stack utilizando refrigeración por agua que se hace bullir, lo que aumenta la eficiencia de la celda. Si se utiliza agua presurizada como medio refrigerante, no se alcanza una eficiencia tan alta. Sin embargo, el agua presurizada da un mejor rendimiento general que al usar aceite como refrigerante o refrigeración por aire, aunque estos pueden ser preferidos para sistemas de menor tamaño.

La principal desventaja del agua como refrigerante es que se necesita realizar previamente un tratamiento para prevenir la corrosión de las cañerías que transportan el agua. La calidad requerida del agua es similar a la usada para los alimentadores de vapor en las centrales de generación térmicas. Aunque no es difícil de lograr con resinas de intercambio de iones, tales tratamientos del agua agregan costo a los sistemas PAFC, y por esta razón, la refrigeración por agua solo se utiliza en unidades de 100 [kW] o superiores.

Todos los stack de PAFC están equipados con colectores que usualmente se unen a la parte exterior de los stack (colectores externos). Los colectores de entrada y de salida simplemente permiten que el gas combustible y el oxidante sean suministrados a cada celda de un stack particular. Un diseño cuidadoso de los colectores de entrada permite que el gas sea alimentado de manera uniforme en cada celda. Esto es

beneficioso para minimizar las variaciones de temperatura dentro del stack y de este modo maximizar la vida útil del sistema. A menudo un stack está compuesto por varios sub-stack arreglados con placas horizontales, montadas sobre la parte superior de cada una de las anteriores, con suministros de combustible separados para cada sub-stack. Si el stack funciona a presiones altas, es conveniente que todo el ensamble esté ubicado dentro de un envase a presión, lleno de nitrógeno gaseoso a una presión levemente superior a la de los reactivos.

2.8.5 Rendimiento de las PAFC

La densidad de corriente a la que usualmente operan los stack de PAFC se encuentra entre 150 a 400 [mA cm⁻²]. Cuando funciona a presión atmosférica se obtiene una tensión de celda de entre 0,6 y 0,8 [V]. Como en las celdas PEM, la mayor polarización ocurre en el cátodo, y también al igual que éstas, la polarización es aún mayor con aire (típicamente 0,56 [V] a 300 [mA cm⁻²]) que con oxígeno puro (comúnmente 0,48 [V] a 300 [mA cm⁻²]) por la disolución del reactivo. El ánodo muestra una muy baja polarización (-0,004 [V] por 100 [mA cm⁻²]) con hidrógeno puro, este valor aumenta cuando hay presente monóxido de carbono en el gas combustible. Las pérdidas óhmicas en las PAFC son relativamente pequeñas, alrededor de 0,012 [V] por cada [mA cm⁻²].

A continuación se evalúan aspectos que influyen en la variación del rendimiento de las celdas PAFC.

2.8.5.1 Presión de funcionamiento de las PAFC

El rendimiento para cualquier celda de combustible es función de la presión, temperatura, gases reactivos, composición y utilización. Explicamos anteriormente que la presión de operación de la celda mejora el rendimiento de todos los tipos de éstas, lo que incluye a las PAFC. Se dijo también que, para una celda de combustible reversible, el incremento de la tensión resultante de un cambio de presión en el sistema, de P₁ a P₂ está dado por la ecuación:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.42)$$

Sin embargo, este cambio en el voltaje no es el único beneficio de aumentar la presión. A la temperatura que operan las PAFC, las presiones mayores también hacen disminuir la polarización de activación en el cátodo, debido al aumento de las presiones parciales del oxígeno y del agua producida.

Si se permite aumentar la presión parcial del agua, se obtiene como resultado una menor concentración de ácido fosfórico. Esto aumenta la conductividad iónica ligeramente y se logra una mayor densidad de corriente de intercambio. Esto además trae como beneficio la reducción de la polarización de activación. La mayor conductividad también implica una reducción en las pérdidas óhmicas. El resultado de todas estas cuestiones es que ante un determinado cambio de presión en el sistema, la tensión aumenta mucho más que lo que la ecuación (2.42) sugiere.

Estudios experimentales sugieren que esta es una expresión razonablemente aproximada para un rango de temperaturas entre 177 °C y 218 °C y un rango de presiones entre 1 y 10 bares.

2.8.5.2 El efecto de la temperatura

En secciones anteriores se vio que si bien la tensión (considerando una celda reversible) disminuye con el aumento de la temperatura, también existen beneficios. El rendimiento de la celda puede mejorar con el aumento de la temperatura, ya que se reducen las pérdidas óhmicas, la polarización de activación, y la polarización de transferencia de masa. La cinética para la reducción del oxígeno sobre el platino también mejora con el aumento de la temperatura en la celda.

Existe también para este aspecto, información reunida a lo largo de algunos años de experimentación que sugieren que para una celda operando en un rango medio de operación (aproximadamente 250 [mA cm⁻²]), la ganancia de tensión (ΔV_T) con el aumento de la temperatura de hidrógeno puro y aire está dada por:

$$\Delta V_T = 1,15 (T_2 - T_1) [mV] \quad (2.43)$$

Estos estudios sugieren también que la ecuación es razonablemente válida para un rango de temperaturas entre 180 °C y 250 °C. De esta ecuación se desprende que por cada grado centígrado que aumenta la celda de combustible, se produce un

incremento de 1,15 [mV]. Existen también otros estudios que indican que el coeficiente de la ecuación (2.43) debería ser 0,55 a 0,75, en lugar de 1,15.

Aunque la temperatura solo tiene un efecto mínimo sobre la reacción de oxidación del H_2 en el ánodo, es importante en términos de la intoxicación del ánodo. La Figura 2.8.2 muestra que el aumento de la temperatura de la celda resulta en un aumento de la tolerancia del ánodo al envenenamiento con CO. Este aumento en la tolerancia es a causa de una reducción en la adsorción del CO.

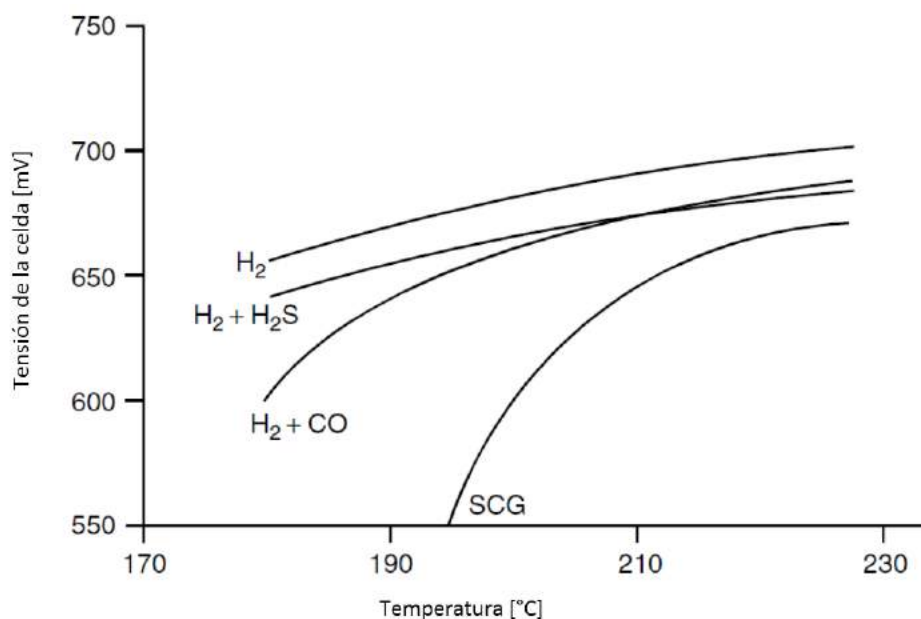


Figura 2.8.2– Efecto de la temperatura sobre la tensión de una PAFC para diferentes combustibles.

2.8.5.3 Efectos de la utilización de combustible y oxidante

Como se mencionó anteriormente, la utilización del combustible y del oxidante son parámetros importantes en el funcionamiento de celdas de combustible como las PAFC. En un gas combustible que es obtenido, por ejemplo, por reformado con vapor del gas natural, el dióxido de carbono y los hidrocarburos sin reaccionar son electroquímicamente inertes y actúan como diluyentes. Dado que la reacción en el ánodo es prácticamente reversible, la composición del combustible y del hidrógeno utilizado, generalmente no tienen una influencia importante sobre el rendimiento de la celda.

En el lado del cátodo, el uso de aire con aproximadamente 21% de contenido de oxígeno, en lugar de oxígeno puro, da como resultado una disminución en la densidad de corriente de aproximadamente tres veces, para un electrodo a potencial constante.

La polarización del cátodo aumenta con el incremento de la utilización de oxígeno. Por lo tanto, la baja utilización del mismo permite un alto rendimiento. Como se mencionó anteriormente, la desventaja de una baja utilización es el pobre consumo de combustible. La elección de la utilización a la que funcione una celda requiere un cuidadoso balance de todo el sistema y los aspectos del stack. Típicamente en los sistemas de PAFC los factores de utilización empleados son de entre 85% y 50% para el combustible y el oxidante, respectivamente.

2.8.5.4 Efectos del monóxido de carbono y el azufre

Al igual que el catalizador del ánodo de platino en las celdas de combustible PEM, el ánodo de las PAFC puede ser intoxicado por el monóxido de carbono presente en el gas combustible. El CO ocupa lugares del catalizador y el nivel que el ánodo puede tolerar depende de la temperatura de la celda, a mayor temperatura, mayor tolerancia. La absorción del CO sobre el electrocatalizador del ánodo es reversible y éste puede ser devuelto si la temperatura aumenta. Si bien el monóxido de carbono afecta el rendimiento de la celda PAFC, este efecto no es tan importante como en las celdas PEM. A una temperatura de trabajo por encima de 190 °C, un nivel de CO de hasta el 1% es aceptable, aunque algunos diseñadores establecen un nivel de 0,5% como objetivo.

El azufre en el flujo de combustible, usualmente presente como sulfuro de hidrógeno (H₂S), tiene un efecto similar ser contaminante para el ánodo de una PAFC. Los diseños actuales admiten alrededor de 50 [ppm] de azufre en el combustible. En el caso del cátodo, este no sufre el efecto de contaminación con azufre, y los ánodos contaminados pueden ser reactivados con aumentos de temperatura o por la polarización a altos potenciales (por ejemplo operando al potencial del cátodo).

2.9 CELDA DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

El electrolito de una celda de combustible de carbonato fundido es una mezcla líquida de carbonatos de metales alcalinos (usualmente una mezcla binaria de carbonatos de litio y potasio, o litio y sodio), los cuales son retenidos en una matriz cerámica de Aluminato de Litio (LiAlO₂). A la temperatura correcta de funcionamiento (valores típicos son 600-700 °C) los carbonatos alcalinos forman una sal fundida altamente conductiva, con iones carbonatos CO₃²⁻ que proveen conducción iónica. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.9.1, donde también se indican las reacciones en el ánodo y el cátodo. A diferencia de otros tipos de celda de combustible, en este caso, el dióxido de carbono necesita ser suministrado al cátodo, así como también el oxígeno, y estos forman los iones carbonatos, que proporcionan los medios de transferencia entre cátodo y ánodo. En el ánodo, los iones carbonato son convertidos nuevamente a CO₂. Existe por lo tanto una transferencia neta de CO₂ desde el cátodo hacia el ánodo; un mol de CO₂ es transferido junto con dos Faraday de carga, o dos moles de electrones.

La reacción global es:

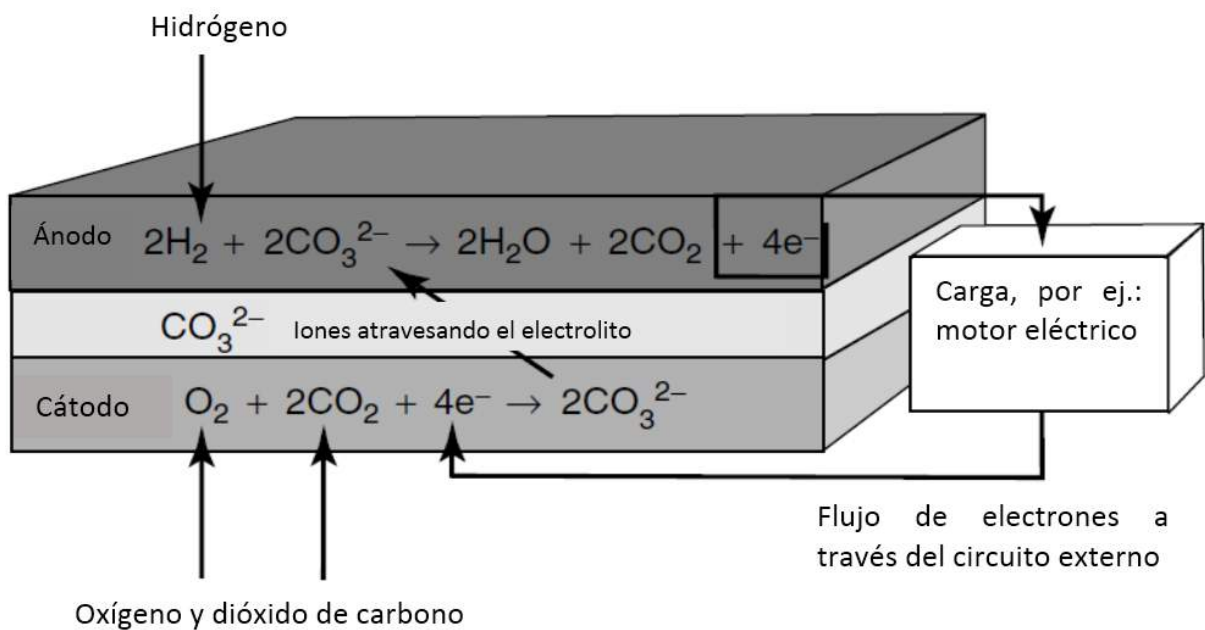
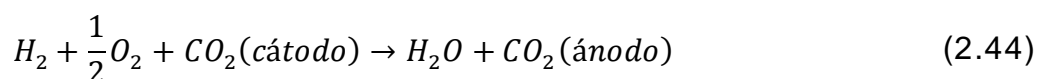


Figura 2.9.1– Reacciones en una celda de combustible de carbonato fundido, con hidrógeno como combustible.



Cuando las presiones parciales del CO_2 son idénticas en el ánodo y el cátodo, y el electrolito es invariante, el potencial de la celda depende únicamente de las presiones parciales de H_2 , O_2 , y H_2O . Usualmente las presiones parciales del CO_2 son diferentes en los dos compartimientos de los electrodos y el potencial de la celda es por lo tanto afectado por esta diferencia.

Una práctica usual en los sistemas de MCFC es reciclar el CO_2 generado en los ánodos de la celda, externamente al cátodo, donde es consumido. Esto puede parecer una desventaja y una complicación de este tipo de celdas, aunque puede hacerse alimentando con los gases de escape del ánodo, un quemador (cámara de combustión), el cual convierte cualquier hidrógeno o gas combustible no utilizado, en agua y dióxido de carbono. Los gases de salida del quemador son luego mezclados con aire frío y con esta combinación se alimenta la entrada del cátodo. Este proceso no es más complejo que los utilizados en otros tipos de celdas que funcionan a alta temperatura. Además el proceso también sirve para precalentar el aire reactivo, quemar el combustible no utilizado, y conducir el calor perdido para usarlo para otras aplicaciones.

Otro método aplicado, pero menos común, es usar algún tipo de dispositivo, tal como una membrana, para separar el CO_2 del gas de salida del ánodo y permitir que éste sea transferido a la entrada de gas del cátodo. La ventaja de este método es que cualquier combustible no utilizado puede ser recirculado hacia la entrada del ánodo o usado para otros propósitos. Una alternativa a los dos métodos mencionados es proveer el CO_2 de una fuente externa, lo que sería adecuado cuando hay disponible una fuente de dióxido de carbono.

A temperaturas de funcionamiento de las MCFC, el níquel (ánodo) y el óxido de níquel (cátodo), son catalizadores adecuados para promover las dos reacciones electroquímicas. A diferencia de las celdas PAFC o las PEM, no se requiere el uso de metales nobles. Otra diferencia importante de las MCFC con los otros dos tipos, es la aptitud para convertir electroquímicamente monóxido de carbono directamente y para llevar a cabo el reformado de hidrocarburos en forma interna. Si se alimenta a la celda con monóxido de carbono como combustible, ocurren las reacciones que se muestran en la Figura 2.9.2 en cada electrodo:

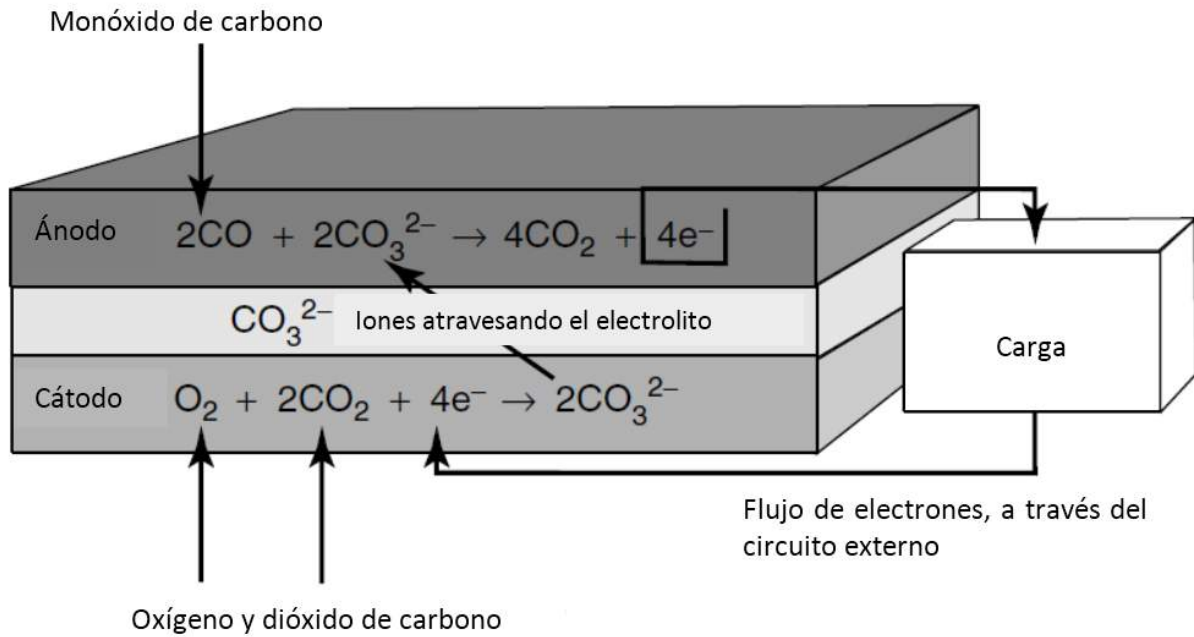


Figura 2.9.2– Reacciones en una celda de combustible de carbonato fundido, con CO como combustible.

La fuerza electromotriz (FEM) de la celda de combustible de monóxido de carbono, se calcula exactamente de la misma manera que para la celda de combustible de hidrógeno. Se liberan en ambas reacciones dos electrones, tal como se ve en las Figuras 2.9.1 y 2.9.2. Por lo tanto la ecuación que da la tensión para un circuito ideal (sin pérdidas) es:

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} \quad (2.45)$$

Los valores de $\Delta\bar{g}_f$ se pueden hallar mediante cálculos, y se encuentra que para temperaturas de alrededor de 650 °C estos valores son similares, como se puede observar en la tabla 2.9.1.

Tabla 2.9.1 Valores de $\Delta\bar{g}_f$ y E para celdas de combustible a 650°C alimentadas por H₂ y CO.

Combustible	$\Delta\bar{g}_f$ [kJ mol ⁻¹]	E [V]
H ₂	-197	1,02
CO	-201	1,04

En aplicaciones prácticas es poco probable que el CO sea usado como combustible. Es más probable que el gas usado como combustible contenga tanto H₂O como CO,

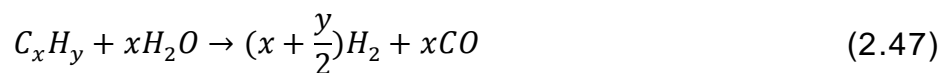
y en tales casos la oxidación electroquímica del CO ocurrirá a través de la reacción de transformación agua-vapor, una reacción rápida que sucede sobre el electrocatalizador del ánodo de níquel. La reacción mencionada convierte el CO y el vapor en hidrógeno, el cual luego se oxida rápidamente sobre el ánodo. Las dos reacciones (oxidación directa del CO, o reacción de transformación agua-vapor y luego la oxidación del H₂) son completamente equivalentes.

A diferencia de las celdas PEM, AFC y las PAFC, las celdas de combustible de carbonato fundido operan a alta temperatura, suficiente para lograr el reformado interno. Esto es una característica particular de las MCFC y como veremos más adelante de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En el reformado interno, se agrega vapor al combustible gaseoso después de entrar al stack. Dentro del stack, el combustible y el vapor reaccionan en presencia de un catalizador adecuado, de acuerdo a las reacciones siguientes:

- Si el gas combustible utilizado es metano:



- Si se utiliza cualquier otro hidrocarburo (C_xH_y):



El calor necesario para producir el reformado, que es una reacción endotérmica, es aportado por las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda.

La alta temperatura de operación de las MCFC brinda la oportunidad de lograr eficiencias globales (de todo el sistema) más altas, y mayor flexibilidad en la utilización de combustibles disponibles, en comparación con las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas. Como aspecto negativo, las altas temperaturas exigen a los materiales utilizados, demandando una alta resistencia a la corrosión, y acorta el tiempo de vida de los componentes, particularmente en el ambiente agresivo del electrolito de carbonato fundido.

2.9.1 Implicancias de usar un electrolito de carbonato fundido

Las celdas PAFC y las MCFC son tipos similares de pilas de combustible, ambas utilizan un electrolito líquido, el cual es inmovilizado en una matriz porosa. Hemos visto que en estos dos tipos de celda, sirve como un agente aglutinante y a prueba de humedad, para mantener la integridad de la estructura del electrodo y establecer una interfaz de electrolito/gas estable en el electrodo poroso. El ácido fosfórico se encuentra retenido en una matriz de PTFE y SiC, intercalada entre el ánodo y el cátodo. No hay materiales capaces de ser suficientemente fuertes para el uso a temperaturas de operación de las MCFC, que sean comparables con el PTFE. Por este motivo, se necesita un enfoque diferente para establecer una interfase estable electrolito/gas en los electrodos porosos de una celda de carbonato fundido. Las MCFC se basan en un balance de las presiones capilares (diferencia de presión a través de la interfase que separa dos fluidos inmiscibles, cuando se ponen en contacto en un medio poroso), para establecer los límites de interfase en los electrodos porosos.

Coordinando adecuadamente los diámetros de los poros de los electrodos con los de la matriz del electrolito, la cual contiene poros más pequeños, se logra establecer una distribución del electrolito como se muestra en la Figura 2.9.3.

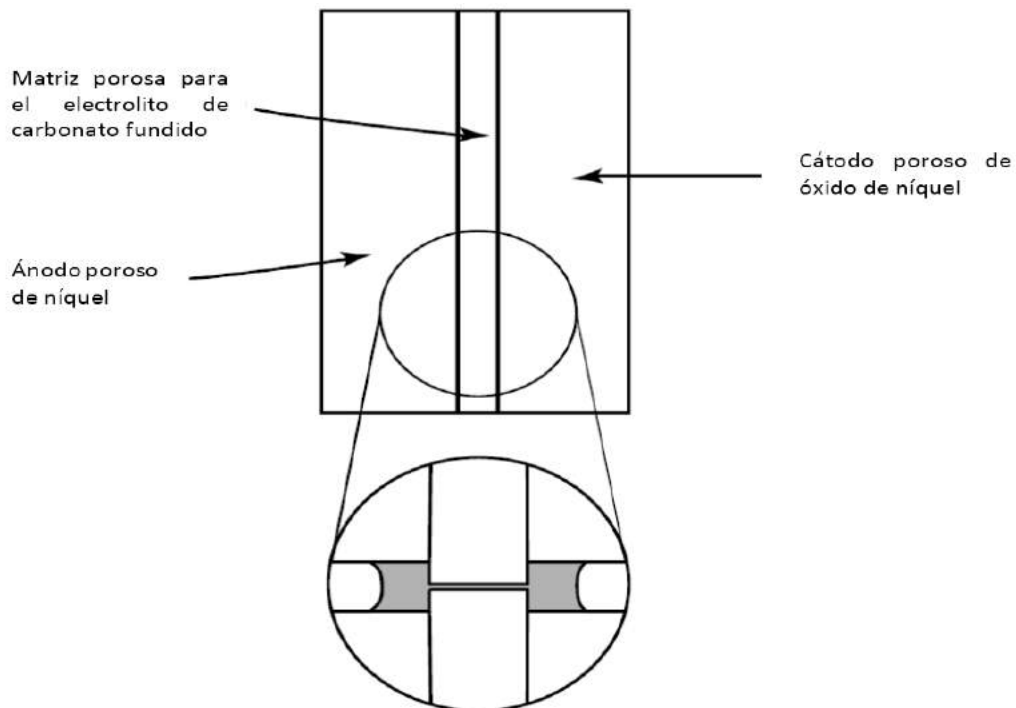


Figura 2.9.3– Equilibrio dinámico de los elementos porosos en una celda MCFC. Los electrodos porosos son representados con poros cubiertos por una delgada capa de electrolito.

Este arreglo permite que la matriz del electrolito permanezca completamente rellena con el carbonato fundido, mientras los electrodos porosos quedan parcialmente llenos, dependiendo de su distribución y tamaño de poros. Los poros más grandes en el electrodo quedarán parcialmente llenos en proporción inversa a su tamaño, es decir, cuanto mayor sea el tamaño del poro, menos relleno resultará. El manejo del electrolito, que básicamente es el control sobre la distribución óptima del electrolito de carbonato fundido, es crítico para lograr altos rendimientos y larga duración en la vida de las MCFC. Esta característica es muy específica de este tipo de celda de combustible.

2.9.2 Componentes de las celdas con electrolito de carbonato fundido

En los primeros desarrollos de MCFC, los materiales usados en los electrodos eran, en muchos casos, metales preciosos, pero la tecnología desarrollada durante las décadas de los 60 y 70 permitieron aplicar aleaciones basadas en níquel para el ánodo y óxidos en el cátodo. Desde mediados de los años 70, los materiales para los electrodos y la estructura del electrolito (carbonato fundido/LiAlO₂) han permanecido esencialmente sin cambios. Durante la década siguiente, el mayor desarrollo estuvo relacionado con la evolución en la tecnología para la fabricación de las estructuras de los electrodos.

2.9.2.1 El electrolito

En casos típicos de la actualidad, el electrolito de una MCFC contiene alrededor de 60% de carbonato, retenido en una matriz de 40% LiAlO₂. La forma γ es la más estable del LiAlO₂ en el electrolito de las MCFC y es usada en forma de fibras con diámetros menores a un micrómetro. Pueden agregarse otros materiales (por ejemplo partículas más grandes de LiOAlO₂), aunque muchos detalles son reservados por los desarrolladores. Hoy en día la matriz es hecha invariablemente usando métodos de colada en cinta, comúnmente empleados en la industria o en materiales cerámicos. Estos procesos involucran la dispersión del material cerámico en un solvente. Este contiene aglutinantes disueltos (históricamente compuestos orgánicos) que plastifican, y aditivos para lograr la viscosidad y comportamiento mecánico deseados para la mezcla. Este material es entonces moldeado en forma de películas delgadas

sobre una superficie lisa móvil, y el espesor deseado se obtiene por cizallamiento con un dispositivo de cuchilla ajustable. Después de secarse, este material se calienta y cualquier aglutinante orgánico se quema por encima de los 250 o 300 °C. La estructura semi-rígida se monta finalmente en la estructura de stack. La colada en cinta del electrolito y cualquier otro componente provee un medio de producción de componentes de gran superficie. Estos métodos pueden aplicarse también para la fabricación de los materiales usados en los electrodos, y lograrse fácilmente stack de electrodos con área superiores a 1 [m²].

La resistencia óhmica del electrolito de las MCFC, y especialmente de la matriz cerámica, tiene un importante efecto sobre la tensión de operación, comparado con la mayoría de los otros tipos de celda. Bajo las condiciones típicas de funcionamiento, se encuentra que las pérdidas óhmicas en el electrolito representan el 70% de las totales. Además, las pérdidas dependen del espesor del electrolito, de acuerdo a la Ecuación (2.48):

$$\Delta V = 0,533 t \quad [mV] \quad (2.48)$$

Donde t es el espesor en centímetros. De esta relación se puede observar que una celda de combustible con una estructura de electrolito de 0,025 [cm] de espesor, podría operar a una tensión 82 [mV] mayor que una celda con una estructura de 0,18 [cm] de espesor. Usando los métodos de colada en cinta mencionados, se pueden fabricar matrices de electrolitos de espesores entre 0,25 y 0,5 [mm], lo que es una ventaja en la reducción de la resistencia óhmica. Estos valores de espesor son similares a los usados en el electrolito de las celdas PAFC y las grandes resistencias óhmicas limitan la densidad de corriente de esa tecnología comparada con, por ejemplo las celdas PEM y las SOFC. Hay una relación de compromiso entre baja resistencia y estabilidad a largo plazo, que se obtiene con materiales más gruesos. Este tema fundamental en la utilización de electrolitos líquidos, limita la densidad de potencia obtenible con las PAFC y las MCFC, en estas últimas, se obtienen valores típicos del orden de 0,16 [W cm⁻²] a 650 °C.

Finalmente en consideración con el electrolito de las celdas de carbonato fundido, cabe destacar una importante diferencia entre las celdas MCFC y las demás. La preparación final de la celda se lleva a cabo una vez que se montan los componentes de la pila. Así, las capas de electrodos, electrolito y de la matriz, y los diversos componentes no porosos (colectores de corriente y placas bipolares) se ensamblan

entre sí, y todo el paquete se calienta lentamente hasta la temperatura de funcionamiento de la celda de combustible. El carbonato alcanza su temperatura de fusión (por encima de los 450°C) y comienza a absorberse en la matriz cerámica. Este proceso de absorción resulta en una reducción significativa del tamaño de los componentes del stack, que debe ser previsto en el diseño del ensamble. Además un gas reductor debe suministrarse al lado del ánodo de la celda, cuando el conjunto es calentado a la temperatura de operación, para asegurarse que el ánodo de níquel se mantenga en el estado reducido. El resultado neto es que el stack de MCFC requiere un largo tiempo en ser acondicionado. Mientras que una celda de combustible PEM entra en funcionamiento desde su puesta en marcha en cuestión de segundos, un stack de MCFC típicamente tarda alrededor de 14 horas o más. Otro punto a remarcar es que cada vez que el stack de MCFC es calentado y enfriado las tensiones se configuran dentro del soporte del electrolito. Por este motivo estas variaciones de temperatura deben hacerse lentamente, para evitar la rotura de la matriz del electrolito, lo que podría causar un daño permanente en el sistema. Además es necesario proteger el ánodo de las MCFC durante las puestas fuera de servicio de la re-oxidación, purgando el compartimiento del ánodo con gas inerte. Los ciclos térmicos de los stack de MCFC deben ser evitados, por lo cual estos sistemas son ideales para aplicaciones en las que se requiere alimentación de potencia en forma continua.

