Hidrógeno y la energía del futuro

H₂

EDITORES:

René A. Dubois, Roberto P. J. Perazzo y Walter E. Triaca



PUBLICADO POR:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN] Academia Nacional de Ingeniería [ANI]

Hidrógeno y la energía del futuro

Trabajos presentados en la Reunión "Hidrógeno y la energía del futuro" Organizada por la ANCEFN y la ANI, Llevada a cabo el 23 y 24 de marzo de 2004 En la sede del Centro Argentino de ingenieros.

EDITORES:

René A. Dubois, Roberto P.J. Perazzo y Walter E. Triaca



PUBLICADO POR:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN] Academia Nacional de Ingeniería [ANI]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS Nº 1 (2004)

Dubois, René A.,

Hidrógeno y la energía del futuro / Dubois, René A.; Roberto Perazzo; Walter E. Triaca. - 1a ed . - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2016.

Libro digital, PDF - (Publicaciones científicas)

Archivo Digital: online ISBN 978-987-46104-7-8

1. Ciencias Químicas. I. Perazzo, Roberto II. Triaca, Walter E. III. Título CDD 540

Fecha de catalogación: 4 de julio de 2016.

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-46104-7-8

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a: *All enquires regarding this publication should be addressed to:* Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Av. Alvear 1711, 4º piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: <u>biblio@ancefn.org.ar</u> Sitio web: <u>www.ancefn.org.ar</u>

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ÍNDICE

PRÓLOGO.	V
HIDRÓGENO: ALMACENADOR Y TRANSPORTADOR DE ENERGÍA	1
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y ESTRATEGIAS Erico Spinadel	9
APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA SOLAR EN LA ARGENTINA Y EN EL MUNDO	19
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS Y ALCOHOLES	29
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS DE AGUA	39
DESARROLLO DE ALEACIONES PARA PURIFICACIÓN, COMPRESIÓN Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Gabriel Meyer	51
MATERIALES INNOVATIVOS PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN APLICACIONES MÓVILES	61
ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENOArnaldo Visintin	73
SEGURIDAD Y NORMAS EN EL USO DEL HIDRÓGENO	85
PILAS DE COMBUSTIÓN PEM HIDRÓGENO-AIRE: PLAN PARA EL DESARROLLO ENERGÉTICO INDIVIDUAL Héctor J. Fasoli y Juan I. Franco	97
FISICOQUÍMICA DE MATERIALES Y EL DESARROLLO DE MINICELDAS DE COMBUSTIBLE Horacio R. Corti	109
CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO Gerardo Thern y Adolfo Marajofsky	119
CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA OPERABLES CON GAS NATURAL O CON HIDRÓGENO	129
DESARROLLOS SUSTENTABLES EN HIDRÓGENO Y CELDAS DE COMBUSTIBLE. PROYECTOS EN EL INSTITUTO DE ENERGÍA Y DESARROLLO SUSTENTABLEDaniel M. Pasquevich	141
ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO	149
MESA REDONDA: VISION EMPRESARIA SOBRE EL CAMBIO TECNOLÓGICO EN COMBUSTIBLES Coordinador: René A. Dubois	157
MESA REDONDA: POLÍTICAS Y LEGISLACIÓN SOBRE EL HIDRÓGENO	169
APÉNDICE: PROGRAMA DE LA REUNIÓN	187

Prólogo

El progreso de la ciencia y de la técnica contribuye, en principio, a mejorar la vida del hombre, aunque los múltiples beneficios que produce también traen aparejados, con frecuencia, perjuicios no previstos, sea porque la magnitud de estos últimos excede a la inicialmente estimada, o porque no fueron considerados oportunamente. Situaciones de este tipo han ido creando conciencia del papel positivo e importante que deben jugar la Ciencia y la Técnica para lograr una civilización perdurable sobre la Tierra. Esto significa el compromiso de asegurar, a través del uso honesto y cuidadoso de los conocimientos científicos y técnicos, la calidad del medio.

La necesidad del cuidado del medio deriva, en gran parte, de una economía que hoy depende en gran medida de la provisión masiva de recursos naturales no renovables, y éstos, una vez procesados, generan un flujo de materiales de deshecho que se vuelcan al ecosistema.

La energía consumida actualmente en la Argentina proviene fundamentalmente de la combustión de gas natural, del petróleo, de represas hidroeléctricas y de reactores nucleares y, en menor proporción, del carbón. Sin embargo, la proyección del consumo de combustible con fines energéticos indica que a partir de alrededor del año 2020 se requerirán otras fuentes de energía para satisfacer las necesidades del país. Por tanto, independientemente del problema de la contaminación del medio, resultará imprescindible recurrir a nuevos procedimientos de conversión de energía basados en otros combustibles, cuyo empleo no podrá soslayar la protección del medio. Este reemplazo tecnológico deberá conjugar su impacto social y económico en un clima de libertad e igualdad, aceptando el trabajo como un elemento importante para realización de cada persona, independientemente de su condición social.

En esta publicación de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) y de la Academia Nacional de Ingeniería (ANI) se presentan las contribuciones de los autores que participaron en la REUNIÓN HIDRÓGENO Y LA ENERGÍA DEL FUTURO, bajo la forma de módulos con diferentes temáticas, como se indica a continuación.

HIDRÓGENO: ALMACENADOR Y TRANSPORTADOR DE ENERGÍA (energía eólica, energía solar); PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO (reformado, electrólisis de agua); ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO (en fase gaseosa, en solución); SEGURIDAD Y NORMAS EN EL USO DE HIDRÓGENO; COMBUSTIÓN DE HIDRÓGENO (celdas electroquímicas de combustible de baja temperatura y de alta temperatura); SISTEMAS SUSTENTABLES DE ENERGÍA; ASPECTOS ECONÓMICOS. El programa de la REUNIÓN se completó con dos MESAS REDONDAS, una para considerar la visión empresaria sobre el cambio tecnológico en combustibles, y otra para discutir las políticas y legislación sobre el hidrógeno.

En nombre de las Academias promotoras de la reunión, la Comisión Organizadora desea expresar su agradecimiento a todos los participantes, particularmente a los expositores y a las empresas e instituciones, cuya lista se acompaña, que han contribuido a la realización de este encuentro.

Alejandro J. Arvia, ANCEFN
Humberto R. Ciancaglini, ANI
René A. Dubois, ANI
José R. Galvele, ANCEFN
Víctor O. Miganne, ANI
Eduardo Nuñez, ANCEFN
Roberto P.J. Perazzo, ANCEFN
Walter E. Triaca, ANCEFN

HIDRÓGENO: ALMACENADOR Y TRANSPORTADOR DE ENERGÍA

Walter E. Triaca

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. C.C 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina. E-mail: wtriaca@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

El uso de fuentes de energía renovables ha sido ya ampliamente reconocido como la alternativa más viable para solucionar los problemas asociados con la combustión térmica convencional de combustibles fósiles, tales como su ineficiencia operacional, el agotamiento de reservas limitadas y el aumento de la contaminación ambiental. En sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes de energía renovables y no contaminantes, como las energías solar y eólica, principalmente, surge la dificultad del almacenamiento y transporte de la energía, y la facilidad de su conversión de acuerdo a la demanda. En este escenario, aparece el hidrógeno como candidato ideal para cumplir la función de almacenador y transportador de energía, reemplazando a los combustibles fósiles. En este trabajo se describen y analizan los avances recientes en tecnologías de producción, almacenamiento y combustión del hidrógeno, en el marco del concepto de la economía de hidrógeno y de la sustitución de los combustibles fósiles como fuente de energía. Se presenta también un panorama del estado actual de desarrollo a nivel mundial de sistemas avanzados de conversión electroquímica de energía en base a hidrógeno, destacando sus ventajas para la generación eficiente de electricidad en zonas rurales y aisladas, y en el transporte vehicular sin emisión de contaminantes.

Palabras clave: hidrógeno; energía; electrólisis; hidruro metálico; celdas de combustible.

Abstract

The use of renewable energy sources appears to be the best alternative to solve the problems associated with the conventional thermal combustion of fossil fuels, such as operational inefficiency, depletion of existing reserves, and global environmental damage. Hydrogen obtained from clean renewable energy sources is proposed as the most efficient energy carrier to replace fossil fuels. Recent advances on the transition to hydrogen-based energy systems and technologies for the production, storage, and combustion of hydrogen are described. Applications of hydrogen-oxygen electrochemical energy converters for the efficient generation of electricity in rural and isolated regions, and vehicle transportation with zero emission of contaminants are also presented.

Keywords: hydrogen; energy; electrolysis; metal hydride; fuel cells.

Introducción

El uso de fuentes de energía renovables, ha sido ya ampliamente reconocido como la alternativa más viable para solucionar los problemas asociados a la creciente demanda de energía, la necesidad de proteger el medio ambiente y el requerimiento de una mejor calidad de vida.

En la actualidad, la mayor parte de la energía que se consume mundialmente proviene de la combustión térmica de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural). En nuestro país la situación es similar, ya que se consumen anualmente 6 x 10⁷ toneladas de combustibles fósiles [1], principalmente para la producción de electricidad en usinas térmicas y en el transporte

vehicular. La contribución de las distintas fuentes de energía para la generación de electricidad es la siguiente: 44,99% energía térmica de combustibles fósiles, 46,34% energía hidráulica y 8,67% energía nuclear, correspondiente al Mercado Eléctrico Mayorista (MEM) y un aporte de 0,07% de energía eólica (no opera en el MEM) al total del sistema [2]. La potencia total instalada es de 23280 MW.

La producción de electricidad mediante la combustión térmica convencional de combustibles fósiles presenta serias desventajas, ya que es un método indirecto e ineficiente que implica una etapa intermedia de conversión de calor en trabajo mecánico con un límite de eficiencia intrínseca impuesto por el ciclo de Carnot. Así, por ejemplo, una máquina térmica que opera entre 350 °C y 100 °C tiene una eficiencia máxima intrínseca de 40% y, en la práctica, existen otras pérdidas de energía extrínsecas, tales como disipación de calor a los alrededores, calor generado por fricción en las partes móviles, combustión incompleta, etc., que disminuyen aún más el rendimiento. Así, en los motores de combustión interna, la eficiencia práctica es del 15% al 20%, esto es, se desperdicia más del 80% de la energía química contenida en el combustible. Además, como productos de la combustión se arrojan al ambiente principalmente agua y dióxido de carbono, que contribuye al calentamiento global, y otros contaminantes tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no saturados, material particulado, etc., que provocan desequilibrios ecológicos (lluvias ácidas, reducción de la capa de ozono, formación de smog, etc.) y/o dañan la salud. Por otra parte, debido a la baja eficiencia de conversión del método, se desaprovechan las limitadas reservas de combustibles fósiles, que han tardado millones de años en formarse.

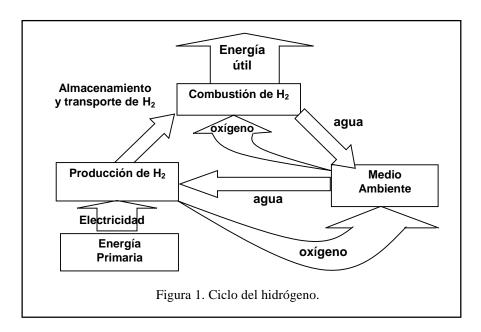
Para resolver estos problemas se han desarrollado sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes de energía limpias y renovables que puedan sustituir a los combustibles fósiles, tales como energía solar, energía eólica, energía hidráulica, energía geotérmica, energía mareomotriz, etc. La dificultad surge en el almacenamiento y el transporte de esa energía al lugar de consumo y la facilidad de su conversión de acuerdo a la demanda. En este aspecto, debe señalarse que aproximadamente el 25% de la energía primaria se usa como electricidad y el 75% como combustible [2]. Por tanto, las energías primarias deben convertirse a estos portadores de energía requeridos por el consumidor. Es en este escenario, donde los combustibles fósiles fluidos (gases y líquidos) tienen ventajas y cualidades difícilmente igualables y donde aparece el hidrógeno como candidato ideal para su reemplazo, cumpliendo las funciones de almacenador y transportador de energía.

El hidrógeno se encuentra en abundancia en la naturaleza, principalmente como constituyente del agua. Además, almacena mayor cantidad de energía por unidad de peso (33,3 kWh/kg) que cualquier otra sustancia y su combustión produce agua, sin contaminar el ambiente. Por otra parte, puede almacenarse fácilmente como gas comprimido (~200 bar), como líquido a bajas temperaturas (-253 °C) o como hidruro metálico, formando estructuras sólidas. Recientemente, se han desarrollado nanoestructuras de carbono (nanofibras de grafito y nanotubos de carbono), que permiten almacenar aparentemente grandes cantidades de hidrógeno, entre 10% y 30% en peso, aunque los resultados son todavía controversiales [4]. El hidrógeno es también fácilmente transportable por tuberías y se puede usar directamente en quemadores o motores produciendo calor por combustión limpia, o convertir directamente su energía química en electricidad en dispositivos electroquímicos, conocidos como celdas de combustible, en un proceso de alta eficiencia.

Puesto que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, se debe gastar energía para producirlo, tal como en el caso de la electricidad. El hidrógeno no es una fuente energética sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde

se lo utilice, *i.e.*, es un portador de energía. Por tanto, para una utilización masiva del hidrógeno en sistemas sustentables de energía se lo debe producir a bajo costo.

En sistemas sustentables de energía, la necesaria complementación de dispositivos de funcionamiento aperiódico, tales como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, puede lograrse en base a la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua fuera de las horas de pico (Figura 1). El hidrógeno producido y convenientemente almacenado, en alguna de las formas ya descriptas, puede posteriormente transportarse al centro de consumo, donde su combustión térmica produce calor y agua, aunque también se genera algo de NO_x si se utiliza aire como comburente, o alternativamente, alimentar a celdas de combustible produciendo directamente electricidad y agua, que vuelve al ambiente, sin emisión de contaminantes. De este modo, el ciclo del hidrógeno constituye un sistema cerrado, a diferencia del ciclo de combustibles fósiles, ya que el combustible se regenera.



En este marco, se trabaja intensamente a nivel mundial en el desarrollo de sistemas avanzados de conversión y almacenamiento de energía basados en tecnologías del hidrógeno. Estas tecnologías comprenden la producción, almacenamiento y combustión del hidrógeno.

Producción de hidrógeno

Existen diversos métodos de producción de hidrógeno: reformado de gas natural, alcoholes y productos de gasificación de la hulla, electrólisis del agua, termólisis y procesos termoquímicos, fotoquímicos y fotobiológicos. De todos ellos, la electrólisis del agua y el reformado de gas natural son los únicos métodos que han alcanzado un alto grado de desarrollo y competitividad para aplicarse a la producción de hidrógeno en gran escala.

El reformado de gas natural es, al presente, el método más económico para la producción de hidrógeno (Tabla I), pero tiene la desventaja, anteriormente mencionada, de la emisión de dióxido de carbono, el cual debe ser removido por procedimientos complejos. Sin embargo, si el proceso global incluye la combustión electroquímica del gas producido, rico en hidrógeno, se logra reducir a un tercio la emisión de contaminantes.

Tabla I Costos estimados de la producción de hidrógeno

Fuente	Costo de producción (u\$s/GJ)
Reformado de gas natural	7-11
Biomasa	10-18
Gasificación de carbón	8-11
Nuclear	15-20
Gasolina	6-8
H, electrolítico (u\$s 0.03/kWh)	14,0
H, electrolítico (solar)	27-47
H ₂ electrolítico (eólico)	17-23

Las tecnologías avanzadas de electrólisis del agua, ya sea a baja (75-85°C, electrolito alcalino o de polímero sólido) o a alta temperatura (1000°C, electrolito de óxido sólido), son procesos limpios con rendimientos superiores al 90% y las investigaciones actuales se orientan hacia nuevos conceptos en diseño de electrodos y mejoras en los materiales de celda, para bajar costos y aumentar la eficiencia, confiabilidad y duración del proceso. Algunos de los avances alcanzados en este aspecto en nuestro medio, están relacionados con el desarrollo de nuevos electrocatalizadores de óxido de níquel y de óxido de cobalto de alta rugosidad superficial libre de poros, mediante la aplicación de técnicas de perturbaciones de potencial de alta frecuencia a electrodos de níquel y de cobalto en medio alcalino [5-7]. Los electrodos así preparados constituyen sistemas altamente eficientes para la electrólisis de agua, ya que se evitan las pérdidas de energía por caídas óhmicas dentro de los poros [8,9].

En la Tabla I [10,11] se indican los costos estimados para la producción de hidrógeno, expresados en dólares por gigajoule de energía de hidrógeno, a partir de distintas fuentes primarias y de electricidad de la red en horas de bajo consumo, incluyendo el costo de la gasolina en EE.UU. para comparación. Al costo de producción, debe sumarse u\$s 6-8/GJ por los gastos adicionales de compresión, almacenamiento, transporte y distribución local de hidrógeno gaseoso [10]. Así, resulta que el costo de producción de hidrógeno es, al presente y según la fuente primaria utilizada, dos a cuatro veces superior al de la gasolina. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la eficiencia de conversión de hidrógeno a electricidad en celdas de combustible es, al menos, tres veces mayor que la correspondiente a la combustión térmica de la gasolina, surge que el hidrógeno sería competitivo en costo con los combustibles actuales, tales como gasolina y gasoil. Esta situación resulta más favorable al hidrógeno si se tiene en cuenta el costo del daño ambiental derivado del uso de combustibles fósiles fluidos [1, 10].

Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno producido debe almacenarse para cubrir las diferencias diarias y estacionales entre la disponibilidad de la fuente de energía primaria y la demanda. Para almacenar en gran escala, se ha propuesto el aprovechamiento de cavernas subterráneas existentes (de extracción de petróleo, gas, etc.) o las resultantes de explotaciones mineras [1]. El transporte del hidrógeno en estado gaseoso puede realizarse a través de tuberías o en contenedores. Los tanques de acero clásicos permiten almacenar hidrógeno comprimido usualmente a aproximadamente 200 bar.

El uso de cilindros de aluminio reforzados externamente con fibras de carbono posibilita aumentar la cantidad de hidrógeno almacenado de 1% a 4% con respecto al peso del recipiente. También se han desarrollado materiales compuestos reforzados con fibras de carbón que permiten fabricar tanques que soportan presiones superiores a 450 bar [4].

El almacenamiento de hidrógeno como líquido resulta particularmente atractivo para algunas aplicaciones (transporte aéreo y espacial) por la mayor densidad de energía volumétrica (2,4 kWh/l) respecto a la del hidrógeno comprimido (0,6 kWh/l a 170 bar). El almacenamiento criogénico presenta, sin embargo, la desventaja que el proceso de licuefacción del hidrógeno (temperatura de condensación -253 °C a 1 bar) y su mantenimiento, insumen 35-40% de su contenido energético[1, 4]. De ahí, que se hayan desarrollado nuevas técnicas de licuefacción y sistemas de almacenamiento a baja temperatura superaislados, particularmente para la tecnología espacial [4]. Se han desarrollado también una aeronave militar Lockheed y un avión supersónico Tupolev propulsados con hidrógeno líquido.

Otro procedimiento que ha recibido atención preferente es el almacenamiento del hidrógeno en aleaciones metálicas bajo la forma de hidruro [12]. Las reacciones de hidruración/ deshidruración son procesos reversibles que permiten absorber y desorber hidrógeno por variación de la temperatura y presión [4, 12]. El interés de este método de almacenamiento se basa en que ciertos metales y aleaciones pueden acomodar intersticialmente más átomos de hidrógeno que los correspondientes al mismo volumen de hidrógeno líquido. Así, el hidruro de composición LaNi₅H₆ tiene una densidad de energía volumétrica de 3,3 kWh/l que supera a las del hidrógeno líquido e hidrógeno comprimido, como así también a la del metano a 170 bar (1,7 kWh/l), aunque es más baja que los 8,8 kWh/l que provee la nafta. Para algunas aplicaciones donde el espacio disponible para el tanque de combustible está limitado, como en el caso de los automóviles, el almacenamiento de hidrógeno como hidruro metálico en estructuras sólidas constituye, de este modo, una alternativa confiable y segura.

Las investigaciones cooperativas en esta área entre grupos de trabajo del INIFTA y el Centro Atómico Bariloche de la Comisión Nacional de Energía Atómica, han permitido el diseño y preparación de compuestos intermetálicos basados en LaNi $_5$ y ZrCr $_2$, capaces de absorber y desorber hidrógeno a presiones cercanas a 1 bar y temperatura ambiente [13-15]. Así, se han desarrollado aleaciones de multicomponentes, optimizadas en cuanto a su composición y estructura, con alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, tales como Zr $_{0.9}$ Ti $_{0.1}$ CrNi y MmNi $_3$ $_5$ Co $_0$ $_8$ Mn $_0$ $_4$ Al $_0$ $_3$ (Mm: mischmetal = La, Ce, Pr, Nd) [14, 16].

Las aleaciones desarrolladas presentan características de estabilidad y vida útil que posibilitan también su uso como electrodo negativo en baterías alcalinas recargables de níquelhidruro metálico. Estas baterías tienen una alta energía específica (80-100 Wh/kg), alta densidad de energía volumétrica (200 Wh/l), larga vida bajo ciclado de carga—descarga y son ecocompatibles. Para la optimización de estos sistemas se requieren todavía avances en algunos aspectos relacionados principalmente a características del electrodo de hidruro metálico, tales como aumentar la capacidad de absorción de hidrógeno durante la carga y mejorar la cinética de los procesos de hidruración/deshidruración. En una contribución reciente [16], con aleaciones metálicas de MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}, recubiertas con 6% en peso de paladio para acelerar la cinética de la absorción/desorción de hidrógeno, se han logrado preparar electrodos de hidruros metálicos que alcanzan valores de capacidad de 285 mAh/g, luego de sólo 6–10 ciclos de carga—descarga.

Combustión y uso del hidrógeno

La forma más eficiente para utilizar la energía química del hidrógeno es su conversión directa a electricidad en celdas de combustible. Estos dispositivos operan con alta eficiencia de

conversión no limitada por la restricción de Carnot, ya que no existen etapas intermedias de conversión de calor a trabajo mecánico. En una celda de combustible, los reactivos (hidrógeno y oxígeno del aire) alimentan a los correspondientes electrodos, constituidos por materiales porosos que se encuentran en un electrolito adecuado, estableciéndose una diferencia de potencial que mantiene un flujo de electrones, esto es, una corriente eléctrica, que puede efectuar trabajo útil.

