

Producción y Almacenamiento de Hidrógeno

La demanda de energía mundial, estimada en 9×10^9 Tm/año, se satisface en un 85% mediante combustible fósiles, tales como carbón, petróleo y gas natural. La combustión de estas fuentes de energía fósil tiene una incidencia ambiental muy importante ya que el dióxido de carbono genera es uno de los agentes de efecto invernadero, responsable del calentamiento global del planeta. Esta situación no es sostenible a medio plazo por lo que se empieza a tratar la transición controlada hacia otras fuentes energéticas limpias, seguras y fiables perfilar. Entre las distintas opciones, el hidrógeno se considera como la fuente de energía más atractiva debido a que su combustión no resulta contaminante. El hidrógeno gaseoso es un combustible limpio, puesto que cuando se combina con el oxígeno del aire libera la energía química almacenada en el enlace H-H generando solamente vapor de agua como producto de la combustión. Puede almacenarse como gas a presión o como líquido en tanques, o distribuirse mediante gasoductos por lo que se intuye que puede reemplazar al gas natural a medio-largo plazo.

La industria química masiva de producción de amoníaco, metanol y refino de petróleo consumen aproximadamente el 66% de la producción anual de H_2 , estimada 550 billones Nm^3 . El resto de la producción se consume en otros procesos industriales tales como petroquímica, industria farmacéutica, hidrogenación de grasas, industria del vidrio, etc. El hidrógeno se considera como un combustible ambiental limpio ya que produce solamente vapor de agua en la combustión. Este atractivo es aún mayor cuando se utiliza como combustible en las celdas de combustible (FCs). Conforme a estos argumentos resulta claro que el H_2 tiene una gran importancia a corto y largo plazo tanto en la industria como para uso como combustible limpio. Por esta vía se aliviará la dependencia casi exclusiva del petróleo pero también se reducirá la contaminación ambiental cuando se incorporen las FCs a las aplicaciones móviles y estacionarias.

2. Métodos de Producción

Aunque el hidrógeno puede producirse por el proceso de reformado de nafta, fuel pesado o carbón, la relación atómica H/C más elevada de la molécula metano con respecto a otros combustibles indica que el gas natural sea el precursor de hidrógeno por excelencia. El carbón podría considerarse también como precursor de H_2 debido a que las reservas probadas de carbón son muy abundantes y su coste es inferior al de los hidrocarburos líquidos de origen fósil. No obstante, los costes de inversión en las unidades de gasificación es aproximadamente el doble que el requerido en una planta que utiliza gas natural.

2.1. Reformado de hidrocarburos y alcoholes

El reformado con vapor es un proceso suficientemente conocido y usado durante décadas para producir H_2 . El gas natural reacciona con vapor de agua sobre un catalizador de níquel y produce una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono con

una relación molar H_2/CO próxima a 3. Además, se incorporan promotores básicos (potasio, calcio, magnesio) para acelerar la eliminación de carbón de la superficie del catalizador. La conversión de metano a la salida del reformador primario es de 90-92% y la composición de la mezcla se aproxima a la del equilibrio. El CO de la mezcla se convierte en H_2 adicional mediante la reacción de desplazamiento sobre catalizadores de Fe_2O_3/Cr_2O_3 y o de Cu/ZnO . El proceso SMR produce un gas de síntesis de aproximadamente el 75 vol% (base seca) a elevada presión. Después de separar el CO_2 que lleva la corriente se obtiene una corriente de H_2 con una pureza típica de 99.99 vol%.

2.2. Procesos térmicos

Otros procesos utilizan la energía térmica para producir hidrógeno. Estos procesos no son catalíticos e incluyen la disociación termoquímica del agua (TWS) usando el calor de una fuente energética a elevada temperatura, i.e., reactores nucleares y hornos solares. El calor puede utilizarse para llevar a cabo reacciones químicas en serie con la producción neta de H_2 y O_2 a temperaturas por encima de 950 K. El ciclo TWS implica establecer un sistema químico en el que, mediante el uso de dos o más pasos químicos, tiene lugar inserción de una cantidad importante de entropía. Esto es posible con la aplicación de calor al proceso de tal manera que el estado final de la disociación del agua se alcanza a temperaturas más razonables para las etapas del proceso.

