

LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO – UNA VISIÓN GLOBAL SOBRE LA REVOLUCIÓN ENERGÉTICA DEL SIGLO XXI

1. Producción y almacenamiento de hidrógeno

J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour*, G. San Miguel

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles

*Tel. 91488 81 38 Fax. 91 488 70 68 e-mail: javier.dufour@urjc.es

1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (*BP, 2004*), se ve cubierta en más de un 87% 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 40 años (*BP, 2004*), 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 (*DOE, 2004; Comisión Europea, 2003*). 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.

Barreras actuales

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. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste 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 la gasolina.

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

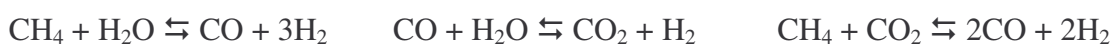
atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural. En este artículo se realiza una breve revisión de la situación actual y los avances científicos y tecnológicos que encontrarán aplicación en un futuro cercano sobre la producción de hidrógeno y su almacenamiento. Un segundo artículo que se publicará en breve tratará sobre las aplicaciones de este gas y el desarrollo de pilas de combustible que permiten transformar el hidrógeno en energía eléctrica.

2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

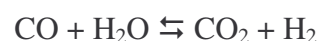
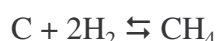
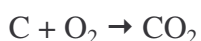
2.1 Métodos clásicos

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación:

- Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:



- Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y (gasificación) carbón



Como se puede ver, 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 células de combustible que requieren valores muy altos. En la Figura 1 se muestra un diagrama de bloques donde se resumen las etapas habituales del proceso global de purificación. En la última de ellas se recogen las dos operaciones

habituales, metanación y PSA (pressure swing adsorption), aunque recientemente se ha desarrollado la oxidación selectiva de CO.

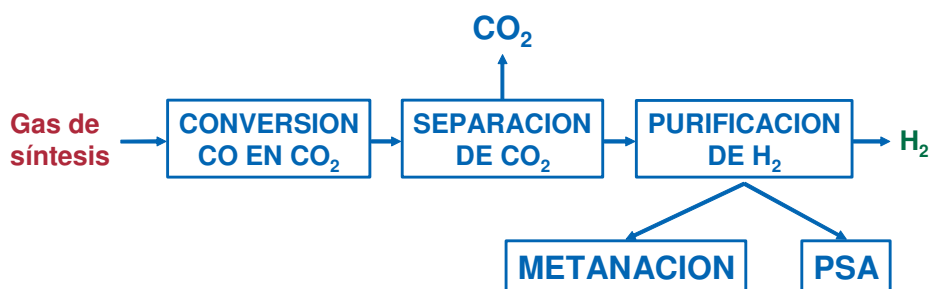
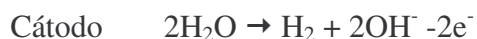


Figura 1 Etapas habituales del proceso de obtención y purificación de hidrógeno

Un proceso alternativo que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno es mediante electrolisis del agua. No obstante, se prevé un aumento importante de esta vía, ya que actualmente se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles como fuente de energía. Por tanto, es lógico intentar desligar completamente el hidrógeno de dicho tipo de materias primas. Un factor a considerar son los recientes desarrollos de aplicar energías baratas a la electrolisis del agua, como la fotovoltaica (W. Pyle y col., 1994; P. A. Lehman y col., 1994; R. J. Friedland y A. J. Speranza, 2002) o la eólica (R. Bocci, 2003).

Los equipos utilizados más habituales son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina, típicamente disoluciones de hidróxido potásico. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son las siguientes:



Las investigaciones sobre la electrolisis clásica se dirigen al desarrollo de electrolizadores de halogenados y de membrana de intercambio protónico (R. J. Friedland y A. J. Speranza, 2002). También existen líneas de investigación sobre métodos electrolíticos no convencionales como la electrolisis de vapor a alta temperatura (900-1.000 °C). Este método tiene la ventaja de que proporciona la energía

de reacción necesaria en forma de calor y electricidad. Otras investigaciones se dirigen a la electrolisis reversible del ácido bromhídrico. La energía eléctrica necesaria para disociar esta molécula es la mitad que en el caso de la molécula de agua. Una línea que está despertando especial interés en EE.UU. es la producción fotoelectroquímica. 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.