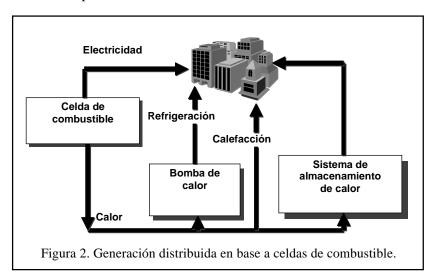
En la celda se genera también una cierta cantidad de calor debido al cambio entrópico $(T\Delta S)$ asociado a la reacción de combustión electroquímica del hidrógeno, por lo cual la eficiencia teórica de conversión a electricidad es algo inferior al 100%. De este modo, para la celda de combustible de hidrógeno—oxígeno, la eficiencia máxima intrínseca es de 91% a 150 °C. En la práctica, cuando se drenan corrientes apreciables existen otras pérdidas de energía, que se manifiestan como calor liberado, conocidas como sobrepotenciales, asociadas a la irreversibilidad de las reacciones que ocurren en la celda y a caídas óhmicas, que disminuyen la eficiencia práctica a valores de 50-70%, según las condiciones de operación. Estas características determinan que las celdas de combustible sean útiles también como sistemas de cogeneración de electricidad y calor, alcanzándose en este caso eficiencias totales de 80-85%. El otro producto es agua, que no contamina el ambiente. Además, las celdas de combustible carecen de partes móviles, por lo que funcionan silenciosamente y sin desgaste mecánico.

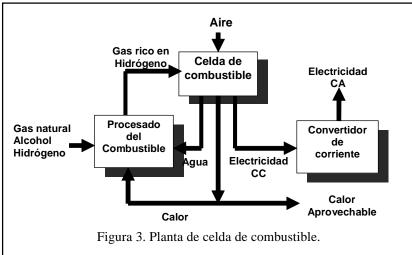
En esta área, se desarrolla en el INIFTA una línea de investigación que se orienta al diseño de electrodos con estructuras superficiales de alta actividad catalítica que permitan minimizar las pérdidas de energía relacionadas con los sobrepotenciales de electrodo, particularmente el de la reducción de oxígeno, que constituye la principal pérdida de energía en las celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno de baja temperatura, y así conducir los procesos de conversión de energía a velocidad y eficiencia máximas. Algunos de los logros alcanzados comprenden el desarrollo de nuevas técnicas de electrólisis pulsante que permiten preparar electrocatalizadores de platino dispersados sobre sustratos conductores de carbón-teflon con nanomorfologías bien definidas y caracterizadas, que han permitido realizar estudios de alta confiabilidad a nivel molecular de procesos electródicos de conversión de energía [17]. A través de las investigaciones realizadas se han determinado correlaciones fundamentales entre la estructura superficial, composición química y actividad catalítica del material de electrodo, que posibilitan establecer bases racionales para el diseño y construcción de electrodos de alta tecnología para uso en celdas de combustible avanzadas [9].

En otra línea de investigación más aplicada, se trabaja en el diseño y construcción de prototipos de celdas de combustible unitarias de hidrógeno/oxígeno, usando membranas de intercambio de protones como electrolito y electrodos de platino-carbón-teflon. Se ha evaluado el comportamiento de los prototipos bajo distintas condiciones de funcionamiento en un banco de prueba, construido en el laboratorio, con sistemas electrónicos de control y medición de las variables operativas de celda (potencial, corriente, presión y caudal de gases, temperatura, etc.), alcanzándose densidades de potencia del orden de las correspondientes a celdas comerciales.

Las plantas descentralizadas de generación de electricidad basadas en la tecnología de celdas de combustible pueden tener aplicaciones en nuestro país como sistemas de abastecimiento de electricidad (y, adicionalmente, de calefacción, aire acondicionado y agua caliente) en zonas rurales o aisladas (Figura 2), distantes de las centrales eléctricas de base, si se tienen en cuenta las pérdidas de energía y el alto costo de capital asociados con la transmisión y distribución de electricidad por líneas de alta tensión. Para generación distribuida se admite el uso de otros combustibles, aparte del hidrógeno, tales como gas natural, metanol, cortes livianos de petróleo, etc., los cuales, previo reformado, pueden alimentar a las celdas (Figura 3).

Por otra parte, se debe destacar que en ciudades densamente pobladas, una de las principales fuentes de contaminación ambiental está constituida por las emisiones tóxicas provenientes de los escapes de los motores de combustión interna de los vehículos de transporte.





En este aspecto, la introducción gradual de sistemas de celdas de combustible de tecnología avanzada para el reemplazo de los motores de combustión interna en la propulsión de vehículos, ofrece las ventajas de un alto rendimiento, funcionamiento silencioso y emisión nula de contaminantes, contribuyendo así a la preservación del medio ambiente. Cabe también mencionar que la alta eficiencia de conversión de las celdas de combustible permite un aprovechamiento máximo de la energía química contenida en los combustibles (hidrógeno, gas natural, metanol, etc.), asegurando de este modo el uso racional de los recursos.

Entre las aplicaciones de mayor impacto de las celdas de combustible, se pueden mencionar las plantas de potencia de 4,5 MW y 11 MW con tecnología de ácido fosfórico instaladas en Japón, y las celdas de tecnología de membrana de intercambio de protones (PEM) de Ballard Power Systems para vehículos eléctricos sin emisión de contaminantes de DaimlerChrysler (Figura 4).

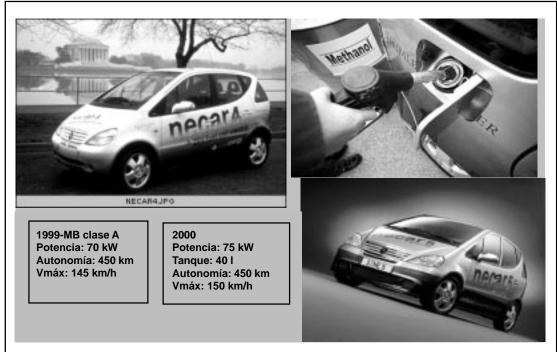


Figura 4. Vehículos eléctricos de la serie Necar con celdas PEM usando como combustible hidrógeno líquido (Necar 4) y metanol con reformado a bordo (Necar 5).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

Referencias

- Veziroglu T.N., El sistema energético del hidrógeno y Argentina, Miscelánea Nº 99, Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, 2002
- [2] Boletín Energético N° 11, Ediciones Técnicas-CNEA, Buenos Aires, 2003.
- [3] Sherif S.A., Barbir F. v Veziroglu T.N., *Tech Monitor*, 20, Enero-Febrero (1999).
- [4] Schlapbach L. y Zütel A., Nature, 414, 353 (2001)...
- [5] Visintin A., Chialvo A.C., Triaca W.E. y Arvia A.J., Journal of Electroanalytical Chemistry, 225, 227 (1987).
- [6] Kessler T., Visintin A., Gennero de Chialvo M.R., Triaca W.E. y Arvia A.J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261, 315 (1989).
- [7] Gennero de Chialvo M.R., Kessler T., Visintin A., Triaca W.E. y Arvia A.J., *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 516 (1991).
- [8] Piovano S.M., Chialvo A.C., Triaca W.E. y Arvia A.J., Journal of Applied Electrochemistry, 17, 147 (1987).
- [9] Arvia A.J., Salvarezza R. y Triaca W.E., Journal of New Materials for Electrochemical Systems, en prensa.
- [10] Hoffmann P., Tomorrow's Energy, The MIT Press, Cambridge, Massachusets, 2002.
- [11] Winter, C-J., The World Economic Forum's Hydrogen Energy, Ginebra, 2003.
- [12] Sastri M.V.C., Viswanathan B. y Srinivasa Murthy S., *Metal Hydrides. Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [13] Visintin A., Tori C.A., Garaventta G. y Triaca W.E., Journal of The Electrochemical Society, 145, 4169 (1998).
- [14] Visintin A., Peretti H.A., Tori C.A. y Triaca W.E., International Journal of Hydrogen Energy, 26, 683 (2001).
- [15] Triaca W. E., Peretti H. A., Corso H. L., Bonesi A. y Visintin A., Journal of Power Sources, 113, 151 (2003).
- [16] Barsellini D.R., Visintin A., Triaca W.E. y Soriaga M.P., Journal of Power Sources, 124, 309 (2003).
- [17] Zubimendi J.L., Andreasen G. y Triaca W.E., Electrochimica Acta, 40, 1305 (1995).

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y ESTRATEGIAS

Erico Spinadel

Asociación Argentina de Energía Eólica (AAEE). J.M. Paz 1311, (1602) Florida, Pcia. Bs. As., Argentina. E-mail: espinadel@argentinaeolica.org.ar

Resumen

Las energías renovables se presentan dispersas y de predicción incierta. Es difícil lograr hacer coincidir oferta con demanda. Requieren un sistema de acumulación para su adecuado aprovechamiento. Entre ellas, la conversión eolo-eléctrica es la que mayor desarrollo tecnológico ha alcanzado. A nivel mundial la potencia instalada sobrepasa los 40GW eléctricos. Favorecidos por legislaciones adecuadas, entre Alemania, España, Dinamarca y los Estados Unidos de Norteamérica se concentra más del 80% de ese total. La mayoría de esas turbinas entrega la energía eléctrica generada a las redes. La conversión de energía eólica en mecánica o eléctrica es función del cubo de la velocidad del viento. Los vientos patagónicos son superiores a los europeos pero las redes eléctricas no llegan a la Patagonia. En otras regiones argentinas alcanzadas por las redes y con vientos similares a los europeos en zonas costeras, la legislación no es propicia para la instalación de granjas eólicas. El hidrógeno es el acumulador ideal para la energía eolo-eléctrica. El hidrógeno requiere energía para su producción, pues si bien es el elemento más abundante, raras veces se lo encuentra libre. Solamente por electrólisis se obtiene hidrógeno puro. Es por ello que la unión de viento con hidrógeno es una conjunción ideal y debe ser aprovechada en la Argentina.

Palabras clave: energías renovables; energía eólica; hidrógeno.

Abstract

Renewable energies are scattered and uncertain to predict. It is difficult to make the supply meet the demand. An accumulation system is required for their adequate use. Among them, the conversion of wind energy to electrical energy has achieved the greatest technological development. Installed capacity worldwide exceeds 40 GW of electric power. Favored by adequate legislation in this field, over 80% of this total is in Germany, Spain, Denmark, and the United States of America. Most of the turbines deliver the generated electrical energy to the networks. The conversion of wind energy into mechanical or electrical energy is proportional to the cube of wind velocity. Patagonian winds are stronger than European winds but electrical networks do not go as far as the Patagonia. In other Argentine regions where there are electrical networks and the winds are similar to European winds in coastal regions, the legislation is inadequate for the installation of wind farms. Hydrogen is the ideal accumulator for converting wind energy into electrical energy. Hydrogen requires energy for its production because although it is the most abundant element it is seldom found in a free state. Pure hydrogen is obtained by electrolysis only. Therefore, wind and hydrogen are an ideal combination and should be used in Argentina.

Keywords: renewable energies; wind energy; hydrogen.

Introducción

Nuestro país posee recursos interesantes en materia eólica. Los vientos de la Región Patagónica, única región continental al sur del paralelo 40, son un ejemplo de ello. Estos vientos se destacan por ser de carácter casi permanente y su velocidad, en promedio es de 11 m/seg. Estas dos condiciones en forma simultánea se cumplen en pocas regiones del planeta. Existe

aquí un potencial energético explotable de magnitud. Como es habitual en zonas de fuertes vientos, esta región austral y otras de nuestro país poseen una escasa densidad poblacional lo que redunda en un magro mercado para este potencial.

A escala mundial, un mapeo energético muestra grandes *bolsones* con importantes carencias, sobre todo en los países subdesarrollados y regiones más pobres del planeta. En esos lugares es común el consumo de biomasa, en especial, maderas y ramas, hojarasca e inclusive excremento de animales como recurso energético. En estos países el crecimiento de la población sigue siendo importante y la demanda energética va en continuo aumento.

En los países desarrollados se observa un elevado consumo de energía por habitante y, en muchos casos, no cuentan con recursos energéticos primarios propios suficientes para su autoabastecimiento. En general, en estos países se implementan políticas de uso racional de la energía y de conservación energética, merced a lo que la demanda energética, si bien crece, crece mucho menos que en los países en vías de desarrollo. Además, en los países desarrollados, la población en promedio se mantiene estacionaria.

Otro problema es el aspecto ambiental; más de cien años de quemar cada vez más combustibles fósiles ha aportado a la atmósfera cuantiosas cantidades de CO₂, CO, SH₂, NO_x, combustibles parcialmente quemados, residuos, contaminantes líquidos y sólidos. La capacidad de absorción y reciclado de estos agentes por parte de la Naturaleza ha sido colmada y desde pocas décadas atrás los efectos del desequilibrio ser van haciendo cada vez más notorios.

En muchos de estos países la demanda energética implica la existencia de un mercado para nuestro recurso. La idea es poder transformar ese potencial eólico en una forma de energía acumulable, fácilmente transportable y que se pueda utilizar en el momento que se precisa. La energía cinética del viento puede ser transformada en mecánica y a su vez en eléctrica mediante molinos eólicos. Pero la energía eléctrica, si bien presenta muchas ventajas, adolece de un defecto fundamental cual es el de no ser acumulable en gran escala por las formas habituales; por ello, su producción debe adecuarse a la demanda en cada momento. Surge entonces la idea de producir con esa energía un vector que cumpla con todas las condiciones: el hidrógeno. Si bien es el elemento mas abundante en la naturaleza, muy raras veces se lo encuentra libre. El hidrógeno es obtenible en grandes cantidades y en forma gaseosa, sin impurezas, solamente desde el proceso de electrólisis. Es acumulable, transportable, si bien con un poder calorífico inferior al del gas natural y al del petróleo, pero su producto de combustión residual es solamente vapor de agua.

La energía eléctrica requerida para este proceso de electrólisis puede ser obtenida de diferentes maneras, pero para que el proceso global sea sin impacto ambiental nocivo, es decir, solamente vapor de agua como subproducto final, esa energía eléctrica debe ser generada desde una fuente energética primaria renovable, tal como la eólica. La Argentina tiene el recurso, el Mundo es el mercado.

En esta conferencia se hizo una analogía con las políticas imperantes en las cortes del medioevo, que llevó al disertante a destacar que es fundamental para la Argentina establecer una alianza entre *ambos reinos*, el del Viento y el del Hidrógeno, en vistas de lo expuesto, donde el beneficio es mutuo.

La demanda de energía en muchos países puede ser cubierta con el hidrógeno producido y enviado desde la Argentina, pudiendo algunos de ellos en compensación a su vez, en forma de "joint ventures", proveer del recurso técnico-financiero necesario para su producción. Esta alianza estratégica representaría, además, para nuestro país una fuente de ingresos, de trabajo y de progreso, con todo lo que ello significa.

Esta labor comenzó allá por 1982, cuando el entonces Secretario de la SECYT, Ing. Humar, convocó a tres personas del ámbito, los Dres. Marschoff y Triaca y al disertante a la tarea de plantear lineamientos generales para una política de producción limpia de hidrógeno y que desde aquellos ya lejanos tiempos llevamos a cabo con esfuerzo y también con entusiasmo, pero para cuya materialización aun se sigue discutiendo en los foros que tienen el poder de decisión.

Desarrollo humano sostenible

El desarrollo humano sostenible es un proceso de cambio que involucra un conjunto de elementos de carácter técnico, financiero, humano y social como son las inversiones, las instituciones y la ingeniería. Estas constituyen las herramientas necesarias para abordar ese cambio, que tiene por finalidad mejorar la educación, la salud y el uso de los recursos en general, del agua y de la energía en particular. La concreción de los objetivos propuestos durante este proceso, son los indicadores de esa transformación en *pro* de una mejor calidad de vida. Entre esos objetivos se priorizan la maximización de la productividad, la eficiencia tecnológica y energética y la armonización ambiental.

Calidad de vida significa condiciones de vida satisfactorias y dignas, saludables, con posibilidad de desarrollo personal e igualdad, equidad y libertad, sin afectar las capacidades de la humanidad y las del planeta, para las futuras generaciones que nos habrán de suceder, manteniendo los niveles de progreso material, espiritual y ético ya alcanzados.

Nuevas tecnologías posibilitan el cambio pues son la herramienta para lograr los objetivos propuestos y llegar a mejorar sustancialmente la calidad de vida humana y planetaria. Pero esta labor debe ser llevada a cabo con responsabilidad y sin perder de vista ninguno de los objetivos enunciados. Ello demanda a los profesionales extremar esa responsabilidad. Las metas alcanzables aportarán su contribución para reestablecer el equilibrio economía-ecología que constituye una asignatura pendiente en los tiempos actuales.

Los dos Reinos

Tal como ya dicho. se inició el seminario en el CAI con una analogía acerca de los protagonistas de esta nueva fuente de energía y las costumbres y usanzas de las cortes medievales. Nuestro *Reino* (Argentina) presenta a su *princesa heredera* (el viento). El otro *Reino* (Europa) tiene a su príncipe heredero (*la tecnología del hidrógeno*). Mediante el casamiento de los príncipes ambos reinos se beneficiarán pues el nuestro tiene al *viento* que ellos necesitan y el de ellos tiene *el mercado* para nuestros vientos. Nuestro Reino, conforme avanza la conferencia, va presentando las *dotes de la princesa*.

El viento

Se define al viento como una masa de aire en movimiento. Aparece la variable *velocidad*. La masa de aire se mueve a distintas velocidades en distintos tiempos. Velocidad implica *energía cinética o de movimiento*. Su expresión es:

$$E_c = 1/2 \text{ m } v^2$$
 (1)

La energía no se crea ni se destruye, se transforma. El objetivo es transformar esta energía implícita en alguna forma de energía aprovechable: energía eléctrica.

La potencia (P) del tubo de viento que llega al rotor de una turbina eólica es proporcional a su velocidad (v), al diámetro del rotor (D) y por último a la densidad del aire, según la siguiente expresión:

$$P = \text{cte. } \delta D^2 v^3$$
 (2)

Se observa que v, elevada al cubo, es la variable de la que depende en mayor grado la potencia P, lo que significa que pequeñas variaciones de v redundan en importantes variaciones de P.

El investigador alemán Betz, en el año 1928 realizó una serie de experimentos para determinar la energía máxima extraíble al viento. Si se supone que se le puede extraer *toda* la energía se daría la situación de que el viento se detendría al llegar a las palas del molino. Si esto sucediera no habría circulación de aire, imprescindible para poder extraerle energía. Las palas de un molino se mueven por acción de la diferencia de presiones que se produce al pasar el viento por el área barrida por el rotor. Esto constituye la fuerza impulsora que provoca el movimiento de las palas. Hay, entonces, una conversión de energía cinética en mecánica. Betz comprobó que la máxima energía extraíble del tubo de viento es de aproximadamente el 59% de la energía total del mismo. A este valor se lo conoce como coeficiente de Betz.

La posterior conversión en energía mecánica y luego eléctrica, a su vez está afectada por rendimientos que le son propios y que varían de máquina a máquina según su diseño y prolijidad de fabricación.

Sistemas eólicos

Los sistemas eólicos se diseñan para distintas potencias. Las máquinas actualmente en fabricación seriada son de potencias unitarias de 300 kW en adelante, mayormente del orden del 1 MW y con prototipos aún mayores, de varios MW, con diámetros de rotor superiores a los 100 metros, pensando en futuros usos "offshore".

Los sistemas eólicos poseen generadores de tipo sincrónico y asincrónico. Este último tipo depende para su funcionamiento de la potencia reactiva disponible en la red, la que también es la encargada de mantener tensión y frecuencia. Esto implica que a los fines prácticos, no más del 10 al 15% de la energía eléctrica presente en la red en cada instante pueda provenir de turbinas eólicas de este tipo. Además, es obvio que el tema de despacho de centrales eólicas de por sí es un problema si su porcentaje de penetración en la red es importante, ya que ante la dificultad de predicción de vientos, obliga a mantener una reserva convencional caliente para entrar rápidamente en servicio en caso de disminución repentina de la intensidad del viento (recordar la dependencia del cubo de la velocidad del viento).

La potencia entregada por uno y otro sistemas son diferentes . Los asincrónicos entregan una potencia ligeramente superior a la nominal para velocidades de viento entre 11 y 12 m/s y luego decae por debajo de la potencia nominal P_n . Los sincrónicos mantienen la P_n desde los 11 – 12 m/s hasta los 25 m/s, velocidad en que normalmente todos los molinos salen de servicio.

Las diferentes tecnologías en uso se diferencian entre molinos con palas de paso fijo, ya cada vez menos usados, y de paso variable, más flexibles a variaciones temporales de las velocidades del viento y con mejor rendimiento en consecuencia, particularmente, para vientos fuertes. El arranque se produce con velocidad mínima de 2,5 m/s cuando el molino no tiene caja multiplicadora,

mientras que los que están equipados con caja, con vientos de 3,5 m/s. La potencia nominal (P_n) se alcanza a los 11 – 12 m/s. y salen de servicio con vientos superiores a los 25 m/s.

Los molinos de última generación utilizan generadores sincrónicos multipolo, pudiendo prescindir de esta manera de la caja multiplicadora y además operar a velocidad variable merced a un adecuado uso de la electrónica de potencia.

Los distintos tipos de tecnologías empleadas hoy en día, todos con los molinos tripala, detallados en orden creciente de generación tecnológica, son:

Generador asincrónico, paso de pala fijo, caja multiplicadora, entrada en red.

Generador asincrónico, paso de pala variable, caja multiplicadora, entrada en red.

Generador asincrónico operando a resbalamiento variable, paso de pala fijo, caja multiplicadora, entrada en red.

Generador sincrónico, paso de pala variable con regulación independiente en cada una de ellas, sin caja multiplicadora, operando a velocidad variable, entrada en red.

Las potencias individuales van en continuo aumento, siendo pocos los fabricantes que producen hoy molinos de menos de 300 kW, con valores normales superiores a los 600 kW, con series ya de potencias individuales de 2 MW y prototipos de 3 y más MW. Los diámetros de rotores ya superan holgadamente los 100 metros.