La eficiencia de este proceso es 85%, similar a la producción de H_2 por electrolisis. Aparte de esta elevada eficiencia, existen algunas dificultades en el proceso TWS. El ciclo requiere el bombeo de los reactantes a una presión a una temperatura dada a otra presión a otra temperatura, e implica la conversión de calor y energía mecánica. Otra barrera es el ambiente fuertemente corrosivo de los gases que se utilizan. Por esta razón, el coste de los materiales y el de planta debe ser sustancialmente más elevado que la electrolisis para una misma eficiencia.

2.3. Descomposición directa de metano

El CH_4 puede descomponerse en H_2 y C sin emitir CO_2 . La energía requerida para romper el enlace C-H en la molécula CH_4 puede suministrarse mediante microondas y se reduce sustancialmente cuando se incorpora un catalizador, usualmente Ni o Fe. Los resultados indican que se precisa una selección cuidadosa de las condiciones de operación de la fuente de microondas para conseguir la máxima eficiencia en producción de H_2 a partir de CH_4 . Otra posibilidad de obtención de H_2 por descomposición de CH_4 es la aplicación de una descarga eléctrica en la proximidad de una superficie catalítica. La selectividad del proceso es más elevada (próxima a 50%) al mismo tiempo que se forma acetileno. Desafortunadamente, el balance energético global de estos procesos resulta desfavorable.

2.4. Electrolisis de agua

En la reacción electrolítica, la molécula de agua se separa en sus componentes conforme a la reacción: $\text{H}_2\text{O} + \text{electricidad} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$. El hidrógeno gaseoso se libera en el cátodo a presión atmosférica con pequeñas cantidades de vapor de agua y oxígeno como impurezas. Además, se produce simultáneamente oxígeno gas en el ánodo con un volumen equivalente a la mitad del H_2 producido. Esta metodología se utiliza comercialmente para producir H_2 a escala pequeña. El proceso consume bastante energía eléctrica por lo que solamente resulta económicamente atractivo donde se dispone de electricidad barata y donde se consume el O_2 subproducto, con el consiguiente incremento del valor añadido. El H_2 resultante de la electrolisis se seca, se comprime y las impurezas de oxígeno presentes se eliminan con un convertidor catalítico.

2.5. Biomasa

Las oportunidades mayores de producción de H_2 las ofrecen los precursores no fósiles como la biomasa. La biomasa puede convertirse en H_2 y otros productos útiles mediante varios procesos termoquímicos tales como combustión, licuefacción, pirólisis y gasificación. Entre éstos, la gasificación está recibiendo particular atención en los últimos años. Además, existen otros procesos bioquímicos de transformación de biomasa en H_2 pero estas opciones se basan en la producción de compuestos intermedios tales como monosacáridos y etanol que deben transformarse posteriormente mediante procesos de reformado o electrolíticos en H_2 . La biomasa se gasifica a temperaturas por encima de 750°C con vapor de agua. El inconveniente principal de la gasificación de biomasa es la formación de alquitrán. Los residuos pesados polimerizan y forman estructuras más complejas que no resultan apropiadas para producción de hidrógeno mediante reformado con vapor.

Una forma simple de transporte del hidrógeno es mediante precursores renovables, tales como etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y azúcares ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en fase líquida. Estos precursores se transforman en hidrógeno mediante procesos de reformado con vapor de agua o mediante presión en fase líquida en el mismo sitio donde se consume el hidrógeno. La ventaja que tienen ambos procesos es que la materia prima ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) pueden considerarse neutras respecto a las emisiones de CO_2 . La dificultad principal que tienen estas reacciones es que no son selectivas ya que bajo las condiciones de reacción se ven favorecidas otras reacciones laterales que dan lugar a subproductos no deseados (CO , metano, acetaldehído) y, por ello, a una disminución de la selectividad a H_2 . Además, los catalizadores utilizados sufren procesos de desactivación por depósitos de carbón, lo que dificulta la puesta en práctica de esta tecnología. El reto reside en el desarrollo de sistemas catalíticos que operen a temperaturas más bajas con el objetivo de minimizar los procesos de desactivación.