2.2 Gasificación de biomasa con posterior conversión

En la misma línea de independizar la obtención del hidrógeno de las materias primas fósiles, la biomasa, al ser renovable, es una de las fuentes más prometedoras. Los estudios más avanzados se basan en su gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Este planteamiento está en consonancia con las líneas de investigación potenciadas por los gobiernos de las principales potencias mundiales. Así, en el Sexto Programa Marco de la Unión Europea se fija como objetivo “el desarrollo de tecnologías eficaces energética y económicamente para la producción de gases ricos en hidrógeno a partir de distintas biomasa, incluyendo los residuos procedentes de biomasa”. Por su parte, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) dentro del programa *Vision 21* está financiando proyectos dirigidos a la separación de hidrógeno de mezclas de gases obtenidas en diferentes procesos industriales, siendo un ejemplo de los mismos la gasificación.

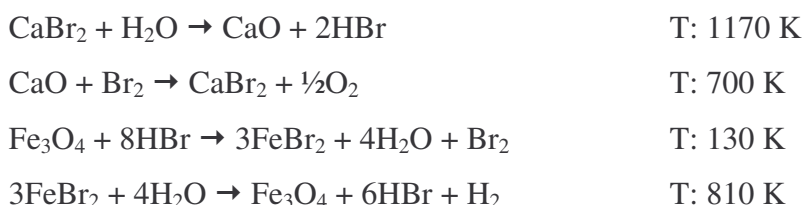
En el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos se están desarrollando diferentes investigaciones en este sentido, desarrollo de un reactor catalítico de membrana para el enriquecimiento y separación en continuo de hidrógeno con alta pureza a partir de gases de gasificación de biomasa, sobre reformado de bioetanol, es decir, del etanol obtenido a partir de biomasa, y sobre la separación y purificación de hidrógeno mediante ciclos de adsorción/desorción por cambio de presión (PSA).

Como la biomasa tiene un mayor contenido en volátiles (70-86% en base seca) que el carbón (hasta un 30%), la primera etapa de pirólisis de la gasificación juega un papel más importante con la biomasa. Se produce el craqueo térmico de la fase gaseosa formada, reduciendo los niveles de alquitrán, que se gasifica en la segunda etapa del proceso mediante reacciones con oxígeno, vapor e hidrógeno. Parte del alquitrán sin convertir puede quemarse para liberar el calor necesario para las reacciones de pirólisis endotérmicas.

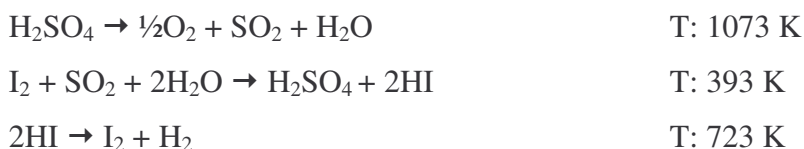
2.3 Otros métodos en desarrollo

Ciertas algas y bacterias fotosintéticas pueden producir hidrógeno bajo determinadas condiciones. Los pigmentos en las algas absorben la energía del sol y las enzimas de la célula actúan como catalizadores para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno (*A. Melis y col., 1999; M. L. Ghirardi y col., 2001; M. L. Ghirardi y col., 2002*).