Potencias instaladas a fines de 2003

En el siguiente cuadro se muestran, en la parte superior, la potencia instalada en los países que presentan el mayor desarrollo en el área, en orden decreciente. Los más avanzados son países de Europa Occidental y EE.UU. La India presenta un importante desarrollo en los últimos años, que la posicionan en el quinto lugar. En la parte inferior se muestra la situación de países de Sudamérica, con muy bajos niveles relativos de potencias instaladas.

Potencias instaladas a fines de 2003

País	ΔMW 2003	Δ % 2003	Σ MW Final 2003
Alemania	2.608,1	21,7	14.809,1
EE.UU.	1.685,0	36,0	6.370,0
España	1.372,0	28,4	6.202,0
Dinamarca	233,0	8,0	3.110,0
India	408,0	24,0	2.110,0
Italia	119,0	15,2	904,0
Paises Bajos	187,0	27,3	873,0
Reino Unido	97,0	17,6	649,0
China	99,0	21,2	567,0
Japón	172,0	21,2	567,0
Argentina	0,0	0,0	25,7
Brasil	1,8	8,2	23,8
Chile	0,7	53,8	2,0
Uruguay	0,0	0,0	0,2
Total mundial	7.980,7	25,6	39.151,3

Es conveniente y se impone un análisis de estos valores relativos. ¿Por qué en algunos países europeos, con regímenes de vientos inferiores a los de Argentina, hay muchísimos más molinos instalados que en nuestro país? ¿Por qué en otros países europeos, sin embargo, los valores a su vez, si bien también superiores a los nuestros, son notoriamente inferiores a los de los primeros? Existen diferentes mecanismos para incentivar la instalación de granjas eólicas. Al margen de todos ellos, la condición fundamental es la existencia de un mercado para vender la electricidad generada.

Los mecanismos utilizados con mayor frecuencia pueden resumirse así:

- 1. Plan de subsidios por lapsos determinados, fijando un precio mínimo de venta de la energía eolo-eléctrica generada y garantizando al productor esta venta al mercado.
- 2. Política de reducción impositiva para el inversor en proyectos de generación eléctrica a partir de fuentes renovables.
- Desaliento de la iniciativa de incrementar la producción de energía eléctrica por medios convencionales exigiendo al generador que efectúe un porcentaje mínimo preestablecido del total de su generación eléctrica por medios no convencionales,
- 4. Castigo de nuevos proyectos de generación eléctrica utilizando energías convencionales aplicando, por ejemplo, recargo adicional por contenido de carbono cuando esa generación se realice por consumo de combustibles fósiles,
- 5. Promoción de tasas preferenciales cuando se empleen generadores de tipo no convencional
- 6. Subsidios indirectos para I & D.

Los países europeos que figuran a la vanguardia del cuadro anterior son los que utilizan el primero de estos mecanismos. Todos ellos fijan un precio que garantiza rentabilidad al banco que financia la inversión del generador. Debe puntualizarse que ese precio se fija en valor absoluto, no meramente garantizando un determinado plus sobre el precio de mercado, que no daría las garantías necesarias de recupero de la inversión ante posibles fluctuaciones de ese precio de mercado. Los restantes países europeos, que figuran en la banda siguiente del cuadro, emplean principalmente el mecanismo que figura como tercero, que evidentemente no resulta tan atractivo.

Es notoria la ventaja que en la práctica ha significado el mecanismo primero. Es más, en un momento dado, cuando en Alemania se debatió la posibilidad de reducir el precio predeterminado (bajarlo de 17 peniques a solamente 15), el mercado tendió al colapso por pérdida del interés de los bancos en financiar nuevos proyectos y algunos de los productores importantes quebraron, lo que rápidamente llevó a la restitución del valor de 17 peniques. Situación similar se produjo en Dinamarca hace un par de años, que llevo a ese pías a descender en el ranking, situación que recién se revirtió al volverse a la legislación anterior. En la actualidad, en Alemania se ha graduado el valor del kWh entregado a la red, teniendo en cuenta los vientos de la región (a mayores vientos, como en zonas costeras, menor remuneración que a los generadores de zonas del interior, con vientos de menor intensidad; también paulatina reducción del precio a medida que los molinos se vayan amortizando). Pero lo importante es que se sigue con el criterio expuesto como mecanismo primero, es decir, un precio predeterminado que haga rentable la inversión.

Política para el desarrollo en la Argentina

Se han promulgado algunas leyes, como la Ley Nacional 25019/98, y provinciales, como la 12603/01 (Provincia de Buenos Aires) y la 4389/98 (Provincia del Chubut), que si bien promueven la generación mediante energías no convencionales su aplicación no es económicamente viable en el Mercado Eléctrico Mayorista (MEM), pues establecen un sobreprecio al kWh generado por medios *alternativos* respecto del kWh *convencional*. Por otra

parte, en la reglamentación de esas leyes este sobreprecio se fijó aparentemente sin tener en cuenta el valor del kWh en el mercado, fuertemente deprimido por la utilización del ciclo combinado, que con el bajo costo del gas natural ha dado para el "mix" resultante de su combinación con la generación hidroeléctrica y la nuclear fija valores de mercado inalcanzables por los posibles generadores eolo-eléctricos.

La realidad presentada en el cuadro anterior puede ser revertida paulatinamente en nuestro país. Para ello es imprescindible aplicar herramientas que apunten a este objetivo, y esta aplicación sólo es posible mediante el lineamiento de una política basada en los siguientes aspectos:

- Mecanismos para la incentivación del desarrollo eólico, con la creación de un marco legal que garantice la estabilidad del desarrollo, potencie las inversiones y la participación privada, promoción de una conciencia energético-ambiental y del potencial del recurso.
- Existencia de un mercado al cual vender la energía eléctrica generada.
- Plan de subsidios por lapsos determinados.
- Política de reducción impositiva para el inversor.

Por otra parte, establecer una pauta de igualdad en el tema de subsidios de modo de que los mismos alcancen a todas las formas de generación o no se otorguen a ninguna. Aparentemente en la Argentina actual la palabra subsidio solo es mala palabra cuando se habla de generación eolo-eléctrica, cuando en la realidad subsidiamos, en forma directa o indirecta, todas las otras formas de generación.

También, y siempre en la banda de los MW, debe tenderse a lo que en otros países se denomina *energía verde*, que no es otra cosa que dar al usuario la posibilidad de utilizar *energía limpia* permitiéndole elegir al proveedor que le garantice una generación a partir de fuentes renovables de la cantidad total de energía que vende en esas condiciones. Por supuesto, esto requiere también la constitución de un órgano de control serio.

Debe tenerse en cuenta que hasta aquí solamente se ha hablado de la generación eoloeléctrica para entrar en el mercado eléctrico MEM, interconectado, en la banda de los MW como un generador más, teniendo que competir en condiciones altamente desfavorables. No son válidas estas consideraciones ni para un mercado en la banda de los kW, donde muchas veces es prioritario el disponer de energía en general o de electricidad en particular, más que el costo de la misma. Tampoco se ha hablado de un mercado de la banda de los GW, que para el autor de este trabajo es el que mayor interés ofrece para la Argentina. Tampoco se ha hablado hasta aquí de un futuro mercado resultante de una generación descentralizada, tendencia mundialmente en boga y que seguramente también se implantará en la Argentina en un futuro cercano.

Generación en Europa y generación en la Patagonia

Europa es un referente en el desarrollo de las formas *limpias* de energía. El porcentaje de energía *limpia* enviada a la red respecto del total demandado no debe superar al 10% por razones de estabilidad de la red. En Alemania ese valor es del orden del 3% y mucho menor aún si se lo refiere a todo el sistema interconectado europeo. A ello se suma que el factor de utilización en Europa oscila entre el 20 y el 30% (el factor de utilización es una relación entre las horas/año de funcionamiento del molino convertidas a potencia nominal y las horas/año totales). No obstante, los distribuidores ya realizan cierta presión sobre los generadores de energía eolo- eléctrica, básicamente porque el viento es un recurso de tipo aleatorio y se debe garantizar la producción eléctrica constante, cosa que obliga en algunos casos a tener una reserva caliente de generadores convencionales para cubrir un eventual caso de caída brusca de la generación eolo-eléctrica.

La unificación próxima de las redes en Europa y la instalación de molinos "on shore" y "off shore" muestran la total viabilidad de estas formas llamadas alternativas que allá son

promovidas y subsidiadas desde el Gobierno, además de disponer de una adecuada legislación y de la logística requerida. En nuestra Patagonia, en cambio, el mercado es muy pequeño y, en consecuencia, la red eléctrica es de dimensión restringida. Una producción de energía eólica menor sería suficiente para superar el 10% y desestabilizar la red, circunstancia que obligó en alguna oportunidad a parar molinos en Comodoro Rivadavia en circunstancias de vientos fuertes aprovechables. El factor de utilización en la última década fue del 40%. Además el costo del kWh en la Patagonia hoy es del orden de dos veces el costo del kWh en el MEM, lo que permite la utilización eolo-eléctrica en forma rentable para el generador.

El MEM constituye un mercado de magnitud suficiente y se podría pensar en realizar la conexión Patagonia-MEM (hoy la red Patagónica forma una red aparte del Sistema Interconectado Nacional, que provee de energía eléctrica al MEM). Pero la pregunta es si *subiría* la producción eolo-patagónica al MEM o si del MEM *bajaría* energía a la Patagonia.. Todo muestra que la Patagonia *compraría* al MEM, más que abastecerse de energía eólica, pues el costo por kWh en el MEM es del orden del 50% del costo del kWh patagónico, aún teniendo en cuenta los gastos de transmisión, que serian válidos en un sentido lo mismo que en el otro. El otro aspecto para la instalación de granjas eólicas es que carecemos de infraestructura (grúas, puentes, carreteras) que demanda la instalación de granjas eólicas importantes en la región patagónica.

Entremos a considerar la banda de GW

Pero allí, en la Patagonia, existe el recurso. Un ejemplo de ello es que la explotación del viento en un área de 1000 km², en la provincia de Santa Cruz, con 10 GW instalados en turbinas eólicas, podría cubrir el consumo eléctrico no sólo local y nacional, sino el del MERCOSUR, siempre pensando en no más del 10% de penetración eolo-eléctrica en las redes. No seria una solución técnicamente sencilla, considerando las grandes distancias de transmisión resultantes. Pero aún si este aspecto se resolviera, surge una pregunta inmediata: ¿qué se *hace* con el resto del viento de la Patagonia?

Se debe buscar, en consecuencia, una forma de utilización de este viento que no produzca conflictos con los "lobbies" que dominan el mercado eléctrico y que permita llegar a una forma de generación eléctrica descentralizada en un futuro cercano, de adecuada protección contra ataques terroristas, y que lo permita utilizar plenamente, sin la limitación del 10% antes acotada sino en su totalidad, limitada únicamente por leyes físicas (Betz) y no por consideraciones técnicas. Esto rápidamente nos llevará a hablar de la Argentina como *el Kuwait del siglo XXI*, frase acuñada por el disertante hace ya mas de seis años, de la que todos se reían en forma escéptica en su momento pero que muchos ya usan ahora como si fuera de su propia autoría.

Otro problema, ya acotado tangencialmente, es que el viento es un recurso impredecible y este carácter introduce variabilidad en la producción. Cómo predecir el viento es un aspecto a considerar. En la Universidad de Kassel, Alemania, se ha abordado y estudiado el tema (becarios de nuestra AAEE están estudiando allí) y se han logrado modelos para su predicción. Este aspecto es de dificultad relativa en Europa frente a la extensa red de granjas eólicas en operación, pero no seria tan sencillo en la Patagonia.

Otro aspecto fundamental es la dependencia de la producción eléctrica respecto de la demanda, pues esta forma de energía no se puede acumular en gran escala, lo que obliga a utilizarla en el momento de su generación. Como respuesta a este problema se debe recurrir a un elemento que, además de constituir un vector energético, permita la acumulación de la energía eléctrica para su utilización posterior en el lugar y en el momento en que sea requerida: *el hidrógeno*.

El hidrógeno puro, sin vestigios de CO que constituyen venenos para su posterior utilización en celdas de combustible se puede obtener en grandes cantidades únicamente a partir del agua mediante el proceso de electrólisis. Se transforma así la energía eléctrica en energía química acumulada. Pero este proceso demanda una considerable cantidad de energía eléctrica y para que esta electricidad utilizada produzca bajo impacto ambiental debe ser obtenida a partir de energías primarias, renovables, de bajo impacto ambiental, como es la energía eólica.

Estamos trabajando en la actualidad asesorando al Senado en la redacción de una Ley del Hidrógeno, que implica entre otras cosas la creación de una Comisión Nacional del Hidrógeno, que por su importancia deberá depender directamente de la Presidencia de la Nación y de ningún otro ente vinculado con fuentes energéticas convencionales. Una ley así será fundamental para el desarrollo pleno de las potencialidades patagónicas en lo que a energía eólica se refiere.

Conclusiones

En vistas de lo expuesto y basados en el potencial de nuestro recurso y en la demanda energética del mundo en general y de Europa en particular, que sí posee la tecnología, la infraestructura y el mercado, la estrategia a seguir es la realización de propuestas de base para un plan de discusión con la UE. El mercado mundial, de superlativa magnitud, requiere energía. La Argentina necesita inversiones que redundarán en ingreso de capitales a través de la *exportación de vientos*, con beneficios colaterales como la creación de puestos de trabajo y la contribución a la reafirmación de nuestra soberanía en la Patagonia. Europa posee la tecnología, la infraestructura, la experiencia y la capacidad de inversión. Falta brindarle las garantías de continuidad jurídica y de restablecer la confianza en nuestro país para atraer estas inversiones.

La alianza estratégica argentino-europea será factible en el marco de una legislación nacional que favorezca el desarrollo de la explotación del viento, no requiriendo una política de subsidio ni de restricción a la producción de electricidad por medios convencionales, con la que convivirá aun por años. Brindará asimismo una especial atención al desarrollo humano sostenible, a la disminución del impacto ambiental, a la inversión en capacitación e investigación, y permitirá a los inversores europeos una valiosísima contribución a sus compromisos asumidos con el protocolo de Kyoto.

APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA SOLAR EN LA ARGENTINA Y EN EL MUNDO

Julio C. Durán y Elena M. Godfrin

Grupo Energía Solar, Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Gral Paz 1499, (1650) San Martín, Pcia. Bs. As., Argentina.

E-mail: duran@tandar.cnea.gov.ar - www.cnea.gov.ar

Resumen

Se presenta la evolución histórica y el estado actual del aprovechamiento de la energía solar a nivel mundial y, en particular, en la Argentina. Se analizan tanto los aspectos tecnológicos cuanto los de mercado. El trabajo se divide en cinco secciones que tratan los siguientes temas: generalidades sobre la energía solar, conversión fototérmica, conversión fotovoltaica, mercado fotovoltaico mundial y mercado fotovoltaico en la Argentina.

Palabras clave: energía solar; conversión fototérmica; conversión fotovoltaica; paneles solares.

Abstract

The historical evolution and the present state of solar energy applications in the world and, particularly, in Argentina, are presented. Both technological and market considerations are discussed. The paper is divided in five sections: introduction to solar energy, photothermal energy conversion, photovoltaic energy conversion, world photovoltaic market and Argentine photovoltaic market.

Keywords: solar energy; photothermal conversion; photovoltaic conversion; solar panels.

La energía solar

El sol, fuente de vida y origen de las demás formas de energía que el hombre ha utilizado desde que dio sus primeros pasos en la Tierra, puede satisfacer todas nuestras necesidades. Ha brillado en el cielo desde hace unos 5.000 millones de años, y se estima que brillará algunos 6.000 millones de años más. Además, diariamente arroja sobre el planeta aproximadamente 15.000 veces la energía primaria consumida mundialmente en la actualidad.

Además del empleo de la energía solar a través de los procesos naturales, es posible utilizarla convirtiéndola artificialmente en energía térmica y eléctrica para satisfacer las necesidades diarias en forma similar a la de las fuentes de energía más conocidas (petróleo, gas, carbón, hidroelectricidad o energía nuclear). El aprovechamiento de la energía solar con tecnologías muy simples fue realizado por el hombre desde sus comienzos; basta mencionar como ejemplos el secado de carnes y frutas y el cultivo en invernaderos. El uso intensivo de esta fuente de energía requiere el empleo de una serie de tecnologías de conversión más elaboradas, que han sido desarrolladas en los últimos 30 años y que todavía se encuentran en estado de evolución, fundamentalmente para disminuir sus costos.

La energía solar tiene dos características importantes: su condición de energía prácticamente inagotable y el hecho de ser no contaminante. Además, es una fuente de energía

disponible, en mayor o menor medida, en cualquier parte del planeta, pudiendo ser colectada y transformada en el lugar de utilización. Esto último puede ofrecer ventajas económicas considerables, particularmente en áreas remotas y aisladas, para las cuales el costo de transporte de combustibles convencionales (derivados del petróleo y gas) o de distribución de electricidad pueden ser muy elevados.

El quemado de energéticos de origen fósil (petróleo, gas natural y carbón) está siendo seriamente cuestionado por sus consecuencias contaminantes, tanto a nivel local (formación de "smog") cuanto regional (producción de lluvia ácida) y global (incremento del efecto invernadero y disminución de la capa de ozono). El reemplazo paulatino, aunque sea parcial, de estas fuentes de energía por otras más limpias (solar, eólica, etc.), contribuirá a atenuar la contaminación en forma creciente.

Cabe acotar, sin embargo, que la energía solar tiene baja densidad y su suministro es intermitente. Es necesario, por lo tanto, captarla sobre superficies relativamente grandes y acumular la energía necesaria para su utilización en horas nocturnas o en períodos de menor insolación como el invierno.

Recurso energético disponible

El recurso energético solar no puede ser cuantificado en la misma forma que los recursos energéticos convencionales (petróleo, gas natural, carbón, uranio, recursos no renovables), donde puede determinarse la cantidad de energía almacenada en los reservorios y extraíble periódicamente mediante una tecnología dada. Debe tenerse en cuenta su característica de energía renovable, inagotable pero de disponibilidad cíclica y variable.

La cantidad de energía solar que llega diariamente a la superficie de nuestro planeta es enorme. Considerando únicamente la superficie de los cinco continentes, África, América, Asia, Australia y Europa, que aproximadamente tienen 132,5 millones de km², la energía solar incidente, promedio anual, es entre 11 y 14 MJ/(m².día) [3,1-3,9 kWh/(m².día)]. Adoptamos, a los fines del siguiente análisis, un valor medio de 12,5 MJ/(m².día) [(3,5 kWh/(m².día)], considerando, además, que por razones ecológicas, económicas y técnicas, sólo es posible utilizar una fracción de la superficie considerada.

El consumo mundial de energía primaria para 2001 fue de aproximadamente $112000 \, \text{TWh}$ ($112\times10^{12} \, \text{kWh}$) [1] y el consumo estimado para el año 2050, entre 576 y $1044\times10^{12} \, \text{MJ}$ (entre $160 \, \text{y} \, 290\times10^{12} \, \text{kWh}$). Considerando una eficiencia promedio de conversión de energía solar en otras formas de energía del 40%, la demanda mundial de 2001 se podría haber satisfecho con la energía solar incidente sobre el 1,4 por mil del área continental antes considerada y la del año 2050 con el 2-3 por mil de esta área.

Igualmente, como ejemplo ilustrativo, podemos considerar una de las zonas de mayor radiación solar, Arabia Saudita, donde llegan, en promedio anual, 25 MJ/(m².día) [6,9 kWh/(m².día)] sobre un área de 2,25 millones de km². Las demandas mundiales antes consideradas para los años 2001 y 2050, tomando la misma eficiencia de conversión de energía solar, se podrían satisfacer con la energía solar incidente sobre el 5 y el 13 por ciento del área de Arabia Saudita, respectivamente.

Consideramos ahora el caso de la República Argentina. La radiación solar, promediando la que llega en la zona comprendida al norte del río Colorado, que cubre un total de 2 millones de km², es de 16,5 MJ/(m².día) [4,6 kWh/(m².día)] promedio anual. El consumo anual de energía en todas sus formas fue de 500 TWh (500×10° kWh) para 2001 [1]. Haciendo un análisis similar al realizado para la demanda a nivel mundial, el consumo antes considerado se podría satisfacer con la energía solar recogida sobre el 0,4 por mil del área mencionada.

Los valores antes analizados nos indican que desde el punto de vista del recurso energético, la energía solar es abundante, y su empleo masivo dependerá de los costos relativos que se alcancen para un uso integral de la misma, incluyendo los costos de los sistemas de acumulación, en los casos necesarios.

Para un correcto aprovechamiento del recurso energético de las fuentes renovables es necesario disponer de los valores medios mensuales de las variables meteorológicas de la región donde se deseen instalar. En particular, para la energía solar, la más importante de estas variables es la radiación solar media incidente en el plano de captación.

Aprovechamiento de la energía solar

Parte de la radiación solar que llega a nuestro planeta es colectada y convertida en otras formas de energía por el gran sistema termodinámico formado por el conjunto Tierra-atmósfera: la energía eólica o la energía disponible a través de procesos de bioconversión, son ejemplos de los productos de ese proceso natural de conversión.

Como dijimos anteriormente, es posible aprovechar la energía solar que llega a la Tierra y no sufre ninguna modificación natural, a través de colectores solares y convertirla en alguna forma de energía para su utilización directa. En general, se clasifica a los colectores solares de acuerdo con el proceso de conversión: fototérmica y fotovoltaica. La primera convierte la energía solar en energía térmica a diferentes temperaturas según el tipo de colector que se utilice; la segunda, convierte directamente la energía solar en energía eléctrica.

Conversión fototérmica

Las aplicaciones de los diferentes tipos de aprovechamiento de la energía solar mediante su conversión fototérmica pueden agruparse en tres clases: colectores planos (para temperaturas de operación inferiores a 100°C), concentradores de foco lineal (100-500°C), y concentradores de foco puntual (superiores a 500°C).

Los colectores planos se emplean para calentamiento de agua para uso domiciliario, calefacción de viviendas, secado de productos agrícolas, destilación de agua, refrigeración (ciclo de absorción) y usos industriales. En la Figura 1 se muestra la instalación en un techo de colectores planos para calentamiento de agua y un conjunto de secaderos de productos agrícolas. La difusión del uso de estos sistemas depende fuertemente de políticas de incentivación implementadas desde el estado respecto del ahorro de combustibles convencionales.