2.9.2.2 Ánodos

Estos componentes son hechos porosos por sinterizado de aleaciones Ni/Cr, Ni/Al. Resultan usualmente con espesores de 0,4 a 0,8 [mm] con una porosidad de entre 55 y 75%. La fabricación se realiza mediante prensado en caliente de polvo finamente dividido o por la colada en cinta a presión de una suspensión del material en polvo que se sinteriza posteriormente. Comúnmente se agrega 10 a 20% de cromo al componente con base de níquel, para reducir el sinterizado de este elemento durante la operación de la celda. Esto puede ser un problema importante en el ánodo de una MCFC, dando lugar al crecimiento de tamaño de los poros, la pérdida de área superficial, y la deformación mecánica bajo carga de compresión en la pila. Como consecuencia, esto puede hacer que el rendimiento de la MCFC caiga a través de la redistribución del carbonato del electrolito. Desafortunadamente, el cromo añadido a los ánodos también reacciona con el litio del electrolito en el tiempo, favoreciendo así

la pérdida de éste. Esto se puede superar en cierta medida por la adición de aluminio, que mejora la resistencia a la fluencia en el ánodo y reduce la pérdida de electrolito. Se cree que esto es debido a la formación de LiAlO_2 dentro de las partículas de níquel. Aunque los ánodos de aleación de Ni/Cr o Ni/Al han alcanzado una estabilidad aceptable comercialmente, el costo todavía es relativamente alto y los desarrolladores siguen investigando materiales alternativos. La sustitución parcial del níquel con cobre es un ejemplo de intentos por reducir los costos en los materiales. Sin embargo, el reemplazo por completo del Ni por el Cu no es factible, debido a que el cobre presenta una menor rigidez que el níquel. En un intento por mejorar la tolerancia al azufre en el flujo de combustible, varios ánodos de cerámica también están siendo investigados. Ejemplos de esto son las pruebas que se han hecho con LiFeO_2 , con y sin dopajes de Mn y Nb.

El ánodo de una MCFC tiene que proporcionar algo más que la actividad electrocatalítica. Debido a que la reacción en el ánodo se lleva a cabo relativamente rápido a temperaturas de operación, no se requiere un área superficial alta, en comparación con el cátodo. La inundación parcial del ánodo con carbonato fundido es por lo tanto aceptable, y esto se aprovecha para actuar como un depósito para el carbonato, de la misma manera que el sustrato de carbono poroso lo hace en las celdas PAFC. La inundación parcial del ánodo también proporciona un medio para la reposición de carbonato en una pila durante el uso, si este es prolongado.

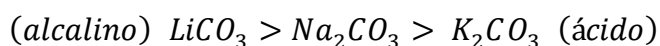
En algunos modelos anteriores de pilas de MCFC, se situaba una capa o “barrera burbuja” entre el ánodo y el electrolito. Ésta consistía en una capa delgada de Ni o LiAlO_2 que contenía sólo pequeños poros uniformes. Sirvió para prevenir un flujo de electrolito hacia el ánodo y al mismo tiempo reducir el riesgo de pérdidas de combustible. Como hemos mencionado antes, este último problema es común a todos los sistemas de pilas de combustible líquidas, en las que una diferencia de presión en un lado de la celda puede causar que el gas atravesase el electrolito. Hoy en día, usando una estructura hecha a partir de un proceso de colada en cinta es posible controlar la distribución de los poros de los materiales del ánodo durante la fabricación, de modo que los pequeños poros se encuentren más cerca del electrolito y los poros más grandes cerca de los canales de gas combustible. La pérdida de electrolito a largo plazo, sin embargo, sigue siendo un problema significativo en las MCFC, y aún no se ha logrado una solución totalmente satisfactoria.

2.9.2.3 Cátodos

Uno de los mayores problemas con las celdas MCFC es que el óxido de níquel usado en el cátodo, presenta hasta hoy en día, una pequeña pero significativa solubilidad en carbonato fundido. A través de la disolución, algunos iones de níquel se forman en el electrolito que luego tienden a difundirse en el electrolito hacia el ánodo. A medida que los iones de níquel se mueven hacia las condiciones de reducción química en el ánodo (el hidrógeno está presente en el gas combustible), puede precipitar en el electrolito níquel metálico. Esta precipitación de níquel puede causar cortocircuitos internos de la celda de combustible con la consiguiente pérdida de potencia. Además, el níquel precipitado puede actuar como un sumidero de iones de níquel, que promueve la nueva disolución de níquel en el cátodo. El fenómeno de la disolución de níquel puede empeorar a presiones parciales elevadas del CO₂, debido a la reacción:



Se ha encontrado que este problema puede ser reducido si se utilizan en el electrolito carbonatos más básicos, en lugar de ácidos. La basicidad (o alcalinidad) de los carbonatos metálicos más comunes son:



Las velocidades de disolución más bajas se han encontrado para las mezclas eutécticas 62% Li₂CO₃ + 38% K₂CO₃ y 52% Li₂CO₃ + 48% de Na₂CO₃. Se ha hallado también que el agregado de algunos óxidos de tierras alcalinas (CaO, SrO y BaO) es beneficioso. En conclusión, en la actualidad existen tres maneras de minimizar la disolución del níquel en los cátodos de óxido de níquel: (a) usar un carbonato básico (alcalino); (b) operar a presión atmosférica y mantener la presión parcial del CO₂ en el compartimiento del cátodo baja; y (c) usar una matriz para el electrolito relativamente gruesa para aumentar la trayectoria para la difusión de los iones Ni²⁺. Con estas técnicas se ha demostrado, a presión de operación igual a la atmosférica, tiempos de vida de 40.000 horas para estas celdas. Para funcionamiento a presiones más altas se han investigado materiales alternativos, los más estudiados son LiCoO₂ y LiFeO₂.

De estos materiales el primero tiene la menor velocidad de disolución, siendo de un orden de magnitud menor que el NiO a presión atmosférica. La disolución de LiCO_2 también muestra una menor dependencia de la presión parcial del dióxido de carbono que el NiO.

2.9.2.4 Componentes no porosos

Las placas bipolares usadas en las celdas de carbonato fundido son fabricadas usualmente a partir de hojas delgadas de acero inoxidable. El lado del ánodo de la placa es cubierto con níquel. Éste es estable en el ambiente de reducción del ánodo y provee una trayectoria conductora para la captación de corriente, y no se humedece por el electrolito que puede migrar fuera del ánodo. El sellado hermético al gas de la celda se consigue permitiendo que el electrolito de la matriz esté en contacto con la placa bipolar en el borde de cada celda, fuera del área electroquímicamente activa. Para evitar la corrosión del acero inoxidable en esta área de “sello húmedo”, la placa bipolar se recubre con una capa delgada de aluminio. Esto provee una capa protectora de LiAlO_2 después de que reacciona el aluminio con el Li_2CO_3 .

Existen muchos diseños de placas bipolares, dependiendo de si los gases son colectados externa o internamente. Algunos diseños de estas placas han sido desarrollados especialmente para el reformado interno, de manera tal que el catalizador puede ser incorporado dentro del campo de flujo de gas del ánodo.

2.9.3 Configuración del stack y sellado

La configuración de los stack de celdas MCFC es muy diferente a lo descrito anteriormente para las celdas PEM, AFC y PAFC, aunque por supuesto hay similitudes. La diferencia más importante se da en el aspecto del sellado. Como se explicó previamente, el stack de MCFC está compuesto de varios componentes porosos (matriz y electrodos) y componentes no porosos (colectores de corriente, placas bipolares). En el ensamble y sellado de estos componentes, es importante asegurar una buena distribución del flujo de gases entre las celdas individuales, además de una distribución uniforme dentro de cada celda, y un buen manejo de la temperatura para reducir los gradientes de temperatura a través del stack. Hay muchos diseños que se mantienen bajo secretos de los propietarios que han

desarrollado los componentes de las celdas, pero algunos aspectos generales conocidos se describen a continuación.

2.9.3.1 Colectores

Los gases reactivos deben ser suministrados en paralelo a todas las celdas en la misma pila, a través de colectores comunes. Algunos diseños de la pila se basan en colectores externos, mientras que otros utilizan colectores internos.

En el caso de **colectores externos**, los electrodos son de la misma área que las placas bipolares, y los gases reactivos son alimentados y retirados de las caras correspondientes de las celdas de combustible del stack. Una ventaja de la tubería colectora externa es su simplicidad, lo que permite una baja caída de presión en el colector y una buena distribución de flujo entre las celdas. Una desventaja es que los dos flujos de gas forman ángulos rectos (flujo cruzado) y esto puede causar una distribución de la temperatura irregular sobre la cara de los electrodos. Otras desventajas son las fugas y migración (bombeo de iones) del electrolito. Cada colector externo debe tener una junta aisladora para formar un sello con los bordes del stack. Ésta es usualmente fabricada en forma de fieltro de circonio, el cual provee una pequeña elasticidad para asegurar un buen sellado. Cabe destacar que la mayoría de los desarrolladores de stack disponen las celdas de manera horizontal, y el combustible y los oxidantes son suministrados por los laterales del stack. Un arreglo alternativo es disponer las celdas montadas verticalmente con el colector de la entrada del ánodo localizado debajo del stack.

El sistema de **colectores internos** se refiere a un medio de distribución de gas entre las celdas a través de canales o ductos dentro del stack mismo, penetrando las placas separadoras. Una ventaja importante de este sistema es que hay mayor flexibilidad en la dirección de los flujos de los gases. Para una distribución uniforme de la temperatura, se pueden usar flujo paralelo o a contracorriente. Los ductos están formados por agujeros en cada placa separadora que se alinean con cada uno de los otros componentes del stack ensamblados. Las placas separadoras están diseñadas con distintas geometrías internas, las cuales a su vez proveen las paredes del colector, y también controlan la distribución del flujo a través de cada placa. El sistema de colector interno ofrece una gran flexibilidad en el diseño del stack, particularmente con

respecto a la configuración del flujo. La principal desventaja está asociada con la mayor complejidad del diseño de la placa bipolar requerida.

En los colectores internos, el método preferido de sellado es usar la matriz del electrolito como sellador. Esta matriz forma una junta húmeda en las zonas colectoras alrededor de los ductos de gas. En los stack que utilizan este sistema, toda la periferia de la celda puede sellarse de esta manera. Es posible sellar los colectores con juntas separadas y extender la matriz solo sobre las áreas activas de la celda, pero este método es raramente utilizado.

2.9.4 Reformado interno

El concepto de reformado interno para las MCFC y las SOFC ha sido mencionado anteriormente, pero describiremos aquí brevemente las diferencias que presenta este sistema en las celdas de carbonato fundido. Las principales variantes en la configuración del reformado interno son, el reformado interno directo (DIR) que tiene la ventaja de dar un alto rendimiento a la celda, en comparación con el reformado interno indirecto (IIR). Ambas disposiciones se muestran a continuación, en la Figura 2.9.4.

Las razones para esto son bastante sutiles pero debe notarse que con el sistema DIR, la mayor cantidad de producto de la reacción, el hidrógeno, se consume directamente en la reacción electroquímica. Por lo tanto, al permitir que se realicen en forma conjunta la reacción de reformado y las reacciones electroquímicas del ánodo, la reacción de reformado ocurre en la dirección directa. Esto conduce a una mayor conversión del hidrocarburo que la que podría esperarse normalmente en condiciones de equilibrio, a la temperatura de reacción. A altos valores de utilización del combustible en las MCFC – DIR, casi el 100% del metano es convertido en hidrógeno a 650 °C. Esto es comparable con una conversión típica del 85%, la cual podría predecirse desde el equilibrio del reformado simple de una mezcla vapor/metano (con una relación 2:1 en volumen) a la misma temperatura. El reformado interno elimina el costo de un reformador externo y la eficiencia del sistema aumenta, pero a expensas de una configuración de la celda más compleja. Esto le brinda a los desarrolladores de MCFC la posibilidad de abordar este tema con dos opciones, un reformado externo o interno. Algunos fabricantes adoptan una combinación de estos dos métodos.

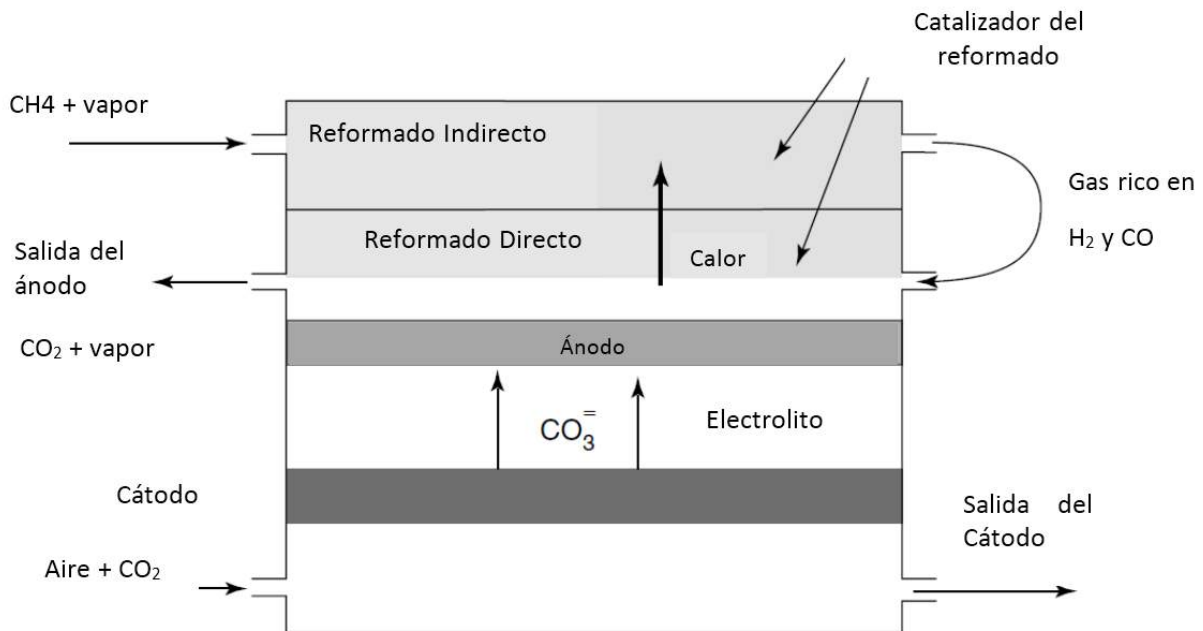


Figura 2.9.4– Representación esquemática del reformado directo e indirecto.

El reformado interno puede ser llevado a cabo solamente en un stack de MCFC si se incorpora un catalizador metálico. Esto es porque aunque el níquel es un buen catalizador para el reformado, el área superficial de un ánodo de níquel poroso tiene una actividad catalítica insuficiente por sí misma como para soportar la reacción de reformado de vapor a la temperatura de operación, 650°C. Veremos que este no es el caso de las SOFC, en las cuales el reformado interno completo puede llevarse a cabo en el ánodo de estas celdas. En los sistemas MCFC-DIR, el catalizador para el reformado necesita estar cerca del ánodo para que la reacción se lleve a cabo a una velocidad adecuada. Varios grupos de investigación demostraron el reformado interno en las MCFC, en la década del 60. Identificaron que las áreas más problemáticas están asociadas con la degradación del catalizador, causada por la deposición de carbono, sinterizado, y contaminación del catalizador por la alcalinidad del electrolito. Los requerimientos clave para los catalizadores del reformado en las MCFC son los siguientes:

- *Actividad sostenida para lograr una vida útil y rendimiento deseado:* El catalizador del reformado necesita proveer suficiente actividad durante el tiempo de vida del stack, de manera tal que la velocidad de la reacción coincida con la velocidad de la reacción electroquímica, la cual puede decaer durante un periodo de tiempo. La

reacción fuertemente endotérmica de reformado causa una pronunciada caída en el perfil de temperatura de una celda que incluye este proceso. Esto es más severo en la configuración DIR. La optimización de la actividad del catalizador es por lo tanto, importante para asegurar que se minimicen dichas variaciones de temperatura, para reducir el estrés térmico, y por lo tanto contribuir a una vida útil extensa del stack. Las mejoras en la distribución de temperatura a través del stack pueden lograrse también mediante el reciclado, ya sea del gas del ánodo, del gas del cátodo, o ambos.

- *Resistencia a los contaminantes del combustible:* La mayoría de los hidrocarburos crudos pueden ser usados en los sistemas MCFC, incluyendo al gas natural. Estos contienen impurezas (como compuestos de azufre) que son dañinas tanto para el ánodo como para el catalizador del reformado. La tolerancia al azufre de la mayoría de los catalizadores es muy baja, típicamente en el rango de partes por miles de millones.

- *Resistencia a la contaminación del álcali/carbonato:* En el caso de los sistemas DIR, en los cuales los catalizadores son localizados cerca del ánodo, existe un riesgo de degradación del catalizador a medida que reacciona con los carbonatos o los álcalis del electrolito. La tolerancia a la degradación por los materiales alcalinos es el mayor desafío para los catalizadores de las MCFC. En contraste, muchos catalizadores están disponibles comercialmente que pueden ser usados en sistemas MCFC-IIIR, y por lo tanto no sorprende que la mayoría de los desarrolladores MCFC hayan adoptado el enfoque IIIR, menos demandante. Comúnmente han sido usados catalizadores con base de níquel, aunque más recientemente investigadores han probado los basados en rutenio. La contaminación de los catalizadores de reformado en los sistemas MCFC-DIR se produce a través de dos caminos: la fluencia de los carbonatos fundidos sólidos junto a los componentes de la celda metálicos y el transporte en la fase gaseosa en la forma de especies hidroxilo alcalinas. Éste se muestra ilustrado en la Figura 2.9.5, la cual también indica una solución posible a este problema, la cual es, la inserción de una capa porosa protectora entre el ánodo y el catalizador.

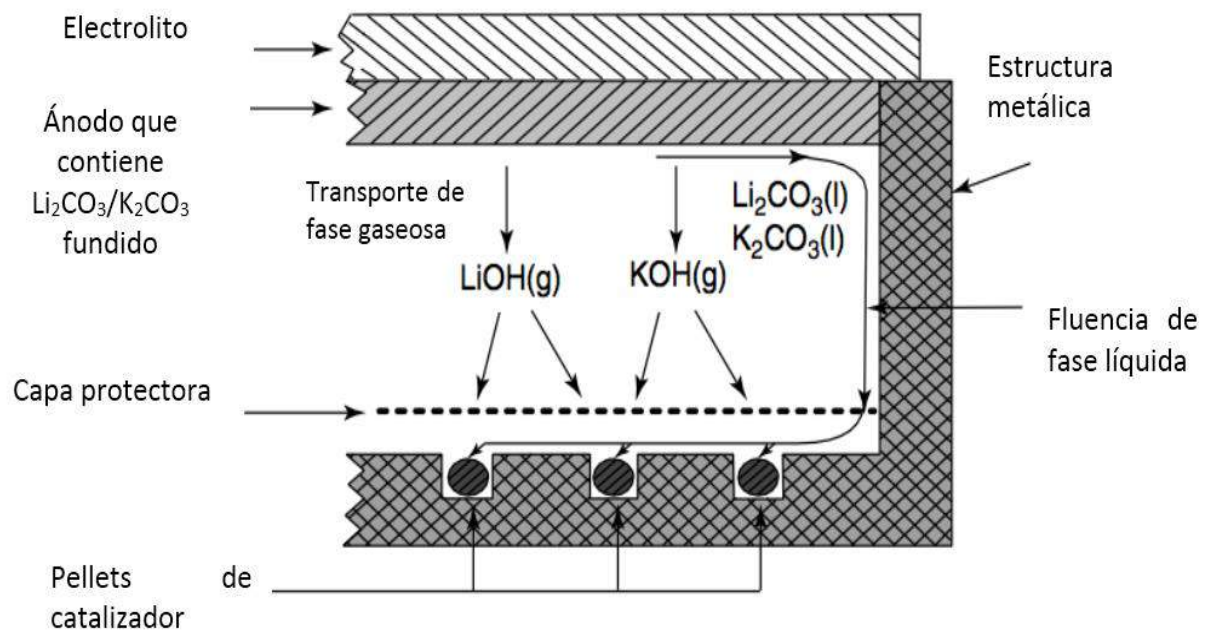


Figura 2.9.5– Mecanismos de transportes alcalinos en los sistemas MCFC-DIR.

2.9.5 Rendimiento

Las condiciones de operación para las MCFC son seleccionadas esencialmente sobre la misma base que en las celdas PAFC. El tamaño del stack, la eficiencia, el nivel de tensión, los requerimientos de carga, y el costo son aspectos importantes y siempre se busca el equilibrio entre todos estos. La curva de rendimiento (V/I) está definida por la presión de la celda, la temperatura, la composición del gas, y la utilización. Actualmente las celdas MCFC operan en general en el rango de 100 a 200 [mA cm^{-2}] y de 750 a 950 [mV] por celda.

Al igual que las celdas PAFC, en las MCFC existe una significativa polarización del cátodo. Esto se esquematiza en la Figura 2.9.6, la cual muestra curvas de rendimiento del cátodo típicas obtenidas a 650 °C con una composición de oxidante (12,6% O_2 ; 18,4% CO_2 ; 69% N_2) usada típicamente en las MCFC y una composición de referencia (33% $\text{O}_2/67\%$ CO_2). La composición de referencia contiene los reactivos O_2 y CO_2 , en la relación estequiometría que es necesaria en la reacción electroquímica en el cátodo. Con esta composición del gas hay pocas limitaciones a la difusión, o incluso no las hay, debido a que los reactivos son provistos principalmente por el flujo en gran cantidad. La otra composición (más realista) contiene una fracción sustancial de

nitrógeno, dando lugar a un rendimiento del cátodo que está limitado por la difusión del gas y por la disolución mediante un gas inerte.

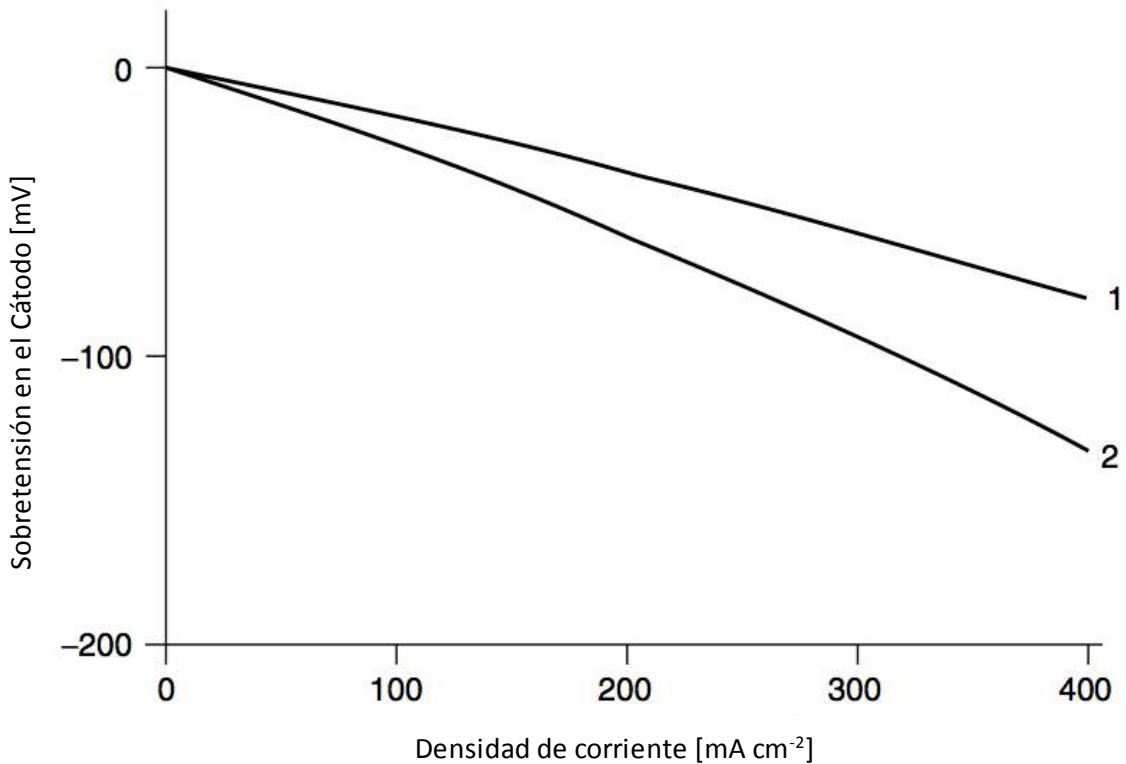


Figura 2.9.6– Influencia de la composición del gas oxidante en las celdas MCFC en la polarización del cátodo.

2.9.5.1 Influencia de la presión

Se puede mejorar el rendimiento de las celdas MCFC incrementando la presión de operación. Hemos visto que la ecuación que representa la variación de tensión en función del cambio de presiones en el sistema de P_1 a P_2 , está dada por la ecuación de Nernst:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.50)$$

De ésta se puede ver que un incremento en 5 veces de la presión a 650 °C, da lugar a una ganancia de tensión a circuito abierto de 32 [mV], y un incremento de 10 veces debe dar un aumento de 46 [mV]. En la práctica, el incremento es algo mayor dado el efecto de la reducción de la polarización del cátodo. El aumento en la presión de operación de las MCFC resulta en un incremento en la tensión de la celda, debido a

una presión parcial mayor de los reactivos, aumentando de esta manera las solubilidades, y mejorando la velocidad del transporte de masa.

Como se expuso al considerar la presión en las celdas PEM, hay involucrados costos de potencia importantes en la compresión de gases reactivos. También oponiéndose a los beneficios del incremento en la presión están los efectos de las reacciones indeseadas tales como la deposición de carbono. Las presiones altas también inhiben la reacción de reformado de vapor, lo cual es una desventaja si se utiliza el reformado interno. Estos efectos, pueden ser minimizados incrementando el contenido de vapor en el flujo de combustible. En la práctica, los beneficios de la operación de presurización son significantes sólo por encima de los 5 bares. Valores superiores ocasionan inconvenientes en el diseño del sistema [12].

El problema de las presiones diferenciales es otro factor importante a considerar. Para reducir el riesgo de que el combustible atraviese la celda sin reaccionar entre el ánodo y el cátodo de las MCFC, la diferencia de presión entre los dos lados de cada celda debe ser mantenida lo más baja posible. Por razones de seguridad el cátodo es usualmente mantenido a una presión ligeramente superior a la del ánodo (unos pocos milibares). La matriz cerámica que restringe al electrolito en las celdas MCFC es un material frágil, que también es susceptible a las roturas si es sometida a tensiones inducidas ya sea por ciclos térmicos, variaciones de temperatura, o diferencia de presión excesivas entre el ánodo y el cátodo. La minimización de la diferencia de presión entre los compartimientos de ambos electrodos ha sido siempre una preocupación para los diseñadores, dado que normalmente es requerido el recirculado del gas quemado en el ánodo hacia el cátodo y existen pérdidas de presión inevitables asociadas con esta transferencia de gases. Los problemas asociados con el control de diferencias de presión pequeñas también han actuado en contra del funcionamiento de los stack a presiones elevadas, aun así puede que haya ventajas desde el punto de vista de la eficiencia. Dado que la provisión de juntas de estanqueidad de gases en las MCFC se logra a través del uso de carbonato fundido como un medio de sellado, la diferencia de presión entre los compartimientos de la celda y el interior del stack debe ser minimizado aun cuando la presión de funcionamiento sea alta. Por lo tanto, cualquier stack presurizado debe ser encerrado dentro de un envase a presión en el cual el stack es rodeado por un gas no reactivo, tal como el nitrógeno a alta presión.

Otra cuestión relacionada con la elección de la presión es que se puede lograr un incremento en la eficiencia global de los sistemas de combustible mediante la combinación de celdas de alta temperatura con turbinas de gas. Las turbinas de gas implican gases de escape calientes y presurizados (típicamente 5 bares). Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), son muy adecuadas para esta aplicación, ya que pueden funcionar en un modo presurizado y tienen gases de escape de alta temperatura. Las MCFC también pueden ser combinadas con turbinas de gas pero en este caso la temperatura de los gases de escape es menor. Además por la razón mencionada anteriormente, el sistema de carbonato fundido no es propicio a funcionar presurizado y tales sistemas están lejos de ser desarrollados.

Generalmente, se piensa que es anti-económico presurizar sistemas MCFC menores que 1 [MW].

2.9.5.2 Influencia de la temperatura

Cálculos termodinámicos simples indican que el potencial reversible de las MCFC debe disminuir con el aumento de la temperatura. Esto está relacionado con los cambios en la energía libre de Gibbs y a un cambio en la composición del gas de equilibrio en el ánodo con la temperatura. La razón principal de esto último es que la reacción de cambio (Ecuación (2.52)) logra un rápido equilibrio en el ánodo de las MCFC y la composición del gas depende del equilibrio de esta reacción.



La constante de equilibrio (K) para la reacción de cambio aumenta con la temperatura y la composición de equilibrio cambia con la temperatura y la utilización, afectando el voltaje de la celda.

Tabla 2.9.2– Composición en equilibrio para el gas combustible y tensión (reversible) de la celda, calculada usando la ecuación de Nernst y asumiendo una composición inicial del gas del ánodo 77,5% H₂, 19,4% CO₂, 3,1% H₂O a 1 [atm] y composición del cátodo de 30% O₂, 60% CO₂, y 10% N₂.

Parámetro	Temperatura [K]		
	800	900	1000
p _{H₂}	0,669	0,649	0,6543
p _{CO₂}	0,088	0,068	0,053
p _{CO}	0,106	0,126	0,141
p _{H₂O}	0,138	0,157	0,172
E [V]	1,155	1,143	1,133
K	0,247	0,48	0,711

Bajo las condiciones reales de operación, la influencia de la temperatura es de hecho dominada por la polarización del cátodo. A medida que la temperatura aumenta, la polarización del cátodo es considerablemente reducida. El efecto neto es que el voltaje de operación de las MCFC en realidad sube con la temperatura. Sin embargo, por encima de los 650 °C este efecto se hace muy leve, solo alrededor de 0,25 [mV/°C]. Dado que las temperaturas mayores también incrementan la velocidad de todos los procesos indeseados, particularmente la evaporación del electrolito y la corrosión de los materiales, se considera que 650 °C es una temperatura de operación óptima.