Otra vía en desarrollo son los ciclos termoquímicos que consisten en una combinación de reacciones químicas a alta temperatura que producen la rotura de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. En la actualidad se han estudiado diferentes sistemas de los que K. Schutz realizó una revisión recientemente (*K. Schultz, 2003*). Las eficacias que se han alcanzado rondan el 40%. Entre las posibles combinaciones de reacciones, las más prometedoras son el proceso UT-3, desarrollado por la Universidad de Tokio (*A. T. Raiisi, 2003*):



y las basadas en la descomposición del ácido yodhídrico, desarrollada por la empresa General Atomics (*K. Schultz, 2003*)



La Figura 2 presenta un esquema global de las distintas vías de producción de hidrógeno que se emplean comercialmente en la actualidad y de las áreas de más interés en desarrollo.

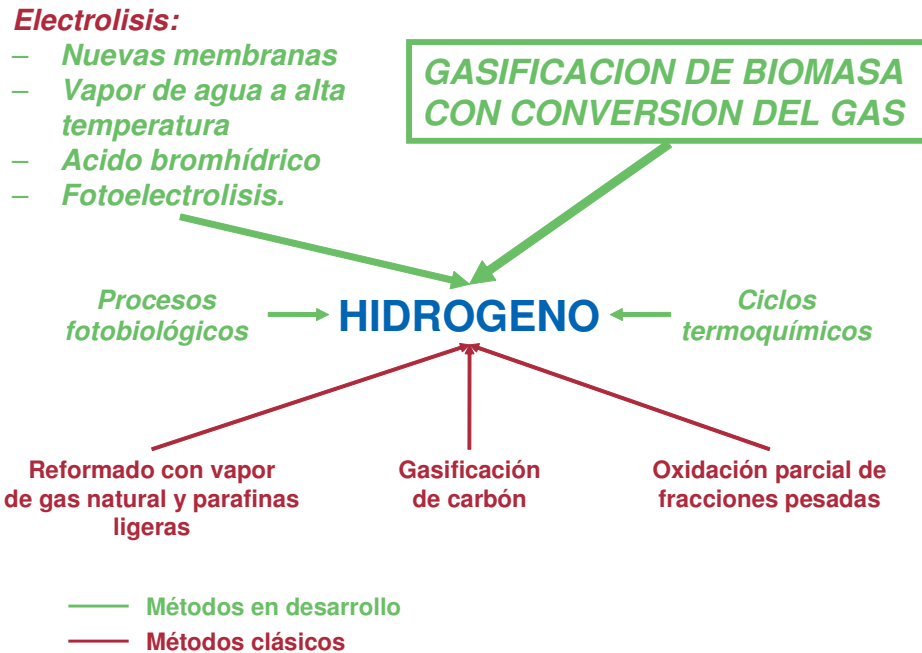


Figura 2 Esquema de las distintas vías de producción de hidrógeno

3 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos), dependiendo su elección de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costes y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los costes de operación (S. Dunn, 2002).

En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes, y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en densidad, $60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km (S. Hynek y col., 1997; H. Cheng y col., 2001).

3.1 Métodos tradicionales

▪ *Almacenamiento en forma gaseosa*

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este estado la vía más simple podría ser su almacenamiento a alta presión (L. Zhou, 2004). Este tipo de almacenamiento (presiones superiores a 20 MPa) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno.

Cuando se compara esta alternativa frente al empleo de otros combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado coste de los recipientes a presión y del propio proceso de compresión del hidrógeno (A. Züttel, 2003).

▪ *Almacenamiento en forma líquida*

La opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21,2 K), haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica, desde el punto de vista económico, salvo en aquellas aplicaciones donde el coste de hidrógeno no sea un factor crítico y éste sea consumido

en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales) (*L. Zhou, 2004; A. Züttel, 2004*).

▪ *Combinación química (hidruros metálicos)*

Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Estos hidruros se forman por reacción con hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión (*E. Fakioglu y col., 2004*).

Además de la dificultad que supone el intentar reducir la temperatura y presión de desorción de los hidruros con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, esta alternativa presenta un serio problema relacionado con el elevado peso del sistema de almacenamiento como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen (<2% a temperaturas inferiores a 423 K) (*M. Conte y col., 2004*).