Existen en la Argentina numerosas actividades de investigación y desarrollo vinculadas con el aprovechamiento térmico de la energía solar (ver, por ejemplo, Ref. [2]). Por el contrario, las aplicaciones comerciales

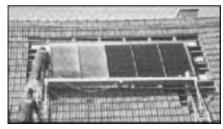




Figura 1. Colectores planos para calentamiento de agua domiciliaria (arriba) y secaderos de productos agrícolas (abajo).

en el tema son prácticamente nulas, debido esencialmente a la falta de políticas de promoción.

En la Unión Europea, donde existe una subvención de los gobiernos, la superficie de colectores instalados y funcionando hasta 2002 es cercana a los 13 millones de m², equivalentes a una producción energética de 0,49 Mtep. Hasta 2001, el crecimiento del mercado fototérmico fue, en promedio de aproximadamente 10% anual, registrando en 2002 una baja de 23,7%, debido a varios factores entre los cuales pueden mencionarse la disminución de los subsidios, el cambio de moneda en la Unión Europea e incertidumbres electorales. Para 2003, la decisión política de reactivar el mercado térmico en varios países (Alemania, Italia, Francia, España) permitía esperar un crecimiento superior al promedio antes mencionado [3].

Los concentradores de radiación solar se utilizan para refrigeración, aplicaciones industriales y generación de energía mecánica y eléctrica (Figura 2). Su aplicación más importante fue en las centrales de potencia instaladas en California, EE.UU., basadas en concentradores cilíndrico parabólicos. En 1985 entró en operación, entregando energía de pico a la red, la primera central de 14 MW eléctricos. En años sucesivos se pusieron en marcha nuevas centrales de este tipo, alcanzando una capacidad total instalada e interconectada de 354 MW. Recientemente, la Unión Europea ha retomado el tema a través del proyecto DISS (Direct Solar Steam) en Almería, España, cuyo objetivo es perfeccionar la tecnología y los procedimientos de operación de dicho tipo de plantas solares [4].



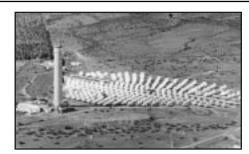


Figura 2. Vista de una central solar en California, EE.UU. (izquierda) y planta solar CESA I en Almería, España (derecha).

Conversión fotovoltaica

La conversión directa de la energía solar en electricidad se obtiene mediante la utilización de dispositivos fotovoltaicos (FV). Desde 1958 y hasta la primera crisis del petróleo en 1973, las celdas solares tuvieron principalmente aplicaciones en los campos espacial y militar. Las crisis del petróleo durante la década del 70 impulsaron el desarrollo de la tecnología FV para usos terrestres. A mediados de los noventa, las actividades en el campo FV recibieron un renovado impulso, esta vez gracias a la creciente presión ecologista de la sociedad y a la baja en el costo de los sistemas.

El elemento básico principal de la industria FV es y seguirá siendo, al menos en el mediano plazo, el silicio cristalino (c-Si). La tecnología de este semiconductor se encuentra sumamente desarrollada por ser la base de la industria electrónica. En la constante búsqueda por bajar costos, se han desarrollado dispositivos de película delgada de diferentes materiales semiconductores, siendo el silicio amorfo (a-Si) el que se encuentra desde hace años en el mercado. De más reciente aparición son las celdas solares de CdTe y de CuInSe₂ (CIS). En la Figura 3 se muestra la distribución de las diferentes tecnologías de la industria FV [5].

El elemento fundamental de un sistema FV es el módulo FV (Figura 4). Estos se caracterizan por la potencia (en W_{pico}) que pueden entregar al ser iluminados con una radiación solar de 1 kW/m². Dado que la principal aplicación FV involucra la carga de baterías, la mayoría de los módulos comerciales están diseñados para entregar corriente continua a tensiones algo superiores a 12 V.

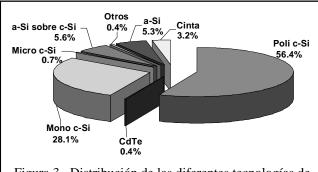


Figura 3. Distribución de las diferentes tecnologías de la industria fotovoltaica.



Figura 4. Módulos fotovoltaicos.

Un sistema FV típico incluye módulos, baterías, sistema de control y acondicionamiento de potencia y una estructura de montaje. Los sistemas pueden clasificarse en dos grandes categorías: aislados e interconectados a la red de distribución eléctrica. A continuación, se enumeran aplicaciones de ambas categorías:

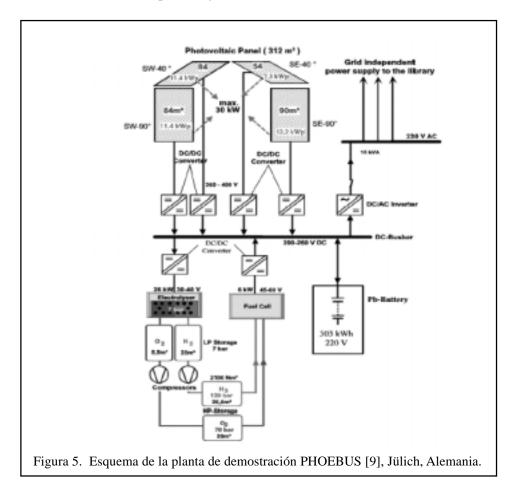
- Sistemas aislados ("stand-alone")
 - Espaciales
 - Electrificación rural
 - Bombeo de agua
 - Comunicaciones (repetidoras, radiotelefonía, etc.)
 - Monitoreo remoto (climático, sísmico, etc.)
 - Boyas para navegación
 - Protección catódica
 - Productos de consumo (relojes, calculadoras, etc.)
 - Cargadores de baterías
 - Autos solares
- Sistemas interconectados a red
 - Integrados a edificios ("PV in buildings")
 - Centrales de potencia

Una alternativa a los sistemas FV convencionales, basados en el almacenamiento de energía eléctrica en baterías, está dada por sistemas compuestos por paneles solares, un electrolizador (para generar hidrógeno) y una celda de combustible. Diversos laboratorios han realizado importantes esfuerzos para producir hidrógeno a partir de FV en pequeña escala [6] y a escala industrial [7], tanto para aplicaciones estacionarias cuanto para vehículos [8]. La Figura 5 muestra, a modo de ejemplo, la configuración de la planta de demostración PHOEBUS [9], en Julich, Alemania.

Mercado fotovoltaico mundial

La potencia FV total instalada en el mundo entre las diferentes aplicaciones supera los 2000 MW_{pico} , con ventas anuales de aproximadamente 700 MW_{pico} y costos de paneles FV de

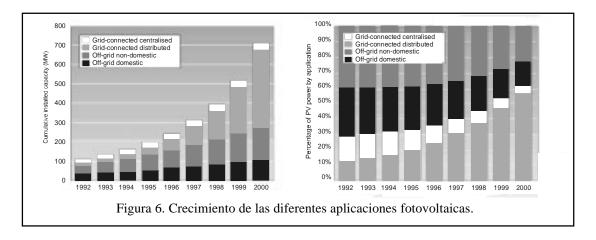
alrededor de 3-4 u\$s/W_{pico}. El mercado mundial ha crecido en promedio más del 16%/año desde 1980 y claramente por encima del 30%/año en los últimos 5 años [5,10,11]. En 1998, aproximadamente el 70% de las ventas correspondían a un mercado completamente competitivo (alternativa confiable y de menor precio en aplicaciones aisladas de baja potencia) y el resto a un mercado subsidiado. Este porcentaje se ha reducido sustancialmente en los últimos años



debido al fuerte crecimiento en la instalación de sistemas interconectados la red eléctrica, impulsado por políticas de promoción (subsidios, créditos a tasas preferenciales, etc.) en países desarrollados (Figura 6).

Los programas en marcha en diversos países desarrollados están orientados a lograr un cambio de escala en el mercado FV, con la consecuente disminución de costos a través de la introducción de técnicas de producción modernas y automatizadas. EE.UU., Europa y Japón han puesto el mayor impulso durante los últimos años en el área de los sistemas interconectados a la red, a través de programas oficiales y diferentes políticas de promoción. De alcanzarse los objetivos planteados, las instalaciones fotovoltaicas en techos y fachadas llegarían en el 2010 a 11.000 MW_{pico} en el mundo (más de 5 veces el total instalado hasta el presente).

Los importantes esfuerzos en investigación y desarrollo en EE.UU., Europa, Japón y Australia han permitido alcanzar nuevos récords de eficiencia de conversión y una baja continua de costos. En el área de producción hay también importantes inversiones en la instalación de plantas totalmente automatizadas con capacidades de producción superiores a los 30 MW_{pict}/año.



Las mayores producciones de celdas solares corresponden, en orden decreciente, a las siguientes empresas: Sharp, BP Solar, Kyocera, Shell Solar, Sanyo, Astropower, RWE Solar, Isofoton, Mitsubishi y Photowatt (Figura 7). Importantes empresas petroleras (BPAmoco, Shell, Agip y Total) están jugando un papel fundamental en el tema.

Europa ha entrado también en la producción de gran escala con una producción anual superior a los 100 MW_{pico} en 2002. El desarrollo del mercado FV está impulsado desde la Unión Europea a través de diferentes políticas de promoción.

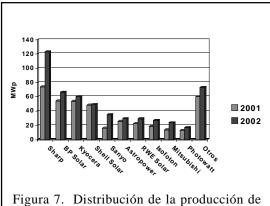
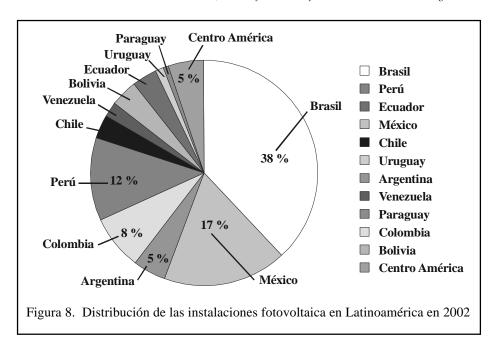


Figura 7. Distribución de la producción de celdas solares por empresas.

Por su parte, el mercado latinoamericano ha registrado ventas por un total de 6,3 MW $_{\rm pico}$ en el año 2002, con un crecimiento del 26% respecto de 2001. La distribución de las instalaciones por países está dada en la Figura 8, siendo los principales Brasil (2400 kW $_{\rm pico}$), México (1100 kW $_{\rm pico}$), Perú (750 kW $_{\rm pico}$), Colombia (500 kW $_{\rm pico}$), Centro América (320 kW $_{\rm pico}$) y Argentina (300 kW $_{\rm pico}$).

Las aplicaciones de sistemas FV en satélites artificiales merecen un párrafo aparte por sus características y perfiles productivos claramente diferenciados de los correspondientes a las aplicaciones terrestres. La elevada confiabilidad requerida junto con la necesidad de diseñar y construir a medida los paneles FV en función de las características de las misiones y de la geometría de los satélites, hacen que los precios se eleven órdenes de magnitud por encima de los terrestres. Típicamente, los paneles solares para un satélite de observación como los previstos en el Plan Espacial Nacional tienen un costo superior a los 2 millones de dólares para una potencia nominal inferior a 1 kW (aproximadamente, 2.000 u\$s/W). El mercado FV espacial se encuentra en franca expansión como consecuencia de los numerosos proyectos de constelaciones de satélites. Existen en el mundo unas pocas empresas, relativamente pequeñas, que producen paneles (basados en celdas solares de Si o en semiconductores derivados del GaAs) para usos espaciales. En la Argentina, la Comisión Nacional de Energía Atómica está trabajando en el desarrollo de paneles solares para las futuras misiones satelitales previstas en el Plan Espacial Nacional [12].



Mercado fotovoltaico en la Argentina

El mercado FV argentino está segmentado en tres tipos de demandas: usos rurales, usos profesionales o empresariales y demanda institucional. Las demandas internas totales de módulos FV han mantenido un crecimiento sostenido de entre un 20 y un 50% anual hasta el año 1999, alcanzando un valor superior a los 1000 kW_{pico}/año (Tabla I). A partir de ese momento y muy particularmente luego de la devaluación, la demanda de sistemas FV ha sufrido una fuerte regresión que recién ha comenzado a revertirse durante 2003.

Tabla I Demanda total de módulos FV en la Argentina.

AÑO	DEMANDA(kW _{pico})
1997	600
1998	900
1999	1.100
2000	1.100
2001	620
2002	300
2003	650

La demanda rural está conformada por los requerimientos de quienes poseen y/o explotan establecimientos ganaderos y agrícolas o aquéllos que residen en el medio rural. La provisión de los sistemas FV se realiza usualmente a través de los mismos canales que proveen otros servicios y equipamiento para sus actividades. Los tipos de equipos y componentes más demandados son: módulos FV (50-80 W_{pico}) para carga de baterías destinadas a puestos y viviendas rurales, sistemas para iluminación (30 y 100 W_{pico}), y alimentación para pequeñas

bombas de agua ($50 \text{ y } 400 \text{ W}_{\text{pico}}$) en reemplazo del tradicional molino multipala. El sector rural fue el sector de mayor crecimiento hasta 1998.

El sector profesional o empresarial está conformado por los requerimientos de unas pocas empresas (del orden de la docena), siendo las prestadoras de servicios telefónicas (Telecom y Telefónica) las más representativas por los volúmenes de módulos adquiridos durante los últimos años. Los usos principales se orientan a la provisión de energía a sistemas de comunicaciones, telemetría, balizamiento, señalización, sistemas de emergencia en autopistas y protección catódica. La característica dominante de estos equipos es la de proveer energía a sistemas que deben prestar servicio en lugares remotos o de difícil acceso. Los tamaños de las instalaciones son muy variados y pueden ir desde 20-50 $W_{\rm pico}$ para pequeños equipos de emergencia en autopistas, $100-400~W_{\rm pico}$ para repetidoras, hasta más de $20~kW_{\rm pico}$ para alimentación de válvulas de bloqueo en gasoductos.

El sector institucional incluye los programas de asistencia social, los entes reguladores de energía, las fundaciones y las empresas provinciales de energía cuyo objetivo es proveer pequeñas cantidades de electricidad a comunidades rurales que se encuentran alejadas de las redes de distribución. La demanda de este sector está fundamentalmente sujeta a jurisdicciones provinciales y utiliza típicamente equipos para provisión de energía eléctrica para iluminación y comunicación social a instituciones (escuelas, dispensarios médicos, puestos de policía, etc.) y usuarios residenciales. Las potencias nominales típicas de estos equipos varían entre 50 y 400 W_{nico}.

La demanda institucional ha tenido un crecimiento importante a partir de la puesta en marcha del Proyecto de Energías Renovables para Mercados Eléctricos Rurales (PERMER) [13], acordado con el Banco Mundial a fines de 1999. Este proyecto prevé la asistencia financiera parcial para la instalación de unos 70.000 sistemas solares domiciliarios en siete provincias. Si se toma en consideración que el tamaño medio de las instalaciones a realizar será de 100 W_{pico}, esto representa un total de aproximadamente 7 MW_{pico} a instalar en aproximadamente 5 años. La magnitud de la demanda potencial del PERMER es tal que podría llegar a duplicar los requerimientos del mercado fotovoltaico argentino del año 2000.

Existen diversos oferentes de paneles FV en la Argentina, los cuales incluyen un único fabricante, Solartec S.A., y diversos representantes o distribuidores de empresas extranjeras: BP-Solar, Shell/Siemens Solar, Total Energie, etc..

Los precios de mercado de los productos FV en la Argentina han sufrido, durante los últimos años, una reducción considerable. Esta reducción se ha notado especialmente en los sectores profesional e institucional, donde los volúmenes de compra son más importantes. Los precios varían entre 4 y 7 u\$s/W_{pico} para el módulo FV y entre 7 y 10 u\$s/W_{pico} para un sistema básico instalado (sin conversor CC-CA), dependiendo fuertemente del nicho de mercado del cual se trate y del tamaño de la compra.

Las actividades de normalización de la conversión FV se canalizan en el país a través del IRAM (Instituto Argentino de Normalización), el cual ha emitido diversas normas relativas al aprovechamiento fototérmico y fotovoltaico de la energía solar.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Marcelo Álvarez y a Jaime A. Moragues la colaboración prestada para la confección del presente artículo.

Referencias

- [1] Consumo mundial de Energía, http://www.olade.org.ec (2001).
- [2] Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente (ASADES), http://www.asades.org.ar

Reunión "Hidrógeno y la energía del futuro" (Marzo 23 y 24 de 2004) organizada por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y la Academia Nacional de Ingeniería

- [3] Systèmes solaires n° 155 Baromètre du solaire thermique EurObserver, http://europa.eu.int (2003).
- [4] Plataforma Solar de Almería, http://www.psa.es
- [5] Systèmes solaires n° 154 Baromètre du Photovoltaïque EurObserver, http://europa.eu.int (2003).
- [6] Galli, S. y Stefanoni, M. International Journal of Hydrogen Energy 22, 453 (1997).
- [7] Szyszka, A. International Journal of Hydrogen Energy 23, 849 (1998).
- [8] Hollmuller, P. et al., International Journal of Hydrogen Energy 25, 97 (2000).
- [9] Gosh, P.C. et al., Solar Energy 75, 469 (2003).
- [10] Maycock, P.D. Renewable Energy World, James & James (Science Publishers) Ltd., Vol. 3, Nros. 4, 58 (2000).
- [11] Maycock, P.D., Renewable Energy World, Vol. 4, Nros. 4, 144 (2001).
- [12] Bolzi; C.G. et al., Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente 7, 04.07 (2003).
- [13] Proyecto. Energías Renovables en Mercados Rurales (PERMER). Project Appraisal Document. Banco Mundial. http://www.worldbank.org (1999).

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS Y ALCOHOLES

Miguel Laborde

Laboratorio de Procesos Catalíticos, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

E-mail: miguel@di.fcen.uba.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es brindar un panorama de las tecnologías actuales y futuras de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, destacando su aplicación en pilas de combustible para fuentes móviles. Inicialmente se mencionan las aplicaciones convencionales y nuevas del hidrógeno. Luego se discuten los aspectos tecnológicos y económicos de los procesos actuales de obtención de hidrógeno: reformado con vapor y oxidación parcial, con énfasis en el reformado. En particular, se presentan las alternativas de captura y confinamiento de CO₂ y la complejidad que estos procesos implican. Posteriormente se describen las nuevas tecnologías: proceso autotérmico, reformado seco y pirólisis y el rol de la biomasa en el futuro. Se desarrolla el caso de pequeños reformadores para su aplicación en pilas de combustible para fuentes móviles, se analiza al metanol como alternativa al gas natural y se presenta al etanol como materia prima renovable para producir hidrógeno por reformado con vapor. Se destacan los requerimientos de pureza de hidrógeno que exige una pila de combustible para fuentes móviles y las posibles alternativas de su purificación

Palabras clave: producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos; aplicación a pilas de combustible tipo PEM; alcoholes; etanol.

Abstract

In this work, a scope of conventional and new technologies of hydrogen production using hydrocarbons as raw materials is given. The economic and technological aspects of the conventional processes of hydrogen production, steam reforming, and partial oxidation are described. The topic of CO_2 production and the processes proposed for its capture and confinement are analyzed. The new technologies related to hydrogen production, such as autothermal process, dry reforming and pyrolisis, and small reformers for PEM fuel-cell applications are discussed. Methanol and ethanol are presented as alternatives to natural gas. Particularly the advantages of ethanol as renewable raw material are shown. A process for the purification of H_2 , according to the requirements of a PEM fuel cell, is proposed.

Keywords: hydrogen production from hydrocarbons; PEM fuel cell application; alcohols; ethanol.

Introducción

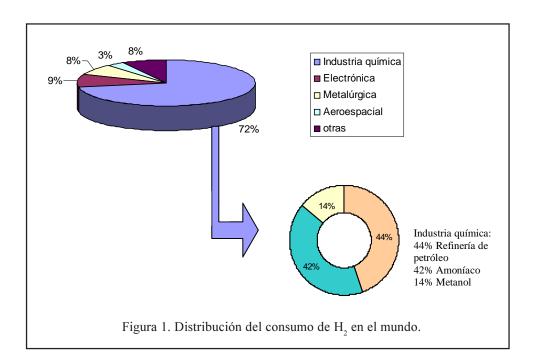
El objetivo de este trabajo es brindar un panorama de las tecnologías actuales y futuras de producción de hidrógeno (H₂) a partir de hidrocarburos, destacando su aplicación en pilas de combustible para fuentes móviles.

Si bien en los últimos años el H₂ ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, ya sea en su empleo directo como tal o como alimentación a las pilas de combustible, sus aplicaciones en diversas industrias es bien conocida [1, 2]: Es ampliamente utilizado en las

refinerías de petróleo; en la industria petroquímica se lo emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno; la industria de alimentos lo utiliza para los procesos de hidrogenación; y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéutica y electrónica.

El H₂ no se encuentra libre en la naturaleza; se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el agua. Por consiguiente se debe consumir energía para separarlo. Si un hidrocarburo es la materia prima utilizada para obtener hidrógeno, entonces simultáneamente se producen óxidos de carbono: el monóxido de carbono (CO) que es tóxico, y el dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ y el metano (CH₄) son los dos gases responsables del efecto invernadero. La mezcla CO/H₂, junto a ciertas proporciones de CO₂, es conocida como gas de síntesis, al cual muchos lo consideran como la base de la química orgánica. Por lo tanto, en el proceso de producción de H₂ a partir de hidrocarburos, lo que se obtiene en primera instancia es el gas de síntesis. Se necesitan etapas posteriores de purificación para separar el H₂ de los óxidos de carbono. El gas de síntesis, que posee un elevado poder reductor, tiene a su vez aplicaciones en la industria química, petroquímica y siderúrgica [3]. En la segunda guerra mundial, Alemania lo obtenía a partir del carbón para producir combustible sintético. Actualmente se lo emplea en la síntesis de metanol y en la fabricación de oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético y acetatos [4]. También se lo utiliza, aprovechando su propiedad reductora, en la fabricación de hierro esponja y en la industria del vidrio [5].

El consumo total de H₂ en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales, siendo EE.UU. el mayor consumidor (79%), seguido por Europa (14%) y Asia (7%). La distribución del consumo, según el tipo de aplicación se muestra en la Figura 1 en la cual se



puede apreciar que el 72% corresponde a la industria química. De este porcentaje, la mayor aplicación reside en la industria de la refinación, seguida por la síntesis de amoníaco y la síntesis de metanol [6].