2.10 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Las SOFC son dispositivos de estado sólido que utilizan como electrolito un material cerámico, conductor de iones. Su concepto es, por lo tanto, más simple que todas las demás celdas descritas anteriormente, ya que solamente son requeridas dos fases (gas y sólido). Las cuestiones de operación del electrolito que surgen con las PAFC y MCFC no ocurren, y las altas temperaturas implican que no se requieran metales preciosos como catalizadores. Así como las MCFC, tanto el hidrógeno como el monóxido de carbono pueden actuar como combustible en las SOFC, tal como se muestra en la Figura 2.10.1.

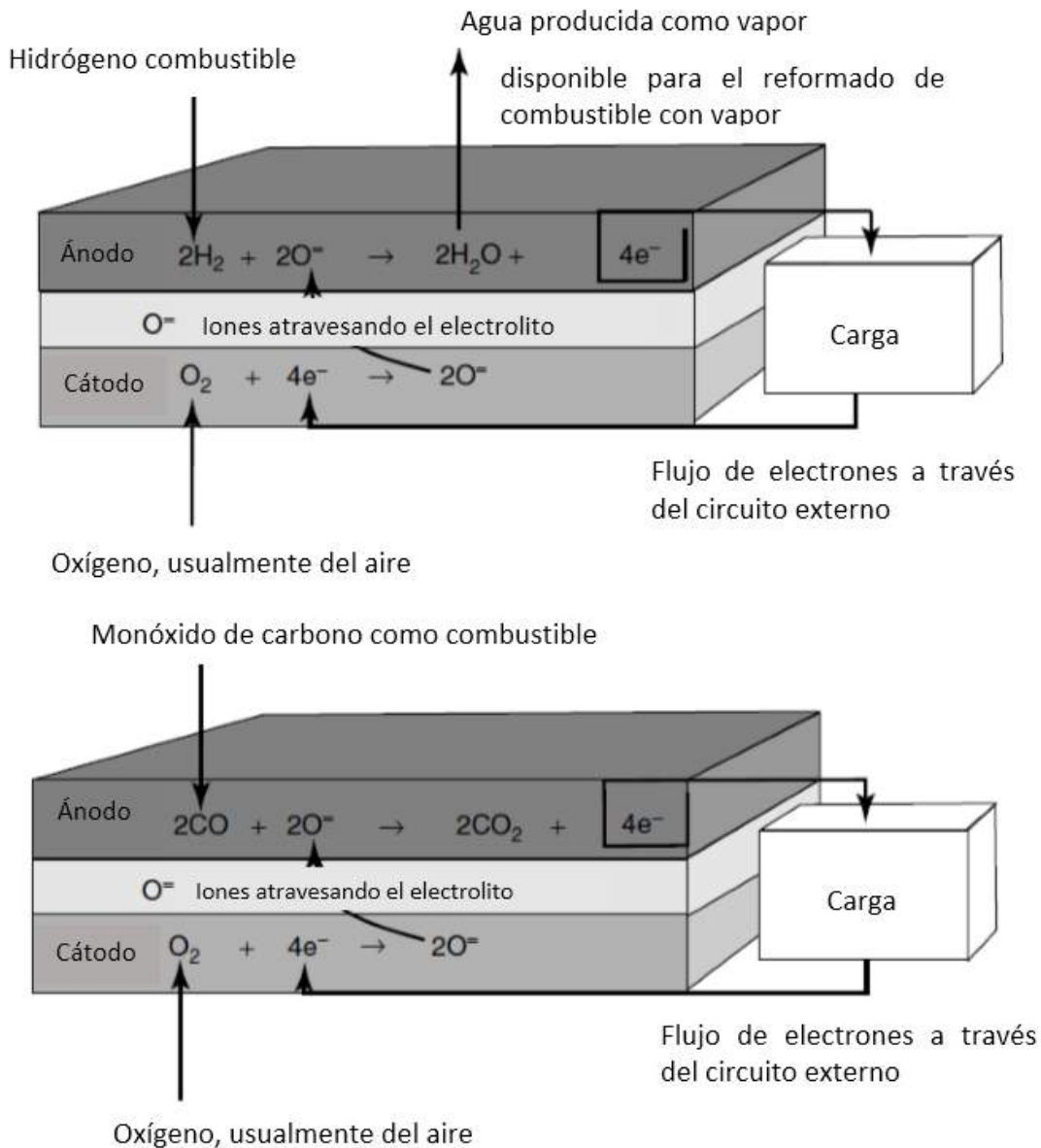


Figura 2.10.1– Reacciones en las celdas SOFC alimentadas por hidrógeno o monóxido de carbono.

Las SOFC se asemejan a las MCFC en que un ion cargado negativamente ($O^=$) es transferido desde el cátodo a través del electrolito hacia el ánodo. Así, en el ánodo se forma agua como producto. El primer desarrollo del cual consta registro se remonta al año 1899 cuando Nernst describió al dióxido de zirconio (ZrO_2) como un conductor de los iones oxígeno. Hasta hace poco, las SOFC estaban basadas en un electrolito de dióxido de zirconio, también llamado zirconia, estabilizado con el agregado de un pequeño porcentaje de trióxido de diitrio (Y_2O_3). Por encima de los 800 °C, el dióxido de zirconio se vuelve conductor de los iones oxígeno ($O^=$), por lo tanto las SOFC actuales operan entre 800 °C y 1100 °C. Esta es la temperatura más alta de todas las celdas, por lo cual se presentan dos desafíos: la construcción y la durabilidad. También presentan oportunidades, por ejemplo en aplicaciones de ciclos combinados. El ánodo de las SOFC es usualmente un cermet de zirconia (un material compuesto por materiales cerámicos y metálicos). El componente metálico es el níquel, elegido entre otras causas por su alta conductividad electrónica y estabilidad bajo condiciones químicas de reducción y reducción parcial. La presencia del níquel tiene la ventaja de que puede ser usado como un catalizador para el reformado interno, y es posible llevar a cabo el reformado interno en las SOFC directamente en el ánodo. El material para el cátodo ha sido de algún modo un desafío. En los primeros desarrollos se usaron materiales nobles, pero que han caído en desuso por razones de costo. La mayoría de los cátodos de las SOFC son fabricados actualmente de óxidos electrónicamente conductores o una mezcla de éstos con materiales cerámicos conductores de iones. El tipo de material para cátodos de este último tipo es la perovskita ($LaMnO_3$) dopada con estroncio.

Como se puede ver en la Figura 2.10.1, a diferencia de las MCFC, en las SOFC no se requiere el recirculado de dióxido de carbono, lo cual conduce a un sistema más simple. La ausencia de dióxido de carbono en el cátodo implica que la tensión a circuito abierto está dada por la forma simple de la ecuación de Nernst

$$\Delta V = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.52)$$

$$\Delta V = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.53)$$

Donde E^0 es la fuerza electromotriz (FEM) a presión normal y p representa a las presiones parciales de los gases involucrados en bar.

Una desventaja de las SOFC comparadas con las MCFC es que a altas temperaturas de operación la energía libre de Gibbs para la formación de agua es menos negativa. Esto significa que la tensión de circuito abierto de las SOFC a 1000 °C se encuentra alrededor de los 100 [mV] es más baja que en las MCFC a 650 °C. Esto podría conducir a eficiencias más bajas para las SOFC. Sin embargo, en la práctica el efecto es compensado al menos en parte por la menor resistencia interna de las SOFC y el uso de electrolitos más delgados. El resultado de esto es que las SOFC pueden ser operadas a densidades de corriente relativamente altas (superiores a 1 [A cm⁻²]).

2.10.1 Componentes de las SOFC

2.10.1.1 Electrolito

La zirconia dopada con fracciones molares de 8 a 10% de itrio (zirconia estabilizada con itrio (YSZ)) se mantiene como el electrolito más efectivo para las SOFC de alta temperatura, aunque han sido investigados otros varios, incluyendo BiO₃, CeO₂, y Ta₂O₅. La zirconia es un compuesto altamente estable, tanto en ambientes de reducción como de oxidación, que pueden ser encontrados en el ánodo y el cátodo de una celda de combustible, respectivamente. La habilidad para conducir iones O⁼ es aportada por la estructura cristalina fluorítica de la zirconia en donde algunos iones Zr⁴⁺ son reemplazados por iones Y³⁺, como se muestra en la Figura 2.10.2. Cuando ocurre este intercambio de iones, un número de sitios ion-óxido quedan vacantes, ya que tres iones O⁼ reemplazan a cuatro de estos iones. El transporte de iones óxido ocurre entre vacancias ubicadas en sitios de la estructura de red tetraédrica perovskita. La conductividad iónica del YSZ (0,02 [S cm⁻¹] a 800 °C y 0,1 [S cm⁻¹] a 1000 °C) es comparable con la de electrolitos líquidos, y éstos pueden ser hechos muy delgados (espesores de entre 25 a 50 [µm]), haciendo que las pérdidas óhmicas en este tipo de pilas sea comparable con los otros tipos de celdas de combustible. Se

puede agregar una pequeña cantidad de alúmina a la YSZ para mejorar su estabilidad mecánica, y la fase tetragonal de la zirconia puede también añadirse a ésta para fortalecer la estructura del electrolito y de esta manera pueden lograrse materiales más delgados.

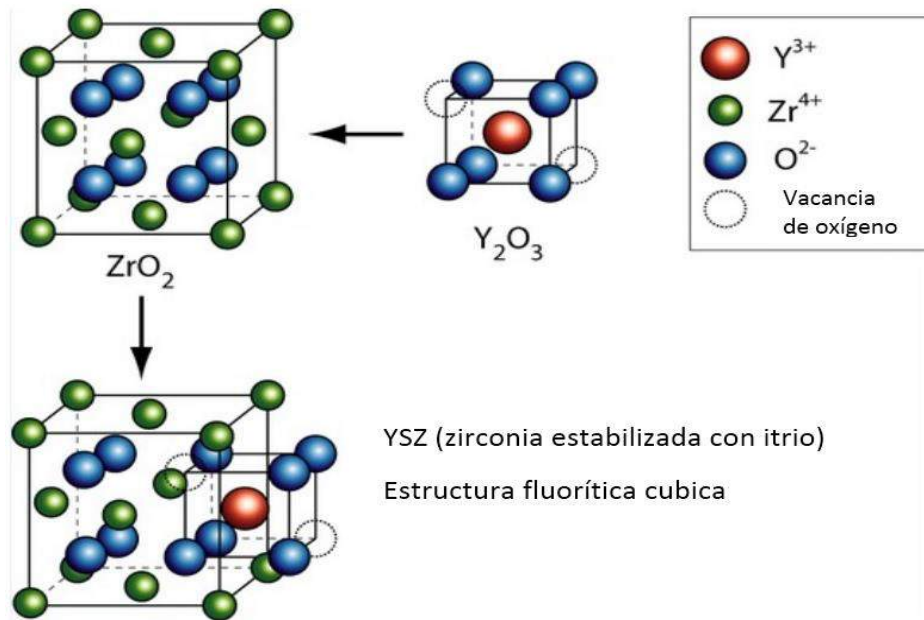


Figura 2.10.2– Estructura de la Zirconia estabilizada con itrio.

Las estructuras delgadas del electrolito de alrededor de 40 [μm] de espesor pueden ser fabricadas por la “deposición electroquímica en fase vapor” (EVD), así como también por colada en cinta y otras técnicas de procesamiento de cerámicos. Los procesos EVD fueron primeramente desarrollados por Siemens Westinghouse para producir capas delgadas de óxidos refractarios apropiados para el electrolito, ánodo, y la interconexión en sus diseños SOFC tubulares. Sin embargo, ahora es solamente usado para la fabricación del electrolito. En esta técnica, el material inicialmente es un tubo de material catódico. El vapor clorhídrico metálico apropiado para formar el electrolito es introducido sobre un lado de la superficie del tubo y una mezcla de oxígeno y vapor sobre el otro lado. El ambiente gaseoso en ambos lados del tubo actúa formando dos cuplas galvánicas. El resultado neto es la formación de una capa de óxido metálico, densa y uniforme, sobre el tubo en el cual la velocidad de deposición es controlada por la velocidad de la difusión de las especies iónicas y la concentración de portadores de carga eléctrica.

Los electrolitos basados en zirconia son adecuados para las SOFC debido a que exhiben una conductividad aniónica pura. Algunos materiales, tales como el CeO_2 y el Bi_2O_3 , muestran una conductividad de iones oxígeno más alta que el YSZ pero son menos estables a las presiones parciales de oxígeno existentes en el ánodo de las SOFC. Esto aumenta el efecto de la formación de óxido y disminuye la conductividad electrónica, como así también la corriente eléctrica interna, lo cual disminuye el potencial de la celda. En años recientes se realizaron algunos buenos progresos, estabilizando el cerio con el agregado de gadolinio, y agregando zinc al Bi_2O_3 dopado con lantano. Más recientemente, otros materiales han sido producidos con mejoras en la conductividad de los iones óxido a temperaturas más bajas que las requeridas por la zirconia. El más notable de estos sistemas es el LaSrGaMgO (LSGM). Este material es un electrolito ion-óxido que lleva a rendimientos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ comparables a los de YSZ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

La Figura 2.10.3 compara las conductividades de algunos de los materiales electrolitos más comunes. Para asegurar que la resistencia interna total de una SOFC (esto es, electrodos y electrolito) sea suficientemente pequeña el valor deseado para esta resistividad específica por superficie del electrolito es ajustada a $0,15\text{ }[\Omega\text{ cm}^2]$. Láminas de electrolitos óxidos pueden ser producidas de manera confiable usando métodos de fabricación de cerámicos convencionales económicos, con espesores menores a 15 [mm] . Esto lleva a que la conductividad específica del electrolito deba exceder los $10^{-2}\text{ [S cm}^{-1}\text{]}$.

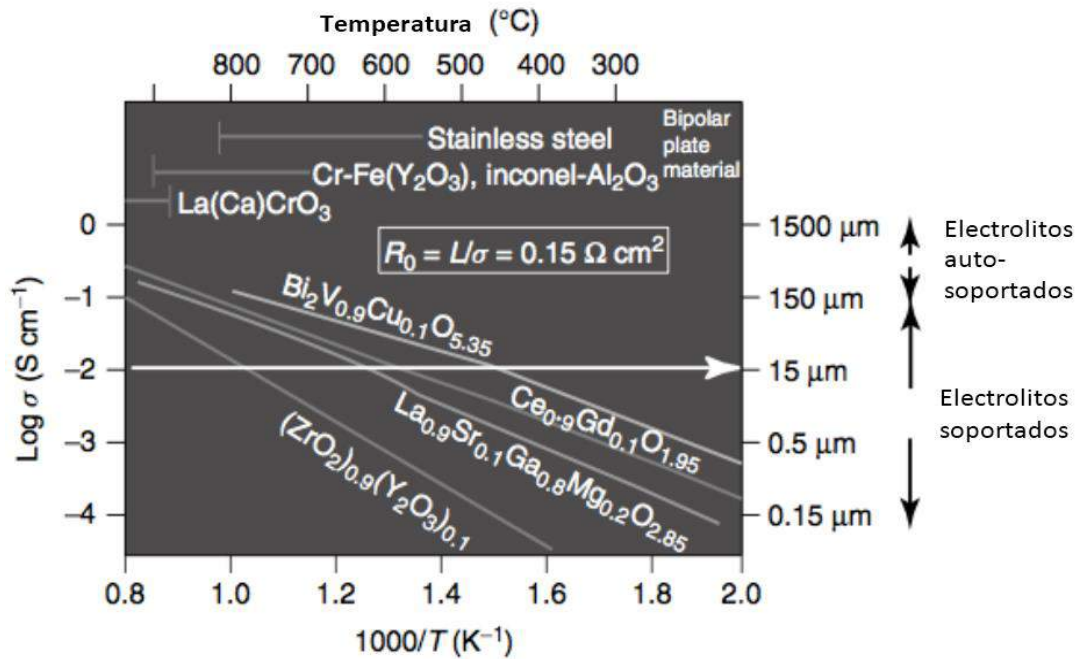


Figura 2.10.3– Conductividad específica versus la inversa de la temperatura para electrolitos óxidos sólido.

2.10.1.2 Ánodo

El ánodo de las celdas de combustible SOFC actuales es un cermet fabricado de níquel metálico y un esqueleto YSZ. La zirconia tiene la función de inhibir el sinterizado de las partículas de metal y provee un coeficiente de expansión térmica comparable al del electrolito. El ánodo tiene una alta porosidad (20-40%) por lo que el transporte de masa de los gases reactivos y producidos no es inhibido. Hay algunas pérdidas por polarización óhmica en la interfase entre el ánodo y el electrolito, y varios desarrolladores están investigando ánodos bi-capas en un intento por reducir esto. A menudo, se agrega una pequeña cantidad de cerio en el cermet del ánodo. Esto mejora la tolerancia del ánodo a los ciclos de temperatura y la reacción redox (el cambio del gas del ánodo desde un gas de alimentación reducido a un gas oxidado, y viceversa). El control del tamaño de la partícula de la YSZ puede también mejorar la estabilidad del ánodo bajo condiciones redox. Más recientemente, la atención de los desarrolladores ha sido dirigida hacia los nuevos ánodos cerámicos que promueven especialmente la oxidación directa del metano. Ejemplos de éstos son el cerio dopado con gadolinio mezclado con zirconio e itrio, y varios sistemas basados en dióxido de titanio (TiO_2). En tales ánodos, existe una conductividad mixta, tanto de electrones como iones de oxígeno. Una ventaja además de usar conductores mixtos como

ánodos es que pueden proveer un medio de extender el límite de las tres fases entre el reactivo, ánodo y el electrolito.

2.10.1.3 Cátodo

En forma similar al ánodo, el cátodo es una estructura porosa que debe permitir el rápido transporte de masa de gases reactivos y producidos. Un semiconductor tipo p, formado por trióxido de manganeso lantano dopado con estroncio ($\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$), es el material más comúnmente utilizado. Aunque es adecuado para la mayoría de las SOFC, pueden ser utilizados otros materiales, siendo particularmente atractivas estructuras perovskita conductoras tipo p que exhiben una conductividad mixta.

Esto es especialmente importante para operaciones a bajas temperatura dado que la polarización del cátodo aumenta significativamente a medida que la temperatura de las SOFC es disminuida. Es en las celdas que operan alrededor de los 650 °C que las ventajas de usar óxidos conductores mixtos se vuelven evidentes.

Así como las perovskita, la ferrita estroncio-lantano, la cobaltita estroncio-lantano, y los semiconductores tipo n son mejores electrocatalizadores que las actuales manganitas estroncio-lantano, porque son mejores conductores mixtos.

2.10.1.4 Material de interconexiones

La interconexión es el medio por el cual se logra la conexión entre celdas de combustible vecinas. En términos de las celdas de combustibles planas, esta función es llevada a cabo por la placa bipolar, pero la disposición es diferente para geometrías tubulares. Para la interconexión pueden ser usados los metales, aunque estos tienden a ser aceros inoxidable tipo Inconel caros, particularmente para stack que necesitan operar desde 800 a 1000 °C. Los aceros convencionales también tienen un diferente coeficiente de expansión térmica al del electrolito YSZ. Para superar esto, Siemens y otros fabricantes han tratado de desarrollar nuevas aleaciones, tales como la aleación $\text{Cr}^5\text{Fe}^1\text{Y}_2\text{O}_3$ Siemens/Plansee. Desafortunadamente, tales aleaciones pueden contaminar el cátodo con cromo. Bajo la atmosfera catódica, el cromo puede evaporarse desde la interconexión y depositarse en el límite de las tres fases del gas, resultando una rápida desactivación del cátodo. Una ventaja para las SOFC que operan a bajas temperaturas es que pueden utilizarse en materiales más económicos,

tales como aceros austeníticos, los cuales no tienen cromo. Las interconexiones metálicas también tienden a formar cubiertas de óxido, las cuales pueden limitar su conductividad eléctrica y actuar como una barrera al transporte de masa.

Una alternativa que se ve favorecida por el diseño tubular, es el uso de un material cerámico para la interconexión, siendo la cromita de lantano la elección preferida. La conductividad electrónica de este material mejora cuando parte del lantano es sustituido por magnesio u otros elementos alcalinos. Desafortunadamente, el material necesita ser sinterizado a alta temperatura para producir una fase densa (1625 °C). Esto expone uno de los mayores problemas de las SOFC, que es la fabricación. Todos los componentes de la celda necesitan ser compatibles con respecto a la estabilidad química y confiabilidad mecánica. Las distintas capas necesitan también ser depositadas de tal manera de lograr una buena adherencia sin degradar el material debido al uso de temperatura de sinterizado demasiado alta.

2.10.1.5 Materiales para el sellado

Una cuestión clave en las SOFC es el método del sellado de los componentes cerámicos para obtener la estanqueidad del gas, particularmente con SOFC planas. El arreglo de sello húmedo usado en las MCFC no puede ser usado, y el amplio rango de temperaturas involucrado plantea problemas particulares.

El enfoque usual ha sido usar vidrios que tienen temperaturas de transición cercanas a la de operación de la celda. Estos materiales se ablandan a medida que las celdas se calientan y forman un sello alrededor de la misma. Esto es importante en los diseños de stack planos en los cuales, por ejemplo, un número de celdas puede ser ensamblado en una capa. Un problema particular es la migración de sílice de tales vidrios, especialmente sobre los ánodos, causando una degradación en el rendimiento. Para los stack que son completamente hechos de materiales cerámicos, han sido usados vidrios cerámicos, pero la migración del componente sílice puede seguir siendo un problema tanto del lado ánodo como del cátodo.

2.10.2 Diseños prácticos y disposiciones de los stack para celdas SOFC

2.10.2.1 Diseño tubular

Las SOFC tubulares fueron desarrolladas en un principio en la década del 70 por Siemens Westinghouse Power Corporation. El diseño original usaba como soporte un tubo poroso de zirconia estabilizado con calcio, de 1 a 2 milímetros de espesor, sobre el cual se depositaban los ánodos cilíndricos. Por un proceso de recubrimiento, el electrolito, la interconexión, y finalmente el electrodo de combustible eran depositados sobre la parte superior del ánodo. El proceso fue revertido en los primeros años de la década de los 80. El electrodo en aire se convirtió en la primera capa en ser depositada sobre el tubo de zirconia y el electrodo en el combustible sobre el exterior. Este tubo fue utilizado durante los siguientes quince años. El problema con el diseño tubular desde el inicio ha sido la baja densidad de potencia y los altos costos de fabricación. La baja densidad de potencia es resultado de la larga trayectoria para las cargas eléctricas a través de cada celda y los grandes huecos dentro de la estructura del stack, como se muestra en la Figura 2.10.4.

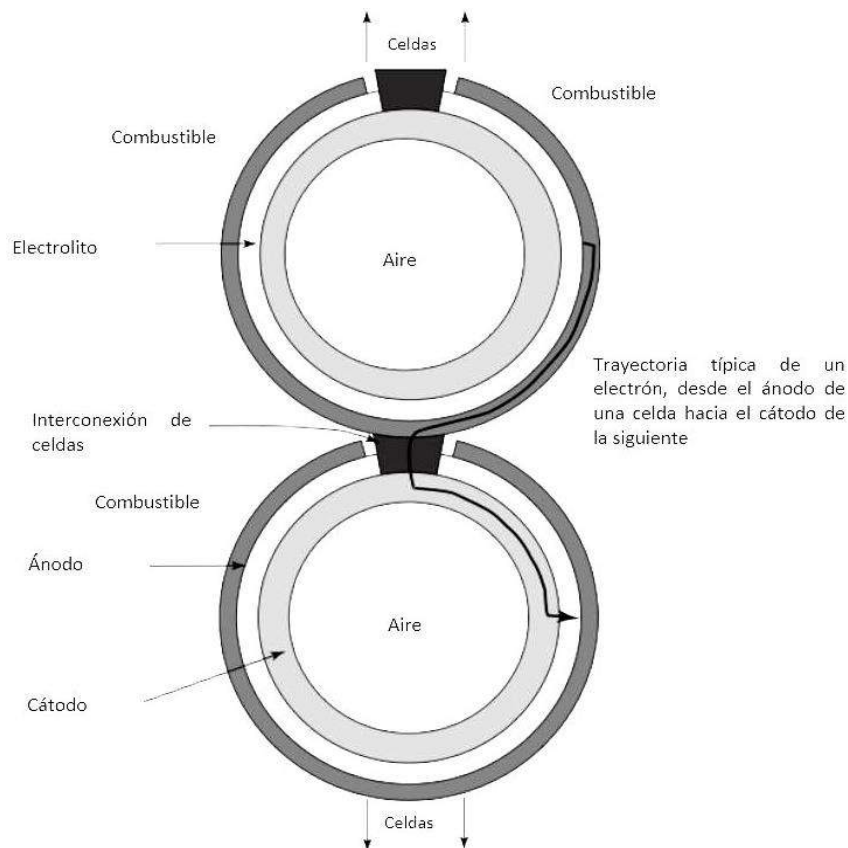


Figura 2.10.4– Vista en corte de una SOFC tubular producida por Siemens Westinghouse.

Los altos costos son debido a los métodos de deposición electroquímica en fase vapor del electrodo y electrolito (EVD), el cual es un proceso por lotes llevado a cabo en una cámara de vacío. Más recientemente, el tubo en base a zirconia ha sido eliminado del diseño y los tubos actualmente se hacen de materiales como los del electrodo en aire, resultando un soporte electrodo-aire (AES) sobre el cual se deposita el electrolito por EVD, seguido de una pulverización de plasma sobre el ánodo. La generación actual de tubos SOFC de Siemens Westinghouse son de 150 [cm] de largo y 2,2 [cm] de diámetro. Estos son dispuestos en stack serie/paralelo de 24 tubos, como se muestra en la Figura 2.10.5.

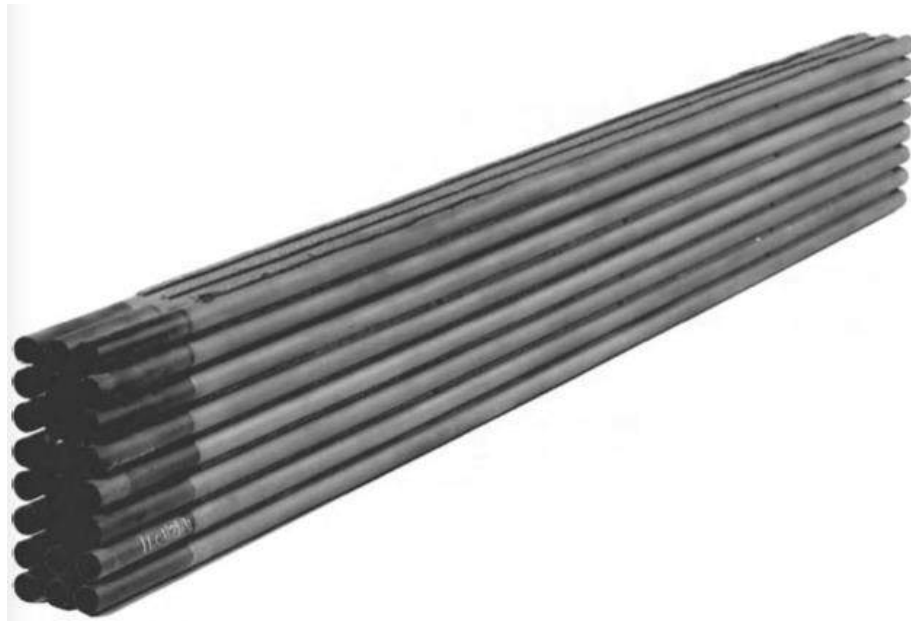


Figura 2.10.5– Stack pequeño de 24 SOFC tubulares.

Una gran ventaja del diseño tubular de las SOFC es que se eliminan las juntas de estanqueidad de gas de alta temperatura. La forma de lograr esto se muestra en la Figura 2.10.6. Cada tubo es fabricado como un tubo de prueba grande, sellado en un extremo. El combustible fluye a lo largo del exterior del tubo, hacia el extremo abierto. El aire es alimentado a través de un tubo fino de alúmina, localizado centralmente dentro de cada celda tubular. El calor generado dentro de la celda hace que el aire adquiera la temperatura de operación. Este aire luego fluye hacia el extremo cerrado, y finalmente retorna hacia el lugar de escape. En este punto, el aire y el combustible sin reaccionar de la mezcla de la salida del ánodo, son instantáneamente

combustionados, tomando la salida de la celda una temperatura superior a los 1000 °C. Esta combustión provee calor adicional para precalentar el tubo de suministro de aire. Así las SOFC tubulares tienen un pre calentador interno y una cámara de combustión de los gases de escape del ánodo, y no requieren juntas de alta temperatura. Finalmente, al disponer de un sellado imperfecto alrededor de los tubos, ocurre una pequeña recirculación de los gases producidos en el ánodo. Esto permite el reformado interno del gas combustible sobre este electrodo de las SOFC, ya que el producto del ánodo contiene vapor.