▪ *Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono)*

Recientemente, se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en un sólido poroso, lo que presentaría la ventaja de ser una forma más segura y sencilla de manejar el hidrógeno, reduciéndose drásticamente la presión necesaria para su almacenamiento.

En este sentido, los primeros trabajos publicados basados en nanoestructuras de carbono mostraban almacenamientos excepcionales de hasta el 60% en peso. Desde entonces y hasta el momento, se está dedicando un gran esfuerzo al estudio de nanoestructuras de carbono con elevada superficie específica (fibras, nanotubos y carbones activos) concluyendo que la cantidad de hidrógeno adsorbida a baja temperatura (77 K) es proporcional a la superficie específica BET de la nanoestructura de carbono, independientemente de la estructura geométrica del carbón, con valores máximos muy inferiores a los anteriormente indicados. También se concluye que la cantidad de hidrógeno fisisorbido a temperatura ambiente y presiones de hasta 35 MPa es inferior al 0,1% en peso para cualquiera de las nanoestructuras estudiadas, lo que cuestiona su potencial utilidad para esta aplicación (*M. Conte y col., 2004; M. Ritschel y col., 2002; G.G. Tibbetts y col., 2001*).

3.2 Otros métodos en desarrollo

En esta línea, en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos se están desarrollando diferentes actividades relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno en dos familias de nuevos materiales con potenciales aplicaciones en procesos de separación y almacenamiento de hidrógeno: estructuras organometálicas porosas isoreticulares (IRMOFs) y materiales organosilíceos periódicos mesoestructurados (PMOs). También se trabaja en la predicción de las propiedades relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno de estos materiales mediante estudios de simulación molecular y su verificación mediante la obtención de los datos experimentales correspondientes a la cinética y el equilibrio de adsorción de hidrógeno.

REFERENCIAS

R. Bocci. Workshop Environment and sustainable development: technical scientific fundamentals for a hydrogen-based economy. Sesto Fiorentino (2003)

BP (2004) BP Statistical Review of World Energy 2004, BP p.l.c., London

H. Cheng, Q. Yang, y C. Liu. Carbon, 39 (2001), 1447-1454

Comisión Europea (2003) Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future. Informe EUR 20719 EN, European Commission, Directorate-General for Research, Directorate J – Energy, Bruselas
http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf

M. Conte, P.P. Prosini y S. Passerini. Materials Science and Engineering B, 108 (2004) 2-8

DOE (2004) DOE Hydrogen Program; FY 2004 Annual Progress Report. U.S. Department of Energy; Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Washington

S. Dunn. International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 235-264

E. Fakioglu, Y. Yürüm y T.N. Veziroglu. International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 1371-1376

R. J. Friedland y A. J. Speranza. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review (2002).

M. L. Ghirardi, S. Kosourov y M. Seibert. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review (2001)

M. L. Ghirardi, S. Kosourov, A. Tsygankov, A. Rubin y M. Seibert. Proceedings of the 2002 DOE Hydrogen Program Review (2002)

S. Hynek, W. Fuller, y J. Bentley. International Journal of Hydrogen Energy, 22 (1997), 601-610.

P. A. Lehman, C. E. Chamberlin, G. Pauletto, y M. A. Rocheleau. Proceedings del 10th World Hydrogen Energy Conference. Cocoa Beach, Florida (1994)

A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert. Proceedings of the 1999 U.S DOE Hydrogen Program Review (1999).

J. Pyle, R. Healy, Cortez R. Home Power 39, 32-38, (1994).

M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Täschner y J. Fink. Applied Physics Letters, 80 (2002) 2985-2987

A. Raissi. Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003 Progress Report (2003)

K. Schultz. Stanford Global Climate and Energy Project (2003).

G.G. Tibbetts, G.P. Meisner y C.H. Olk. Carbon, 39 (2001) 2291-2301

L. Zhou. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9 (2005) 395-408

A. Züttel. MaterialsToday, September (2003) 24-33

A. Züttel. Naturwissenschaften, 91 (2004) 157-172