La producción de H₂ en la Argentina se resume en la Tabla I. Las principales aplicaciones corresponden a la síntesis de amoníaco, a la fabricación de hierro esponja y a la síntesis de metanol. YPF posee, en Luján de Cuyo, una planta de hidrogenación de querosén para producir el combustible para aviones conocido como JP. La industria de la alimentación lo utiliza para producir margarina y existen también plantas productoras de gases especiales que suministran al mercado H₂ de elevada pureza.

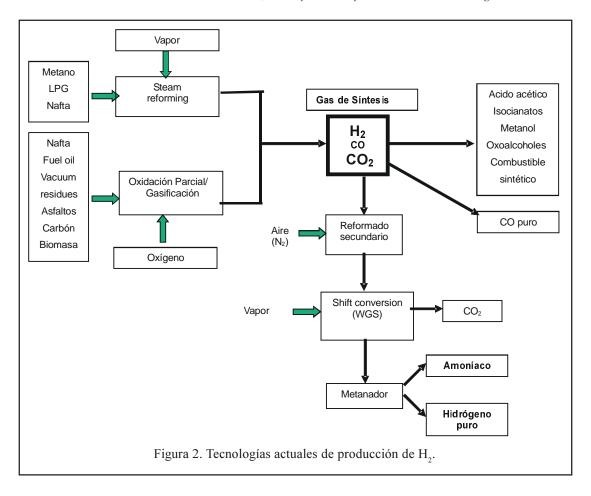
Tabla I Plantas de H, en la Argentina

Empresa	Localización	Producto final	Capacidad	Producción de H ₂ (Nm³/h)
Profértil	Bahía Blanca	Amoníaco, urea	690000 t/a	7000
PASA S.A.	Campana	Amoníaco, urea	115000 t/a	1145
Fábrica militar	Río Tercero	Amoníaco	12000 t/a	122
YPF S.A.	Ensenada	Metanol	25000 t/a	3600
YPF S.A.	Plaza Huincul	Metanol	400000 t/a	57500
Resinfor	Gral San Martín	Metanol	50000 t/a	7190
YPF S.A.	Luján de Cuyo	JP		
Siderca	Campana	Hierro esponja		70200
Siderar	San Nicolás	Hierro esponja		
Air Liquide		Gases especiales		
AGA		Gases especiales		
Hidrogeneración		1		
de aceites				

Tecnologías actuales de producción de hidrógeno

En el esquema de la Figura 2 se pretende resumir las tecnologías actuales de producción de H₂ como así también las materias primas utilizadas. Las tecnologías son básicamente dos: reformado con vapor y oxidación parcial que, dependiendo de la materia prima utilizada, se la conoce también como gasificación [7].

Si la materia prima es relativamente liviana (de bajo peso molecular), como, por ejemplo, metano, etano, LPG y naftas, se utiliza el reformado con vapor. Si la materia prima es más pesada y/o de composición más incierta, se utiliza la oxidación parcial. Es el caso de las naftas, fueloil, residuos de las refinerías, asfaltos, carbón e inclusive biomasa. En nuestro país, la materia prima utilizada es gas natural, una mezcla de hidrocarburos livianos con preponderancia del metano (90% como mínimo, dependiendo del yacimiento), que tiene la ventaja de no poseer compuestos de azufre. La tecnología dominante es el reformado con vapor. Cabe aclarar que, con excepción de las industrias que fabrican los llamados gases especiales, el H₂ es considerado un producto cautivo, es decir, se lo produce para emplearlo en la misma planta como materia prima en un proceso posterior. Si el propósito es producir gas de síntesis, también un producto cautivo, sólo se necesita de un reactor que produzca el reformado con vapor o la oxidación parcial de la materia prima elegida. Si el objetivo es obtener H₂ para producir amoníaco o H₂ puro, entonces se necesita un tren de purificación, que en las tecnologías tradicionales consiste en una serie de reactores catalíticos: en primer lugar, un reactor llamado reformador secundario en el cual se completa la conversión de metano añadiendo aire. El N₂ contenido en el aire se empleará



aguas abajo en la síntesis de amoníaco. Si el propósito es obtener H_2 puro este reactor no es necesario. Luego se continúa con dos reactores adiabáticos conectados en serie con un enfriamiento intermedio conocidos como convertidores de CO (WGS) de alta y baja temperatura. El propósito de estos reactores es convertir el CO en CO_2 e H_2 adicional a través de la reacción exotérmica:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
 (1)

Luego sigue la absorción de CO₂, habitualmente con etanolaminas y finalmente un reactor de metanación, también adiabático, en el cual el CO remanente se transforma en metano (gas inerte para el catalizador empleado en la síntesis de amoníaco) según la reacción:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
 (2)

Esta reacción consume 3 moles de H₂ por mol de CO, por ende para no resentir la producción de H₂ es necesario que la etapa anterior (convertidores de CO) opere con la mayor eficiencia posible. De esta manera se logra un H₂ de elevada pureza (99,7% aprox.) con un contenido de CO menor o igual al 0,3%. Todos los reactores involucrados en la producción y purificación de H₂ requieren de catalizadores; el reformador y el metanador utilizan catalizadores

de níquel/alúmina, el convertidor de alta, catalizador de hierro/cromo, y el convertidor de baja, catalizador de cobre/cinc/alúmina. Estos catalizadores no se fabrican en el país, por lo que las plantas cual en la Argentina producen H₂ deben importarlos de EE.UU. o de Europa.

Reformado de hidrocarburos con vapor

Es el proceso más empleado en el mundo, en particular, cuando se requieren grandes producciones de H₂ y cuando la materia prima es el gas natural [1, 7]. Es una tecnología ampliamente conocida y confiable, con una eficiencia de 70-80%, aunque las plantas modernas pueden alcanzar hasta un 90%.

Una planta con capacidad para producir 800 millones de Nm3# de H, al año, lo que equivale a 7,7 millones de GJ anuales, tiene un costo de inversión del orden de los 110 millones de dólares. El costo de producción de H₂ es ligeramente inferior a los 10 dólares /GJ. Este costo es altamente dependiente de la economía de escala y del precio del gas natural, el cual representa, para las plantas de gran producción, entre el 52 y el 60% del costo total. Desde este punto de vista, el bajo precio del gas natural es una ventaja, pero se puede transformar en una seria desventaja a mediano y largo plazo.

El reactor donde ocurre el reformado con vapor del gas natural se llama horno-reformador y las transformaciones químicas que en él ocurren se pueden interpretar por las siguientes reacciones:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$$
 (3)

$$CH4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 H_2$$
 (4)

$$CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$$

$$CH4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
(4)
(5)

Las dos primeras reacciones son fuertemente endotérmicas, por consiguiente, se debe aportar calor para que el proceso ocurra. La última reacción, conocida como WGS, se encuentra prácticamente en equilibrio y es ligeramente exotérmica. Se supone que los hidrocarburos de C₂ y superiores contenidos en el gas natural se transforman rápidamente en metano, motivo por el cual se explicitaron las reacciones con este compuesto únicamente. Se emplea en general un exceso estequiométrico de vapor de agua para impedir la formación de carbón.

Dependiendo de la tecnología utilizada, el reactor opera entre 400 y 850 °C y presiones entre 2 y 30 atm. Se emplean varios reactores en paralelo colocados dentro de un horno el cual utiliza como combustible gas natural. Dependiendo del nivel de producción de H., un horno, puede contener hasta 240 reactores en paralelo, cada uno de los cuales tiene una longitud de 10 a 12 metros aproximadamente y 10 a 12 cm de diámetro. Como se mencionó anteriormente, los reactores contienen un catalizador de níquel soportado en una matriz de alfa alúmina que los hace muy resistentes a las severas condiciones de operación. Los reactores se construyen con aleaciones especiales muy costosas, de manera que la vida útil del mismo constituye una de las variables más importantes del proceso.

Oxidación parcial de hidrocarburos y carbón

Esta tecnología se utiliza cuando se dispone de materias primas menos elaboradas como hidrocarburos pesados o carbón. Este último se utiliza como materia prima en países como China

^{*}Nm3: metros cúbicos en condiciones de presión y temperaturas normalizadas.

y Sudáfrica, que poseen grandes yacimientos. En Argentina no se utiliza esta tecnología debido a que tiene importantes yacimientos de gas natural y a un precio relativamente bajo. En la Tabla II se resumen las características de esta tecnología. Haciendo un análisis comparativo con las características del proceso de reformado con vapor se puede concluir que la oxidación parcial requiere una inversión mayor, el costo de producción también es mayor y las condiciones operativas son más severas aún que las del reformado con vapor.

Tabla II

Características de las tecnologías de reformado con vapor y oxidación parcial.

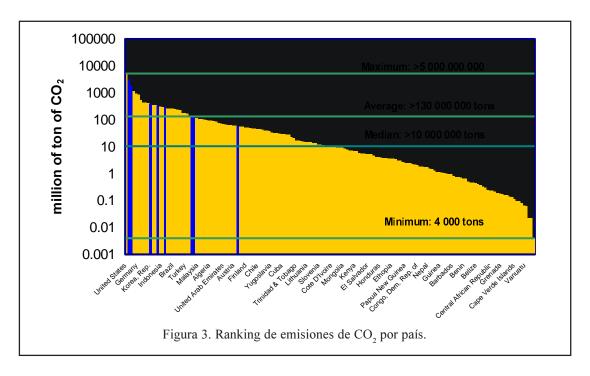
	Reformado con			
	Vapor	oxidación parcial		
	Gas natural	hidrocarburos	carbón	
Temperatura (°C)	400 - 850	1100 – 1500		
Presión (atm)	2 - 30	1 - 130		
Capacidad	800.10 ⁶ Nm ³ /año	800.10 ⁶ Nm ³ /año7,	876.10 ⁶ Nm ³ /año	
•	7,7.10 ⁶ GJ/año	7,7.10 ⁶ GJ/año	8,4.10 ⁶ GJ/año	
Costo de inversión				
(millones de dólares)	109	186	240 - 270	
Costo de producción				
(U\$S/GJ)	9,6	7,1-17	10 - 17	
Eficiencia (%)	70 - 80	75 - 86	45-50	

Generación de CO,

Conviene aclarar aquí la calificación de combustible no contaminante que se le ha asignado al H₂. Se suele decir que el H₂ al quemarse con aire no produce óxidos de carbono, sólo genera vapor de agua. Esto es cierto, pero el aire empleado en la combustión puede producir óxidos de nitrógeno, responsables de la lluvia ácida. Por otra parte, y como se dijo en la introducción, el H₂ está unido a otros átomos, en particular carbono (en los hidrocarburos) y oxígeno (en el agua). Si se lo obtiene a partir de hidrocarburos, e independientemente de la tecnología empleada, se generan óxidos de carbono, con lo cual esta calificación se pone en duda, a menos que se utilicen materias primas provenientes de la biomasa, la cual en su desarrollo consume CO₂. Si se lo obtiene del agua, se debe recurrir a la electrólisis, tecnología que, si bien no genera óxidos de carbono, consume importantes cantidades de electricidad. Si esta electricidad consumida se la obtuvo empleando combustibles fósiles, nuevamente se ponen en duda las bondades del H, como combustible no contaminante. En definitiva, si la electricidad que requiere la electrólisis proviene de represas hidroeléctricas, centrales nucleares, energía eólica o solar o la materia prima que los procesos de reformado con vapor u oxidación parcial requieren provienen de la biomasa, se podría decir que el H2 es un combustible que no genera óxidos de carbono. Aunque su combustión con aire producirá siempre óxidos de nitrógeno.

Ambas tecnologías descriptas anteriormente, al emplear como materia prima sustancias que poseen carbono en su molécula, generan CO_2 . Esta particularidad se acentúa ya que utilizan como materia prima recursos fósiles. En la Figura 3 se presenta un ranking de emisiones de CO_2 por país, en escala logarítmica. Se puede apreciar que EE.UU. lo encabeza cómodamente ya que genera mas de 5000 millones de toneladas, seguido por China con algo mas de 3000 millones y

Rusia con algo menos de 2000 millones. La Argentina produce 130 millones, que coincide con el valor promedio de este ranking.



Para evitar que el $\mathrm{CO_2}$ generado en el proceso sea liberado a la atmósfera, se debe recurrir a su captura y confinamiento. Para su captura el procedimiento que parece tener mayores posibilidades de aplicación, de hecho ya se emplea en tecnologías que recientemente han salido al mercado, es la que se conoce como PSA (pressure swing adsorption). Este procedimiento, si bien tiene un costo relativamente bajo, presenta sus complicaciones ya que es un proceso semi-continuo que requiere de dos baterías de lechos de adsorción, los cuales operan a presiones elevadas. El confinamiento posterior se podría llevar a cabo en salinas acuíferas off-shore o en pozos agotados de gas y petróleo. Sin embargo, la captura y confinamiento de $\mathrm{CO_2}$ sólo parece factible en grandes plantas y en estos casos el costo de producción de $\mathrm{H_2}$ se incrementaría entre un 25 y un 50%.

El problema del CO₂ se podría resolver si existiesen políticas de estado que apunten a proteger el medio ambiente penalizando la generación de este contaminante. Esta penalización haría que los costos de las materias primas alternativas a los recursos fósiles fuesen más competitivos.

Nuevas tecnologías de producción de hidrógeno

Las nuevas tecnologías de producción de H_2 se pueden dividir en dos grandes grupos: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando amenguar el impacto de la producción de CO_2 y/o el consumo energético, y las que apuestan a materias primas renovables. Las tecnologías que siguen utilizando hidrocarburos analizan variantes al reformado con vapor y a la oxidación parcial, como ser:

Proceso autotérmico: El objetivo es reducir el consumo energético ya que es una combinación del reformado con vapor, endotérmico, y la oxidación parcial, exotérmica. Las condiciones operativas son: presión entre 20 y 30 atm, temperaturas entre 800 y 1000 °C y se emplea un catalizador de níquel [8, 9].

Reformado con CO₂: También es conocido como reformado seco. Este proceso reemplaza el vapor de agua, parcial o totalmente, por CO_2 . De esta manera se consumen los dos gases principales del efecto invernadero en una sola reacción: $CH_4 + CO_2 = 2 CO + 2 H_2$. La relación CO/H_2 aumenta en comparación con la relación que se obtiene en el reformado con vapor. La dificultad de esta alternativa es la disponibilidad del CO_2 en grandes cantidades y con calidad constante [10].

Pirólisis: La pirólisis es la descomposición del hidrocarburo en H₂ y carbón a altas temperaturas y en presencia de un catalizador. La alternativa al catalizador es un reactor plasma que opera a 1600 °C. Se emplea este proceso para obtener negro de carbón y el H₂ es, en este caso, un subproducto. Si bien tiene la ventaja de no producir óxidos de carbono, dependiendo de cómo se ha producido la energía necesaria para alcanzar las altas temperaturas que el proceso requiere, los puede generar de manera indirecta [6].

Pequeños reformadores: Estas pequeñas unidades tienen su principal aplicación en las pilas de combustible que, en el caso particular de las PEM, necesitan de un H₂ de muy alta pureza (menos de 20 ppm de CO, en comparación con 0,3% que requiere el H₂ utilizado en la síntesis de amoníaco). Por ende, el proceso de purificación es más sofisticado. En esta aplicación surgen como materias primas alternativas los alcoholes, tal como se discutirá mas adelante [11-13]. **Tecnologías basadas en la biomasa:** Las tecnologías que apuntan al empleo de la biomasa como materia prima tienen la ventaja de producir directamente H₂. No obstante, la impureza de la materia prima y una limitada disponibilidad de recursos serían sus principales desventajas. Si bien son alternativas de gran potencialidad, ninguno de los procesos que emplean biomasa se encuentran disponibles hoy día para su comercialización [6].

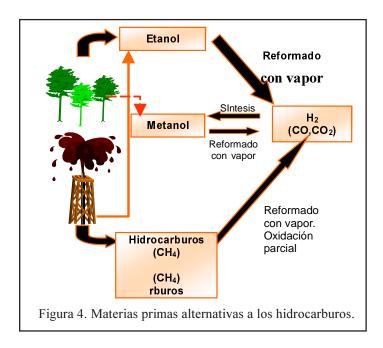
Reformado con vapor de alcoholes

Focalizando la aplicación del $\rm H_2$ en las pilas de combustible, el gas natural puede ser una alternativa en los próximos años, aunque dependiendo de su precio, para el caso de fuentes estacionarias. En el caso de fuentes móviles, aplicación típica de las pilas PEM, la eficiencia del proceso se vería resentida debido a las altas temperaturas que el reformado de gas natural requiere.

Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen entonces como una alternativa al gas natural [14] (Figura 4). El metanol, si bien antiguamente se obtenía de la destilación de la madera, hoy día se obtiene a partir del gas natural, de manera que este alcohol se lo debe visualizar como un vector de H₂. El etanol, en cambio, si bien se lo puede obtener a partir de un hidrocarburo, en mayor parte se produce a partir de la biomasa [14](caña de azúcar, maíz, etc.).

El reformado de metanol es actualmente la alternativa más estudiada, aunque la tecnología no está implementada a nivel comercial. La temperatura de operación es de 300 °C aproximadamente, bastante más baja que el reformado de gas natural, y se suelen emplear catalizadores de Cu/Zn/alúmina [11, 12, 15]. El proceso es relativamente sencillo y los productos que se generan son prácticamente los mismos que los que se obtienen con gas natural: H₂, CO y CO₂. Las ventajas del metanol son su bajo costo si se dispone de gas natural barato y su facilidad de transporte y almacenamiento. Las desventajas, a su vez, son su carácter tóxico y las emisiones de CO₂, potenciadas por tratarse de un alcohol que proviene de un recurso fósil.

Los trabajos vinculados al reformado de etanol con vapor se han comenzado a difundir muy recientemente [13, 14, 16-21]. Las temperaturas que se requieren son del orden de los 500 °C, más altas que las del reformado de metanol pero más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. El proceso es un tanto más complejo que el correspondiente a metanol ya que, dependiendo de las condiciones operativas, se puede producir, además del H₂ y de los óxidos de carbono, metano. Los catalizadores que se proponen son a base de niquel o de metales nobles. Las



ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables. Esta última característica es la más destacada, más aún en regiones como la nuestra, donde las plantaciones de caña de azúcar y de maíz son significativas. Por cada tonelada de etanol usado en lugar de los combustibles fósiles tradicionales, la emisión de CO₂ disminuye en 2,3 toneladas.

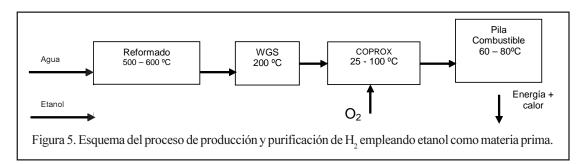
Purificación de hidrógeno

La aplicación en una pila de combustible tipo PEM, requiere que el H, contenga menos de 20 ppm de CO ya que este gas se adsorbe en el electrodo de platino disminuyendo su eficiencia. Independientemente de qué materia prima se emplee para producir H2, hoy día la etapa de purificación es objeto de intensas investigaciones en todo el mundo, ya que su resolución facilitaría la penetración en el mercado de las PEM para fuentes móviles. En las plantas de amoníaco, que necesitan una corriente de H, con menos de 0,3% de CO, el proceso de purificación ya mencionado consiste en dos reactores de conversión de CO (de alta y baja temperatura), un absorbedor de CO₂ y un metanador. Sin embargo este proceso no permite reducir el contenido de CO a menos de 20 ppm, y además el metanador, último reactor de este proceso, opera a temperatura de 350-400 °C, que lo hace inadecuado desde el punto de vista del balance energético del proceso en su conjunto. La alternativa que está siendo más estudiada comprende uno o dos reactores de conversión de CO, con catalizadores más activos que los empleados en la producción de amoníaco [23-25] y un reactor de oxidación selectiva de CO, conocido como proceso COPROX, que utiliza catalizadores de platino (Figura 5). En este reactor el CO remanente se oxida de manera preferencial en presencia de oxígeno o de aire [23, 26, 27]. El control de la temperatura es crucial, ya que se debe evitar, tanto como sea posible, la oxidación del H₂.

Reflexión final

En el siglo XX se recurría casi con exclusividad a los hidrocarburos, y a las tecnologías asociadas, para resolver la cuestión energética. En el siglo XXI hay que comenzar a pensar en

la *diversidad* de materias primas y de tecnologías. Existen múltiples alternativas, sólo hay que tener la capacidad y la honestidad intelectual para elegir la más adecuada para cada escenario, teniendo en cuenta el impacto ambiental, la generación de mano de obra y la disponibilidad de materias primas locales.