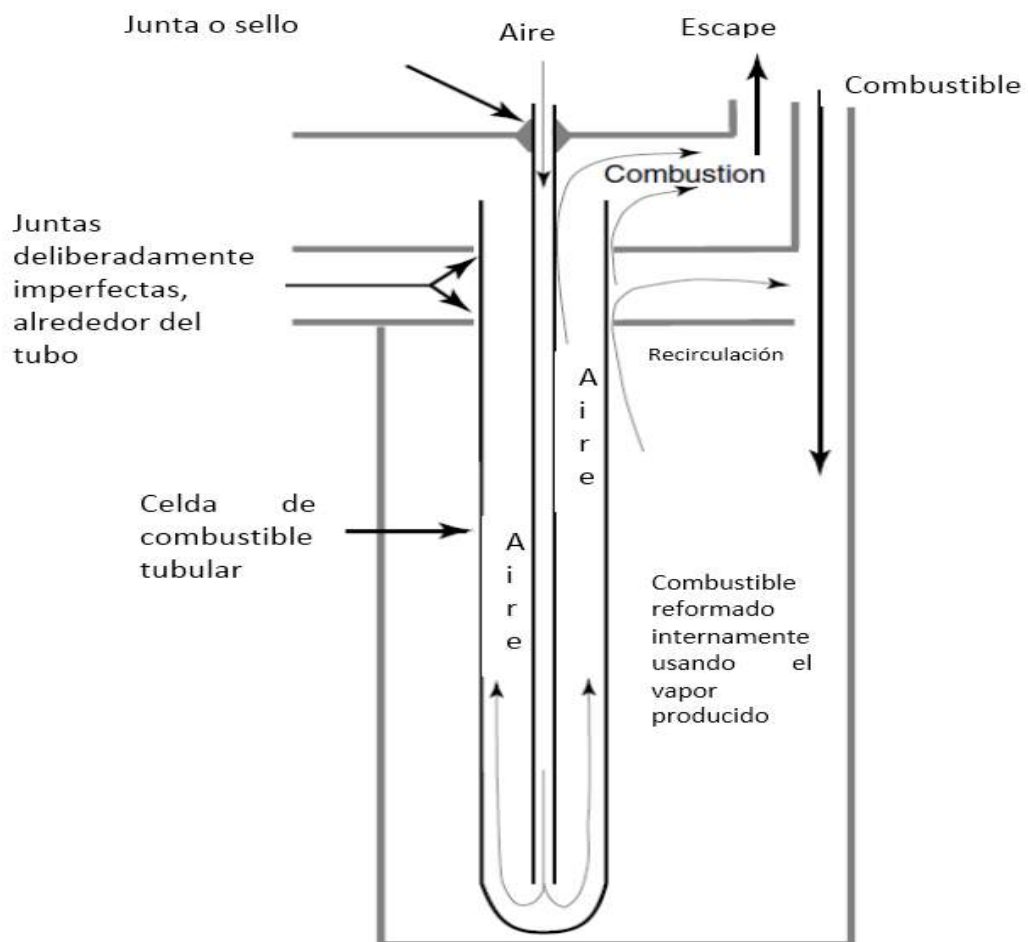


Figura 2.10.6– Diagrama que muestra una construcción de SOFC tipo tubular, sin juntas.

2.10.2.2 Diseño Plano

Durante muchos años han sido desarrolladas alternativas a las SOFC tubulares, en particular varios tipos de configuraciones planas y un diseño monolítico. Las configuraciones planas se parecen más a los ensambles vistos en las celdas PAFC y PEM. Esta estructura bipolar o de placas planas permite una conexión eléctrica simple en serie entre las celdas, sin el largo recorrido de la corriente como el que se establece a través de la celda tubular. El diseño de esta estructura da como resultado pérdidas óhmicas más bajas en comparación con el arreglo tubular. Esto conduce a un rendimiento superior del stack, y a una densidad de potencia mucho mayor. Otra ventaja del diseño plano es que pueden utilizarse métodos de fabricación de bajo costo, tales como; serigrafiado o colada en cinta.

Una de las mayores desventajas del diseño plano es que presenta la necesidad de una junta de estanqueidad alrededor de los bordes de los componentes de la celda. El uso de juntas de compresión es difícil, y se han desarrollado materiales compuestos vidrio-cerámicos en un intento de mejorar el sellado a alta temperatura. Similarmente, las tensiones térmicas sobre las interfases entre los materiales de las celdas y stack, tienden a causar una degradación mecánica, por lo que la robustez es importante. Un aspecto particularmente desafiante es la fragilidad de las celdas SOFC sometidas a tensión. La resistencia a la tracción de la zirconia de las SOFC es solamente alrededor de 20% de su resistencia a la compresión. Los ciclos térmicos también son un problema para las SOFC planas. Finalmente, las cuestiones de esfuerzos térmicos y fabricación de componentes muy delgados, colocan un gran obstáculo en la fabricación de celdas de mayor tamaño. Hasta recientemente, las SOFC planas podían ser fabricadas solamente en tamaños de hasta 5 x 5 [cm]. En la actualidad, se hacen celdas rutinariamente de 10 x 10 [cm]. Tales celdas puede que sean ensambladas dentro del stack construyéndolas dentro de una disposición de marco de ventana de manera tal que varias celdas sean localizadas en una capa del stack. A pesar de su atracción, fundamentalmente en términos de densidad de potencia y eficiencia comparadas con los diseños tubulares, muchas organizaciones han abandonado desarrollos de diseño de SOFC planas debido a todos los problemas técnicos inherentes. Aún así, la tecnología plana sigue siendo desarrollada por compañías alrededor del mundo.

2.10.2.3 SOFC planas integradas y diseños de alta densidad de potencia de tubo plano

La configuración de las SOFC planas integradas busca reunir las ventajas tanto de las disposiciones tubulares y planas. Tiene muchas características similares al diseño tubular original de Westinghouse y consiste en un ensamble de pequeñas SOFC planas fabricadas sobre una carcasa de cerámica. Ésta sirve como colector para el gas combustible, con un arreglo de sellado distinto. En lugar de usar una placa bipolar, las celdas son conectadas por un interconector fabricado sobre la carcasa de la celda. Recientemente, Siemens-Westinghouse ha propuesto un desarrollo de tubos planos que apunta a incrementar la densidad de potencia del stack al reducir el número o longitud de las celdas requeridas para lograr una salida dada. El efecto de esto debería ser el de reducir el tamaño de la planta, con una disminución en los costos como resultado. El arreglo es similar al de la Figura 2.10.6, excepto que los tubos circulares poseen una sección más cuadrada, con menos espacio y más área de contacto entre cada celda.

2.10.3 Rendimiento de las SOFC

Como se mencionó anteriormente, con hidrógeno como combustible, la tensión de circuito abierto de las SOFC es menor que en las MCFC y PAFC. Sin embargo, la mayor temperatura de operación de las SOFC reduce la polarización. Entonces, las caídas de tensión en estas celdas están gobernadas principalmente por las pérdidas óhmicas en los componentes de las celdas, incluyendo aquellos relacionados con los colectores de corriente. La contribución a la polarización óhmica en una celda tubular es típicamente 45 % del cátodo, 18 % del ánodo, 12 % del electrolito y 25 % de la interconexión. Estos componentes tienen espesores de 2,2; 0,1; 0,04 y 0,085 [mm] respectivamente, y resistividades a 1000 °C de 0,013; 3×10^{-6} ; 10 y 1 [Ω cm], respectivamente. Las pérdidas óhmicas del cátodo predominan a pesar de las altas resistividades del electrolito y la interconexión de la celda, debido a que la trayectoria de conducción es menor en estos componentes y a la larga trayectoria de la corriente en el plano del cátodo.

2.10.3.1 Influencia de la presión

Las SOFC, al igual que todos los otros tipos de celdas, muestran una mejora en el rendimiento con el incremento de la presión de la celda. A diferencia de las celdas de baja y media temperatura, la mejora es principalmente debido al incremento en el potencial de Nernst.

Estudios han demostrado con celdas AES, que éstas pueden operar a presiones de hasta 15 [atm] tanto con hidrógeno como con gas natural. El funcionamiento a alta presión es particularmente beneficioso cuando se utilizan las SOFC en un sistema de ciclo combinado con turbinas de gas. En otros casos, como con las celdas PEM, los costos de potencia involucrados en comprimir los reactivos hace que los beneficios sean marginales.

2.10.3.2 Influencia de la temperatura

La temperatura de una celda SOFC tiene un marcado efecto en su rendimiento, aunque los detalles variarán ampliamente entre los tipos de celdas y los materiales usados. El efecto predominante es que las temperaturas altas aumentan la conductividad de los materiales y esto reduce las pérdidas óhmicas dentro de la celda. Como hemos visto anteriormente, éstas son el tipo de pérdidas más importante en las SOFC.

Para los ciclos combinados con SOFC y los sistemas híbridos, es beneficioso mantener la temperatura de funcionamiento alta. Para otras aplicaciones tales como cogeneración, y aplicaciones móviles, es una ventaja operar a bajas temperaturas, ya que las altas temperaturas traen dificultades en la construcción y en los materiales. Desafortunadamente, el rendimiento de las SOFC disminuye notablemente a medida que la temperatura disminuye, como se muestra en la Figura 2.10.7. De hecho, si se utiliza zirconia en lugar de LGSM como electrolito, el rendimiento cae aún a temperaturas más altas, requiriéndose temperaturas de operación de entre 900 y 1000 °C.

Además como se mencionó en la sección de interconexión de celdas, una de las principales ventajas de operar a temperaturas más bajas es la posibilidad de utilizar métodos y materiales de construcción más económicos. Hacer electrolitos y

electrodos que funcionen bien a temperaturas inferiores es uno de los principales objetivos en las investigaciones actuales de las SOFC.

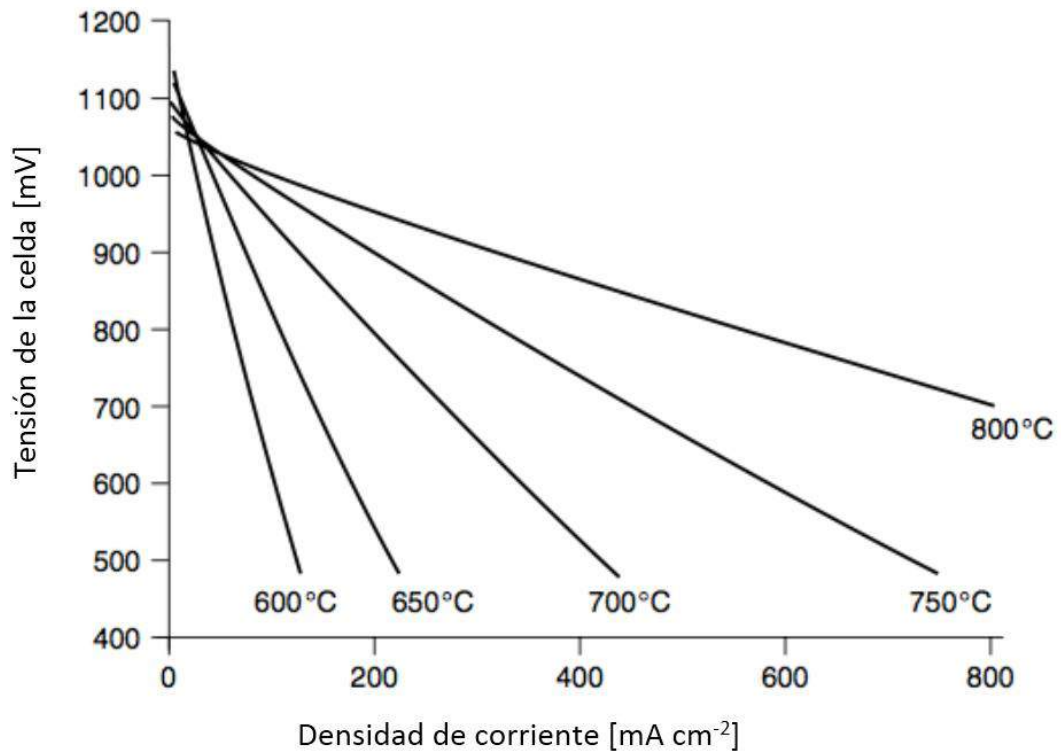


Figura 2.10.7– Rendimiento de una celda típica con electrolito LSGM.

2.10.4 SOFC de temperatura intermedia (IT)

Durante los años 1970 y 1980, el apoyo para el desarrollo de las SOFC vino de grandes fabricantes de equipos de generación tales como Westinghouse, ABB, y GEC. El enfoque estuvo en el desarrollo de sistemas grandes, beneficiándose así de la producción en volumen de las celdas.

Fueron requeridas temperaturas altas (y todavía lo son para sistemas híbridos de SOFC). En 1990 se empieza a reconocer que si se iban a construir sistemas más pequeños habría ventajas de costos en la reducción de la temperatura de funcionamiento, siempre que la resistencia interna de la celda y la cinética de los electrodos sean adecuadas y llevando a cabo el reformado interno si fuera posible. Más recientemente, el desarrollo de unidades más pequeñas ha sido apoyado por el cambio de paradigma en el negocio de la generación de potencia en el cual se hace un énfasis creciente en los sistemas de potencia distribuida, generación integrada y la

cogeneración. Este cambio en el entorno empresarial ha sido provocado por una liberalización de los mercados energéticos establecidos en los países desarrollados. A eso tendríamos que añadirle la necesidad en muchas regiones subdesarrolladas del mundo de pequeños suministros de potencia para áreas remotas. Finalmente ha habido un interés creciente, mostrado recientemente por algunas compañías automotrices, para suministrar la potencia requerida por el equipamiento adicional de vehículos, tales como aire acondicionado, dirección asistida eléctricamente, y otras cargas eléctricas de gran consumo. Así encontramos que, sistemas estándar de 14 [V] que han funcionado bien por muchos años, están siendo sustituidos por sistemas de 42 [V] para entregar más potencia al creciente número de accesorios para vehículos.

Ya se han mencionado materiales que podrían ser usados como electrolito en las SOFC de baja temperatura. Si asumimos que el electrolito no debería contribuir con más de 0,15 [V cm²] a la resistencia específica superficial total de la celda, entonces para un espesor de 15 [μm], la conductividad iónica específica asociada (σ) del electrolito debería exceder 10⁻² [S cm⁻¹] (dado que $\sigma = L / ASR = 0,0015/0,15$).

Claramente, la zirconia estabilizada con itrio tiene la conductividad iónica suficiente para cumplir el objetivo alrededor de 700 °C, y para el óxido de cerio-gadolinio la temperatura es de alrededor de 500 °C. Esto asume que los electrolitos se pueden fabricar con espesores de 15 [μm]. De hecho, tales películas delgadas se pueden hacer mediante una variedad de técnicas, pero debido a que el material es tan frágil es necesario proveer de un soporte al electrolito en tales celdas. Es decir, el electrolito delgado no tiene la resistencia mecánica para soportar los electrodos como en el caso de las SOFC planas convencionales de alta temperatura. La mayoría de los fabricantes han optado por soportar al electrolito sobre ánodos relativamente gruesos, y estos son a menudo conocidos como estructuras PEN (electrodo Positivo – Electrolito – electrodo Negativo) de película gruesa. Las celdas soportadas en el ánodo pueden ser sinterizadas a temperaturas de alrededor de 1400 °C para producir un electrolito denso y delgado mientras que mantiene una razonable permeabilidad para el ánodo Ni-YSZ.

Uno de los problemas con las celdas soportadas en el ánodo es que cualquier diferencia en la expansión térmica entre el ánodo y el electrolito se vuelve más significativa que las SOFC de alta temperatura. Por esta razón, muchos desarrolladores usan ánodos de cermet de níquel porosos con regiones de interfase

hechas de Ni/YSZ dopado con cerio. El operar a temperaturas por debajo de los 700 °C implica que puedan usarse placas bipolares planas metálicas, y a medida que disminuye la temperatura, menor es la exigencia para el acero. Los aceros inoxidable ferríticos pueden ser usados por debajo de alrededor de los 600 °C, y estos tienen la ventaja de que tienen un coeficiente de expansión térmica bajo. Los cátodos convencionales de LSM-YSZ pueden ser utilizados pero existen muchos desarrollos en progreso para mejorar los materiales del cátodo, ya que las sobretensiones se vuelven más significativas a medida que las temperaturas de la celda descienden.

El sellado de este tipo de stack es también un problema, como en los convencionales planos. Los gases de aire y combustibles son distribuidos sobre el cátodo y el ánodo y las velocidades de flujo se ajustan para asegurar la utilización casi completa del combustible a medida que éste deja el stack, donde cualquier exceso de combustible es quemado. Es también posible usar juntas compatibles en celdas que operan cerca de los 500 °C, lo cual da una flexibilidad mucho mayor en el diseño del stack, que cuando se utilizan juntas de vidrio. Investigadores han aprovechado el pequeño valor de expansión térmica de los aceros ferríticos y los electrolitos YSZ para hacer estructuras de película gruesa PEN soportadas sobre una lámina porosa de acero inoxidable. Se requiere que las estructuras sean muy robustas y capaces de soportar los ciclos de temperatura que son esperados en las aplicaciones IT-SOFC.

La búsqueda de nuevos materiales para IT-SOFC es actualmente una actividad clave. Materiales de cerio, como hemos mencionado anteriormente, son más conductivos que el tradicional YSZ, excepto que el cerio es inestable a temperaturas elevadas en atmosferas de reducción. Afortunadamente, si la temperatura de operación es tan baja como 500 °C, entonces la conductividad electrónica incrementada causada por la reducción de iones Ce^{4+} a Ce^{3+} es relativamente baja y entonces este problema parece no ser una gran preocupación. Los electrolitos lantano galato son también investigados para aplicaciones IT-SOFC, y el tiempo dirá que material ofrece mejores perspectivas, tanto económicas como técnicas, para sistemas comerciales.

BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2

[1] **On the Voltaic Polarization of Certain Solid and Fluid Substances**, por C. Friedrich Schönbein, **Philosophical Magazine and Journal of Science**, 1839.

[2] **Tecnología para el hidrógeno: Pila de Combustible** por María Esther Guervós Sánchez, 2003.

<http://estherguervos.galeon.com/31tec.pdf>

[3] **Pilas de combustible en el sector aeronáutico** por Ana Isabel Castro Romero, 2014.

<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/60211/fichero/Pfc+Ana+Isabel+Castro+Romero.pdf>

[4] **On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum** por W. R. Grove, **Philosophical Magazine and Journal of Science** vol. XIV, 1839.

[5] **Pilas de combustible de membrana polimerica**, Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos RuizMorales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós y Pedro Gómez-Romero, 2011.

<http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/viewFile/268104/355685>

[6] **Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica** por Ulises Cano Castillo, 1999.

<http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>

[7] **Fuel Cell Systems Explained Second Edition**, por James Larminie (Oxford Brookes University, UK), Andrew Dicks (University of Queensland, Australia), 2003.

[8] **Termodinámica, Sexta Edición** por Kurt C. Rolle, 2006.

[9] **Seminario sobre la obtención de metanol, propiedades y usos** por Roberto Rodriguez.

http://www.edutecne.utn.edu.ar/procesos_fisicoquimicos/Obtencion_de_Metanol.pdf
[Referencias Capitulo 2/Obtencion_de_Metanol.pdf](#)

[10] Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas por Alfonso Grande Ruiz, 2014.

<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/90048/fichero/Proyecto+Fin+de+Grado-Alfonso+Grande+Ruiz.pdf>

[11] Tecnología para el Hidrógeno: Pilas de Combustible Alcalinas por Maria Esther Guervós Sánchez, 2003.

[12] Fuel Cell Handbook (Seven Edition), by EG&G Technical Services, Inc. Noviembre 2004.

[13] Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells por J Schoonman, J. P. Dekker, J. W. Broers y N.J. Kiwiet, 1991.

CAPÍTULO 3. APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

3.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad las tecnologías de las celdas y sus combustibles se encuentran en pleno desarrollo, en una etapa primaria desde el punto de vista comercial. Las principales actividades están centradas hoy en día en la investigación y la demostración de las diversas aplicaciones, en las que las celdas de hidrógeno pueden satisfacer la demanda de energía. Su verdadero potencial está basado en el empleo del hidrógeno como combustible, de una manera más eficiente y limpia que otras alternativas tecnológicas disponibles en la actualidad.

La “industria” de las celdas de combustible no está en realidad conformada como una industria en sí. En lugar de esto, consiste en un número de diversas compañías con diferentes tecnologías, aplicaciones, aspiraciones de mercado, modos de comercialización, y cadenas de suministros. Las tasas de natalidad y mortalidad de las empresas en esta "industria" siguen siendo altos, y es probable que esto continúe durante unos años, o en la medida que surjan las verdaderas propuestas de valor para aplicaciones de células de combustible.

Las celdas de baja temperatura son importantes dentro de un sistema energético basado en la “economía del hidrógeno”, particularmente para el sector de transporte vehicular, presentando una alternativa de sustitución en el futuro a la actual “economía del petróleo”. Dentro de ellas, las del tipo de membrana de intercambio protónico (celdas PEM), parecen las más adecuadas tanto para usos móviles como para usos estacionarios. Mientras que por otro lado, las celdas de alta temperatura tienen ventajas en usos estacionarios, y en particular para aplicaciones de generación de energía distribuida en módulos de alta potencia.

Con relación a los mercados potenciales susceptibles de recibir esta tecnología, existen tres modelos bien definidos: a) **mercado estacionario** para la generación y suministro de energía eléctrica a instalaciones fijas, caracterizado por el financiamiento de proyectos procedentes de fondos públicos, b) **mercado móvil** para vehículos automotores, caracterizado por importantes alianzas entre empresas petroleras y automotrices y c) mercado de **aplicaciones electrónicas**, tales como teléfonos celulares y laptops, caracterizados por el interés de compañías multinacionales que llevan adelante programas de desarrollo propios.

Esto se muestra en la Tabla 3.1.1, donde también se observan valores típicos de potencias de las celdas utilizadas y el tipo de las mismas.

Tabla 3.1.1– Clasificación de los distintos tipos de aplicaciones de las celdas de combustible.

Tipo de Aplicación	Definición	Rango de potencia típico	Tecnología típica	Ejemplos
Portable	Unidades que se construyen dentro, o se montan en productos que están diseñados para ser trasladados, incluyendo unidades de energía auxiliar (APU).	1 W - 20 kW	PEMFC DMFC	<ul style="list-style-type: none"> • APU no motrices (casas rodantes, barcos, iluminación). • Aplicaciones militares (potencia portable para soldados, generadores portátiles) • Productos portátiles (linternas, cargadores de baterías, electrónicos personales)
Estacionaria	Unidades que proveen energía eléctrica (y a veces calor) pero que no son diseñadas para moverse.	0,5 kW - 400 kW	PEMFC SOFC MCFC PAFC AFC	<ul style="list-style-type: none"> • Gran potencia motriz estacionaria • Sistemas combinados grandes (calor y potencia) • Fuentes de potencia continua
Transporte	Unidades que proveen energía para la propulsión a vehículos	1 kW - 100 kW	PEMFC DMFC	<ul style="list-style-type: none"> • Vehículos para manipulación de materiales (samps) • Vehículos a celdas de combustible • Camiones y buses

De los tres mercados mencionados, se prevé que el mercado móvil para vehículos automotores tenga un crecimiento más acelerado que los demás, debido a la importancia de los actores involucrados, y al impacto de la producción masiva de celdas de combustible sobre los compromisos de reducción de emisiones provenientes del sector transporte. Sin embargo, dado que la potencia unitaria de las celdas tipo PEM puede variar desde unos pocos kilowatt hasta 1 [MW], su utilización podría combinarse con complementos de generación de electricidad en sistemas estacionarios y de esta forma favorecer el desarrollo de sistemas de generación distribuida.

La principal barrera al desarrollo de estos mercados en la actualidad está constituida por el alto costo unitario del [kW] instalado.

Las celdas de combustible estacionarias podrían abastecer de energía a los mercados eléctricos constituidos por:

- Usuarios individuales con altas exigencias en lo que se refiere a calidad de producto,
- Sistemas de energía distribuida,
- Mercados aislados, tanto en regiones carentes de todo recurso energético renovable o como complemento de los mismos,
- Mercados rurales agrupados o dispersos.

Se puede decir que en la Argentina no existen barreras regulatorias específicas a la introducción de las celdas de combustibles en los diferentes tipos de mercado [1]. Esto se debe a que por tratarse de una tecnología que se encuentra en desarrollo, no ha merecido un tratamiento legislativo o administrativo particular, y las regulaciones de carácter general no afectan lo que podría ser en el futuro la introducción de este tipo de medios de producción de energía.

La ley N° 24.065 “Régimen de la Energía Eléctrica” [2], no trata sobre la inserción de energías alternativas en el modelo de desarrollo del sector. Esto resulta claro al observar el capítulo IX de dicha ley, en el que se establecen las normas referidas al Despacho de Cargas (DNDC) en el ámbito del Sistema Argentino de Interconexión.

El artículo 35 establece que la Secretaría de Energía dictará la normativa a la que debe ajustarse el DNDC, atendiendo a los siguientes principios:

- a) Permitir la ejecución de los contratos libremente pactados entre los generadores, grandes usuarios y distribuidores;
- b) Despachar la demanda requerida, en base al reconocimiento de precios de energía y potencia que deberán comprometerse explícitamente a aceptar los actores del mercado, para tener derecho a suministrar o recibir electricidad no pactada libremente entre las partes.

A su vez, en el artículo 36 dispone que los generadores perciban por la energía vendida una tarifa uniforme para todos en cada lugar de entrega que fije el DNDC, basada en el costo económico del sistema.

Estas normas fijan criterios económicos para el despacho de las centrales convencionales hidroeléctricas, térmicas y nucleares. Pero al no haber sido complementadas con normas específicamente orientadas a la inserción de las fuentes alternativas en los mercados mayoristas y en la prestación del servicio público, instalan una importante barrera regulatoria económica a las inversiones destinadas a la generación eléctrica en base a fuentes alternativas renovables.

Mientras que las compañías fabricantes de celdas PEM y SOFC permanecen como las más numerosas por lejos, otras compañías químicas mantienen posiciones en la industria importantes. Se han comercializado celdas MCFC para ser instaladas en parques de energía renovables (solar, eólica, etc.), mientras que celdas DMFC, AFC e incluso PAFC mantienen su posición en el mercado, cada una dirigida a cumplir requerimientos específicos de los consumidores. Y aunque compañías importantes han abandonado el sector, las celdas PEM de alta temperatura permanecen como una parte importante de la industria de las celdas de combustible [3].

En cuanto a las aplicaciones móviles, más específicamente hablando en el sector transporte, el hidrógeno se encuentra como el combustible potencialmente más favorable. La introducción de nuevos tipos de buses en el transporte público urbano es un proceso desafiante que incluye el testeo, la demostración y la producción, limitada con una tendencia a incrementar el número de vehículos. Los buses a celda de combustible (FCB) continúan siendo demostrados para ser operados en el transporte público en varios lugares alrededor del mundo. Muchos de estos proyectos han sido lanzados en los últimos 10 años, en diferentes etapas de implementación. La gran mayoría han sido completados, y algunos aún hoy se mantienen activos.

A continuación mencionaremos los principales proyectos en desarrollo de autobuses a celda de combustible:

El proyecto *HyFLEET:CUTE* ha involucrado la operación de 47 buses a hidrógeno en el servicio de transporte público en diez ciudades de tres continentes. Comenzó en 2006 terminando en 2009. El proyecto fue co-fundado por la Comisión Europea y 31 socios de la industria a través del “Programa en el marco de la Sexta Comisión”.

El proyecto *ECTOS (Sistema de transporte ecológico urbano)* fue una iniciativa para testear tres buses a hidrógeno de la marca Citaro en Reykjavic, Islandia. Fue financiado por la Comisión Europea. El proyecto comenzó a mediados del año 2003 y actualmente los buses se encuentran fuera de servicio.

STEP (Proyecto de Energía Sustentable en el Transporte) es un proyecto para explorar el uso de energías alternativas en el transporte en Perth, Australia. Incluye la operación de tres buses a hidrógeno Citaro. Fue fundado por el gobierno de Western Australia con el soporte del gobierno nacional. El proyecto comenzó a mediados del año 2004 y al igual que el proyecto *ECTOS*, los buses se encuentran fuera de servicio. Podemos mencionar también el proyecto activo *CHIC (Hidrógeno Limpio en Ciudades Europeas)*, el cual involucra la integración de 26 buses en operaciones del transporte público y rutas de colectivos en cinco lugares de Europa – Aargau (Suiza), Bolzano (Italia), Londres (Reino Unido), Milán (Italia), y Oslo (Noruega) –. El proyecto CHIC es financiado por la Unión Europea y posee 25 socios a través de Europa, entre los que se incluyen socios fabricantes de suministros de vehículos y la infraestructura de recarga. Guía a más regiones en el continente en sus primeras aplicaciones de buses a celda de combustible en el transporte público desde el 2012 en adelante. Los colectivos en el proyecto CHIC fueron suministrados por tres fabricantes diferentes – Mercedes-Benz (Alemania), Van Hool (Bélgica) y Wrightbus (Reino Unido).

Alemania a su vez cuenta con el proyecto “*NaBuZ demo*” (*Demostración de Sistemas de Buses Sustentables del Futuro*), en el cual la empresa Hamburger Hochbahn AG produjo cuatro colectivos Mercedes-Benz Citaro. Estos fueron puestos en servicio en el año 2011.

Por otra parte, el Laboratorio de Energía Renovable Nacional (NREL), perteneciente a Estados Unidos, ha publicado recientemente un reporte documentando el progreso y los logros de demostraciones de buses a hidrógeno en dicho país. Describe el estado actual y los desafíos de la propulsión a través del hidrógeno para el transporte y resume la introducción de los autobuses a celda de combustible en América del Norte. Los tres programas principales son:

1. *Administración Federal de Transito (FTA) Programa nacional de buses a celda de combustible (NFCBP)*, el incluye el desarrollo de once buses nuevos, expandiendo desde los fabricantes de celdas a través de Ballard y UTC Power para incluir Hydrogenics y Nuvera, y explorando múltiples tamaños de buses y diseños de propulsión híbrida.
2. *Grupo de demostración del Área de la Bahía de Cero Emisión (ZEBA)*, incluye doce buses a celda de combustible de última generación con un chasis Van Hool rediseñado, el novedoso sistema de celda de combustible de UTC y un sistema de propulsión híbrido integrado.

3. *La demostración de buses a celda de combustible de BC Transit* incluye veinte de estos vehículos en Whistler, Canadá. Fueron fabricados por New Flyer, y utilizan celdas de combustible de Ballard con un sistema de propulsión híbrida ISE/Siemens.

Otros proyectos que valen la pena mencionar se encuentran en China, donde más de 50 FCB fueron utilizados durante los Juegos de Asia 2010 y en los Juegos Olímpicos del 2008. En Japón, Toyota-Hino ha lanzado varios autobuses en el 2003, mientras que en Corea del Sur, un bus de la marca Hyundai se encuentra funcionando desde el 2006.

En paralelo a estos proyectos existen varios convenios entre empresas, gobiernos, universidades, en los cuales los fabricantes proveen de sus productos a organismos estatales para la obtención de datos de desempeño y mediante una retroalimentación poder realizar las mejoras necesarias en pos de conseguir una tecnología ecológica y a la vez rentable.

En este capítulo, analizaremos la factibilidad de aplicar este tipo de tecnología en la ciudad de Mar del Plata y los posibles impactos que podría ocasionar en el entorno.

3.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE EN LOS AUTOBUSES URBANOS

Todos los modelos de vehículos a celda de combustible usan motores eléctricos para impulsar las ruedas, y esta propulsión es lograda típicamente a través de la combinación de un sistema de almacenamiento eléctrico (batería) y una pila de hidrógeno a bordo del autobús. Dependiendo del grado de hibridación, la batería por sí sola puede proveer de electricidad al motor de manera de impulsarlo una cierta distancia. El sistema de batería debería ser complementado con un sistema de almacenamiento de hidrógeno y una celda de combustible, con la meta de extender la autonomía del vehículo hasta más de 450 km. Los primeros buses a celda de combustible (FCB) involucraban un tren de propulsión eléctrico, donde una celda de combustible generaba electricidad, la cual era suministrada directamente al motor eléctrico. La nueva generación de buses está basada en un concepto híbrido.