3. Experiencias y Penetración de Mercado

El uso del hidrógeno como combustible en vehículos de motor está aún en la etapa de investigación y de desarrollo. Sin embargo, la mayoría de los fabricantes de automóviles ahora han desarrollado autos de prototipo o de demostración propulsados a

hidrógeno, basados en motores de combustión interna, además de celdas de combustible. Una serie de automóviles propulsados a hidrógeno están en lista, además de estaciones de combustible que han sido instaladas alrededor del mundo en conexión con varios proyectos. Comparado a otros combustibles alternativos, los vehículos propulsados a hidrógeno probablemente estén más lejos de ser comercializados. La mayoría de los fabricantes han derivado su atención de los motores de combustión interna propulsados a hidrógeno hacia los vehículos propulsados a celdas de combustible con hidrógeno. Los autobuses con celdas de combustible actualmente existen sólo como prototipos. Una flota de pequeña escala está siendo probada en varias ciudades europeas como un proyecto en conjunto, comenzando en 2003/4. No obstante, la tecnología de celdas de combustible que utilizan hidrógeno está aún lejos de su comercialización.

4. Almacenamiento del hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno de forma sencilla y económica es un requerimiento esencial para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno. Esto representa un verdadero reto cuando se compara el hidrógeno con los combustibles fósiles debido a la baja densidad energética por unidad de volumen de este gas. El almacenamiento del hidrógeno es una práctica común en la industria, donde funciona de manera segura y presta el servicio deseado. Además, el hidrógeno puede almacenarse fácilmente a gran escala en depósitos subterráneos. Sin embargo, en el caso de las aplicaciones móviles sigue resultando necesario, para conseguir un radio de acción comparable al de los modernos vehículos de gasóleo o gasolina, un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento del hidrógeno a bordo del vehículo.

Los métodos tradicionales de almacenamiento incluyen: (i), los cilindros a presión; (ii), tanques en estado líquido; (iii), hidruros metálicos; y (iv), adsorción en sistemas porosos. El almacenamiento a presión resulta sencillo, aunque los recipientes son voluminosos y pesados ya que deben soportar presiones superiores a 150 atmósferas. El almacenamiento de H_2 en cilindros no resulta competitivo debido a la baja densidad volumétrica y al elevado coste del proceso de compresión y de los propios tanques a presión. El almacenamiento de H_2 en estado líquido en tanques criogénicos se realiza a temperatura de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que supone pérdida inevitable por evaporación, aún disponiendo de la mejor tecnología de aislamiento de los tanques. A ello hay que añadir el coste energético elevado (cercano al 25% de la energía almacenada) en el enfriamiento. Por ello este tipo de almacenamiento es inviable excepto en aquellas aplicaciones donde el coste del H_2 no es crítico (aplicación aeroespacial). Los hidruros metálicos representan otra alternativa atractiva para almacenar H_2 . Estos hidruros se forman por reacción de la fase metálica con el hidrógeno gaseoso formando un compuesto sólido, del cual el hidrógeno puede desorberse simplemente disminuyendo la presión gaseosa externa y/o calentando el propio hidruro. Usualmente se consigue almacenar un 2% en peso a temperatura no superior a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, la adsorción en sólidos porosos (carbón nanotubos) es atractiva ya que permite reducir la presión externa, aunque las cantidades almacenadas difícilmente superan el 0.2% en peso a temperaturas y presiones próximas a la ambiente.

5. Costes de producción

La forma más rentable de producir H₂ es el reformado del gas natural con vapor. El coste del H₂ en grandes plantas en 1995 fue de €6.00 por Gigajoule (GJ). Esto supone un coste para el gas natural de €2.0 por GJ. La producción de H₂ por electrólisis usando costes de hidroelectricidad en tarifas de período bajo entre €8.00 a €16.00 por GJ. Los costes de producción en 2000 en Alemania (excluyendo los impuestos) fueron:

Fuente	céntimos de €/kWh	€/GJ
Gas natural	5-6	13-16
Electrólisis (solar PV)	26	67
Electrólisis (hidroeléctrica)	12	31

1 GJ = 10⁹ julios

El coste necesario para desarrollar la distribución de hidrógeno por gasoducto resulta enorme por lo que se considera más factible la producción descentralizada del H₂ en las estaciones de combustibles (gasolineras actuales) mediante la tecnología de reformado del gas natural u otra.

*José L.G. Fierro
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC.
Expo Zaragoza 2008, ISBN: 84-95490-88-9.*