Referencias

- [1] Armor J.N., Applied Catalysis A: General 176, 159 (1999).
- [2] González Velasco J.R., Laborde M.A., González Marcos M.P., Ayastuy J.L., Gutiérrez Ortiz M.A., *Información Tecnológica*, 5(2), 11 (1994).
- [3] Gutiérrez Ortiz J.I., Gutiérrez Ortiz M.A., Laborde M.A., Ayastuy J.L., González Marcos M.P., Información Tecnológica, 5(2), 29 (1994).
- [4] Laborde M.A., González Velasco J.R., González Marcos M.P., González Ortiz de Elguea C., Ayastuy J.L., Gutiérrez Ortiz M.A., Información Tecnológica, 5(2), 41 (1994).
- [5] Gutiérrez Ortiz M.A., González Marcos J.A., González Marcos M.P., Arnaiz S., Laborde M.A., Información Tecnológica, 5(2), 49 (1994).
- Zittel, W., Wurster, R, Hydrogen in the energy sector, www.hyweb.de/Knowledge/w-i energiew-eng.html, 1996.
- [7] Gutiérrez Ortiz, M.A., González Marcos, M.P., Laborde, M.A., Ayastuy, J.L., Gutiérrez Ortiz J.I., Información Tecnológica, 5(2), 19 (1994).
- [8] Ruckenstein E., Hang Hu Y., Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1744 (1998).
- [9] Nichio N., Estudio de catalizadores de níquel soportados en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2001).
- [10] Olsbye U., Wurzel T., Mleczko L., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 5180 (1997)
- [11] Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F., Applied Catalysis A: General 179, 21, (1999).
- [12] Lindstrom B., Pettersson L.J., Int. J. Hydrogen Energy, 26, 923 (2001).
- [13] García E.Y., Laborde M.A., Int. J. Hydrogen Energy, 16, 307 (1991).
- [14] Mariño, F.J., Reformado de etanol con vapor. Preparación y caracterización de catalizadores. Tesis Doctoral, FI, UBA, 2001.
- [15] Hopper M.A.I., Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., Thurgood C.P., HYPOTHESIS IV, Stralsund, Alemania, setiembre 9-13, 2001.
- [16] Mariño F.J., Cerrella E.G., Duhalde S., Jobbagy M., Laborde M.A., Int. J. Hydrogen Energy, 23,1095 (1998).
- [17] Cavallaro S., Energy & Fuels, 14, 1195 (2000).
- [18] Freni S., Mondillo N., Cavallaro S., Cacciola G., Parmon V.N., Sobyanin V.A.. React. Kinet. *Catal. Lett.* 71 (1) 143 (2000).
- [19] Aupretre F., Descorme C., Duprez D., Catalysis Communications, 3, 263 (2002).
- [20] Mariño F.J., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M.A., App. Catal. A: General 238, 41 (2003).
- [21] Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N., Chem. Eng. Journal (en prensa).
- [22] Verykios X., Patente USA 6, 387, 554 B1. 19/05/99.
- [23] Zalc J., Sokolovskii V., Loffler D. ; J. Catal., 206, 169 (2002)
- [24] Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R., Wagner J.; Appl. Catal. A: General, 215, 271 (2001)
- [25] Iida H., Nakamura A., Igarashi A., Mizobuchi M., Hashimoto N.; Fuel Cell Seminar, 624, (2002)
- [26] Manasilp, A., Gulari, E., Appl. Catal. B: Env. 37, 17 (2002)
- [27] Shubert M., Kahlich G., Feldmeyer G., HuttnHackenberg S., Gasteiger H., Behm R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1123 (2001)

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS DE AGUA

Abel C. Chialvo

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

E-mail: achialvo@fiqus.unl.edu.ar

Resumen

El presente trabajo brinda una breve revisión de los aspectos básicos que rigen el funcionamiento de las celdas de electrólisis de agua. A partir de éstos se ponen de manifiesto los factores que permitirían mejorar el rendimiento de los electrolizadores de agua. Por último, se realiza una breve descripción y análisis de las diferentes tecnologías disponibles para la producción de hidrógeno por electrólisis de agua.

Palabras clave: hidrógeno; electrólisis de agua; electrolizadores.

Abstract

The present work briefly reviews the basic aspects that govern the operation of water electrolysis cells. Starting from them, the factors that should improve the performance of this kind of electrolyzer are indicated. Finally, the different technologies available for the production of hydrogen from water electrolysis are described and analyzed.

Keywords: hydrogen; water electrolysis; electrolysers.

Introducción

La reacción de descomposición de agua:

$$2 H_2O = 2 H_2 + O_2$$
 (1)

ofrece una forma alternativa para producir hidrógeno. Para ello se deben establecer las condiciones que permitan una velocidad razonable con una elevada conversión. Esta reacción, como cualquier otra, es posible si se satisfacen dos requisitos básicos: (i) existencia de una fuerza impulsora; y (ii) baja energía de activación de las etapas elementales involucradas.

La fuerza impulsora es de origen termodinámico y está dada por la siguiente condición:

$$\Delta G = 2\mu_{H_2}(T, P, y_{H_2}) + \mu_{O_2}(T, P, y_{O_2}) - 2\mu_{H_2O}(T, P, m_i) < 0$$
 (2)

donde ΔG define la variación de energía libre de la reacción, μ_i ($i = H_2$, O_2 , H_2O) el potencial químico del componente i a la temperatura T, presión P y composición (y_i fracción molar en fase gaseosa y m_i concentración molal de electrolito).

Por otra parte, la existencia de una fuerza impulsora importante no garantiza por sí misma que la velocidad de la reacción resulte adecuada. Para ello, se requiere que la energía de activación

de las etapas elementales involucradas en la reacción sean reducidas. Como se verá a continuación, la Electroquímica permite satisfacer muy adecuadamente todos estos requisitos.

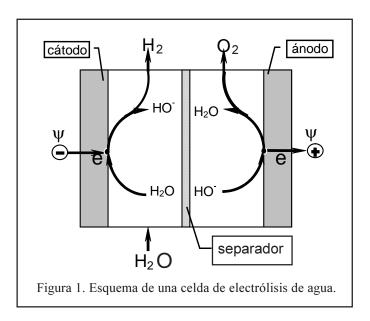
Aspectos termodinámicos

La reacción (1) se caracteriza por tener a temperatura y presión ambientes un $\Delta G > 0$ (la variación de energía libre tipo es ΔG° (298 K, 1 atm) = 56.69 Kcal mol⁻¹). Sin embargo, es posible revertir esta situación si se replantea la forma de llevar a cabo la reacción de descomposición del agua. La misma puede realizarse si se desacopla en dos reacciones electródicas:

$$2 H_2O + 2 e^- = H_2 + 2 OH^-$$
 Cátodo (3a)

$$2 OH^{-} = {}^{1}/_{2} O_{2} + H_{2}O + 2 e^{-}$$
 Ánodo (3b)

Las reacciones (3a) y (3b), que requieren 0.8 l de agua y 2393 Ah para producir 1 N m³ de H_2 , se llevan a cabo separadamente en un reactor electroquímico conocido como celda de electrólisis (Figura 1). La configuración básica incluye dos electrodos (conductores electrónicos), los que actúan como fuente (cátodo) y sumidero (ánodo) de electrones, siendo la superficie de contacto con el electrolito el lugar donde se verifican las reacciones. Finalmente, la presencia de un separador con capacidad para la conducción eléctrica (migración iónica) evita el contacto del oxígeno con el hidrógeno. Esta particular forma de realizar la reacción (1) presentará condiciones apropiadas para la obtención de hidrógeno cuando la diferencia de potencial ($\Delta \psi_{celda}$) permita que se satisfaga la siguiente condición [ΔG - 2 $F\Delta \psi_{celda}$] < 0. La diferencia de potencial mínima necesaria para compensar el valor positivo de ΔG es de aproximadamente 1.30 V a temperatura ambiente.



La celda de electrólisis vista como un reactor electroquímico se representa en la Figura 2. La misma muestra los ingresos de agua, electrones al potencial del cátodo (ψ_c) y la salida de oxígeno, hidrógeno y electrones al potencial del ánodo (ψ_c). Asimismo, operando en estado

estacionario se producirá un proceso de transferencia de calor (Q) que, dependiendo de las condiciones operativas, puede realizarse desde o hacia el medio ambiente. Para comprender más acabadamente este concepto se plantea el balance energético de una celda de electrólisis ideal, es decir, cuando los gases que emergen son puros y la temperatura es uniforme en todo el sistema, siendo, por lo tanto, la misma en todos los flujos tanto de entrada como de salida. En estado estacionario se tiene:

$$Q = n_{H_{2}O} \left[\Delta H - 2 F \Delta \psi_{celda} \right] \tag{4}$$

siendo ΔH el calor de la reacción (1), función de la temperatura, presión y composición. El valor de la diferencia de potencial que anula la ecuación (4) se denomina *potencial termoneutral* ($\Delta \psi^{TN}$):

$$\Delta H = 2 F \Delta \psi^{TN} \tag{5}$$

con lo cual la ecuación (4) se reduce a:

$$Q = -2 n_{H,O} F \left[\Delta \psi_{celda} - \Delta \psi^{TN} \right]$$
 (6)

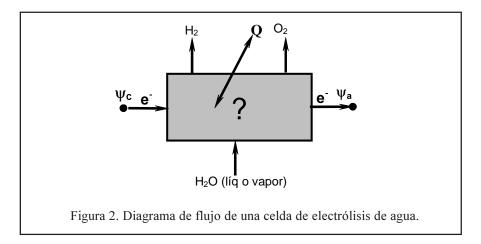
En el caso de que $\Delta\psi_{\rm celda}$ > $\Delta\psi^{\rm TN}$ resulta Q < 0, la energía eléctrica aportada a la celda es utilizada para producir ${\rm H_2}$ y parte se disipa como calor. Contrariamente, si $\Delta\psi_{\rm celda}$ < $\Delta\psi^{\rm TN}$ la producción de hidrógeno insume tanto energía eléctrica como térmica, es decir que se requiere aportar calor para mantener la temperatura constante. Por otra parte, tanto $\Delta\psi^{\rm TN}$ y particularmente la diferencia de potencial reversible dependen fuertemente de la temperatura, creciendo levemente el primero y decreciendo más pronunciadamente el segundo. En la Figura 3 se ilustran los diferentes casos. Por tal motivo conviene entonces recurrir al concepto de eficiencia energética de la celda de electrólisis, dada por:

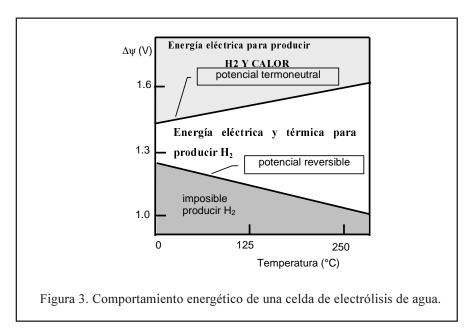
$$E = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{\Delta \Psi^{TN}}{\Delta \Psi_{colds}} \tag{7}$$

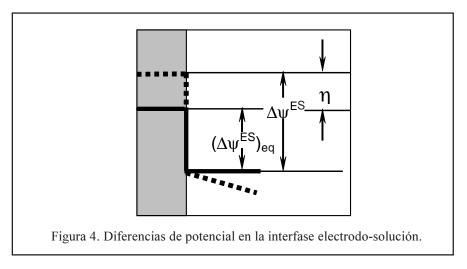
la cual refleja y cuantifica rápidamente el comportamiento energético de la celda.

Aspectos cinéticos

La velocidad de las reacciones electródicas está determinada por el apartamiento que pueda provocarse respecto de la diferencia de potencial de equilibrio entre el conductor electrónico (electrodo) y el conductor iónico (solución electrolítica) $(\Delta \psi^{\rm ES})_{\rm eq}$. Tal variación de la diferencia de potencial electrodo-solución $[\Delta \psi^{\rm ES} - (\Delta \psi^{\rm ES})_{\rm eq}]$ se denomina sobrepotencial h y se ilustra en la Figura 4. Este se relaciona directamente con la fuerza impulsora de las reacciones electródicas (3a, 3b) y con las respectivas velocidades de reacción $v_i = j/z_e v_e^i F$, siendo j la densidad de corriente eléctrica (j = I/A, I: corriente eléctrica, A: área real del electrodo). La relación entre h e j depende del mecanismo cinético [1,2], pero en condiciones operativas de la celda puede simplificarse utilizando la ecuación de Tafel: $\eta_i = b \log(j/j_i^o)$, siendo b la pendiente de Tafel y j^o la densidad de corriente de intercambio, denominados parámetros cinéticos experimentales de una reacción electródica.







Por lo tanto, considerando el efecto resistivo del electrolito, separador, etc., la diferencia de potencial aplicada a la celda de electrólisis para que circule una corriente *I* quedará descripta por:

$$\Delta \psi_{celda}(I) = E_{rev} + |\eta_c| + \eta_a + I(\sum R_k)$$
(8)

donde k, representa el electrolito, separador, etc. y $E_{rev} = \left[(\Delta \psi^{ES})_{eq}^a - (\Delta \psi^{ES})_{eq}^c \right]$ es el potencial reversible de la celda dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{rev}(T, P, conc) = E_{rev}^{o}(T, P) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\overline{f}_{H_2} \overline{f}_{O_2}}{a_{H_2O}}$$
(9)

La variación de E_{rev}^o con la temperatura es:

$$E_{vov}^{o}(T) = 1.5184 - 1.5423 \cdot 10^{-3} T + 9.524 \cdot 10^{-5} T \ln T + 9.84 \cdot 10^{-8} T^{2} \cdot 298K \le T \le 528K$$
 (10)

La ecuación (8), aunque aproximada, describe apropiadamente el comportamiento del potencial de celda y permite valorar cada una de las contribuciones, las que se ilustran en la Tabla I para una celda comercial típica operando a $0.15 \, \mathrm{A \, cm^{-2}} \, \mathrm{y} \, 75^{\circ} \mathrm{C}$. Puede apreciarse que más del 60% de la diferencia de potencial aplicada es requerida para revertir el $\Delta G > 0$ que presenta la reacción (1). La Figura 5 ilustra cualitativamente la dependencia de cada contribución con la corriente que circula por la celda.

Tabla I Valores típicos de una celda de electrólisis de agua convencional (j = 0.15 A cm^{-2}).

$$\begin{array}{rcl} E_{_{eq}} & = & 1,190 \ V \\ \eta_{_{a}} & \cong & 0,30 \ V \\ \eta_{_{c}} & \cong & 0,20 \ V \\ I \sum R_{_{k}} & \cong & 0,20 \ V \\ \Delta \psi_{celda} & \cong & 1,89 \ V \end{array}$$

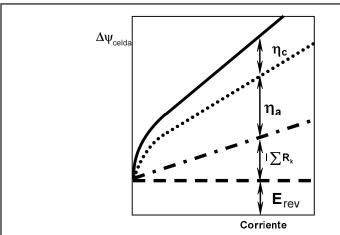


Figura 5. Diferentes contribuciones a la diferencia de potencial de celda.

Elementos básicos de la celda de electrólisis

Los elementos básicos necesarios para definir el comportamiento de la celda de electrólisis son los electrodos (ánodo y cátodo) y el separador. Los mismos, junto con la naturaleza del medio conductor iónico, serán los factores que determinarán el consumo energético requerido para la producción de hidrógeno. Por otra parte, la configuración que se adopte para los electrodos y su posición respecto del separador o membrana definirá los diferentes tipos de tecnologías disponibles.

Material de electrodo

La adopción del material de electrodo para ambas reacciones anódica y catódica se determina a partir de los siguientes criterios básicos:

- a) Actividad electrocatalítica intrínseca. Tanto la reacción (3a) como (3b) involucran en su mecanismo de reacción intermediarios adsorbidos, por lo tanto, la capacidad adsortiva del material de electrodo define la velocidad de la reacción cuando la misma procede libre de toda limitación por transferencia de masa (control activado). Un listado detallado de los parámetros cinéticos experimentales de diferentes materiales electródicos puede consultarse en [3].
- b) Elevada área real. Dado que la velocidad extensiva de cualquier reacción electródica es proporcional al área electródica, se busca utilizar electrodos altamente porosos que se caracterizan por ofrecer una elevada área específica (o factor de rugosidad). Desafortunadamente, cuanto más poroso es el electrodo, menos eficiente es el aprovechamiento del área. Este fenómeno se origina en los problemas de distribución de corriente y potencial dentro del poro, como consecuencia de la inaccesibilidad de las líneas de corriente al interior del poro, etc. La evaluación de la densidad de corriente en estos materiales siempre conduce a valores significativamente menores que el correspondiente a un electrodo liso [4,5].
- c) Estabilidad química y mecánica. El electrodo actúa como fuente o sumidero de electrones de las reacciones, por lo tanto, su presencia debe ser totalmente pasiva. Sin embargo, y particularmente en el dominio anódico, puede sufrir procesos de oxidación o deterioro. Precisamente, éste es el motivo por el cual las celdas de electrólisis de agua no operan en medio ácido, a pesar de que este medio permitiría reducir la contribución resistiva del electrolito debido a la mayor conductividad específica de los ácidos respecto de los álcalis.
- d) *Baja resistividad*. Se debe evitar todo incremento innecesario de la diferencia de potencial de la celda por efectos óhmicos del electrodo. Ello implicaría un aumento del consumo energético.
- e) Costo y disponibilidad. La preparación del electrodo no sólo requiere de la disponibilidad del material sino de una metodología o técnica de preparación que en muchos casos resulta compleja y onerosa.

Los materiales electródicos utilizados en celdas comerciales de electrólisis de agua son variados y se presentan en la Tabla II.

Separadores

Son los elementos que permiten el flujo iónico entre los compartimientos anódico y catódico, a la vez que evitan el contacto del H_2 y el O_2 . Pueden clasificarse en tres grandes grupos: diafragmas, membranas poliméricas y membranas cerámicas.

Diafragma. Material aislante con poros cuyos diámetros están comprendidos entre 1 y 50 mm, permitiendo el flujo de aniones y cationes sin ningún tipo de selectividad, siendo además hidráulicamente permeables.

Tabla II

Materiales electródicos de celdas comerciales de electrólisis de agua.

Catódico	Anódico
Ni, Ni-Co, Ni-Fe Ni/NiS _x Electrodepósitos: Ni-Mo, Ni-Mo-Cd Acero inoxidable Níquel-Raney: Ni-Zn, Ni-Al, Ni-Co-Zn, etc. Carbón/Platino disperso	$\begin{aligned} &\text{Ti/RuO}_2\text{ - TiO}_2\\ &\text{DSA}^{\circledast} \left(\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\right)\\ &\text{Ni, Ni-Co}\\ &\text{Niquel-Raney}\\ &\text{Perovskitas}\left(\text{AB}_{\text{x}}\text{C}_{\text{(1-x)}}\text{O}_3\right)\text{: CoLa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_3, \text{LaCo}_{\text{x}}\text{Ni}_{\text{(1-x)}}\text{O}_3\\ &\text{Espinelas}\left(\text{AB}_2\text{O}_4\right)\text{: NiCo}_2\text{O}_4, \text{Co}_2\text{O}_4 \end{aligned}$

Membranas poliméricas. Están formadas por polímeros orgánicos o inorgánicos. Se caracterizan por permitir el transporte de un único tipo de ión, por ejemplo, el protón en NAFION® y el K⁺ en el ácido poliantimónico (PAM). El ión con su esfera de solvatación es desplazado entre sitios intercambiadores de iones por acción de un campo eléctrico.

Membranas cerámicas. Electrolitos sólidos conductores de iones $O^=$ o H^+ que operan a muy alta temperatura (> 700 °C).

Las características de los diferentes tipos de separadores se brindan en la Tabla III [6-14].

Aspectos tecnológicos de la electrólisis de agua

Las celdas de electrólisis de agua comerciales están formadas usualmente por un conjunto de electrodos verticales planos y paralelos, excepto los electrolizadores de vapor de agua. La forma en que dichos electrodos operan define dos tipos básicos de celdas, unipolares o tipo tanque y bipolares o tipo filtro prensa. En el caso unipolar ambos lados del electrodo poseen la misma polaridad, a diferencia de las celdas bipolares donde la corriente atraviesa el electrodo haciendo que si en una de sus caras se produce la oxidación, en la otra ocurrirá la reducción. Este hecho es precisamente el que permite la configuración tipo filtro prensa y por su versatilidad resulta la más ampliamente utilizada.

Celdas de electrólisis de agua bipolares

Uno de los objetivos en el diseño de las celdas de electrólisis es el de minimizar el consumo energético por unidad de volumen de hidrógeno producido, es decir, disminuir $\Delta\psi_{\rm celda}$. Para ello, de la ecuación (8) o de la Tabla I surge que un aumento de la temperatura de operación produce una disminución del $E_{\rm rev}$ y de los $\eta_{\rm i}$ y un incremento de la eficiencia energética (ecuación 7). Por otra parte, se deberían reducir todos los efectos óhmicos. Los avances logrados en esta dirección permiten identificar tres tecnologías bien diferenciadas, que se describen brevemente a continuación.

Celdas convencionales. Operan con KOH 25-30% en peso a temperaturas menores a los 100°C. Con excepción de las celdas desarrolladas por LURGI [9], todas operan a presión atmosférica. El consumo energético es de 4,5 - 5 kWh/Nm³ de hidrógeno. Se comercializan celdas de hasta 600 Nm³/h. La Figura 6 ilustra la configuración básica de las celdas convencionales tipo filtro prensa.

Celdas avanzadas. Su característica principal está dada por la doble función que cumple el separador, el que además de su rol básico suma el de conductor iónico. En este caso, el material

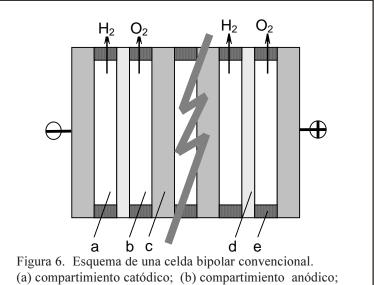
Tabla III
Separadores de celdas comerciales de electrólisis de agua.

Material	Espesor (mm)	Resistencia (Ω) *	Comentarios
	as		
Teflon poroso (TETRATEX®)	0,20	$0,\!20-0,\!40$	Excelente T > 100°C [6]
BaTiO ₃ o NiO Soportado s/tela de Ni	0,30	0,15-0,20	T < 150°C [7]
ZIRFON® Titanato de K / polibenzoimidazol	0,30	≈ 0.20 0.20 - 0.30	T < 120°C [8] T < 120°C [9]
Fieltro de sulfuro de polifenileno (RYTON®)		0,10 - 0,20	T < 120°C [9]
	Membranas po		
NAFION®	0,30	0,40-0,50	Buena a T < 100°C [9,10] requiere hidratación
Acido poliantimónico (PAM)		$0,\!20-0,\!30$	T < 120°C [11]
	Membranas cerámicas		
ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ Perovskitas (SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃)	0,30 0,20 – 0,30	0,60	transporte de O= (900°C) [12] transporte de H+ estudios básicos [13,14]

^{*} valor por cm2 en KOH 30% a 90°C

electródico se aplica a ambos lados de la membrana conformando una unidad usualmente denominada MEA ("membrane electrode assembly"). Dos alternativas han sido desarrolladas; la primera, utiliza diafragmas impregnados con un electrolito y, la segunda, más reciente, usa membranas poliméricas conductoras iónicas. Ambos casos se esquematizan en la Figura 7 (a y b). Es de hacer notar que en los casos en que el electrocatalizador se dispersa o deposita en ambos lados de la membrana y, por lo tanto, no es posible su conexión directa, la alimentación de corriente se realiza a través de colectores de corriente (conductor electrónico poroso usualmente titanio o carbón). La primer celda con membrana conductora de protones (NAFION 117) fue comercializada en 1987 por Brown Boveri con el nombre de MEMBREL CELL. En condiciones operativas reales el MEA presentó serios problemas de deterioro [15]. Por otra parte, las membranas poliméricas inorgánicas (PAM), a veces denominadas "inorganic technology electrode membrane" (ITEM), parecen presentar mejor rendimiento. Ambos tipos son utilizados para realizar electrólisis de agua a presiones de 15 a 30 atm, ahorrando así energía para la compresión de los gases. El consumo energético en este tipo de celdas es de 3.5 - 4.5 kWh/Nm³ de hidrógeno.