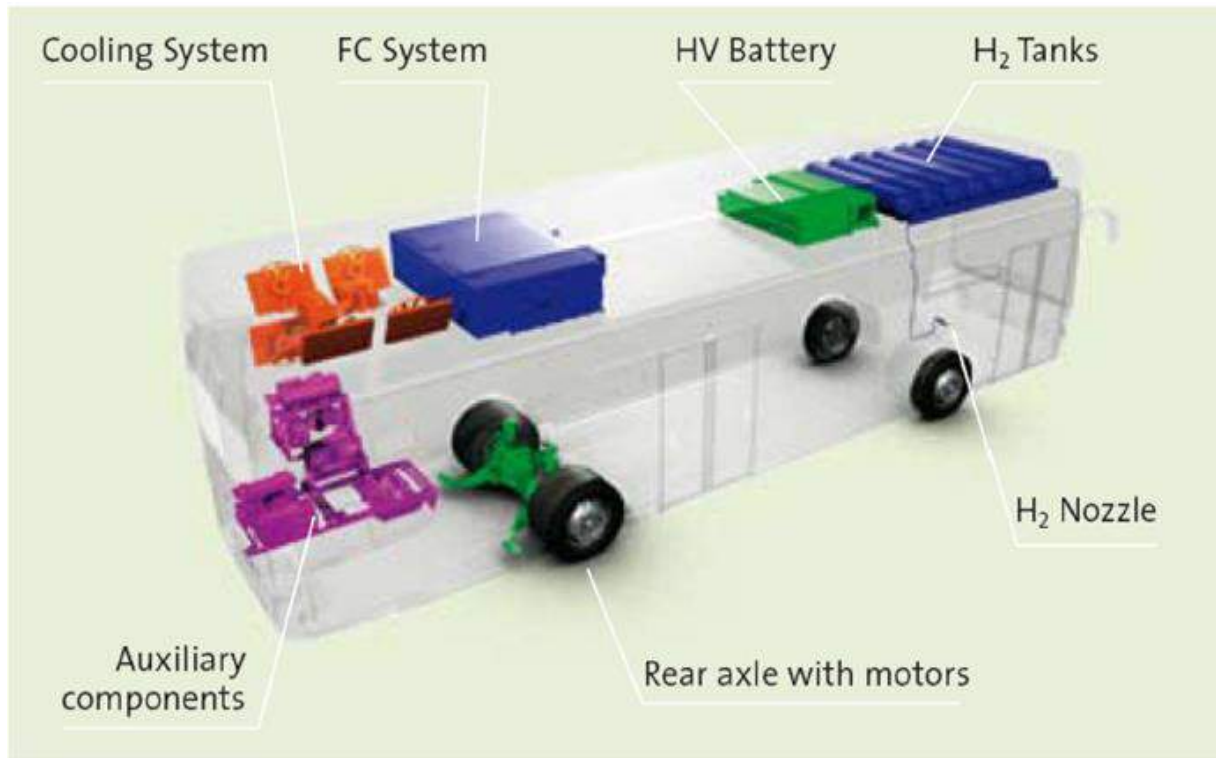


Figura 3.2.1– Componentes principales de un bus a celda de combustible.

La Figura 3.2.1 muestra una configuración típica de los componentes de un FCB. Los sistemas principales son: *celda de combustible*, *almacenamiento de energía*, *almacenamiento de hidrógeno*, *tracción*, *aire acondicionado*, y *auxiliares*.

- **Sistema celda de combustible:** En un FCB, el sistema de tracción eléctrica consiste en un inversor, un motor eléctrico y un cardan, los cuales convierten la energía generada por la pila de hidrógeno en potencia de tracción para mover el bus. La celda de combustible y sus componentes adicionales generalmente se encuentran ubicados sobre el techo del autobús.

Como hemos explicado anteriormente, las celdas de combustibles se clasifican por su electrolito y características de operación. Para aplicaciones en vehículos, mayoritariamente se usan celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM). Estas son relativamente livianas y tienen una baja temperatura de operación. Funcionan con hidrógeno y oxígeno proveniente del aire.

Las celdas de combustible alcalinas (AFC) están hechas por una de las tecnologías más maduras en el ámbito de las celdas de combustible, y poseen una eficiencia aproximada del 60%.

Los principales fabricantes de celdas de combustible para esta aplicación son Ballard Power Systems and Hydrogenics (Canada), United Technologies Corporation (UTC) Fuel Cells, Enova Systems (Estados Unidos), Shanghai Shen-Li High Tech Co. Ltd. (China), Siemens and Proton Motor Fuel Cell GmbH, (Alemania), Toyota (Japón), Hyundai Motor Co. (Corea del Sur) [4].

- **Carrocería:** En este estudio tratamos particularmente los colectivos convencionales de 12 metros de longitud. Los asientos están distribuidos de distinta manera según el fabricante donde la capacidad varía entre 25 y 40 personas. Esta se ve incrementada por la cantidad de pasajeros que pueden viajar de pie, la cual suele oscilar entre 30 y 50 personas. Generalmente cuentan con sistemas auxiliares de confort, tales como calefacción, aire acondicionado, iluminación led, etc.

- **Almacenamiento de energía:** Se encuentran generalmente basados en baterías y/o ultracapacitores (generalmente por encima de los 100 [kW]). La máxima potencia de salida y la capacidad de almacenamiento varía dependiendo de la arquitectura híbrida. La tecnología de batería ion-litio es la más apropiada para el uso en buses. Las baterías se ubican usualmente sobre el techo del colectivo. Los FCB son equipados con un sistema de freno regenerativo.

- **Almacenamiento de hidrógeno:** El hidrógeno gaseoso se utiliza como combustible. Éste es almacenado en tanques para gas comprimido y el número de estos es decisivo para la máxima autonomía con la desventaja de que limita la capacidad de pasajeros. El sistema de almacenamiento de hidrógeno ha sido reducido como resultado de las mejoras en la eficiencia del tren de propulsión. Esto ha conducido a una reducción en el peso total de los autobuses. Los cilindros que almacenan el hidrógeno a bordo operan a una presión de 350 bares aproximadamente.

- **Propulsión:** El motor eléctrico puede ser ya sea un motor grande principal o puede que esté montado (está diseñado junto con la rueda). A su vez, el bus puede estar equipado con un sistema de tracción central, el cual está localizado en el lado izquierdo de la parte trasera del bus. El eje trasero tiene dos motores que impulsan cada rueda y que han sido específicamente desarrollados para lograr los requerimientos de velocidad, capacidad de carga y eficiencia energética. Además durante el proceso de frenado estos sirven como generadores para la regeneración de energía.

- **Refrigeración:** Mientras el hidrógeno fluye a través de la celda de combustible, se produce agua como resultado de la reacción química. Parte de esta se convierte en vapor y abandona el sistema con facilidad. Dado que las celdas PEM son muy sensibles al calor, éstas deben ser refrigeradas. Por lo tanto el subproducto resultado de generar electricidad siempre será parcialmente convertido en agua líquida que se puede acumular en la celda y desacelerar el proceso. Esto puede suceder en tiempos muertos o a máxima velocidad. Es por esto que todas las células PEM necesitan un mecanismo que limpie las pilas de vez en cuando o bien la producción de electricidad sea a un ritmo menor. La mayoría de los fabricantes de celdas utilizan sistemas líquidos refrigerados, con radiadores para disipar el calor.
- **Auxiliares:** Los componentes auxiliares en los FCB puede que también sean accionados eléctricamente. Esto significa que operan solamente cuando son demandados y no se encuentran continuamente impulsados. Esta solución es común para los buses urbanos, los cuales están basados en un concepto híbrido. Esto dará como resultado en una eficiencia más alta y en un mantenimiento menor de los componentes.

3.3 NUEVA GENERACIÓN DE AUTOBUSES URBANOS HÍBRIDOS

En la actualidad, existen distintas empresas que se encuentran desarrollando autobuses que combinan la propulsión con celda de combustible complementándose con baterías, sistema de frenado regenerativo, ultracapacitores, entre otras.

La mayoría de los fabricantes no diseñan estos autobuses por completo, sino que suelen estar integrados por desarrollos pertenecientes a empresas que se especializan en cada componente.

A continuación, citaremos los modelos más utilizados por las distintas empresas de transporte y proyectos de todo el mundo.

Bus híbrido a celda de combustible Mercedes-Benz:

Mercedes-Benz ha promovido el uso de autobuses híbridos a celda de combustible en todo el mundo durante los últimos 9 años [4]. Desde el año 2003, un total de 36 autobuses Mercedes-Benz Citaro equipados con pilas de combustible de segunda generación, circularon un total combinado de más de 2,2 millones de kilómetros en unas aproximadamente 140.000 horas de operación.

La producción de la segunda generación de estos FCB comenzó en Noviembre de 2010 bajo el proyecto CHIC. En comparación con los autobuses de pila de combustible que se ensayaron en Hamburgo en 2003, el nuevo Citaro FuelCELL Híbrido, Figura 3.3.1, ofrece varias nuevas características significativas: la hibridación con recuperación de energía y almacenamiento en baterías de ion-litio, motores eléctricos de mayor potencia con 120 [kW] de salida continua en las ruedas, unidades de toma de fuerza electrificados y pilas de combustible mejoradas. Estos lograron una mayor vida útil, de por lo menos seis años o 12.000 horas de funcionamiento.

Las nuevas incorporaciones a este autobús son las baterías de ion-litio, que acumulan energía recuperada de los frenos. Con esta potencia almacenada, el híbrido Citaro FuelCELL tiene una autonomía de varios kilómetros, operando solamente con la energía de la batería. En general, el diseño de los nuevos autobuses FuelCELL es en gran parte el mismo que el de los autobuses híbridos de Mercedes-Benz BlueTec que se ejecutan en el servicio regular; los cuales también reciben energía eléctrica de un generador diésel. Gracias a la mejora de componentes de la celda de combustible e hibridación con baterías de ion-litio, el Citaro FuelCELL Híbrido ahorra casi un 50% en el uso de hidrógeno en comparación con la generación anterior. La eficiencia total del

sistema de pila de combustible también ha sido mejorada. Este autobús a celda de combustible tiene una autonomía de unos 250 kilómetros.



Figura 3.3.1– Autobús a celda de combustible de la marca Mercedes Benz

Autobús híbrido a celda de combustible Van Hool:

Van Hool (Bélgica) es el mayor fabricante independiente de autobuses integrados y cabinas en Europa Occidental. Más del 80% de la producción de la empresa se exporta: dos tercios permanecen en Europa, y el resto se comercializa en América, África y Asia. En un esfuerzo conjunto con UTC Power (United Technologies Corporation), proveedor de sistemas de celdas de combustible, Van Hool desarrolló autobuses de celda de combustible para los mercados europeos y estadounidenses. Siemens suministra los dos motores eléctricos de inducción de corriente de alterna, con una potencia de 85 [kW] cada uno, convertidores, y el software de tracción adaptado.

Dentro del proyecto de demostración ZEBA, se incluyen 12 autobuses de nueva generación a celda de combustible híbridos y dos nuevas estaciones de abastecimiento de combustible de hidrógeno. Los autobuses son de 12 metros de

largo, de piso bajo, construidos por Van Hool con un sistema de propulsión eléctrica híbrida que incluye un sistema de pila de combustible de UTC Power con una potencia de 120 [kW] y una batería avanzada de ion-litio (energía nominal: 17,4 [kWh] y la potencia nominal 76 a 125 [kW]). Ocho sistemas Dynetek, tipo 3 cilindros y de 350 bares, se encuentran montados en el techo. Estos autobuses cuentan con mejoras significativas con respecto a las dos generaciones anteriores de autobuses de pila de combustible que se demostraron en California, Connecticut, y Bélgica. Estas mejoras incluyen un chasis Van Hool rediseñado, más ligero en peso, más bajo, el cual posee un centro de gravedad más bajo para una mejor distribución del peso. El autobús tiene una velocidad máxima de 88 [km/h]. El costo de compra de estos autobuses es de unos \$ 2,5 millones.

Uno de los ejemplos es el bus de la marca Van Hool, que se muestra en la Figura 3.3.2. Este es un vehículo híbrido que combina una celda de combustible con tres módulos de baterías de ion-litio, con una capacidad de 17,8 [kWh].

La celda de combustible que utiliza es una PEM de 120 [kW] desarrollada por la empresa UTC Power. Ambas fuentes de energía son administradas por una unidad de control de la marca Siemens, conduciendo los flujos de potencia necesarios hacia dos motores.



Figura 3.3.2– Autobús a celda de combustible de la marca Van Hool.

Autobús híbrido a celda de combustible New Flyer:

En Norteamérica, la empresa que lidera el sector es New Flyer, con la mayor cantidad de vehículos de transporte de carga fabricados para Estados Unidos y Canadá. Ofrece una línea amplia de productos en la industria, incluyendo sistemas de propulsión impulsados por diésel, GNC, electricidad (trolley) y celdas de combustible a hidrógeno. El modelo que presenta la compañía para esta tecnología es el New Flyer H 40 LFR, el cual se puede ver en la Figura 3.3.3. Utiliza una celda de combustible Ballard HD6, de 150 [KW] de potencia. El almacenamiento de energía se lleva a cabo en una batería de ion-litio que le da una autonomía de 450 kilómetros. Su capacidad es de 36 personas sentadas, más 23 personas paradas. El peso de este modelo es alrededor de 15000 [kg].

Como un eficiente integrador de las tecnologías de transporte innovadoras, New Flyer ha dado origen a la más innovadora tecnología de propulsión eléctrica y a los sistemas de almacenamiento de energía de ISE. La tecnología de las celdas de combustible es aportada por la compañía BALLARD.



Figura 3.3.3– Autobús a celda de combustible de la marca New Flyer.

Estos buses fueron utilizados en la mayor flota de colectivos a hidrógeno que ha operado en el mundo. Esto ocurrió durante la realización de los Juegos Olímpicos de invierno del 2010 en Whistler, British Columbia.

Este colectivo también fue utilizado en los proyectos de BC Transit y AC Transit, de los cuales la agencia NREL ha reportado los resultados en los distintos informes que hemos utilizado como referencia para las siguientes secciones.

3.4 COSTOS DE OPERACIÓN DE LOS BUSES A CELDA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible ofrecen un gran número de potenciales beneficios que las hacen atractivas para su aplicación en el sector de transporte, tales como: gran eficiencia, un funcionamiento silencioso y suave, larga vida del sistema de frenos, y si se utiliza hidrógeno puro como combustible, no se produce emisión de gases nocivos al medioambiente. Por otro, lado la infraestructura necesaria, los buses, el hidrógeno y los costos de mantenimiento asociados a esta tecnología son todavía demasiado elevados. Actualmente, los autobuses a celda de combustible no son un producto comercial, sino que los modelos existentes se tratan de prototipos, fabricados a pequeña escala. Estos pueden llegar a costar entre uno y tres millones de dólares o más, debido a que su fabricación es manual y por encargo.

El hidrógeno como combustible también es muy caro actualmente, los costos varían en un amplio rango dependiendo del método de producción elegido. En este trabajo, al hacer énfasis en el cuidado del medio ambiente se proponen aquellos que utilicen como recurso energías renovables. Una de las mayores restricciones para el uso de estos colectivos es el tiempo de recarga del hidrógeno. Completar una carga de 30 [kg] de hidrógeno en menos de 5 minutos no es posible con las tecnologías actuales sin un proceso de pre-enfriado del hidrógeno gaseoso.

Algunas comparaciones con distintas tecnologías de autobuses (diésel, híbrido diésel y celda de combustible) en términos de emisiones de CO₂ por kilómetro recorrido, muestran beneficios significativos para los FCB. Estas emisiones varían desde 0 a 1,8 [kg/km]. Las emisiones cero se logran al utilizar energías renovables en el proceso de producción del hidrógeno, tales como electrolisis, en la cual la electricidad proviene de energía eólica o solar. Las emisiones de los buses híbridos-diésel se encuentran entre 0,69 a 1,2 [kg/km] y las de uno diésel varían entre 1,05 a 1,5 [kg/ km].

Muchas compañías de transporte continúan ayudando a la industria de los FCB en el desarrollo de tecnologías avanzadas. Los programas de demostración en servicio mencionados anteriormente, son necesarios para comprobar la performance de las generaciones actuales de estos sistemas y para determinar las cuestiones que requieran solución.

Realizaremos una comparación estimativa de los costos que implican los colectivos que funcionan con la tecnología de celdas de combustible, frente a los buses diésel convencionales empleados actualmente por las empresas de transporte de la ciudad de Mar del Plata.

Debemos señalar que los datos obtenidos para el caso de los autobuses diésel son precisos y representan valores reales publicados por la Departamento de Transporte Urbano de General Pueyrredón, para el año 2015 [5]. Mientras que los datos que utilizaremos para los vehículos a celda de hidrógeno, son los que se obtuvieron en distintos informes realizados en Europa con autobuses experimentales, desarrollados en proyectos con el fin de mejorar la tecnología entre los años 2005 y 2015.

3.5 ANÁLISIS DE COSTOS EN LA IMPLEMENTACIÓN DE BUSES DE HIDRÓGENO EN LA CIUDAD DE MAR DEL PLATA

La ciudad de Mar del Plata cuenta con un sistema de transporte público de pasajeros con una flota estimada de 421 colectivos, los cuales recorren alrededor de 35 millones de kilómetros por año. Si bien dichas líneas transitan vastas extensiones de esta ciudad y Batán, poseen un diagrama de recorrido que obliga a la gran mayoría de las líneas a circular en cercanías del micro y macrocentro.

Las líneas de colectivo que recorren la ciudad son las que se muestran en la Tabla 3.5.1 siguiente:

Tabla 3.5.1 Líneas de colectivos del partido General Pueyrredón.

Línea	Empresa
531	12 de Octubre
532	12 de Octubre
533	12 de Octubre
521	25 de Mayo
522	25 de Mayo
523	25 de Mayo
525	25 de Mayo
541	25 de Mayo
542	25 de Mayo
543	25 de Mayo
551	25 de Mayo
552	25 de Mayo
553	25 de Mayo
554	25 de Mayo
555	25 de Mayo
581	25 de Mayo
591	25 de Mayo
593	25 de Mayo
715	Batán, S.A.
719	Batán, S.A.
720	Batán, S.A.
562	El Libertador
563	El Libertador
501	General Pueyrredón
571	General Pueyrredón
573	General Pueyrredón
511	Peralta Ramos
512	Peralta Ramos
717	Peralta Ramos

Corredores como la intersección entre las avenidas Pedro Luro e Independencia, 25 de Mayo y San Luis o Boulevard Marítimo y San Martín son claros ejemplos de recorridos de alta concentración de autobuses de Transporte Público de Pasajeros (TPP) que dejan su impronta marcada de las emisiones de gases contaminantes, como por ejemplo, el material particulado y el hollín sobre las fachadas de los edificios aledaños.

Otra de las problemáticas que conlleva esta situación son las relacionadas al bienestar de los vecinos y trabajadores que residen o cumplen su jornada laboral en cercanías de dichos recorridos. Aquí, el nivel de ruido y las emisiones de gases contaminantes se vuelven una amenaza directa a la salud de las personas.

Altas concentraciones de gases contaminantes, sumado a elevados tiempos de exposición generarían en las personas afectadas enfermedades respiratorias graves, lo que lleva a gastos hospitalarios y de internación.

Una solución a dicha problemática serían los vehículos con tecnología a celda de combustible, los cuales no generan emisiones de gases contaminantes.

El Estado nacional juega un rol importante debido a que se encuentra involucrado en el área del Transporte Público de Pasajeros, comprometido seriamente con costos directos e indirectos de los mismos.

Como costo directo principal se puede nombrar la participación en subsidios al combustible Gasoil, en tanto que los costos indirectos son más difíciles de percibir pero a largo plazo representan sumas importantes, los mismos son: costos por emisiones de CO₂, externalidades hospitalarias e internación causadas por enfermedades respiratorias derivadas por inhalación de gases contaminantes.

Tomaremos del mencionado informe del Departamento de Transporte Urbano que se realiza bajo la Ordenanza Municipal N° 16.789 [6], la cual se adjunta al final de este trabajo como Anexo 3, los datos correspondientes a los costos ocasionados por los colectivos, que a continuación detallaremos:

1) Combustible

El Estado nacional entrega gasoil a un precio subsidiado, de acuerdo con los precios de YPF- Terminal La Plata del 3 de enero del año 2015, el precio de compra del combustible subsidiado es:

Costo Combustible Subsidiado: **4,846 [\$/litro]** (03/01/15)

La Secretaria de Transporte de la Nación impone una restricción, la cual indica que el 10% de la cantidad total de gasoil se debe adquirir al precio de mercado.

El precio de mercado en el Automóvil Club Argentino, el 5 de febrero de este año fue:
Costo Combustible Mercado: **10,93 [\$/litro]** (05/02/15)

Los vehículos más utilizados por las distintas empresas es el Mercedes Benz, modelo OF 1418, como el que se muestra en la imagen de la Figura 3.5.1.



Figura 3.5.1– Colectivo de línea 542, Mercedes Benz OF 1418.

El consumo específico para este tipo de autobuses ha sido estimado y vale:

Consumo específico de gas oil: **0,39 [litros/km]**

Asumiendo un recorrido improductivo de **2%**

De manera tal que el costo de combustible alcanza el siguiente valor:

$$C_{comb} = 0,390 \left[\frac{\text{litro}}{\text{km}} \right] \times 1,02 \times \left[\left(0,10 \times 10,93 \left[\frac{\$}{\text{litro}} \right] \right) + \left(0,90 \times 4,8462 \left[\frac{\$}{\text{litro}} \right] \right) \right]$$

$$C_{comb} = 2,1699 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

2) Lubricantes

El costo en lubricantes se divide en el que se utiliza para: a) el motor, b) caja de dirección, c) caja de cambios y diferencial. En detalle:

a) Motor

Consumo específico: 0,0085 [litro/km]

Precio: 21,4731 [\$/litros] (Extra vida XV 300 GR YPF)

Este precio corresponde al día 22 de diciembre de 2014.

$$Costo_{lub\ motor} = 0,0085 \left[\frac{\text{litro}}{\text{km}} \right] \times 21,4731 \left[\frac{\$}{\text{litro}} \right] = 0,1825 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

b) Caja de dirección

Consumo específico = 0,000038 [litro/km]

Consumo e/ cambios = 3,8 [litro]

Distancia e/ cambios = 100.000 [km]

Precio = 23,5187 [\$/litro] (YPF HIPOIDAL 80W90)

Este precio corresponde al día 3 de diciembre de 2014 para un tambor de 200 litros.

$$Costo_{lub\ caja} = 0,000038 \left[\frac{\text{litro}}{\text{km}} \right] \times 21,4731 \left[\frac{\$}{\text{litro}} \right] = 0,0009 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

c) Caja de cambios y diferencial

Consumo específico = 0,0002 [kg/km]

Precio = 28,9278 [\$/kg] (62EP, YPF)

Este precio corresponde al día 3 de diciembre de 2014 para un tambor de 180 litros.

Distancia e/cambios = 45.000 [km]

Consumo e/cambios = 10 [kg]

$$Costo_{lub \text{ cambios y dif}} = 0,0002 \left[\frac{kg}{km} \right] \times 28,9278 \left[\frac{\$}{kg} \right] = 0,0058 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

$$Costo \text{ Lubr} = 0,1892 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

3) Neumáticos

Según el informe consultado ([5]), un vehículo cuenta con 6 cubiertas, 12 cámaras y 12 protectores. Conservamos este criterio por ser el que establece la ordenanza, aunque desde nuestro punto de vista es incorrecta la diferencia entre estas cantidades:

Precio de una cubierta = **6.680 [\$]** (GoodYear 275/80 22,5 Radial)

El precio del tratamiento de recapado es alrededor del 35% del de un neumático nuevo según datos de la página web de la empresa Michelin.

Vida útil del conjunto = **95.000 [km]**

Coefficiente por km improductivos = **1,02**

Recapado = 4 x 2.338 = **9.352 [\$]**

$$Costo \text{ neum} = \frac{(40.080 \text{ [\$]} + 9.352 \text{ [\$]}) \times 1,02}{95.000 \text{ [km]}}$$

$$Costo \text{ neum} = 0,5307 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

4) Lavado y Engrase

Período medio estimado = **10.000 [km]**

Costo del servicio = **2.100,00 [\$]**

$$\text{Costo Lav Eng} = \frac{2.100,00 [\text{\$}]}{10.000 [\text{km}]}$$

$$\text{Costo Lav Eng} = 0,2100 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right]$$

5) Depreciación del material rodante

Según factura proforma de Colcar Merbus S.A. –concesionario oficial de Mercedes Benz– del día 5 de enero de 2015, el precio de un vehículo Mercedes Benz OF 1418/52 –chasis más carrocería– es de \$1.300.000

Precio unidad	= 1.300.000 [\\$]
Vida útil	= 800.000 [km]
Precio Carrocería	= 390.000 [\\$]
Valor residual	= 20 %
Precio juego 6 neumáticos	= 40.080 [\\$]
Precio del chasis	= 910.000 [\\$]

a) Chasis

$$\text{Amortizacion}_{\text{chasis}} = \frac{(1 - 0,2) \times (910.000 [\text{\$}] - 40.080 [\text{\$}])}{800.000 [\text{km}]} = 0,8699 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right]$$

b) Carrocería

$$\text{Amortizacion}_{\text{carroceria}} = \frac{(1 - 0,2) \times 390.000 [\text{\$}]}{800.000 [\text{km}]} = 0,39 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right]$$

Por lo tanto:

$$\text{Costo amortización} = 0,8699 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right] + 0,39 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo amortización} = 1,2599 \left[\frac{\text{\$}}{\text{km}} \right]$$

6) Reparación del material rodante

a) Chasis

Coefficiente de reparación y mantenimiento = 0,8

Precio = 910.000 [\$]

Vida útil = 800.000 [km]

$$Costo_{rep\ chasis} = \frac{0,8 \times 910.000 \text{ [\$]}}{800.000 \text{ [km]}} = 0,91 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

c) Carrocería

Coefficiente de reparación y mantenimiento = 0,9

Precio = 390.000 [\$]

Vida útil = 800.000 [km]

$$Costo_{rep\ carroceria} = \frac{0,9 \times 390.000 \text{ [\$]}}{800.000 \text{ [km]}} = 0,4387 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

El total del ítem reparación:

$$Costo\ rep = 0,91 \left[\frac{\$}{km} \right] + 0,4387 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

$$Costo\ rep = 1,3488 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

7) Máquinas, herramientas, inmuebles

En este apartado se tienen en cuenta costos relacionados con la inversión en conservación y depreciación de máquinas y herramientas, conservación de inmuebles tanto terrenos, como edificios de oficinas, pavimentos y garajes, como así también la amortización de estos.

El cálculo se realiza con detalle y por ítem en particular en el informe consultado [5], pero aquí exponemos el costo total que se obtiene, con el fin de resumir el extenso cálculo:

a) Conservación de máquinas y herramientas:

$$\text{Costo conserv maq herr} = 0,0096 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

b) Depreciación:

$$\text{Deprec maq herr} = 0,0162 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

d) Conservación de Inmuebles:

$$\text{Costo conserv inmuebles} = 0,0048 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

c) Depreciación de Inmuebles:

$$\text{Costo depreciación} = 0,0046 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

8) Costo del Personal de Conducción

Al igual que en el ítem anterior, este costo incluye diferentes variables que están vinculadas con los acuerdos salariales que mantienen las empresas de transporte con el gremio de choferes. Estos costos comprenden el salario básico de conductores, presentismo, antigüedad, contribuciones patronales, horas extras, viáticos, etc. Finalmente se llega a que:

$$\text{Costo}_{\text{salario conductores}} = 6,8585 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

9) Costo del Personal de Mantenimiento, Personal Administrativo, Personal de Tráfico, Asesores Profesionales, Personal Jerárquico y Personal Tercerizado

En forma análoga al costo del personal de conducción, también se tiene en cuenta a todos los demás trabajadores que forman parte de la empresa:

$$\text{Costo}_{\text{salario administrativos}} = 0,1567 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{salario mantenimiento}} = 0,1357 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{salario tráfico}} = 0,1393 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{Asesores Profesionales}} = 0,0845 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{salario jerárquicos}} = 0,1386 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{salario tercerizados}} = 0,2616 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{sumas no remunerativas}} = 0,1746 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

10) Seguro de vehículos y seguro de los empleados

Se considera en esta sección el costo que tienen las empresas concesionarias referidas al seguro sobre los vehículos, a lo que se suma una previsión mensual por mes con el fin de cubrir a la Municipalidad de General Pueyrredón de eventuales acciones judiciales en su contra.

Además se deben tener en cuenta los costos por seguro a los empleados que incluyen los referidos a la ART y un seguro de vida obligatorio.

Se obtiene:

$$\text{Costo}_{\text{seguro vehiculos}} = 1,0748 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$\text{Costo}_{\text{seguro personal}} = 0,2357 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

11) Gastos generales

$$\text{Costos}_{\text{generales}} = 0,08930 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

12) Seguridad

$$\text{Costos}_{\text{seguridad}} = 0,0695 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

13) Máquinas validadoras

Aquí se prevén los costos asociados al sistema de cobro por medio de tarjetas de aproximación:

$$\text{Costos}_{\text{maq validadoras}} = 0,0771 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

14) Patentes, VTV e impuestos y tasas municipales

$$\text{Costo}_{\text{VTV e impuestos}} = 0,0862 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

$$Costo_{Imp\ municip} = 0,0015 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

15) Gastos por red de bocas de expendio

$$Costo_{rbe} = 0,5966 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

16) Costo del GPS

$$Costo_{GPS} = 0,0512 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

17) Costo de rampas

Costo que surge de un plan de inversiones de unidades con rampas y elevadores.

$$Costo_{amortizacion\ rampas} = 0,0097 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

18) Costo del seguro de Caución

Se trata de una obligación que exige el Pliego de Bases y Condiciones de la licitación como garantía de que será cumplido al contrato de concesión. Su costo es de \$ 781.000 al año.

$$Costo_{cauc} = 0,0229 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

Haciendo la sumatoria, discriminaremos costos fijos de costos directos:

A) COSTOS DIRECTOS

1) Combustible	2,1699 [\$/km]
2) Lubricantes	0,18920 [\$/km]
3) Neumáticos	0,5307 [\$/km]
4) Lavado - Engrase	0,2100 [\$/km]
5) Depreciación material rodante	1,2599 [\$/km]
6) Reparación material rodante	1,3488 [\$/km]

7) Máquinas, Herramientas, Inmuebles	
a) Conservación de maq. – herram.	0,0096 [\$/km]
b) Depreciación de maq. – herram.	0,0162 [\$/km]
c) Conservación de inmuebles	0,0048 [\$/km]
d) Depreciación de inmuebles	0,0046 [\$/km]

TOTAL A **5,7444 [\$/km]**

B) COSTOS FIJOS

8) Personal de conducción	6,8585 [\$/km]
9) Personal de mantenimiento	0,1357 [\$/km]
10) Personal administrativo	0,1567 [\$/km]
11) Personal de tráfico	0,1393 [\$/km]
12) Asesores profesionales	0,0845 [\$/km]
13) Personal jerárquico	0,1386 [\$/km]
14) Personal tercerizado	0,2616 [\$/km]
15) Sumas no remunerativas	0,1746 [\$/km]
16) Seguro de los vehículos	1,0748 [\$/km]
17) Seguros de personal	0,2357 [\$/km]
18) Gastos generales	0,0893 [\$/km]
19) Seguridad	0,0695 [\$/km]
20) Máquinas validadoras	0,0771 [\$/km]
21) Patentes y VTV	0,0862 [\$/km]
22) Impuestos municipales	0,0015 [\$/km]
23) Red de bocas de expendio	0,5966 [\$/km]
24) GPS	0,0512 [\$/km]
25) Rampas	0,0097 [\$/km]
26) Seguro de caución	0,0229 [\$/km]

TOTAL B **10,2639 [\$/km]**

Costos Totales sin impuestos buses diésel: **16,0083 [\$/km]**

Aplicando a este valor los diferentes impuestos, tasas provinciales y municipales aplicables a este rubro, y luego descuentos por crédito fiscal se llega a que el costo total por kilómetro es de:

Costos Totales buses diésel: 12,2304 [\$/km]

Considerando que el número de pasajeros que abonan la tarifa, durante el periodo comprendido entre el 1 de enero y 31 de diciembre de 2014 fue de:

Pasajeros que pagan: 82.752.349 [pas/año]

Y que el recorrido de todas las líneas comprende 34.079.492 [km/año]

Para el cálculo del boleto se define un parámetro llamado I.P.K., que es el cociente entre el número de pasajeros que pagan y los kilómetros totales recorridos por los buses, y vale en este caso:

$$I.P.K. = \frac{82.752.349 \left[\frac{pas}{año} \right]}{34.079.492 \left[\frac{km}{año} \right]} = 2,428 \left[\frac{pas}{km} \right]$$

Lo cual da como resultado la tarifa plana:

$$T_p = \frac{12,2304 \left[\frac{\$}{km} \right]}{2,428 \left[\frac{pas}{km} \right]} = 5,037 \left[\frac{\$}{pas} \right]$$

Al tratarse la formula anteriormente transcrita de la adoptada por el Gobierno de la Provincia de Buenos Aires y siendo la misma confeccionada en base a servicios del Gran Buenos Aires, se le descontará el 15% a fin de adaptarla al sistema de Transporte de General Pueyrredón al resultado final (T_p).

$$T_p = 5,037 \left[\frac{\$}{pas} \right] \times 0,85 = 4,281 \left[\frac{\$}{pas} \right]$$

A continuación, se realizará una recolección de datos de diferentes proyectos puestos en marcha con la utilización de autobuses a celda de combustible, con el fin de establecer el impacto económico que produciría la inserción de éstos en la ciudad de Mar del Plata.

Para ello, se investigaron a partir de informes, evaluaciones de proyectos, sumarios, estudios, entre otras fuentes; los costos implicados en la puesta en servicio de estos autobuses en distintas ciudades alrededor del mundo.

En particular, basaremos nuestro trabajo en la evaluación de resultados efectuada por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) efectuado para el Departamento de Energía de Estados Unidos.

Tenemos entonces, para buses de hidrógeno, en contraste con los diésel convencionales, los siguientes datos:

1) Combustible

En el primer capítulo mencionamos los diferentes métodos de producción posibles, los cuales se diferencian en aquellos en los que se produce a partir de combustibles fósiles y aquellos que se basan en energías renovables.

En este caso, al poner énfasis en el cuidado del medio ambiente, propondremos el escenario en el que la producción de hidrógeno se base en energías renovables, siendo la electrolisis, el proceso más extendido hasta el momento.

En la electrolisis, se separa el hidrógeno del oxígeno en una molécula de agua por medio de corriente continua. Para evitar la combustión en todas las etapas, la energía requerida para producir la corriente continua debería ser obtenida a partir de recursos renovables. En la Argentina, los de mejor proyección y desarrollo son el eólico, solar y biomasa.

En este caso utilizaremos la proyección obtenida a partir del trabajo final realizado en el año 2011 por el Ing. Lucas Daniel Troitiño, ex estudiante de la carrera de Ingeniería Electromecánica.

El costo de hidrógeno estimado en ese trabajo fue de 8,01 [U\$S/kg de H₂] [6]. Según el catálogo de Mercedes-Benz Citaro el consumo promedio de este autobús varía entre 10 a 14 [kg/100 km]. Asumiendo un consumo medio de 12 kg cada 100 km, podemos decir que el costo por kilómetro en el concepto de combustible es:

$$C_{comb} = 8,01 \left[\frac{US\$}{kg} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{12}{100} \left[\frac{kg}{km} \right] \times 1,02$$

$$C_{comb \text{ hidrogeno}} = 9,2160 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

En donde se considera un recorrido improductivo del 0,02% del total.

2) Costos de mantenimiento

Basándonos en la experiencia generada en el proyecto con buses a celda de combustible llevado a cabo en los proyectos de Coachella Valley (Valle de California) [8] y British Columbia [9], obtenemos los costos de mantenimiento clasificados de la siguiente manera:

- a) Carrocería, chasis y accesorios: Aquí se incluyen costos en el mantenimiento del chasis, vidrios, y reparaciones de pintura luego de accidentes, arreglos de carrocería y recubrimientos metálicos en puertas y asientos, y reparaciones de accesorios tales como cuenta kilómetros y radios.

$$C_{carr, chas y acc} = 0,07 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{carr, chas y acc} = 0,4088 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- b) Sistemas relacionados con la propulsión: En este apartado se consideran los gastos generados por reparaciones y mantenimiento en los sistemas de escape, combustible, motor eléctrico, celda de combustible, admisión de aire, refrigeración y transmisión.

$$C_{propulsión} = 0,34 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{propulsión} = 1,9859 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

En este caso se tiene un valor elevado, dado que la mano de obra en ciertas partes de estos vehículos es especializada y altamente calificada, por ser una tecnología relativamente nueva. No obstante, las empresas que proveen estos componentes brindan el soporte técnico necesario y un seguimiento de sus productos, que al mismo tiempo les sirve para tener retroalimentación de sus desarrollos.

- c) Inspecciones (mantenimiento preventivo): Trabajos de inspección durante los mantenimientos preventivos, para evitar problemas que puedan llegar a ocasionar puestas fuera de servicio del vehículo.

$$C_{mant. preventivo} = 0,06 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{mant. preventivo} = 0,3504 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- d) Frenos:

$$C_{frenos} = 0,01 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{frenos} = 0,0584 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- e) Sistema de suspensión:

$$C_{suspensión} = 0,03 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{suspensión} = 0,1752 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- f) Calefacción, ventilación, y aire acondicionado: En este sentido tenemos una gran variación estacional, lo cual implica cambios en el consumo debido a las distintas condiciones climáticas presentes. Dado que el informe consultado toma en cuenta un periodo de dos años, se realizó un promedio de todas las épocas, obteniéndose:

$$C_{CVAA} = 0,005 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{suspensión} = 0,0292 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- g) Luces

$$C_{iluminación} = 0,01 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{iluminación} = 0,0584 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- h) Sistema de admisión de aire: Al ser el oxígeno uno de los combustibles, debe ser suministrado en la cantidad precisa y a la presión correcta, esto lleva a que el sistema de admisión deba permanecer en un óptimo funcionamiento todo el tiempo. El compresor se considera como parte de la celda de combustible, de manera que su mantenimiento no se tiene en cuenta en esta sección.

$$C_{admisión} = 0,005 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{admisión} = 0,0292 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

- i) Ejes, ruedas y transmisión

$$C_{transmisión} = 0,01 \left[\frac{US\$}{milla} \right] \times 9.4 \left[\frac{\$}{US\$} \right] \times \frac{1}{1,609344} \left[\frac{milla}{km} \right]$$

$$C_{ejes, rueda y transmisión} = 0,0584 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

j) Cubiertas

En este caso, consideraremos que el desgaste de las cubiertas será algo mayor que en caso del colectivo diésel, debido al mayor peso de los buses a celda de combustible (alrededor de 1.300 [kg] extras), por la presencia a los sistemas de almacenamiento de energía y a los tanques contenedores de hidrógeno. Si bien esta diferencia fue reducida a través de las experiencias realizadas, decidimos incluir un factor que represente esta diferencia de peso que tendrá incidencia en el desgaste de las cubiertas:

$$Costo_{neum} = \frac{(40.080 [\$] + 9.352 [\$]) \times 1,02 \times 1,1}{95.000 [km]}$$

Donde el coeficiente 1,1 tiene en cuenta la diferencia de peso entre los vehículos.

$$C_{neumaticos} = 0,5838 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

3) Lavado y Engrase

Aquí consideraremos que el periodo entre lavados será análogo al caso del colectivo diésel, y que no se requerirá una frecuencia tan elevada de engrase, con lo cual por este ítem tenemos el siguiente costo:

$$Costo_{Lav Eng} = 0,1000 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

4) Depreciación del material rodante

Según datos de catálogo del colectivo Van Hool Fuel Cell System, el costo de la unidad es de aproximadamente de 2.500.000 [US\$], y la vida útil de la celda de combustible es de alrededor de 6 años. Conociendo a través del proyecto AC Transit que en 7.653 [horas] estos buses recorrieron 128.000 [km], realizamos los siguientes cálculos para hallar el costo de la depreciación del material rodante:

Precio unidad	= 2.500.000 [US\$] x 9,4 [\$/US\$]= 23.500.000 [\$/]
Vida útil	= 700.000 [km]
Valor residual	= 20 %
Precio juego 6 neumáticos	= 40.080 [\$/]

$$Amortizacion_{chasis} = \frac{(1 - 0,2) \times (23.500.000 [\$] - 40.080 [\$])}{700.000 [km]} = 27,1542 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

$$Amortizacion_{chasis} = 26,8113 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

5) Reparación del material rodante, maquinas, herramientas e inmuebles

Con respecto a los primeros tres, ya fueron considerados en el apartado 2 “Costos de mantenimiento”, mientras que el mantenimiento de los inmuebles será igual que para los colectivos diésel.

a) Costo conservación de inmuebles

$$Costo\ conserv\ inmuebles = 0,0048 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

b) Costo depreciación de inmuebles

$$\text{Costo depreciación} = 0,0046 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

6) Costo del Personal de Conducción

La tarea de conducción no requiere de un personal con distinta capacidad para conducir estos vehículos, por lo que con una pequeña capacitación los mismos conductores podrán desempeñar las mismas tareas perfectamente. Así, el costo del personal de conducción se mantendrá sin modificaciones respecto al calculado para el bus a diésel.

$$\text{Costo}_{\text{salario conductores}} = 6,8585 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

7) Personal de mantenimiento, Personal Administrativo, Personal de Tráfico, Asesores Profesionales, Personal Jerárquico y Personal Tercerizado.

Estos costos no sufrirán una variación con la implementación de una nueva tecnología ya que estas tareas no dependen del sistema de propulsión del autobús. El costo del personal de mantenimiento se encuentra incluido en los costos de mantenimiento mencionado anteriormente.

A continuación se muestra el total del conjunto de los demás costos:

$$\text{Costo}_{\text{salarios}} = 0,9553 \left[\frac{\$}{\text{km}} \right]$$

8) Seguro de vehículos

Al no contar en la República Argentina con este tipo de vehículos se realizará una estimación con el fin de poder considerarlos como parte de los costos en la implementación de esta nueva tecnología.

Teniendo en cuenta el alto valor de estos colectivos y de su equipamiento importado, adoptaremos un costo superior al de los ómnibus convencionales, el cual posiblemente será como mínimo cinco veces a los que circulan actualmente.

$$Costo_{seguro\ vehiculos} = 5,1069 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

$$Costo_{seguro\ personal} = 0,2357 \left[\frac{\$}{km} \right]$$

Los costos restantes serán idénticos al caso convencional y los resumiremos a continuación:

A) COSTOS DIRECTOS

1) Combustible	9,2160 [\$/km]
2) Carrocería, chasis y accesorios	0,4088 [\$/km]
3) Sistemas relacionados con la propulsión	1,9859 [\$/km]
4) Inspección (mantenimiento preventivo)	0,3504 [\$/km]
5) Frenos	0,0584 [\$/km]
6) Sistema de suspensión	0,1752 [\$/km]
7) Calefacción, ventilación y aire acondicionado	0,0292 [\$/km]
8) Luces	0,0584 [\$/km]
9) Sistema de admisión de aire	0,0292 [\$/km]
10) Ejes, ruedas y transmisión	0,0584 [\$/km]
11) Cubiertas	0,5838 [\$/km]
12) Lavado y engrase	0,1000 [\$/km]
13) Depreciación del material rodante	26,8113 [\$/km]
14) Reparación material rodante, maquinas, herramientas e inmuebles	0,0095 [\$/km]

TOTAL A **39,9244 [\$/km]**

B) COSTOS FIJOS

15) Costo del personal de conducción	6,8585 [\$/km]
16) Personal administrativo	0,1567 [\$/km]
17) Personal de tráfico	0,1393 [\$/km]

18) Asesores profesionales	0,0845 [\$/km]
19) Personal jerárquico	0,1386 [\$/km]
20) Personal tercerizado	0,2616 [\$/km]
21) Sumas no remunerativas	0,1746 [\$/km]
22) Seguro de los vehículos	5,1069 [\$/km]
23) Seguros de personal	0,2370 [\$/km]
24) Gastos generales	0,0893 [\$/km]
25) Seguridad	0,0692 [\$/km]
26) Máquinas validadoras	0,0771 [\$/km]
27) Patentes y VTV	0,0862 [\$/km]
28) Impuestos municipales	0,0015 [\$/km]
29) Red de bocas de expendio	0,5966 [\$/km]
30) GPS	0,0513 [\$/km]
31) Rampas	0,0097 [\$/km]
32) Seguro de caución	0,0229 [\$/km]

TOTAL B **14,2961 [\$/km]**

Costos Totales sin imp. Colectivos hidrógeno: **54,2205 [\$/km]**

En este caso el costo total, luego de aplicar los impuestos, tasas y descuentos mencionados anteriormente para el caso de los autobuses diésel, resulta:

Costos Totales buses hidrógeno: **84,7213 [\$/km]**

Lo cual da como resultado la tarifa plana:

$$T_p = \frac{84,7213 \left[\frac{\$}{km} \right]}{2,428 \left[\frac{pas}{km} \right]} = 34,8903 \left[\frac{\$}{pas} \right]$$

Esto sería así en el caso de que toda la flota de buses de la ciudad funcionara con celdas de combustible, lo cual no es lo que se pretende en una primera incursión de esta tecnología.

Estos costos serían imposibles de absorber tanto por las empresas de transporte, como por los pasajeros, ya que el precio del pasaje pasaría a valer siete veces lo que vale actualmente.

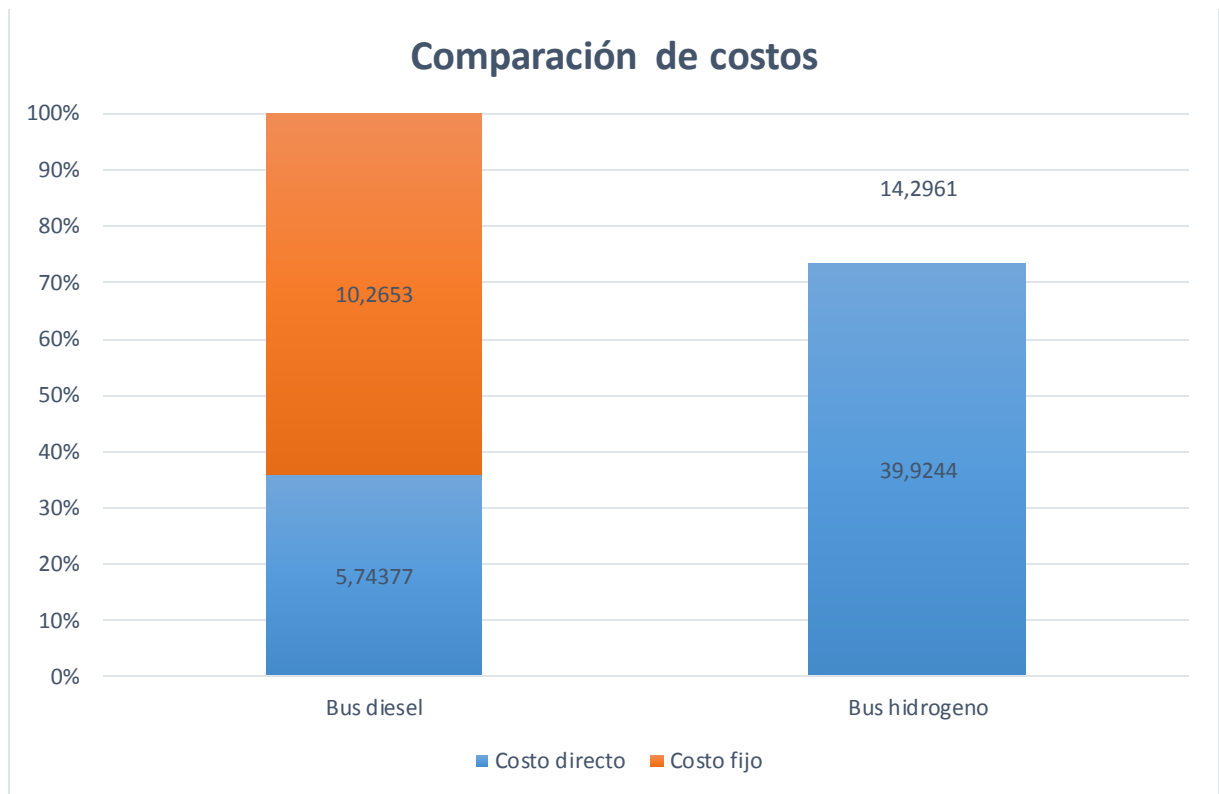


Figura 3.5.2– Clasificación de los distintos tipos de aplicaciones de las celdas de combustible.

Efectuando una comparación de costos podemos identificar cuáles de ellos son los que tienen mayor incidencia en el total. En la Figura 3.5.2 se puede observar que para los buses a hidrógeno los costos directos representan más del 70 % del total, mientras que para los buses a diésel estos costos no superan el 40 %. Esto se debe a que los últimos poseen un gasto de “depreciación del material rodante” muy elevado, debido al alto valor de estos colectivos que los propietarios deberían amortizar durante su vida útil.

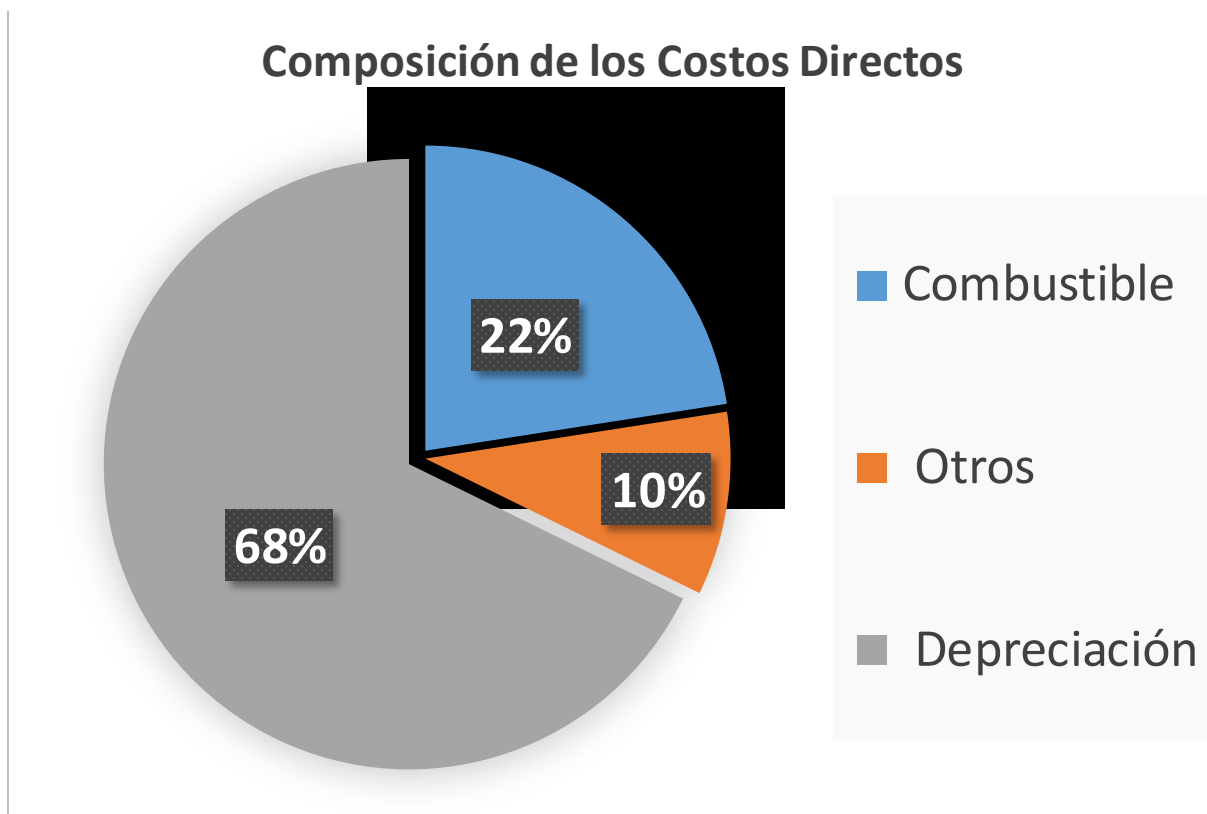


Figura 3.5.3– Composición de los costos directos para un vehículo a celda de combustible (FCB).

Dentro de los costos directos de los autobuses a celda de hidrógeno, el segundo costo más importante es el del combustible, como se desprende de observar la Figura 3.5.3. A diferencia de los buses diésel, este dato fue calculado sin tener en cuenta ningún tipo de subsidio o beneficio por parte del Estado. Un aporte económico de esa clase proporcionaría una disminución importante en este sentido, y una motivación para la implementación del cambio de tecnología.

La suma de todos los demás costos no superan el 10% del total, aunque cabe aclarar que en los costos por reparaciones podría requerirse en ciertos casos, mano de obra especializada difícil de satisfacer por el medio local, dado que es una tecnología importada. Las empresas de transporte local deberían poder contar con un eventual soporte técnico brindado por la compañía vendedora de los buses para poder efectuar esas reparaciones.

En el caso de los costos fijos, el costo ocasionado por el pago de los honorarios al personal de conducción es el más relevante, como se observa en la Figura 3.5.4. Esto es así para ambos tipos de colectivos y como mencionamos anteriormente no es un factor que dependa del tipo de tecnología utilizada en el sistema de propulsión del ómnibus.

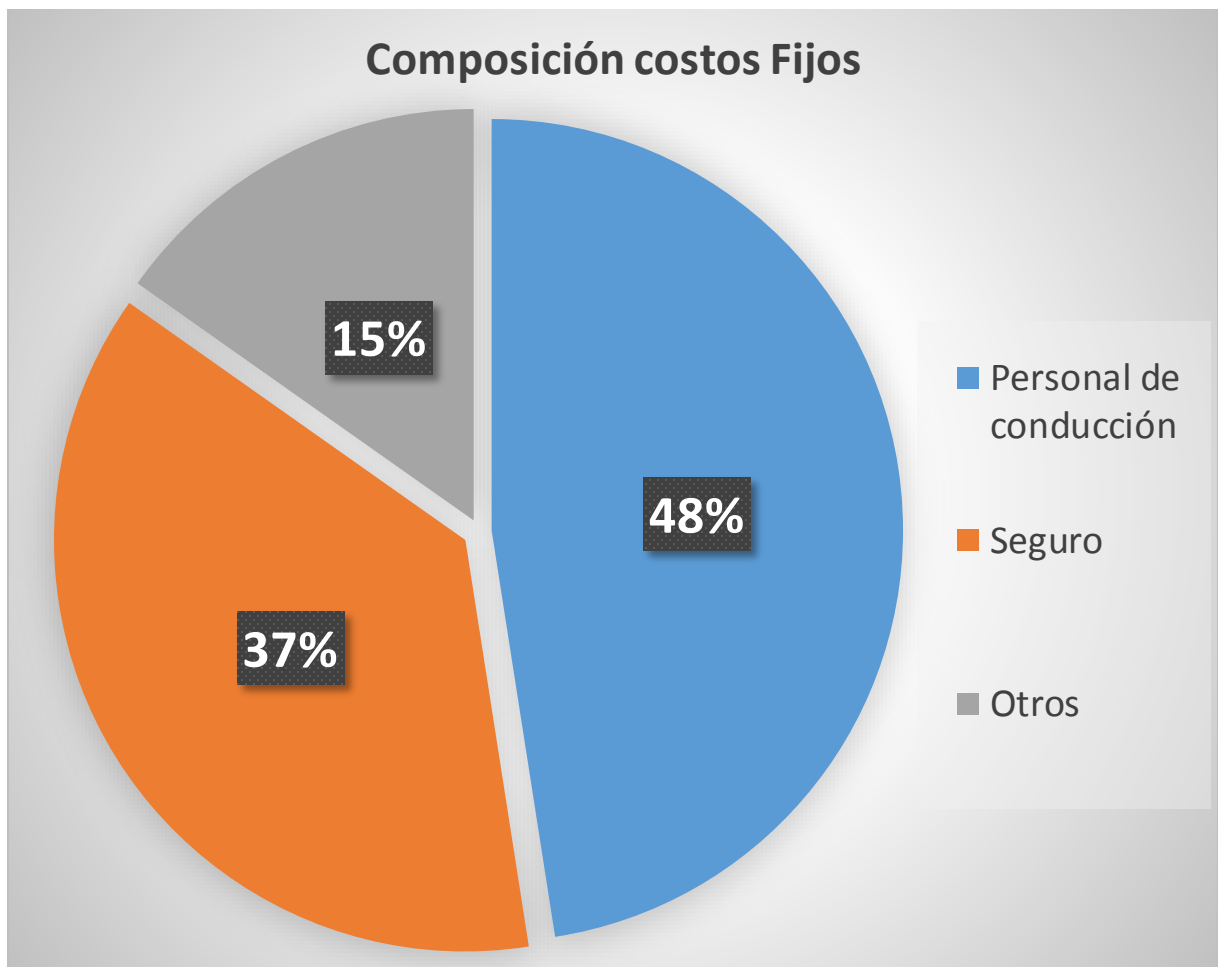


Figura 3.5.4– Composición de los costos fijos para un bus a celda de combustible (FCB).

La diferencia principal en la cuestión de costos fijos entre ambos tipos de colectivo se da en el precio por el seguro de los vehículos. Cabe aclarar que en este punto se hizo una suposición dado que esta clase de autobuses no existe en el mercado local aún, y las empresas aseguradoras no cuentan con un valor de referencia para este tipo de vehículos. A pesar de la significativa diferencia de valores entre los tipos de vehículo, es de esperarse que en el futuro esta brecha se reduzca, motivo por el cual el costo de los seguros también tenderá a aproximarse.

3.6 POSIBILIDADES PARA LA INSERCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FCB

Mediante escenarios alternativos que plantearemos a continuación, propondremos diferentes maneras para la implementación de esta tecnología en la ciudad de Mar del Plata.

Para cada uno de estos casos de estudio, calcularemos en primer lugar el eventual precio de la tarifa plana que surgiría de la aplicación de estos colectivos. Luego analizaremos el dinero que ahorraría el Estado en subsidios al combustible y finalmente estudiaremos el impacto ambiental ocasionado por el uso de los buses a celda de combustible en lugar de los diésel convencionales.

Escenario Conservador

En este primer escenario plantearemos el caso de que el reemplazo se dé en forma progresiva, comenzando por la compra de 5 unidades por año, por ejemplo a partir del presente. La cantidad de colectivos totales que actualmente alcanza la flota de Mar del Plata (421), no se verá modificada, dado que la longitud de los trayectos recorridos por los autobuses podemos asumirlos como constantes.

En este caso consideraremos que el desarrollo de la tecnología de buses a hidrógeno no logrará consolidarse como un mercado a gran escala, motivo por el cual no se producirá una reducción del costo, manteniéndose la producción por unidad y con una demanda específica por parte de las empresas de transporte. Al mismo tiempo, en la medida que no se extienda el uso de vehículos a hidrógeno, la producción del mismo no sufrirá variaciones, ya que no habrá intereses puestos en juego que permitan lograr nuevos desarrollos y con ellos la consecuente disminución de los precios. Asumimos también que los subsidios por parte del Estado, los cuales se vienen otorgando desde el año 2013, seguirán siendo percibidos por las empresas prestadoras de servicio de transporte.

Con respecto al costo de la unidad, dado que se ha observado que durante los últimos años no ha sufrido grandes variaciones, consideraremos que el mismo no se verá modificado en gran medida de aquí a los próximos años.

Además, no se espera que la tecnología de los colectivos diésel sufra grandes cambios, ya que se trata de una tecnología con muchos años de desarrollo y en la cual no se producen, en general, grandes avances en la eficiencia y en los costos. Es

posible que en el aspecto ambiental, sí se produzcan mejoras, dado que las reglamentaciones tienden a exigir motorizaciones más amigables con el medio ambiente y que cumplan con normas cada vez más estrictas en este aspecto. Un ejemplo de esto puede ser el avance hacia el cumplimiento de normas Euro IV y Euro V, tal como viene sucediendo en países más desarrollados y con mayor concentración de vehículos.

En la Tabla 3.6.1 siguiente se muestra cómo sería la progresiva sustitución de la flota, de manera de contextualizar el escenario mediante números.

Tabla 3.6.1– Sustitución progresiva de los buses diésel en la ciudad de Mar del Plata.

Año	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Buses Diésel Nuevos	43	43	43	43	43	43	38	38	38	38	38
Buses Diésel Totales	416	411	406	401	396	391	386	381	376	371	366
Buses H2 Nuevos	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10
Buses H2 Totales	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55

A continuación, mostraremos en la Tabla 3.5.2 siguiente, el detalle de cómo impactaría económicamente la adquisición de estos buses, si las empresas decidieran volcar este costo sobre el valor del boleto.