Electrolizadores de vapor de agua: Este tipo de electrolizador conserva la configuración mostrada en la Figura 6a, con la diferencia de que la temperatura de trabajo es elevada (>700°C). Este hecho requiere de membranas cerámicas conductoras (aniónicas o catiónicas) y es alimentada con vapor de agua. Dada la elevada temperatura, no se requieren materiales de electrodo costosos.



(c) electrodo bipolar; (d) separador; (e) espaciador.

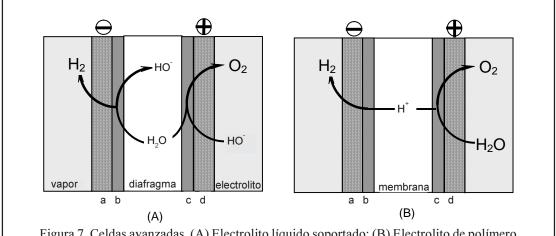


Figura 7. Celdas avanzadas. (A) Electrolito líquido soportado; (B) Electrolito de polímero sólido. (a) colector catódico; (b) cátodo; (c) ánodo; (d) colector anódico.

La Figura 8 muestra el esquema de dos celdas de este tipo. El desarrollo experimental más avanzado fue la denominada HOT ELLY CELL [12], realizado por DORNIER SYSTEMS y LURGI con un consumo de 2.9 a 3.2 kWh/Nm³. Este tipo de celdas presentó problemas tecnológicos aún no resueltos apropiadamente.

Un análisis comparativo de las tres tecnologías descriptas se brinda en la Tabla IV.

Comentarios

El funcionamiento de las celdas de electrólisis avanzadas involucran numerosos fenómenos fisicoquímicos, tales como conducción iónica en polímeros, estabilidad de materiales,

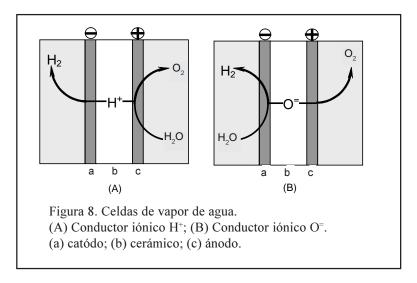


Tabla IV Cuadro comparativo de las tecnologías de celdas de electrólisis de agua.

Tipo	Ventajas	Desventajas	Comentarios
Convencional	Tecnología bien probadaSimpleNo requiere materiales especiales	- Baja eficiencia - Baja densidad de corriente (0,15- 0,25 Acm ⁻²)	
Avanzada (Electrolito Polimérico Orgánico) SPE	 No usa electrolito corrosivo Diseño compacto Apropiada para diseños modulares Alta densidad de corriente (0,3-2 Acm⁻²) 	 Baja estabilidad de los MEA Alto costo de membrana y electrocatalizador 	- Tecnología que deberá resolver los altos costos de materiales
Avanzada (Electrolito Polimérico Inorgánico) PAM	 No usa metales nobles como electrocatalizadores Baja concentración de álcali Menor costo de capital que SPE Alta densidad de corriente (0,2-1 Acm⁻²) 		- Tecnología probada y recientemente comercializada
Vapor de agua	 Puede alcanzar 100% de rendimiento energético Ausencia de flujos de líquidos Ausencia de electrolito Alta densidad de corriente (0,3-1 Acm⁻²) 	- Problemas de fabricación - Requiere fuente a elevada temperatura (1000°C)	 - Aún en etapa de desarrollo - Se requieren materiales más baratos y menores temperaturas de trabajo

cinética electroquímica, etc. La clara comprensión de estos fenómenos y el adecuado conocimiento de la influencia de las variables operativas sobre los mismos, resultan esenciales para lograr avances significativos en el mejoramiento de las celdas. Sin embargo, esto es sólo una parte del problema, ya que también se requiere el correcto dimensionamiento y disposición

de todos los elementos que conforman la celda. Estos aspectos que están determinados por los fenómenos de transferencia de masa, energía y cantidad de movimiento en la celda, requieren de otra importante disciplina, la Ingeniería Electroquímica, sin la cual es imposible un proceso de optimización de la celda. El vínculo entre las dos disciplinas no parece aún manifestarse en el nivel adecuado y es uno de los aspectos que deberían mejorarse para producir avances significativos en el desarrollo de celdas de electrólisis de agua.

Referencias

- [1] Gennero de Chialvo M.R. y Chialvo A.C., Electrochim. Acta 44, 841 (1998).
- [2] Gennero de Chialvo M.R. y Chialvo A.C., Int. J. of Hydrogen Energy 27, 871 (2002).
- [3] Tylak B.V., Lu P.W.T., Colman J.E. y Srinivasan S. en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol., 2, Cap. 1, Bockris J. O'M, Conway B.E., Yeager E. y White R.E. (Editores), Plenum Press, New York, 1980.
- [4] Marozzi C.A.y Chialvo A.C., Electrochim. Acta 45, 2111 (2000).
- [5] Marozzi C.A. y Chialvo A.C., Electrochim. Acta 46, 861 (2001).
- [6] http://www.tetratex.com
- [7] Wendt H. y Hofman H., Int. J. Hydrogen Energy 10, 375 (1985).
- [8] Vermiren P., Adiansens W. y Leysen R., Int. J. Hydrogen Energy 21, 679 (1996).
- [9] Wendt H., Electrochemical Hydrogen Technologies, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [10] http://www1.dupont.com
- [11] Vandenborre H. y Leysen R., Electrochimica Acta 23, 803 (1978).
- [12] Quandt K.H. y Streicher R., Int. J. Hydrogen Energy 11, 309 (1986).
- [13] Hiwahara H., Esaka T., Uchida H. y Maeda N., Solid State Ionics 3/4, 359 (1981).
- [14] Mukundan R., Brosha E.L., Birdsell E.A., Costello A., Garzon F. y Scott Willms R., *J. Electrochem. Soc.* 146, 2184 (1999).
- [15] Stucki S., Scherer G., Schlagewski S. y Fischer E., J. Appl. Electrochem. 28, 1041 (1998).

DESARROLLO DE ALEACIONES PARA PURIFICACIÓN, COMPRESIÓN Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Gabriel Meyer

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche, Argentina. E-mail: gmeyer@cab.cnea.gov.ar

Resumen

El uso de la reacción reversible de aleaciones metálicas con hidrógeno gaseoso formando compuestos denominados hidruros ha despertado gran interés por sus potenciales empleos: como mecanismo de almacenamiento seguro de hidrógeno, como método de purificación del mismo o para la compresión del gas mediante la regulación de la presión y temperatura del conjunto. En todos los casos los objetivos comunes son la obtención de una elevada capacidad de almacenamiento a presiones y temperaturas adecuadas en sistemas de bajo costo de preparación, con altas velocidades de reacción y bajo nivel de degradación por ciclado. Se presenta la motivación del trabajo en el tema y algunos resultados recientes obtenidos en el grupo Fisicoquímica de Materiales, del Centro Atómico Bariloche, en la preparación de aleaciones formadoras de hidruros utilizando técnicas trasladables a la industria (molienda mecánica), en el desarrollo de técnicas de caracterización y equipos novedosos para el estudio de los materiales (medidores automáticos de isotermas presión-composición, equipos para análisis de cinética de reacción a presión o volumen constante, evaluación de procesos involucrados mediante espectroscopía de desorción térmica, análisis de fragilización por ensayos mecánicos en plantina de microscopio SEM, análisis de degradación por ciclado en volumen cerrado) y en los métodos empleados para modificar y adecuar propiedades de los compuestos para acercarlos a las aplicaciones (modificación composicional, modificación superficial).

Palabras clave: hidrógeno; hidruros; compresión; purificación.

Abstract

The main interest in the study of the reversible reaction of some metallic alloys with hydrogen forming new phases called hydrides is the potential use of them in technological applications: as a secure method to store hydrogen or to purificate and/or compress it by controlling pressure and temperature of the system. Common requirements are a high storage capacity at adequate pressure and temperature, low material and preparation costs, high reaction kinetics and low degradation under cycling. In this work we present the goals of some related projects being developed in the group of Physics and Chemistry of Materials at Bariloche Atomic Centre. We describe some results in the fields of alloys preparation using industrial-like methods (ball milling), characterization techniques and equipments (for measurements of pressure-composition isotherms, reaction kinetics, degradation under cycling, hydrogen embrittlement) and the development of methods for adequating them to applications (changing surface or bulk properties).

Keywords: hydrogen; hydrides; compression; purification.

Introducción

Tanto la futura disminución de los recursos naturales no renovables más utilizados en la generación energética como la contaminación que ellos producen en la atmósfera terrestre y sus

consecuencias derivadas con efectos profundamente nocivos para la salud humana obligan a la búsqueda de alternativas para la producción de energía que puedan ser utilizadas en el futuro cercano. La opción más atractiva que se analiza actualmente es reemplazar un sistema energético basado en combustibles fósiles por uno basado en hidrógeno, tanto por la factibilidad técnica de dicho reemplazo como por la característica renovable y no contaminante de este último. Para que este reemplazo sea posible e inmediato hay que resolver numerosos aspectos técnicos involucrados en cada una de las etapas asociadas al empleo del hidrógeno (Figura 1): la generación, adecuación (purificación/compresión), transporte, almacenamiento y el diseño de los dispositivos que lo aprovechen como combustible. Si bien la máxima atención y esfuerzo se concentra actualmente en el desarrollo de los dispositivos generadores de energía a partir del hidrógeno (quemadores eficientes y celdas de combustible), en cada una de estas etapas existen nichos donde la aplicación de los desarrollos científicos pueden derivar hacia la generación de productos con gran impacto económico.

Podemos destacar entre los problemas a resolver:

- El desarrollo de métodos económicos que permitan obtener hidrógeno de las numerosas fuentes que lo contienen: agua, hidrocarburos, biomasa, fuentes secundarias, etc.
- El desarrollo de técnicas económicas para adecuar la pureza del gas a las necesidades de los dispositivos que lo empleen.
- La invención de sistemas eficientes y seguros para su compresión en cada una de las escalas y rangos requeridos en las aplicaciones.
- El desarrollo y/o adecuación de sistemas móviles (cisternas) y estáticos (ductos) para su transporte desde los centros de producción a los de consumo.
- El desarrollo de sistemas de almacenamiento más eficientes para cada necesidad, con cumplimiento de los parámetros de conveniencia y seguridad establecidos en cada caso, en general: presiones y temperaturas adecuadas, altas velocidades de carga y descarga, alta densidad volumétrica y/o gravimétrica, escasa degradación por ciclado.
- El desarrollo de los dispositivos necesarios para cada una de las aplicaciones ya ideadas con el menor costo comparativo o mejora notable de prestación frente a las alternativas ya existentes. Entre otros:
- Quemadores eficientes para calefacción por combustión.
- Baterías recargables con mayores potencias y energía almacenada por unidad de volumen y masa.
- Celdas de combustible aptas para generación eléctrica en los diferentes rangos de prestación (vehicular, domiciliario, residencial, industrial o prestaciones especiales).
- El desarrollo de los conocimientos necesarios para prevenir los daños potenciales de la fragilización por interacción con los materiales resistentes de los componentes utilizados en cada una de las etapas previas.

Los enormes beneficios obtenibles en la economía y en el cuidado del medio ambiente son los motivos fundamentales para justificar el esfuerzo que se realiza en los países desarrollados invirtiendo tiempo, conocimiento y recursos económicos para el desarrollo de materiales, procesos y dispositivos que contribuyan al empleo del hidrógeno como vector energético limpio.

Las aleaciones metálicas que reaccionan selectiva y reversiblemente con hidrógeno gaseoso a una dada presión y temperatura, formando fases denominadas hidruros de acuerdo a la fórmula química general:

$$M + x \frac{1}{2} H_2 \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} MH_x (P,T)$$
 (1)

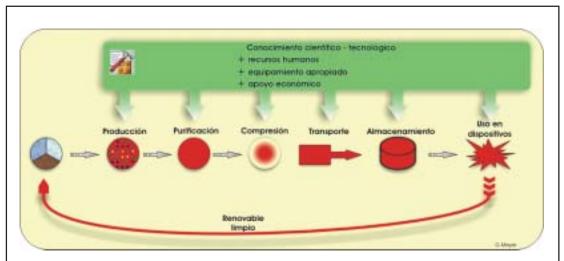


Figura 1. Etapas involucradas en la Tecnología del Hidrógeno. Sustento necesario en el conocimiento científico-tecnológico.

pueden ser utilizadas en numerosas aplicaciones tecnológicas. En particular:

- La selectividad por el hidrógeno permitiría la separación de otras impurezas en el gas.
- La dependencia de la presión de formación y descomposición del hidruro con la temperatura permitiría la invención de un sistema compresor controlado por esta última,
- La reacción reversible permitiría almacenar hidrógeno en fases sólidas a presiones y temperaturas convenientes, compitiendo con otras alternativas si la fracción en peso y volumen resultan elevadas.

En este trabajo se presentan algunas actividades que se desarrollan en el Grupo Fisicoquímica de Materiales, del Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, para facilitar el difícil camino desde la intención a la aplicación. En particular se detallan los proyectos en curso destinados al desarrollo de materiales para purificación/compresión y almacenamiento de hidrógeno, indicando los objetivos y los resultados ya obtenidos que auguran éxito a los mismos.

Desarrollo de materiales y procesos para purificación y/o compresión de hidrógeno

Descripción del problema y objetivos propuestos

Se ha mencionado en el apartado anterior la existencia de las etapas de producción, adecuación, compresión, almacenamiento y despacho, involucradas en el manejo de hidrógeno en las aplicaciones estacionarias. Entre ellas se destacan la adecuación del gas y la compresión como aquellas que involucran mayor cantidad de energía en su proceso.

La primera (adecuación) se refiere a la purificación de la corriente de gas, eliminando los contaminantes que pueda tener y que afectarían el funcionamiento o vida útil de los dispositivos generadores de energía (generalmente celdas de combustible). Los contaminantes presentes dependerán del método de producción de hidrógeno, siendo comunes a la mayoría de ellos: N₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂ y los compuestos de azufre. Las técnicas actualmente estudiadas para evitar su presencia en el producto final se basan en la adsorción selectiva en materiales

particulares (requiriendo normalmente tantas etapas como impurezas a eliminar) o en la difusión de hidrógeno a través de membranas metálicas o ricas en metales nobles. En ambos casos los límites de eficiencia alcanzables no resultan muy satisfactorios.

La segunda etapa (compresión) suele realizarse mediante el empleo de compresores mecánicos adecuados para el manejo de gases tan escurridizos como el hidrógeno. Nuevamente la evaluación económica que contemple la baja eficiencia del sistema mecánico junto con las medidas extremas de seguridad que deben utilizarse para controlar las pérdidas, lo indican como un proceso que encarece en exceso el costo final del producto.

De lo expuesto se deduce la necesidad y conveniencia de desarrollar tecnologías alternativas a las mencionadas que reduzcan el impacto en costos y seguridad de los procesos de adecuación y compresión del hidrógeno. Un análisis de los métodos sugeridos se encuentra en [1].

El uso de aleaciones metálicas formadoras de hidruros ha despertado interés y su estudio apunta principalmente a aumentar la capacidad de almacenar hidrógeno, adecuar la temperatura y presión de la reacción reversible, minimizar la degradación y reducir los costos. Debido a que:

- existe una relación funcional conocida entre la temperatura y la presión necesarias para la formación/descomposición de la fase hidruro.
- es posible modificar esa función con el agregado de otros elementos a la aleación, se podrían "diseñar" aleaciones que reaccionen con hidrógeno en determinadas condiciones de presión y temperatura. Así, modificando la temperatura de una aleación previamente hidrurada se podría modificar la presión de hidrógeno gaseoso contenido en un recipiente que lo contiene. La Figura 2 a corresponde a un esquema del ciclo mencionado.

El estudio y adecuación de propiedades de una aleación capaz de servir como medio de compresión del gas por su simple interacción, sin partes móviles complejas ni riesgos de fugas, hacen que las aleaciones formadoras de hidruros resulten materiales que merezcan ser estudiados para estas aplicaciones. El conocimiento adquirido por experiencia propia como el obtenido del trabajo de terceros indica que los problemas por resolver en este campo son:

- obtener aleaciones de bajo costo, tanto por los elementos utilizados como por la metodología de preparación,
- aumentar la velocidad de reacción con hidrógeno,
- minimizar la degradación por ciclado y contaminación superficial,
- extender el rango de compresión para minimizar el número de etapas de diferentes aleaciones necesarias para obtener una relación de compresión de acuerdo a la estimación de necesidades futuras: presiones finales de 300 bar, temperaturas disponibles entre 10 y 90°C.

La reacción mayoritariamente selectiva del hidrógeno con las aleaciones formadoras de hidruro motivan doblemente el interés en el tema, ya que pueden ser utilizadas como etapas de separación de impurezas si la capacidad de reacción con las mismas es baja.

El problema de interés a ser resuelto es la investigación y el desarrollo de un compuesto formador de hidruros con propiedades adecuadas de presión y temperatura de reacción, velocidad de reacción, degradación por ciclado y sensibilidad a las impurezas, que pueda ser utilizado como etapa de purificación/compresión de hidrógeno en sistemas multietapas, llevando la presión de un gas de 1 a 300 bar utilizando temperaturas entre 10 y 90°C.

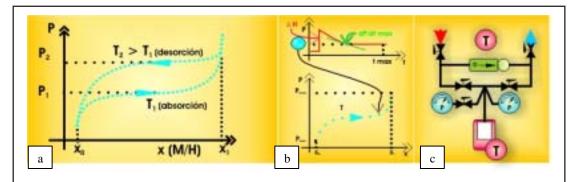


Figura 2. a) Esquema del ciclo de absorción/desorción de hidrógeno para compresión, b) esquema de medición de isotermas P-x, y c) equipo experimental diseñado para la medición (P,T: sensores de presión, temperatura, Φ: controlador de flujo).

Resultados ya obtenidos

El trabajo de investigación y desarrollo efectuado en nuestro laboratorio ha permitido:

- Seleccionar el sistema Mm_{1-y}Ca_yNi_{5-x}Al_x como un candidato potencial para compresión de hidrógeno.
- Preparar muestras por fusión del sistema con composición x = 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 y 1,0 e y = 0; 0,2. Se utilizaron las técnicas de fusión por arco y fusión por inducción. Se utilizó Mm de diferentes orígenes (de India y Brasil, con diferentes composiciones).
- Caracterizar química (SEM-EDS), estructural (RX), morfológica y microestructuralmente (SEM) los productos de fusión.
- Caracterizar termodinámicamente las aleaciones [isotermas presión-composición, Figura 2 b y c)] determinando las diferencias de entalpías y entropías involucradas en la reacción [2-4]. Se observó la escasa influencia de la composión interna del Mm en la presión de reacción a una dada temperatura (Figura 3 a). Se obtuvo la dependencia de la presión de reacción con el contenido de Al a diferentes temperaturas (Figura 3 b).
- Caracterizar cinéticamente la reacción con hidrógeno, identificando los procesos dominantes. Para ello se diseñaron e implementaron técnicas de análisis novedosas [5-7].
- Desarrollar métodos de tratamiento masivo y superficial para mejorar las propiedades de reacción, resistencia a la exposición al aire y activación [8,9]. La Figura 4 a presenta la mejora en la definición de la presión de reacción a partir de un tratamiento de recocido a 900°C luego de la fusión, debido a que se logra una distribución uniforme del Al agregado. La Figura 4 b corresponde a la mejora en el proceso de activación (primera reacción con hidrógeno) de una muestra tratada superficialmente con una solución de FH, ya que se logra la segregación superficial del Ni que protege a la aleación de oxidación por exposición al aire.

A partir de los resultados obtenidos podemos indicar que un compresor de una etapa, utilizando $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ como aleación formadora de hidruro, podría comprimir hidrógeno de 10 a 70 bar controlando su temperatura entre 20 y 100°C.

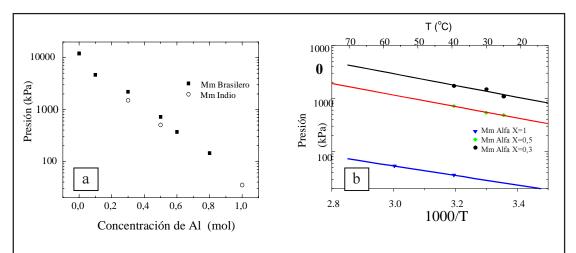


Figura 3. a) Dependencia de la presión de reacción con la composición de Mm a T=303 K, b) relación P-T de reacción con contenido de Al (Mm indio = Mm Alfa).

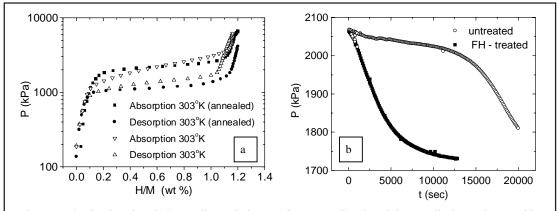


Figura 4. a) Disminución de la pendiente de la reacción por aplicación del procedimiento de recocido desarrollado, b) disminución del tiempo de activación por uso de la técnica de tratamiento superficial desarrollada.

Desarrollo de materiales para almacenamiento de hidrógeno

Descripción del problema y objetivos propuestos

Se ha mencionado que a partir de la reacción (1) del hidrógeno con elementos puros o compuestos metálicos se puede concentrar una elevada cantidad de hidrógeno por unidad de volumen y masa final. El estudio de las aleaciones con esta propiedad está recibiendo cada vez más atención en la búsqueda de compuestos que permitan un medio efectivo y seguro para acumular hidrógeno. Los criterios más importantes a tener en cuenta al seleccionar un material para almacenamiento de hidrógeno son: capacidad de absorber hidrógeno reversiblemente, rangos de presión y temperatura de operación, cinética de reacción, degradación luego de múltiples ciclados y costo.