Así mismo, los precios en cuanto al mantenimiento de la flota de colectivos a hidrógeno sufrirán variaciones en las cuales no entraremos en detalle (análisis sin inflación). Esta sin duda existirá, y forma parte de las fluctuaciones propias de la economía del país, lo que hace a este estudio una aproximación.

Tabla 3.6.2– Precio de la tarifa para el escenario conservador.

Año	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Buses Diesel	416	411	406	401	396	391	386	381	376	371	366
Buses H2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
% Diesel	98,812	97,625	96,437	95,249	94,062	92,874	91,686	90,499	89,311	88,124	86,936
% H2	1,188	2,375	3,563	4,751	5,938	7,126	8,314	9,501	10,689	11,876	13,064
Costo tot. Diesel [\$]	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230	12,230
Costo tot. H2 [\$]	85,568	83,042	80,497	77,965	75,429	72,894	70,358	67,823	65,287	62,752	60,216
Costo total [\$]	13,101	13,912	14,663	15,353	15,983	16,553	17,063	17,512	17,902	18,231	18,499
IPK	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428
Tarifa media [\$]	5,395	5,729	6,038	6,323	6,582	6,817	7,027	7,212	7,372	7,508	7,618
Dto. 15%	0,809	0,859	0,906	0,948	0,987	1,023	1,054	1,082	1,106	1,126	1,143
Tarifa tecnica [\$]	4,586	4,870	5,133	5,374	5,595	5,794	5,973	6,130	6,266	6,382	6,476

En la Tabla anterior el Costo total Diésel permanece constante y surge de los calculados realizados en la Sección 3.4, en donde se halló el costo de funcionamiento de los buses que utilizan esta tecnología en [\$/km]. Así mismo, el Costo Total Hidrógeno representa los valores hallados para el caso de los buses a celda de combustible y refleja las variaciones mencionadas de acuerdo al escenario analizado. Como resultado de ponderar estos costos según la cantidad de vehículos insertados anualmente a la flota, y aplicando el descuento de 15 % para corregir el método de cálculo, se obtiene la tarifa técnica estimada que aparece resaltada en la Tabla 3.6.2

Tabla 3.6.3– Ahorro en subsidios en millones de pesos para el escenario conservador.

Años	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Miles de kilometros no recorridos por buses diesel	404,7	809,5	1214,2	1619,0	2023,7	2428,5	2833,2	3238,0	3642,7	4047,4	4452,2
Ahorro en subsidios [Millones de \$]	0,99	1,99	2,98	3,98	4,97	5,97	6,96	7,96	8,95	9,94	10,94

Para el cálculo que resume la Tabla 3.6.3, el ahorro en kilómetros recorridos por buses diésel se obtuvo multiplicando el total de kilómetros que recorre la flota, por el porcentaje de vehículos a celda de combustible incorporados anualmente.

Relacionado con este último valor, se encuentra un parámetro importante a evaluar que es el costo para el Estado en carácter de subsidios. Del total del combustible utilizado, el 90 % es subsidiado por parte del Estado, que es quien absorbe la diferencia entre el valor del combustible al público en general y las empresas concesionarias. Al implementar esta sustitución, y teniendo en cuenta el consumo de gasoil por kilómetro, se obtiene el dinero ahorrado en subsidios.

Como se observa en la Tabla 3.6.1, este método de sustitución permitiría tener una lenta inserción de la tecnología en el mercado, sin impactar significativamente en el precio del boleto. Para el año 2021, con el fin de mantener la antigüedad media de la flota, se deberían adquirir 10 buses por año, de manera tal que para el año 2025 más del 10% de la flota cuente con buses de hidrógeno.

A medida que se avanza en el tiempo, los costos de la tecnología de las celdas de combustible a hidrógeno disminuirán. Este valor es de aproximadamente del 3% anual, impulsado principalmente por los esfuerzos de las empresas en bajar el precio del autobús. Otro factor que influirá es el hecho de que la tecnología adquirirá una

mayor madurez con el transcurso del tiempo, y a que seguramente se irán involucrando nuevos actores en el mercado.

Con respecto al gasto que representa para el Estado mantener una tarifa diferencial para el combustible adquirido por las empresas de transporte, observamos que se podrían ahorrar valores cercanos al millón de pesos en el primer año de inclusión, y hasta 10 veces ese valor para el año 2025, como se aprecia en la Tabla 3.6.3 precedente. Esta suma de dinero podría ser destinada a cubrir otros gastos relaciones a la aplicación de la tecnología, como por ejemplo, la inversión en el estudio de nuevos desarrollos o subsidios a la compra de hidrógeno como combustible y a la compra de nuevos buses de esa tecnología.

Escenario Optimista

Así como hemos planteado en el escenario conservador un cambio progresivo en la cantidad de autobuses a hidrógeno, en este caso se propondrá una situación más optimista, en la cual variarán los costos relacionados con esta tecnología de manera más favorable para su inserción en la ciudad de Mar del Plata.

Consideraremos que la situación en el mercado de los vehículos a hidrógeno mejora año tras año, lo cual trae aparejado un incremento en el interés de las compañías, las cuales comenzarán a producir más unidades y a un precio menor. Como consecuencia de esto, los buses a celdas de hidrógeno pasarán a ser más accesibles para las empresas del sector de transporte marplatense. Al mismo tiempo, se puede esperar que las restricciones a la emisión de gases contaminantes se vuelvan más estrictas, dado que la concientización por el cuidado del medio ambiente será mayor.

El costo de producir hidrógeno a través de procesos electrolíticos actuales depende ampliamente del costo de la energía eléctrica, la eficiencia del sistema y el valor de los equipos. En la Figura 3.6.1 siguiente, mostraremos la proyección de los costos de hidrógeno según diferentes organizaciones y compañías europeas [10].

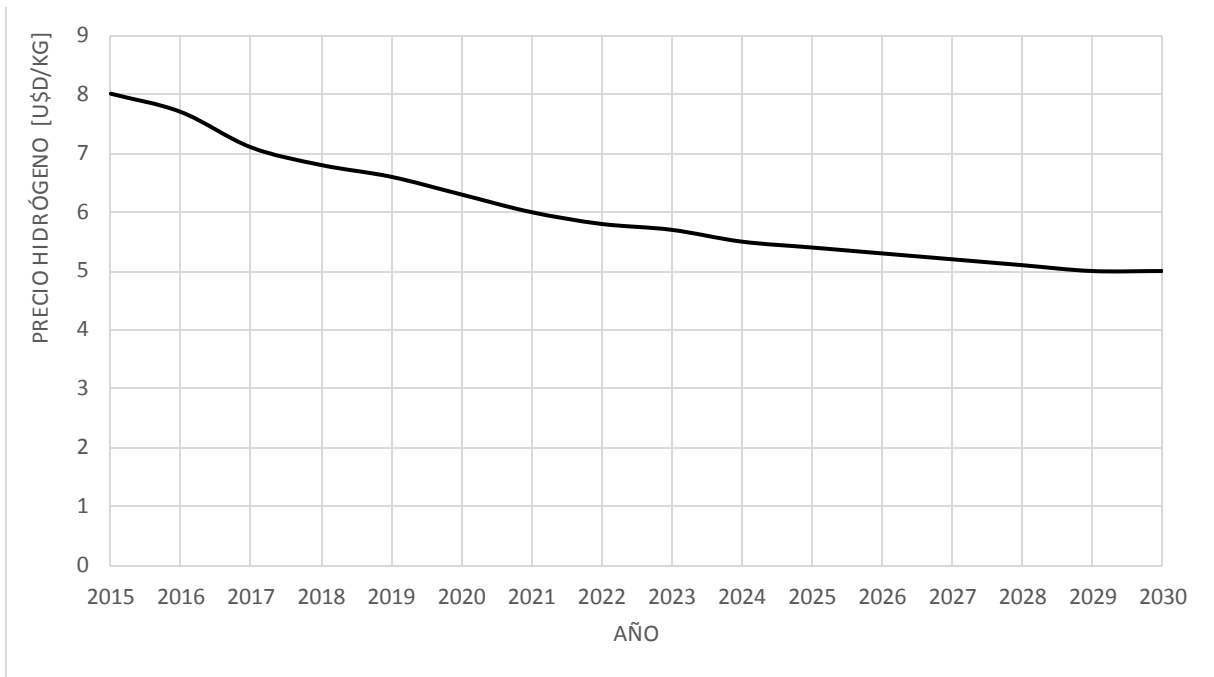


Figura 3.6.1– Proyección de los costos del hidrógeno.

Cabe aclarar que esta proyección incluye distintos métodos de producción, no sólo utilizando recursos renovables, aunque el uso de éstos, será una tendencia que perseguirán los países de todo el mundo.

En cuanto a la tecnología diésel, podemos proyectar para este escenario que los costos relacionados con ésta aumenten dada la dificultad cada vez mayor en la extracción del petróleo y el desaliento por parte del Estado en la utilización de combustibles contaminantes. Esto se puede ver reflejado en un recorte a los subsidios en la compra de gas oil, cobro de penalizaciones o multas por exceso de contaminación.

Estimaremos el posible valor futuro que puede tomar el gas-oil teniendo en cuenta la evolución en el valor del mismo en los últimos años, y a partir de las evaluaciones de las empresas petroleras. A fin de realizar los cálculos volcamos los datos históricos del precio de gas oil de la empresa YPF, desde diciembre de 2007 hasta diciembre de 2014, con cuyos valores hemos proyectado su evolución, obteniendo:

Tabla 3.6.4– Proyección del valor del gas-oil hasta el año 2025.

Mes - Año	Precio Gasoil [€]	Precio Subsidiado [€]
dic-07	1,929	
dic-08	1,926	0,500
dic-09	2,658	0,700
dic-10	3,339	1,500
dic-11	4,069	1,903
dic-12	5,714	2,565
dic-13	7,620	3,000
dic-14	10,820	4,492
dic-15	12,955	5,182
dic-16	15,913	6,365
dic-17	19,217	7,687
dic-18	22,866	9,146
dic-19	26,861	10,744
dic-20	31,201	12,480
dic-21	35,887	14,355
dic-22	40,919	16,368
dic-23	46,296	18,518
dic-24	52,019	20,808
dic-25	58,087	23,235

Valores Proyectados

De los datos reunidos seleccionamos los valores pertenecientes al mes de diciembre de cada año de manera tal de estimar un valor medio anual.

Como se puede observar en la Tabla 3.6.4 el precio estimado para el combustible de los ómnibus diésel aumentará en forma no lineal dado que varía en función de cuestiones de distinta índole, como políticas, económicas, tecnológicas y científicas.

El precio del gas oil subsidiado se estimó en alrededor del 40% del valor de mercado de cada año, de acuerdo a los datos recogidos correspondientes a los primeros años que se mencionan en la tabla 3.6.4.

Se puede obtener una mejor visión de lo realizado, al observar la Figura 3.6.2 siguiente:

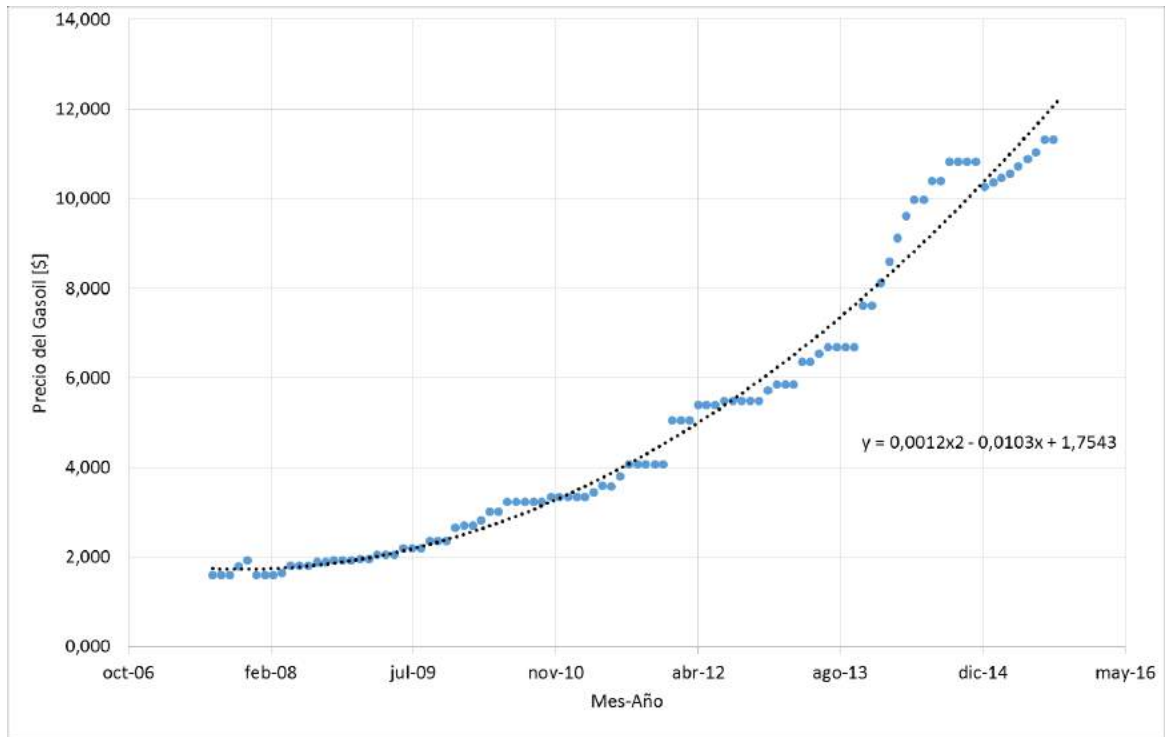


Figura 3.6.2– Tendencia en el valor del gasoil en el periodo 2007 a 2015.

En la Figura 3.6.2 se graficaron los valores obtenidos del registro histórico del costo del gasoil a partir del año 2007. En este caso a diferencia de la Tabla 3.6.4, para confeccionar este gráfico sí se tuvieron en cuenta la variación mensual en el precio del combustible.

Para tener los datos proyectados a futuro se trazó una línea de tendencia con una aproximación polinómica, obteniéndose la ecuación siguiente:

$$y = 0,0012 x^2 - 0,0103x + 1,7543 \quad (3.1)$$

El resultado de proyectar esta ecuación hasta el año 2025 se muestra en la Figura 3.6.3 siguiente:

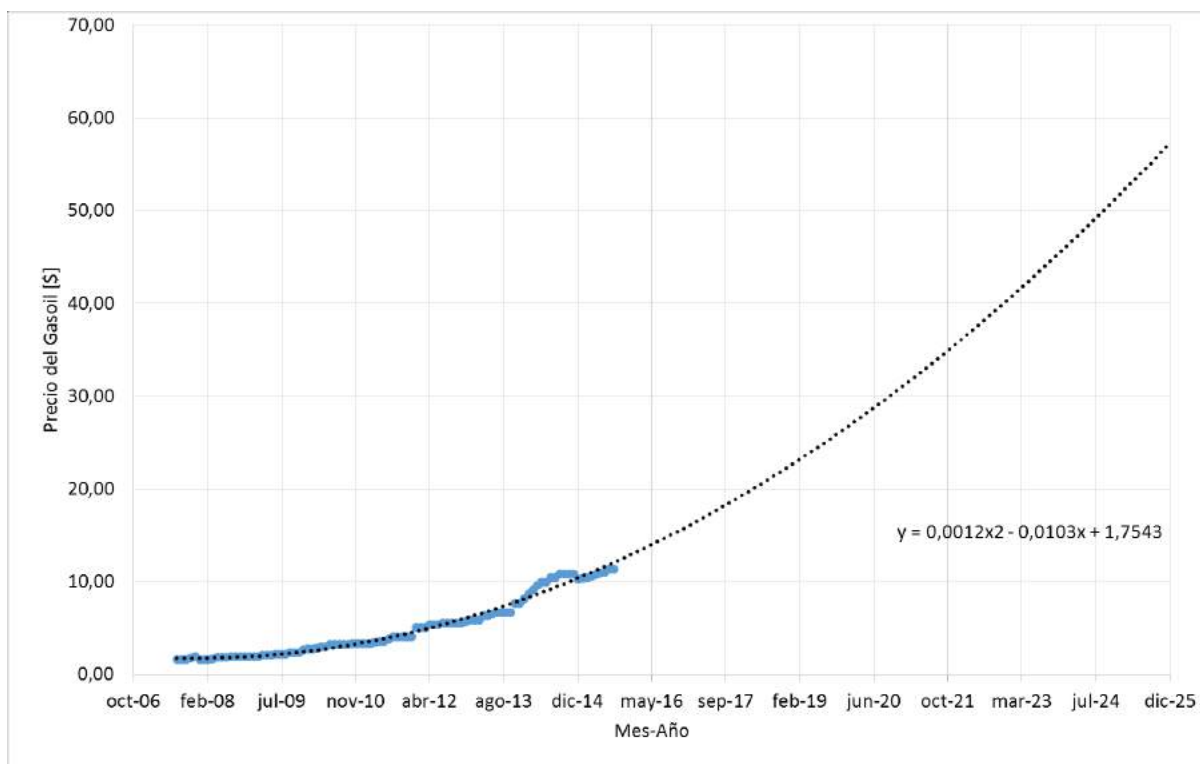


Figura 3.6.3– Proyección en el valor del gasoil hasta el año 2025.

Con la línea de tendencia obtenida según la Figura 3.6.3 precedente, fue posible estimar valores para el precio del gas oil en un escenario de este tipo. Estos valores fueron los que se utilizaron en las planillas de cálculo, para evaluar la variación en los costos totales del desempeño de los autobuses convencionales hasta el año 2025. Con respecto a la evolución de los precios de compra de los buses a celda de hidrógeno, las distintas instituciones que analizan los datos recogidos por los diversos proyectos experimentales, realizan proyecciones de los costos a futuro [10]. Éstos se encuentran resumidos en la Tabla 3.6.5 siguiente:

Tabla 3.6.5– Proyección del precio para los autobuses a hidrógeno.

Año	Precio FC Bus [\$]
2015	2500000
2020	644523,75
2025	495787,5
2030	468243,75

A continuación, realizaremos una línea de tendencia de manera de obtener la variación de precios anualmente:

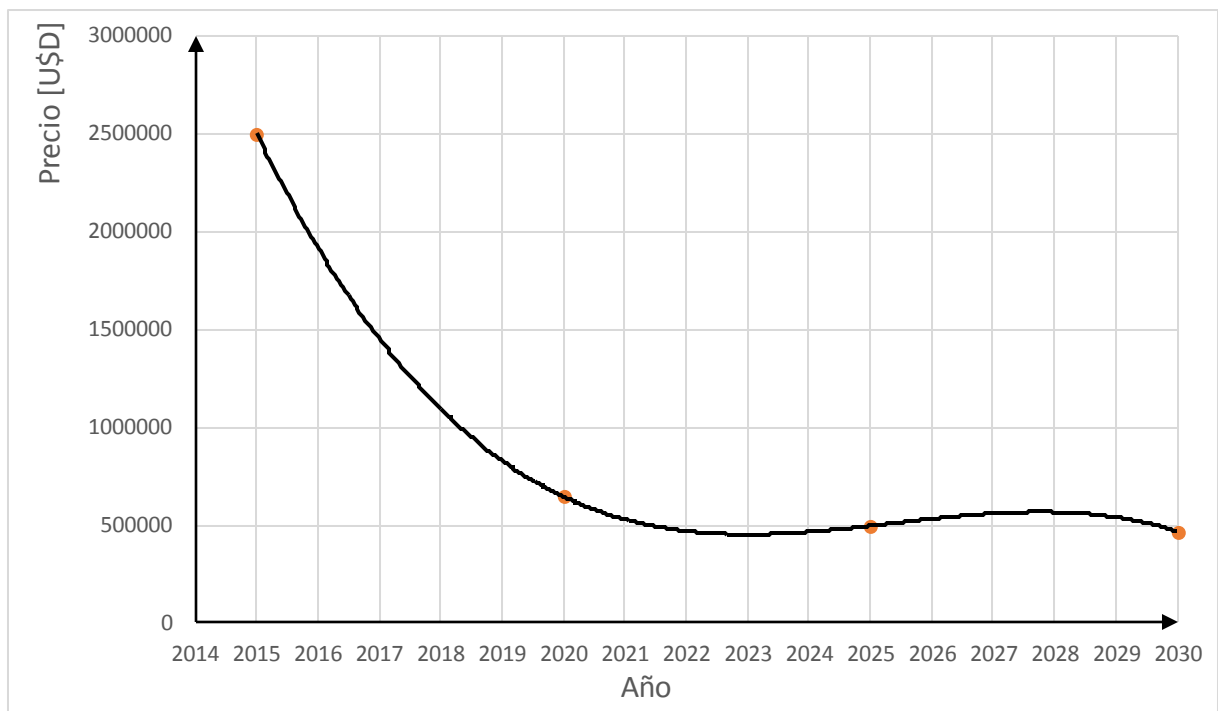


Figura 3.6.4– Tendencia para la variación del precio de los buses a celda de combustible (FCB).

Por último, veremos la variación de los costos totales de propiedad (TCO) para esta tecnología. El TCO es un método de cálculo diseñado para ayudar a los usuarios y a los gestores empresariales a determinar los costos directos e indirectos, así como los beneficios, relacionados con la compra de equipos o programas informáticos. El TCO ofrece un resumen que refleja no sólo el costo de la compra sino también aspectos del uso y mantenimiento. El concepto es muy usado en la industria automovilística.

La mayoría de las distintas proyecciones estiman que el TCO de los buses a celda de hidrógeno seguirá una tendencia descendente, con variaciones más o menos pronunciadas según los diferentes autores. En lo que sí coinciden es en la convergencia entre los costos totales de los FCB y los autobuses convencionales diésel.

A modo de ejemplo citaremos uno de los gráficos que pueden observarse en tales informes, en donde se manifiesta como se sucede la variación en los costos y como estos están compuestos [11].

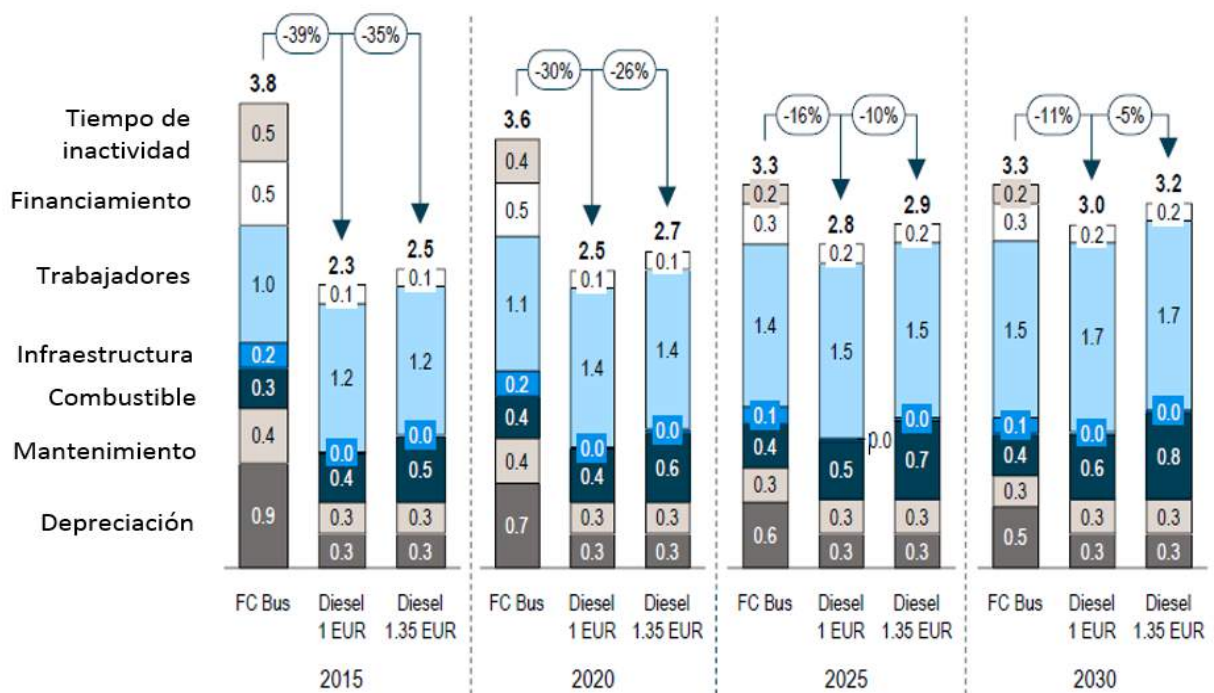


Figura 3.6.5– Comparación del TCO para colectivos a hidrógeno y diésel.

Si bien estas comparaciones son útiles para analizar en qué manera podría llevarse a cabo la evolución de los costos en un escenario similar al que proponemos, los valores distan mucho de los obtenidos en nuestros cálculos. Esta desigualdad radica en las diferencias de la economía a nivel regional, salarios, impuestos, accesibilidad a las nuevas tecnologías, etc.

A continuación, para este caso “optimista” obtendremos en forma análoga a lo realizado para el primer caso estudiado (escenario conservador), las variaciones en los costos y como impactaría esto en el costo del boleto, para las condiciones adoptadas en este caso.

El sistema de reemplazo de la flota será el mismo que para el primer caso y que se detalla en la Tabla 3.6.1. Al igual que en el escenario conservador, la flota de colectivos no sufrirá un incremento, sino una sustitución progresiva de autobuses a hidrógeno, a una tasa de 5 por año, de manera de comparar más sencillamente ambos escenarios.

Aplicando los datos obtenidos en los análisis explicados anteriormente se obtuvo la proyección de costos que se observa en la Tabla 3.6.6:

Tabla 3.6.6– Precio de la tarifa para el escenario optimista.

Año	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Buses Diesel	416	411	406	401	396	391	386	381	376	371	366
Buses H2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
% Diesel	98,812	97,625	96,437	95,249	94,062	92,874	91,686	90,499	89,311	88,124	86,936
% H2	1,188	2,375	3,563	4,751	5,938	7,126	8,314	9,501	10,689	11,876	13,064
Costo tot. Diesel [\$]	12,230	12,413	12,718	13,058	14,214	15,031	15,849	16,666	17,483	18,626	19,607
Costo tot. H2 [\$]	85,568	70,275	56,937	51,026	31,243	28,829	26,802	26,749	26,517	26,346	26,362
Costo total [\$]	13,101	13,787	14,293	14,862	15,226	16,015	16,759	17,624	18,448	19,543	20,489
IPK	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428	2,428
Tarifa media [\$]	5,395	5,678	5,886	6,121	6,270	6,595	6,902	7,258	7,597	8,048	8,438
Dto. 15%	0,809	0,852	0,883	0,918	0,941	0,989	1,035	1,089	1,140	1,207	1,266
Tarifa tecnica [\$]	4,586	4,826	5,003	5,202	5,330	5,606	5,867	6,169	6,458	6,841	7,172

En este caso, se observa un aumento de los costos totales, y por consiguiente de la tarifa, y además este incremento se da en mayor proporción que para el primer escenario.

Esto se debe a que el aumento previsto en los costos del gas oil tiene un mayor peso que la disminución proyectada para los costos relacionados con los buses de hidrógeno. De manera tal que el promedio ponderado, que tiene en cuenta los gastos asociados a cada tecnología y el porcentaje de participación de cada una da como resultado un incremento en el valor de la tarifa.

No obstante este resultado, es de esperarse que de seguir con el reemplazo progresivo de la flota, los costos converjan hacia un valor medio y que a partir de cierto momento los costos comiencen a descender. Si esto fuera así, se podría replantear en el futuro la cantidad de autobuses a hidrógeno insertados por año, de manera tal de equilibrar el beneficio al medio ambiente con el costo económico. Este resultado estaría de acuerdo con los pronósticos de informes citados anteriormente que indican una aproximación de los costos.

Esto último se puede comprobar con lo que se define como ΔTCO , donde se tiene en cuenta la diferencia entre los TCO para autobuses a celda de combustible, y diésel, en función del tiempo. La Figura 3.6.6 grafica esta situación según proyección presentada en uno de los informes anteriormente referenciados ([10]).

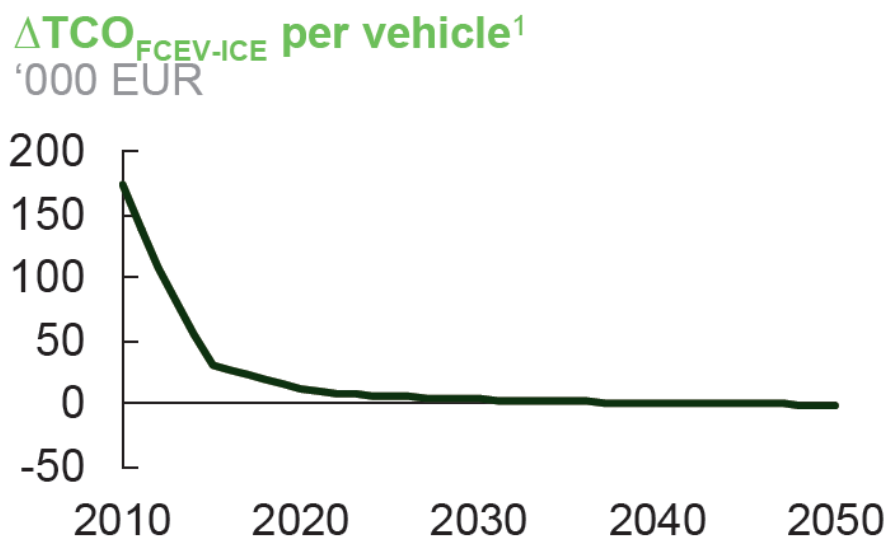


Figura 3.6.6– Representación de la diferencia entre TCO, para ambos tipos de buses en miles de euros.

Otro aspecto a tener en cuenta es el ahorro de subsidios por parte del Estado, mayor que al del escenario conservador, dado que en este caso el costo del combustible aumenta y los subsidios se otorgan en base a un porcentaje del precio, como hemos mencionado anteriormente.

Tabla 3.6.7– Ahorro en subsidios en millones de pesos para el escenario optimista.

Años	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Miles de kilometros no recorridos por buses diesel	404,7	809,5	1214,2	1619,0	2023,7	2428,5	2833,2	3238,0	3642,7	4047,4	4452,2
Ahorro en subsidios [Millones de \$]	0,99	2,22	4,34	7,71	10,23	14,83	20,29	26,59	33,75	43,47	47,82

Como se puede observar, el ahorro de subsidios es mucho mayor en un escenario en el cual el precio del combustible crece de la manera anterior descrita.

En la siguiente Figura 3.6.7, a fin de hacer una comparación más gráfica, se colocaron los dos pares de valores de ahorros en subsidios:

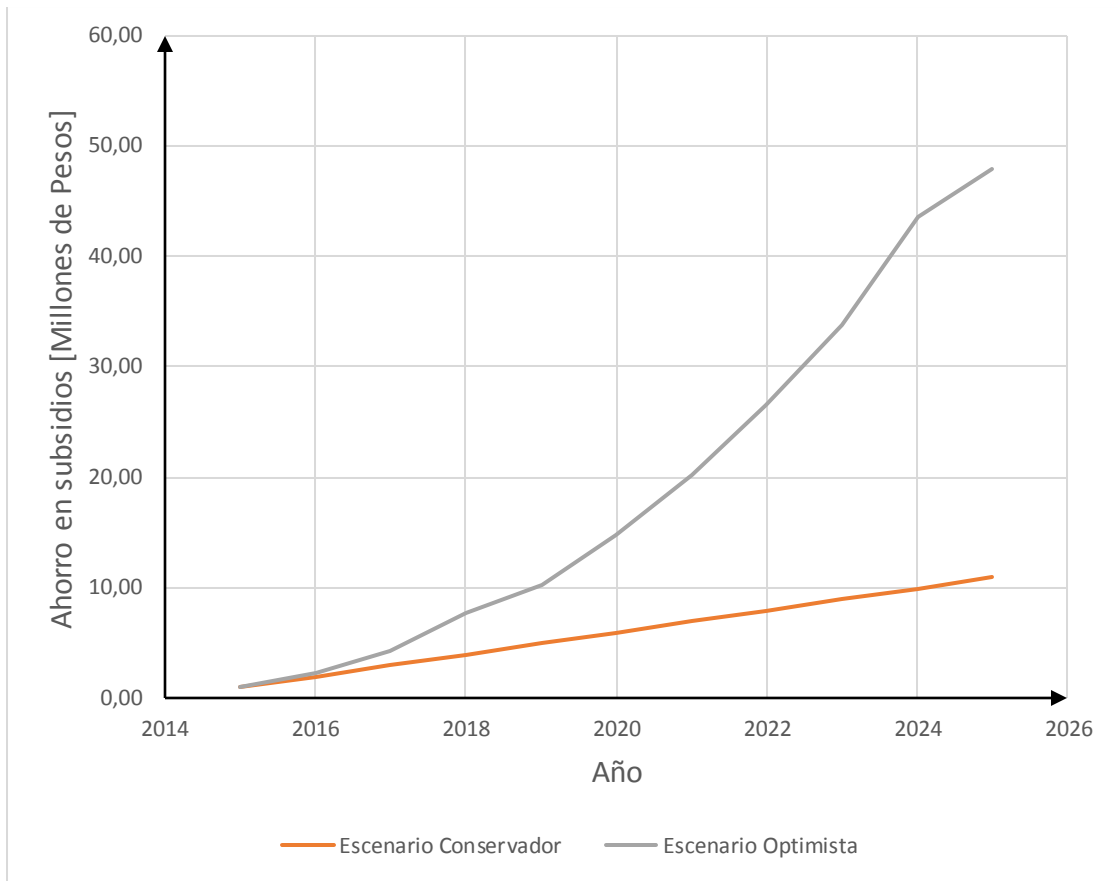


Figura 3.6.7– Grafica de la evolución en los ahorros de los subsidios para los dos escenarios.

Se puede ver que para los primeros cinco años, la diferencia entre los dos montos no es significativa. Esto puede de alguna manera desalentar la inserción de los autobuses a hidrógeno por parte del Estado si no se asumen políticas a largo plazo. Los beneficios recién resultarían considerables para los posteriores a la primera década de aplicación.

3.7 DESCRIPCIÓN DE LAS EMISIONES EN LOS BUSES DIÉSEL

La contaminación del aire es un problema relevante de salud ambiental que afecta a toda la población mundial. La exposición a los contaminantes del aire en gran medida está fuera del control de las personas y exige la acción de las autoridades públicas a nivel nacional, regional e incluso internacional. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), es posible atribuir la muerte prematura de más de dos millones de personas debido a los efectos de la contaminación del aire en las ciudades, causada al menos parcialmente por la combustión de combustible (OMS 2006).

Los principales contaminantes relacionados con los escapes de transporte se sintetizan en la Tabla 3.7.1 siguiente, junto con los países en los que están regulados.

Tabla 3.7.1– Principales contaminantes relacionados con los gases de escapes en los vehículos de transporte

Tipos de emisiones	Contaminante local	Contaminante de GEI	Regiones/países donde están regulados
Monóxido de carbono (CO)	x		EE. UU., Europa, Brasil, India, México
Dióxido de carbono (CO ₂)	x	x	EE. UU.
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	x	x	EE. UU., Europa, Brasil, India, México
Hidrocarburos totales (THC) ^a			Europa, Brasil, India
Hidrocarburos no metanos (HCNM)	x		EE. UU., México
Material particulado (MP) ^b	x		EE. UU., Europa, Brasil, India, México
Metano (CH ₄)		x	Europa
Dióxido de azufre (SO ₂)	x		EE. UU., Europa, Brasil, India, México, a través de normas sobre calidad de combustibles.

Notas:

^a Hidrocarburos totales hace referencia a los hidrocarburos no metano más metano.

^b El material particulado considerado en el estudio incluye todos los tamaños de partículas, aunque la mayoría tiene un diámetro inferior a 2,5 nanómetros, tanto en el caso del diésel como del GNC.

La OMS ha demostrado que los óxidos de nitrógeno y los dióxidos de azufre afectan la salud de las personas de modo significativo, en tanto que se ha determinado de modo cuantificable que el material particulado y el ozono (O_3) están relacionados con la mortalidad. Existe un aumento aproximado del 6% en la mortalidad por cada aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $MP_{2,5}$ y un aumento del 3 al 5% en mortalidad para cada aumento de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el O_3 (OMS 2006) [12].

Las emisiones de los tubos de escape de vehículos utilitarios pesados usados en sector de transporte son:

Monóxido de carbono (CO): El monóxido de carbono es resultado de la combustión incompleta del combustible y se emite directamente de los tubos de escape de los vehículos. El CO puede ser precursor de CO_2 y del ozono, dos importantes gases de efecto invernadero. Si bien la exposición al CO no tiene un efecto acumulativo sobre la salud, los efectos instantáneos de concentraciones elevadas pueden ser peligrosos

Dióxido de carbono (CO_2): El CO_2 es un gas de ocurrencia natural que representa aproximadamente el 77% de los gases de efecto invernadero globales. Es también un producto secundario de la quema de combustibles fósiles y la biomasa, otros procesos industriales y cambios en el uso de la tierra. El CO_2 procedente de los escapes de los vehículos de transporte no está reglamentado en todos los países ni para todos los tipos de vehículos. Estas reglamentaciones son bastante nuevas y se cumplen mediante la realización de mejoras en el rendimiento energético y no por los postratamientos de los escapes.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Los óxidos de nitrógeno son una importante familia de compuestos químicos que contaminan el aire. Estos gases altamente reactivos afectan la salud y conducen a aumentos en el calentamiento global. Las emisiones de NO_x aumentan a consecuencia del aumento de la temperatura del motor. Las emisiones de NO_x procedentes de la combustión vienen principalmente bajo la forma de óxido nítrico (NO). El NO se puede oxidar en dióxido de nitrógeno (NO_2), que es un poderoso contaminante del aire por sí mismo y también puede reaccionar en la atmósfera para formar ozono y lluvia ácida. Algunas tecnologías de reducción de emisiones pueden aumentar la porción de NO_2 en los escapes de diésel. El óxido

nitroso (N_2O), un importante gas de efecto invernadero, constituye una porción muy pequeña de las emisiones totales de NO_x para todos los tipos de combustible.

Hidrocarburos no metálicos (HCNM): Los hidrocarburos no metálicos en los escapes proceden de combustible parcialmente quemado. Los contaminantes potenciales derivados de los hidrocarburos, como el acetaldehído y el formaldehído, son numerosos y tienen distintos efectos sobre los ojos, la piel e irritación de las vías respiratorias.

Los hidrocarburos pueden afectar negativamente a la salud o contribuir a la destrucción de la capa de ozono o al smog a nivel del suelo.

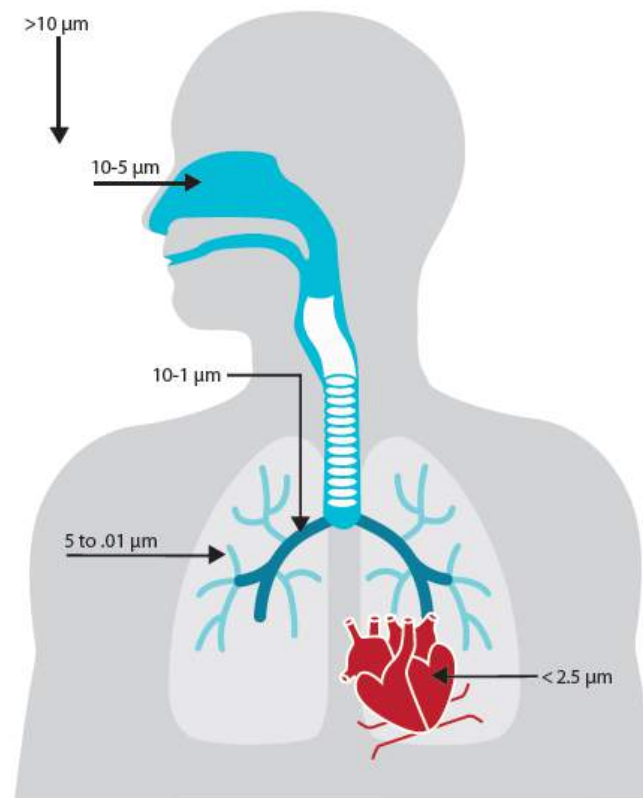


Figura 3.7.1– Tamaño de las partículas que pueden llegar a los sistemas respiratorio y circulatorio.

Material particulado (MP): El material particulado está compuesto por una mezcla de pequeñas partículas y gotículas que incluyen ácidos, como nitratos y sulfatos, compuestos químicos orgánicos, metales, suelo o polvo. La combustión puede generar una gran cantidad de partículas muy finas que poseen un diámetro de 10 [nm] o menos, pero esto se regula con la medición de la cantidad de total de todos los tamaños de partículas del material particulado. El cuerpo humano no puede protegerse de las partículas ultra finas, que pueden ingresar al corazón y a los pulmones por inhalación (Figura 3.7.1) y tienen graves efectos sobre la salud: enfermedades respiratorias o afecciones cardíacas y pulmonares, entre otras.

Dióxido de azufre (SO₂): Las emisiones de SO₂ de las fuentes móviles son proporcionales al contenido de azufre en los combustibles. El SO₂ está relacionado con numerosos efectos negativos sobre la salud, incluyendo afecciones del sistema respiratorio.

Otros contaminantes: El ozono (O₃) no es una emisión generada directamente por la combustión móvil pero se forma en la atmósfera mediante un complejo conjunto de reacciones químicas en las que participan hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y la luz solar. El ozono a nivel del suelo es un contaminante nocivo pero no está reglamentado como un contaminante procedente de los tubos de escape. Es el principal componente del smog, que es responsable de asfixia, tos y picor en los ojos.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) pueden tener efectos negativos sobre la salud o contribuir a la contaminación atmosférica. También se ha demostrado que la exposición a los escapes de humo negro aumenta el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón y por ende, aumenta el riesgo de mortalidad. Los sulfatos y nitratos podrían tener algunos efectos negativos sobre la salud, en particular en combinación con otros compuestos de las emisiones. Sin embargo, las concentraciones de estos contaminantes emitidos por los vehículos modernos, combinadas por los combustibles y lubricantes de bajo contenido en azufre donde estos estén disponibles, son bajas en comparación con otras fuentes de emisión e inhalación [13].

3.8 MARCO NORMATIVO DE LAS EMISIONES DE GASES CONTAMINANTES

Muchos países utilizan normas y pruebas de emisiones para controlar la cantidad y los tipos de emisiones nocivas que se liberan al medio ambiente como resultado directo de la combustión del combustible. Las emisiones de escape que consideramos en este trabajo se basan en los contaminantes regulados por las normas de emisiones europeas (Euro) y las normas de la EPA estadounidenses, que incluyen NO_x, HCT o HCNM, MP y CO. Con frecuencia, las normas que regulan las emisiones en otros países, como el caso de Argentina, se basan en estas normas.

Para realizar pruebas de emisiones, las normas requieren una variedad de ciclos de manejo con los límites de emisiones correspondientes. La Tabla 3.8.1 contiene ejemplos de los límites de las normas europeas.

Tabla 3.8.1– Normas europeas de emisiones para vehículos de transporte público (g/km)

Normas sobre emisiones	Fecha	CO	HCT	NO _x	MP
Euro I	1992	8,1	1,98	14,4	0,648
Euro II	1998	7,2	1,98	12,6	0,27
Euro III	2000	3,78	1,188	9	0,18
Euro IV	2005	2,7	0,828	6,3	0,036
Euro V	2008	2,7	0,828	3,6	0,036
EEV		2,7	0,45	3,6	0,036
Euro VI	2013	2,7	0,234	0,72	0,018

Para fines comparativos, se han convertido el conjunto de emisiones a [g/km].

Los ciclos de manejo requeridos para las pruebas de emisiones en distintos países se pueden basar en las normas internacionales y en las condiciones de manejo en los distintos lugares. Las normas de emisiones europeas usan dos ciclos de manejo específicos. Desde el año 2000, los ciclos han sido el ciclo estacionario europeo

(ESC), una secuencia de velocidades y cargas constantes, y el ciclo transitorio europeo (ETC), que simula los patrones típicos de manejo.

En la República Argentina, a través de la Ley N° 20.284 [14] el gobierno nacional fija las normas de calidad de aire y las concentraciones de contaminantes correspondientes a los estados del plan de prevención de situaciones críticas de contaminación atmosférica. En la siguiente Tabla 3.8.2, se representa al anexo II de esta ley, que puede sufrir modificaciones por parte de la autoridad sanitaria nacional.

Tabla 3.8.2– Anexo II de la Ley 20.284 sobre las normas de calidad de aire.

Contaminante (unidad)	Norma calidad de aire				
		Alerta	Alarma	Emergencia	
CO (ppm)	8 horas	10	15	30	50
	1 hora	50	100	120	150
NOx (ppm)	1 hora	0,45	0,6	1,2	0,4
	24 horas	--	0,15	0,3	--
SO ₂	Promedio mensual	0,03 (70ug/m ³)	--	--	--
	1 hora	--	1	5	10
	8 horas	--	0,3	--	--
O ₃ y oxidantes en general (ppm) en general (ppm)	1 hora	0,1	0,15	0,25	0,4
Partículas en Suspensión (ug/m ³)	Promedio mensual	150	No Aplicable	No Aplicable	No Aplicable
Partículas sedimentables (mg/cm ² - 30 días)	en 30 días	1	No Aplicable	No Aplicable	No Aplicable

Las recientes reglamentaciones sobre emisiones de gases de efecto invernadero en Europa sólo cubren los vehículos y camionetas para transporte de pasajeros, en tanto que en el año 2011, Estados Unidos anuncio las primeras reglamentaciones sobre emisiones de gases de efecto invernadero y normas para la economía de combustible para motores y vehículos utilitarios pesados.

3.9 EVALUACIÓN AMBIENTAL DE LOS DISTINTOS ESCENARIOS

Los autobuses que circulan por la ciudad de Mar del Plata en su mayoría son Mercedes Benz, modelo OF 1418. El fabricante de estos buses certifica que su motorización cumple con los requisitos de la norma Euro III, lo cual implica que los valores máximos de emisiones son los listados a continuación, en la Tabla 3.9.1 [13] [15]:

Tabla 3.9.1– Emisiones máximas para Norma Euro III en g/km.

Normas sobre emisiones	Fecha	CO	HCT	NO _x	MP
Euro III	2000	3,78	1,188	9	0,18

Con estos datos y teniendo en cuenta los kilómetros recorridos por los autobuses a celda de hidrógeno, podemos determinar cuál sería el ahorro en emisiones, es decir, podemos poner números al beneficio que estaríamos obteniendo para el medio ambiente.

Este cálculo será análogo para ambos escenarios debido a que en los dos casos se propuso una sustitución progresiva de la flota, lo que implica que este beneficio sería, en principio, el mismo.

3.9.2– Emisiones por año, y ahorro en emisiones por año.

km recorridos en total (año 2014)
34079492 [km / año]

Emisiones 2014	CO [kg/km]	HCT [kg/km]	Nox [kg/km]	Mat particulado [kg/km]
	128820,48	40486,4365	306715,428	6134,30856

3.9.3– Emisiones en el año 2014, con 421 autobuses diésel según norma Euro III.

Año	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
km recorridos por buses diésel	33674747,44	33270002,88	32865258,32	32460513,76	32055769,2	31651024,64	31246280,08	30841535,52	30436790,95	30032046,39	29627301,83
CO [kg/km]	127290,5453	125760,6109	124230,6764	122700,742	121170,8076	119640,8731	118110,9387	116581,0042	115051,0698	113521,1354	111991,2009
HCT [kg/km]	40005,59996	39524,76342	39043,92688	38563,09034	38082,25381	37601,41727	37120,58073	36639,74419	36158,90765	35678,07112	35197,23458
Nox [kg/km]	303072,727	295787,3249	295787,3249	292144,6238	288501,9228	284859,2217	281216,5207	277573,8196	273931,1186	270288,4175	266645,7165
Mat. Particulado [kg/km]	6061,454539	5988,600518	5915,746497	5842,892476	5770,038455	5697,184435	5624,330414	5551,476393	5478,622372	5405,768351	5332,91433
Ahorro en emisiones	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
CO [kg/km]	1529,934439	3059,868878	4589,803317	6119,737756	7649,672195	9179,606634	10709,54107	12239,47551	13769,40995	15299,34439	16829,27883
HCT [kg/km]	480,836538	961,6730759	1442,509614	1923,346152	2404,18269	2885,019228	3365,855766	3846,692304	4327,528842	4808,36538	5289,201918
Nox [kg/km]	3642,701045	10928,10314	10928,10314	14570,80418	18213,50523	21856,20627	25498,90732	29141,60836	32784,30941	36427,01045	40069,7115
Mat. Particulado [kg/km]	145,7080418	145,7080418	218,5620627	291,4160836	364,2701045	437,1241254	509,9781463	582,8321672	655,6861881	728,540209	801,3942299

Para realizar un análisis de los datos hallados es conveniente realizar un gráfico, como por ejemplo el que se muestra a continuación.

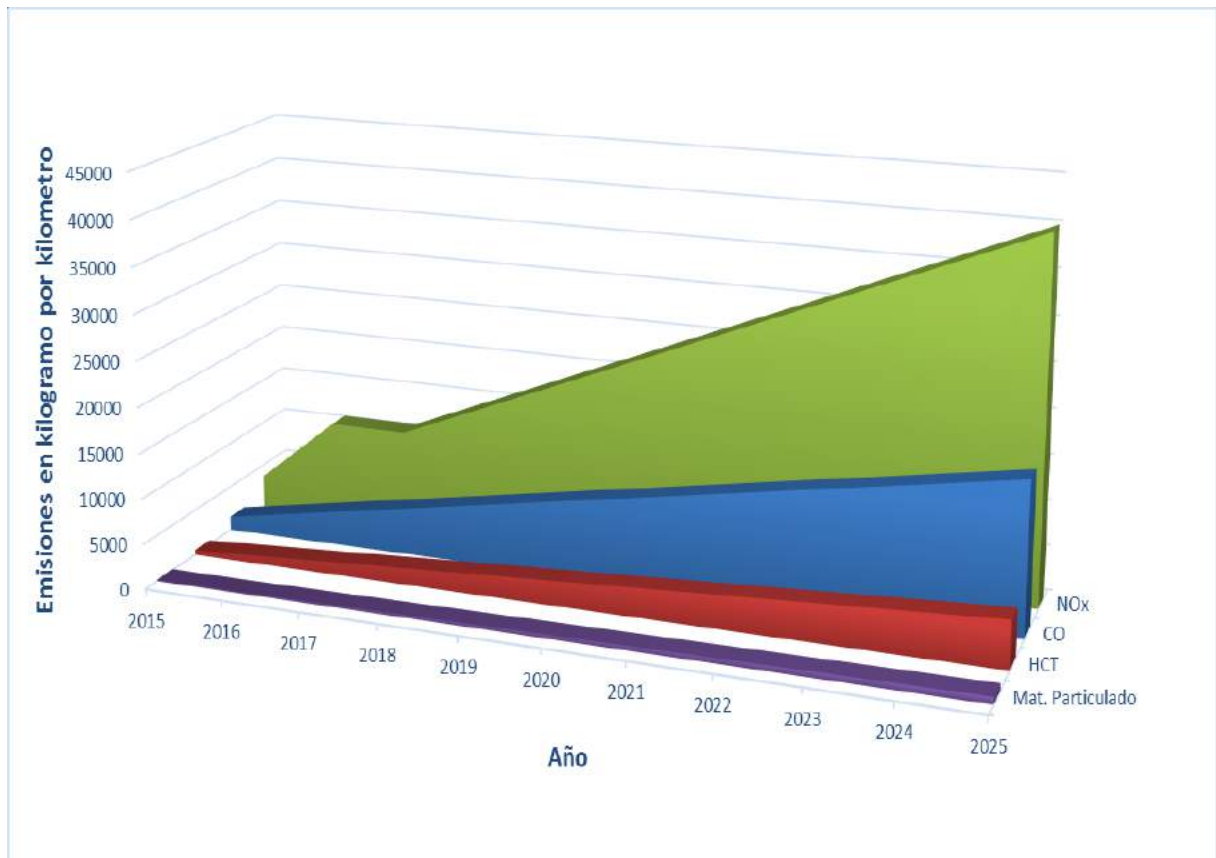


Figura 3.9.1– Ahorro de emisiones por año en kg/km.

Como se puede observar en la Figura 3.9.1, el mayor beneficio se obtiene en la reducción de óxidos de nitrógeno, los cuales como vimos son desechos perjudiciales para la salud, pero fundamentalmente nocivos para la calidad del aire. Además estas sustancias contribuyen enormemente al calentamiento global, con las consecuencias que esto implica, no solo para la ciudad, sino también para toda la región.

El segundo beneficio importante es en la reducción de monóxido de carbono, el gas más perjudicial para la salud de las personas y que contribuye también al efecto invernadero.

Las emisiones restantes también disminuyen en forma proporcional a los kilómetros que dejan de ser recorridos por los autobuses diésel, esto es un beneficio directo de la implementación de la tecnología de buses a hidrógeno y el objetivo principal de esta tecnología.

Además de evitar estas emisiones de sustancias nocivas tanto a la salud, como al medio ambiente, es muy importante remarcar que el hecho de reemplazar la flota de colectivos trae consigo el beneficio adicional de la reducción de la contaminación sonora.

Este último factor es de importancia fundamentalmente en las áreas céntricas de la ciudad donde confluyen gran parte de estos autobuses en parte de su recorrido.

Desde estos puntos de vista, la implementación de buses a celda de hidrógeno sería la alternativa óptima, dado que a diferencia de cualquier otro tipo de propulsión, en este caso las celdas de combustible tienen como único desecho de su desempeño el agua.

Por último cabe destacar que además del ahorro que produciría al Estado, observable en forma explícita al evitar subsidios al combustible, como se vió en las Tablas 3.5.3 y 3.5.7, otra gran disminución de costos se daría en el sistema de salud, dado que es factible que se reduzcan en gran medida enfermedades respiratorias, auditivas, dermatologías, entre otras, asociadas a las emisiones de los vehículos con motor de combustión interna.

BIBLIOGRAFIA CAPÍTULO 3

[1] Estudio de Oportunidades de Utilización de Celdas de Combustible para el Suministro de Energía Eléctrica con Recursos Renovable, Resumen Ejecutivo.

[2] Régimen Generación, transporte y distribución de electricidad. Ley 24.065.
Sancionada: Diciembre 19 de 1991.

[3] Aplicaciones Estacionarias de las Pilas de Combustible, por José Ignacio San Martín Inmaculada Zamora José Javier San Martín Victor Aperribay Garikoitz Buigues (Universidad del País Vasco), 2007.

[4] The Application of Electric Drive Technologies of City Buses, por Zlatomir Živanović and Zoran Nikolić, 2012.

[5] Calculo Tarifa 2015, por Fernando C. Maldonado, Dirección General de Transporte de General Pueyrredón, 2015.

[6] Ordenanza Municipal N° 16.789, por Thargini, Porrúa, Irigoin, Reich, 2005.

[7] Propuesta Tecnológica para la Producción de Hidrógeno mediante Fuentes de Energías Renovables en la ciudad de Mar del Plata, por Lucas Daniel Troitiño, Marzo 2011.

[8] American Fuel Cell Bus Project Evaluation: Second Report, por Leslie Eudy and Matthew Post (National Renewable Energy Laboratory), 2015.

[9] BC Transit Fuel Cell Bus Project Evaluation Results: Second Report, por Leslie Eudy and Matthew Post (National Renewable Energy Laboratory), 2014.

[10] A Portfolio Of Power-Trains for Europe: a Fact-based Analysis, 2009.

[11] Fuel Cell Electric Buses – Potential for Sustainable Public Transport in Europe, A Study for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, Roland Berger, 2015

[12] Guías para la Calidad del Aire, por la Organización Mundial de la Salud (OMS), 2014.

[13] Emisiones de Escape de Autobuses de Transporte Publico, Documento de trabajo (Embarq), 2012.

[14] Ley N° 20.284, Plan de Prevención de Situaciones Críticas de Contaminación Atmosférica, 1973.

[15] <http://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php>

CONCLUSIONES

Comenzamos este trabajo dando a conocer una tecnología alternativa, acorde a la problemática situación energética actual, que se vive tanto a nivel nacional como mundial.

Ya sea a nivel económico como ambiental nos encontramos en un momento en el cual se hace necesario lograr una transición desde la economía del petróleo, hacia el uso de energías renovables.

Una opción que aparece con fuerza desde hace algunos años es el uso del hidrógeno como vector energético, es decir, como un portador de energía.

Como explicamos en el primer capítulo es posible utilizar al hidrógeno, el gas más abundante sobre el planeta, como combustible para generar energía.

Existen diversos métodos para su obtención, ya que no se encuentra en la naturaleza en su forma más simple, sino que tiende a combinarse con otros elementos.

De todos estos métodos, creemos que se debería prestar especial interés y dedicar esfuerzos a los que utilizan como materia prima recursos renovables, de acuerdo al compromiso que todos deberíamos tener como sociedad en cuanto al cuidado del medioambiente.

La forma de aprovechar la energía presente en el hidrógeno es en su uso en dispositivos llamados celda de combustible o pila de hidrógeno, desarrollo tecnológico de hace algunas décadas y que ha cobrado importancia, especialmente en los últimos años.

En el segundo capítulo tratamos sobre los tipos de celda de combustible de uso más extendido en la actualidad. Existen diversos tipos de estas celdas, las cuales poseen distintas características, conformación y regímenes de trabajo, cada una además presenta ventajas, desventajas, aplicaciones y cuestiones que las diferencian.

Es importante tener un conocimiento de todos los aspectos de cada uno de estos distintos dispositivos para poder decidir cuál será el adecuado para cada aplicación.

En el caso del transporte urbano, las celdas de membrana polimérica (PEM) son las que están establecidas como más convenientes y con más potencial para cumplir las necesidades del sector.

De las posibles aplicaciones para las celdas de combustible, decidimos enfocarnos en aquellas denominadas móviles. Específicamente en los vehículos de transporte

público, dado que éstos se encuentran dentro de los mayores emisores de gases contaminantes.

En la Argentina no existen desarrollos que empleen esta tecnología, aunque existen en diversos países numerosas investigaciones y pruebas piloto que han demostrado la viabilidad de este tipo de propulsión para los colectivos urbanos.

En el tercer capítulo tratamos específicamente la temática de autobuses a celda de combustible. Mostramos los distintos proyectos alrededor del mundo, dimos a conocer los modelos de estos vehículos y sus características constructivas.

Finalmente analizamos el desempeño de buses diésel frente a los de celda de combustible, basándonos en un análisis de los costos que generan ambos tipos de vehículos.

Comparamos estos datos y realizamos proyecciones sobre una posible inserción de esta nueva tecnología, en el sector del transporte marplatense.

Evaluamos como sería la evolución de los costos y su repercusión en la tarifa para dos escenarios posibles, para los próximos diez años. En ambos casos realizamos un análisis en el cual modificamos anualmente algunas variables determinadas, dejando constantes otros parámetros. El objetivo fue obtener conclusiones lo más realistas posibles dentro del contexto de una proyección económica a futuro, con las dificultades que una nueva tecnología y situación económica inestable representan para este tipo de evaluación.

En el primer caso, en un escenario conservador, planteado como menos favorable para el desarrollo a gran escala de los buses a celda de hidrógeno, obtuvimos que la inserción lenta y progresiva de estos FCB no produciría una elevación de costos considerable y que podría ser aplicable.

En el segundo caso, en un escenario optimista para la nueva tecnología, y con un precio del gasoil cada vez más elevado, por el contrario mostró una suba de los costos. Esta situación reside en el hecho de que el aumento adoptado para el combustible derivado del petróleo, siguiendo la tendencia de los últimos años es sustancial, y en el promedio ponderado de los costos esta situación resulta de mayor peso que la evolución favorable de la economía del hidrógeno.

Sin embargo la aplicación de estos buses resulta en el corto plazo inviable, dado que sería necesario contar con una red de producción y suministro de hidrógeno, además de la compra de colectivos que actualmente alcanza valores demasiado elevados.

Afrontar estos costos requeriría un esfuerzo muy grande por parte de las empresas, el Estado y distintas instituciones educativas, además de requerir de un gran compromiso que debería incluir todo tipo de políticas a largo plazo asociadas al cuidado del medio ambiente.

Esta fuerte inversión inicial estaría justificada si se cuenta con un proyecto integrador y que tenga como objetivo reunir más de una aplicación que utilice al hidrogeno como fuente de energía. Esta sería la base para comenzar a reducir las emisiones de gases nocivos, generar puestos de empleos nuevos y mejorar la calidad de vida de todos los habitantes.

Por último, mencionamos los tipos de gases contaminantes que producen actualmente los vehículos diésel y el efecto que estos producen al medio ambiente y a la salud de las personas. Cuantificamos a éstas a partir de las normas europeas que cumplen este tipo colectivos, y evaluamos el ahorro en emisiones que produciría la inserción de los buses a celda de combustible, los cuales tienen la ventaja distintiva de no generar gases contaminantes.

Por todo lo mencionado, creemos fuertemente en la idea de que la era del hidrógeno, con sus diversos avances y aplicaciones, es el futuro a perseguir para una sociedad que busca un desarrollo sustentable de su economía.