Actualmente son estudiados con gran interés los sistemas basados en Mg, los de la familia $LaNi_5$ y compuestos intermetálicos del tipo AB_2 (A=Zr, Ti, etc.; B=Cr, Mn, Fe, etc) denominados fases de Friau-Laves, en los que se ha observado la absorción de elevadas cantidades de hidrógeno en forma reversible. Si bien son muchas las aleaciones y compuestos candidatos a utilizarse como almacenadores de hidrógeno, la imposición para su uso en forma masiva no está limitada por su costo comparativo sino que aún quedan importantes trabas relativas a las propiedades requeridas a los materiales y su empleo que terminen por definir la aleación y los dispositivos más adecuados para cada uso propuesto: almacenamiento, purificación de hidrógeno, compresión, calefacción/refrigeración, generación de energía, etc.

Las aleaciones basadas en Mg despiertan un interés particular debido a su bajo peso, elevada abundancia, bajo costo y por ser el sistema metálico que presenta la mayor capacidad de almacenamiento conocida (7,6% en peso). Sin embargo, su aplicación está limitada por su baja velocidad de reacción en la hidruración y deshidruración, que ocurren sólo a temperaturas superiores a 350°C. Los principales factores responsables de la lenta cinética de reacción del magnesio con el hidrógeno son: la oxidación superficial del metal, la formación de hidróxido de magnesio y la lenta difusión del hidrógeno en el hidruro de magnesio. Esta desventaja repercute en la necesidad de un diseño de los contenedores que soporten condiciones mucho más adversas que las de trabajo normal y, consecuentemente, un costo adicional al producto final.

Para lograr un comportamiento en las aplicaciones donde se presenten las propiedades positivas mencionadas y puedan remediarse los efectos adversos se han estudiado diferentes alternativas en los últimos años. Una posibilidad es el agregado de cantidades controladas de catalizadores metálicos que, a pesar de producir una leve reducción en la capacidad de almacenamiento, posibilita la catalización de la reacción de hidruración/descomposición durante la disociación/asociación de las moléculas de H₂ sobre la superficie. La incorporación de elementos de transición (Ti, V, Mn, Fe y Ni) mejora la cinética de absorción y desorción de hidrógeno respecto del MgH₂ puro. Además de la adición de catalizadores, se ha observado que la preparación de los materiales almacenadores de hidrógeno por medio de molienda mecánica produce microestructuras especiales, fases metaestables, defectos y modificaciones en la superficie que favorecen los procesos de absorción y desorción de hidrógeno.

Los objetivos de nuestro trabajo en el área son:

- Preparación de aleaciones base Mg por molienda mecánica.
- Estudio estructural de evolución de fases y análisis morfológico de los materiales durante el proceso de molienda, modificando parámetros relevantes del proceso, como atmósfera de molienda (inerte: argón y reactiva: hidrógeno) y temperatura de molienda.
- Agregado de metales que actúen como catalizadores del proceso de absorción y desorción de hidrógeno.
- Incorporación de óxidos de elementos de transición.
- Caracterización termodinámica del comportamiento de las aleaciones en su reacción con hidrógeno (propiedades de equilibrio).
- Estudio fisicoquímico y cinético de la interacción con hidrógeno (propiedades del noequilibrio).
- Evaluación de las propiedades relevantes desde el punto de vista de su aplicación como materiales almacenadores de hidrógeno, determinación de las condiciones experimentales más ventajosas para la reacción, cinética de absorción y desorción de hidrógeno, degradación por ciclado y capacidad de almacenamiento.

Resultados ya obtenidos y análisis

Se utilizó la técnica de preparación de compuestos a partir de la molienda mecánica de los elementos individuales o compuestos precursores. La Figura 5 a es un esquema de la cámara de molienda, donde la selección de la relación entre las masas de las bolas ferromagnéticas y los componentes a moler, la asistencia magnética externa, la temperatura del sistema, la atmósfera, temperatura y tiempo de molienda determinarán el producto a obtener. La Figura 5 b es un ejemplo de la síntesis que se produce entre elementos, en este caso Mg y Fe en presencia de hidrógeno, observado por contraste composicional en SEM.

A partir de los estudios realizados por nuestro grupo de trabajo en sistemas basados en Mg, se ha observado que la cinética de absorción y desorción de hidrógeno se ve favorecida por la adición de diversos metales (Ge, Cu, Zn, Fe, Ni), los cuales juegan el rol de catalizadores en la cinética de absorción y desorción de hidrógeno [10-13]. La incorporación de estos metales genera un efecto catalítico que mejora sus propiedades de reacción, por ejemplo, el agregado de Ge disminuye la temperatura de desorción de hidrógeno en 150°C (Figuras 6 a y b) mientras que el Fe lo hace en aproximadamente 100°C. Por otra parte, la adición de Cu aumenta la capacidad y mejora la cinética de absorción y desorción de hidrógeno durante el primer ciclo, en comparación con MgH, molido sin aditivos (Figura 6 c).

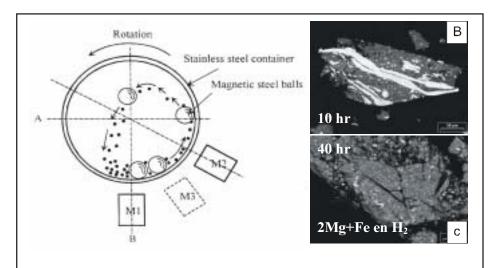


Figura 5. a) Esquema de la cámara de molienda, M_i son las posiciones del imán externo, b) y c) observación (SEM) del proceso de molienda a 10 y 40 hr de una mezcla 2Mg+Fe en atmósfera de hidrógeno. Contraste según composición [11].

Se han sintetizado varias fases metaestables por molienda mecánica, tanto fases de alta presión, como de alta presión y alta temperatura. Así, la molienda de Mg en atmósfera de hidrógeno conduce a la formación de una mezcla de fases estable (β-MgH₂) y metaestable (g-MgH₂) de hidruro de magnesio [14], mientras que en el sistema Mg-Sn, la formación de la fase hexagonal metaestable de Mg₂Sn es obtenida por molienda tanto en atmósfera de argón como de hidrógeno [15].

La presencia de la fase metaestable del MgH_2 , así como las modificaciones microestructurales inducidas por molienda en atmósfera reactiva producen un efecto cooperativo en la desorción de H_2 que reduce la temperatura de descomposición de la fase estable del hidruro [14].

Respecto a la obtención de rutas alternativas de síntesis y mejoras en los procesos asociados al empleo tecnológico, se ha encontrado un procedimiento para la preparación de Mg₂FeH₆, un interesante material para almacenamiento de hidrógeno con una capacidad de 5,8 % en peso. Este proceso involucra una sola etapa, que consiste en la molienda de los metales en atmósfera de hidrógeno [11].

Otra alternativa para lograr una mejora en las propiedades de absorción y desorción de hidrógeno en el sistema Mg-Ni consiste en la sustitución parcial de níquel o magnesio. En este sentido, se ha estudiado la adición de germanio como tercer metal. Se ha obtenido una nueva aleación en el sistema Mg-Ni-Ge, isoestructural con un compuesto tipo Mg₃Ni₂M (M = Al, Ti) de estructura cúbica [16]. Esta aleación es precursora de un hidruro de Mg, Ge y Ni, que se ha obtenido por molienda en atmósfera de hidrógeno y que es estable en atmósfera de argón hasta 410 °C [17].

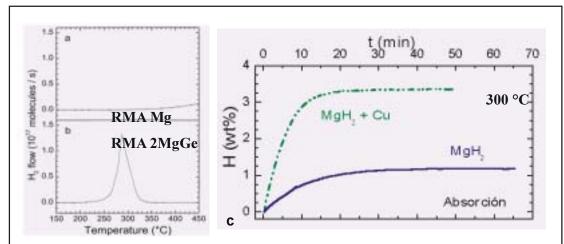


Figura 6. Comparación de la cinética de reacción de aleaciones base Mg. Dependencia de la desorción de $\rm H_2$ con la temperatura en a) Mg y b) 2Mg+Ge molidos en atmósfera de $\rm H_2$ [10,12]. c) Comparación entre la desorción de $\rm H_2$ de MgH $_2$ con y sin agregado de Cu.

Conclusiones

Se ha presentado la motivación existente para el estudio de aleaciones metálicas formadoras de fases hidruros, fuertemente relacionadas con la instalación de una tecnología renovable y no contaminante basada en hidrógeno.

Se ha ejemplificado con aplicaciones tecnológicas potenciales de estas aleaciones, identificando objetivos a lograr y la metodología propuesta para ello. Se han presentado resultados en dos áreas donde se han realizado importantes avances en el Grupo Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche: purificación/compresión y almacenamiento de hidrógeno.

En el primer caso, se estudió un sistema (Mm_{1-y}Ca_yNi_{5-x}Al_x) en un intervalo de composiciones posibles evaluando sus propiedades de reacción con hidrógeno y diseñando técnicas de tratamiento para mejorarlas. Este será el punto de partida de un proyecto más ambicioso.

En el caso de almacenamiento de hidrógeno se presentaron ejemplos de procesos de modificación composicional y de preparación de aleaciones que permiten mejorar las propiedades cinéticas de las aleaciones base Mg, sistema metálico que presenta la mayor capacidad de almacenamiento conocida al momento.

Referencias

- [1] Lasher, S., Stratonova, M., Thijssen, J. *Hydrogen Technical Analysis*, Proc. of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535, (2001).
- [2] Rodríguez, D., Meyer, G., Peretti, H. y Bolcich, J.C., *Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 11th. World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, 2, 1305 (1996).
- [3] Rodríguez, D., Peretti, H. y Meyer, G., Revista Virtual Materia 1.2, 9 (1996).
- [4] Meyer, G., Rodríguez, D., Castro, F. y Fernández, G., *Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 11th. World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart 2, 1293 (1996)
- [5] Rodríguez, D., Meyer, G., Peretti, H. y. Bolcich, J.C., Anales Conamet IX e Iberomet IV, 2, 1137 (1996).
- [6] Fernández, G., Rodríguez, D. y Meyer, G., Int. J. Hydrogen Energy 23, 93 (1998).
- [7] Fernández, G., Rodríguez, D. y Meyer, G., Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 12th. World Hydrogen Energy Conference, 2, 1015 (1998).
- [8] Rodríguez, D. y Meyer, G., Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 12th. World Hydrogen Energy Conference, 2, 1085 (1998).
- [9] Rodríguez, D. y Meyer, G., J. Alloys Comp. 293-295, 374 (1999).
- [10] Gennari, F., Castro, F., Urretavizcaya, G. y. Meyer, G., J. Alloys and Compounds 334, 277 (2002).
- [11] Gennari, F., Castro, F., y Andrade Gamboa, J., J. Alloys and Compounds 339, 261 (2002).
- [12] Gennari, F. y Urretavizcaya, G., Latin Amer. Appl. Res. 32, 275 (2002).
- [13] Urretavizcaya, G., García, G., Serafín, D. y Meyer, G., Latin Amer. Appl. Res. 32, 289 (2002).
- [14] Gennari, F., Castro, F., y Urretavizcaya, G, J., Alloys and Compounds 231,46 (2001).
- [15] Urretavizcaya, G y Meyer, G., J. Alloys and Compounds, 334, 211(2002).
- [16] Gennari, F., Urretavizcaya, G, Andrade Gamboa, J. y Meyer, G., J. Alloys and Compounds 354, 187 (2003).
- [17] Gennari, F., Urretavizcaya, G y Meyer, G., J. Alloys and Compounds 356-357, 588 (2003).

MATERIALES INNOVATIVOS PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN APLICACIONES MÓVILES

Hernán A. Peretti

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche, Argentina. E-mail: peretti@cab.cnea.gov.ar

Resumen

El transporte de personas y bienes es una realidad socioeconómica que seguramente irá en aumento en los próximos años. Esta movilidad debería ser segura, económica y razonablemente limpia. Para ello, el hidrógeno sería el combustible sintético ideal para los vehículos porque además de proporcionar alta eficiencia en la conversión de energía con celdas de combustible, es liviano, abundante, renovable y el producto de su oxidación (agua) es benigno para el medio ambiente. Sin embargo, su almacenamiento sigue siendo un problema. La meta consiste en empaquetar hidrógeno de la manera más compacta posible para alcanzar la mayor densidad, usando la menor cantidad de material adicional. Se presentan desarrollos recientes en la búsqueda de materiales innovativos tendientes a lograr alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno; energía limpia; nuevos materiales; hidruros metálicos.

Abstract

The transport of people and goods is a socioeconomic reality that will surely increase in the coming years. This mobility should be safe, economic and reasonably clean. Hydrogen would be the ideal synthetic fuel for vehicles because, in addition of its high efficiency in energy conversion when used with fuel cells, it is light, abundant, renewable and its oxidation product (water) is friendly to the environment. However, hydrogen storage remains a problem. The goal is to pack hydrogen as close as possible, so as to reach the highest density by using as little additional material as possible. Recent developments in the search for innovative materials with high hydrogen storage capacity are presented here.

Keywords: hydrogen storage; clean energy; new materials; metal hydrides.

Introducción

Al día de hoy, muchos científicos e ingenieros, algunas compañías estatales y agencias no gubernamentales, y aún instituciones financieras, están convencidas de que las propiedades físicas y químicas del hidrógeno lo harán un importante combustible sintético en el futuro. Efectivamente, el hidrógeno es el combustible ideal, pues es limpio, abundante y renovable. Es limpio, pues el producto de su combustión con el oxígeno es simplemente vapor de agua. Es abundante y renovable, pues es posible extraerlo a su vez de la descomposición del agua mediante la electrólisis, utilizando una fuente primaria de energía.

Uno de los mayores incrementos del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera que, como se sabe, contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global con previsibles nefastas consecuencias, está dado por los vehículos de transporte, especialmente en las grandes ciudades.

Las proyecciones indican un aumento tan importante de esta situación en los próximos años, que resulta urgente pensar en pasar a un ciclo de producción y consumo de energía utilizando un combustible que permita cerrar el ciclo en forma limpia. El hidrógeno usado como combustible, producido a partir del agua y retornando a la misma luego de ser utilizado, cumpliría con este requerimiento.

Por otra parte, si bien entre todos los combustibles, el hidrógeno es el que presenta mayor energía por unidad de masa, como se puede apreciar en la Tabla I, su almacenamiento para uso como combustible en unidades móviles representa un problema, debido a su baja densidad (1 kg de hidrógeno en condiciones normales de presión y temperatura ocupa 11 metros cúbicos). Por lo tanto, la energía por unidad de volumen resulta muy baja, como se puede apreciar también en la misma tabla. Se requiere, entonces, un método que densifique al hidrógeno y que permita transportarlo en forma segura y no muy costosa, de modo que pueda ser llevado a bordo de los vehículos sin inconvenientes y sin agregarle excesivo peso adicional.

Tabla I Contenido energético, densidades y volúmenes específicos de varios combustibles.

	Combustible]	Energía espec (kWh/kg)		Densidad de energía (kWh/l)
	Hidrógeno (l)	(20 K)	33,33		8,090
	Hidrógeno (g)	(150 atm)	33,33		0,4490
Gases (CNPT)	Hidrógeno		33,33		0,002993
	Metano		11,39		0,00997
	Gas Natural (82 - 93 ^o	% CH ₄)	10,6 - 13,	1	0,0088 - 0,0104
	Etano		14,42		0,02024
	Propano		12,88		0,02589
Líquidos	Butano		12,7		0,03439
	Gasolina		≈ 12,0		≈ 8,8
•	Benceno		11,75		10,33
	Etanol		8,251		6,510
	Metanol		5,47		4,44
	Amoníaco (1)		5,706		3,41
Sólidos	Carbón		8,717		$\approx (15 - 20)$
	Madera		4,756		$\approx (2,8 - 5,6)$
	Н,	Н	líq	Metano	Etano
	(CNPT)	(-253	3 °C)	(CNPT)	(CNPT)
Densidad					
(g/l)	0,0898	70	8,0	0,7167	1,3567
Volumen Específico	,			, .	,
(l/g)	11,135	4,	12	1,400	737

En este trabajo se presenta una reseña de los principales métodos y materiales utilizados para el almacenamiento de hidrógeno desde la fase gaseosa [1-2], con énfasis en las actuales tendencias conducentes a mejorar los métodos clásicos y descubrir otros nuevos, mediante el desarrollo y aplicación de nuevos materiales.

Métodos y fenómenos básicos de almacenamiento

En la Tabla II se muestran los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno [2]. Allí se indica la capacidad de almacenamiento en cada caso, referida de dos maneras: 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).

 $\label{eq:Tabla II} Tabla II \\ Los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno \\ (\rho_{_{m}} = densidad gravimétrica; \rho_{_{V}} = densidad volumétrica; T_{_{amb}} = 25^{\circ}C).$

Método de almacenamiento	$\begin{array}{c} \rho_{_m} \\ [\text{H}\% \text{ masa}] \end{array}$	$\begin{array}{c} \rho_{\rm V} \\ [kg~H/m^3] \end{array}$	T [°C]	P [bar]	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 a 10	10 a <40	$T_{amb.}$	130 a 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 bajos % 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	≈ 2	150	$T_{\mathrm{amb.}}$	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	$T_{amb.}$	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible?

De los métodos indicados, los dos primeros, *i.e.*, el almacenamiento en cilindros como gas comprimido a alta presión y el hidrógeno almacenado en fase líquida a –253 °C dentro de tanques criogénicos a presión atmosférica, constituyen los métodos convencionales. Los otros métodos se han comenzado a estudiar más recientemente, y en la actualidad se observa mucha actividad tendiente a mejorar los actuales métodos y descubrir nuevos, que se puedan adecuar a cada necesidad específica y sean seguros, eficientes y económicos.

Cilindros de gas a alta presión

En este caso, tenemos el clásico cilindro de acero relativamente barato, que se prueba a 300 bar y se llena a menos de 200 bar en la mayoría de los países. La masa de hidrógeno contenida está en el orden del 1,2% de la masa del cilindro. Se han desarrollado tanques de alta presión hechos con materiales compuestos reforzados con fibra de carbono que se prueban a 600 bar y se llenan hasta 450 bar para uso regular. Pero necesitan un recubrimiento interior especial para evitar que el

hidrógeno a alta presión reaccione con el polímero. En consecuencia, otra manera de abordar el problema es usar tanques de aluminio inerte al hidrógeno y reforzarlos con recubrimientos exteriores de fibra de carbono diseñados para maximizar la relación resistencia/peso [3]. Si bien la forma esférica sería la más conveniente, por razones prácticas de fabricación se prefiere la forma cilíndrica. Estos contenedores de alta presión, estando llenos contendrían un 4% de su masa de hidrógeno.

El material ideal para un cilindro de alta presión debe tener una alta resistencia a la tracción (no necesariamente isotrópica), baja densidad, y no debe reaccionar con el hidrógeno o permitir que difunda en él. Según la bibliografía [2] se han desarrollado cilindros de nuevos compuestos livianos que pueden soportar presiones hasta de 800 bar, de modo que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg/m³, casi la mitad que en forma líquida al punto de evaporación normal.

Si bien usando compresores estándar a pistón sería posible llegar a tales presiones finales, el almacenamiento de hidrógeno a alta presión presenta algunas desventajas. Se proporcionaría el combustible a partir de una sobrepresión de 450 bar que baja a cero a medida que se vacía el contenedor, con lo que sería esencial un controlador exterior de presión. Además, hay que tener en cuenta el proceso de compresión. Para comprimir isotérmicamente hidrógeno desde 100 a 800 bar, se requerirían 2,21 kWh por kg de hidrógeno. En un proceso real, el consumo es significativamente mayor porque la compresión no es isotérmica. Finalmente, la relativamente baja densidad de hidrógeno almacenado, junto a las altas presiones involucradas en el sistema, son también importantes desventajas asociadas a este método de almacenamiento.

Almacenamiento de hidrógeno líquido

Esta forma de almacenamiento es particularmente atractiva desde el punto de vista de incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del contenedor. Se almacena en tanques criogénicos a 253°C bajo cero 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. Dado que no existe fase líquida por arriba de dicha temperatura, la presión en un sistema cerrado a temperatura ambiente podría llegar hasta alrededor de 10⁴ bar. Por lo tanto, la transferencia de calor a través de las paredes del contenedor produce una perdida 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. Para recipientes térmicos tipo Dewar esféricos de doble pared con aislamiento de vacío, las pérdidas por evaporación típicas por día son: 0,4% para los tanques de un volumen de 50 m³, 0,2% para los de 100 m³ y 0,06% para los de 20.000 m³.

La energía teórica necesaria (trabajo) para licuar el hidrógeno desde la temperatura ambiente es 3,23 kWh/kg, pero el trabajo técnico es 15,2 kWh/kg, casi la mitad del valor calórico más bajo de combustión. El gran consumo de energía para la licuefacción y la continua pérdida por evaporación limitan el posible uso de sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido a aplicaciones donde el costo del hidrógeno no es importante y el gas es consumido en un corto tiempo, como por ejemplo en aplicaciones aéreas o espaciales. Un avión de tipo militar Lockheed y uno supersónico Tupolev se han hecho volar con motores alimentados a hidrógeno líquido. También el hidrógeno líquido es el combustible usado en el lanzamiento del "Space Shuttle" y del "Ariane" [1].

Adsorción de hidrógeno en sólidos de gran área específica

El hidrógeno se *adsorbe* a superficies sólidas dependiendo de la presión aplicada y de la superficie. Este fenómeno por el cual, debido a fuerzas de van der Waals, las moléculas de un

gas son atraídas y quedan ligadas muy cerca de la superficie de un sólido, se llama *fisisorción*. Se dice que el gas queda adsorbido. Una vez que se completa una monocapa de moléculas sobre la superficie, las restantes moléculas del gas interactúan con las moléculas adsorbidas, comportándose éstas ya sea como sólido o líquido. Por lo tanto, la energía de ligadura de una segunda capa de moléculas es similar al calor latente de sublimación o de vaporización del gas. Consecuentemente, la adsorción de un gas a una dada presión y a temperatura igual o por encima de su punto de evaporación, conduce a la adsorción de una sola capa de moléculas.

Materiales con gran área específica como el carbón activado o nanoestructurado y nanotubos de carbono son posibles substratos para la fisisorción. En sólidos microporosos con capilares de ancho de unos pocos diámetros moleculares (el diámetro de la molécula de hidrógeno es de 0,41 nm), los campos de potencial de paredes opuestas se superponen, de modo que las fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas absorbidas se incrementan en comparación con las de una superficie plana de carbono. Este fenómeno es el principal motivo para la investigación de la interacción del hidrógeno con los nanotubos.

La condensación de una monocapa de hidrógeno sobre un sólido conduce a un máximo de 1,3 x 10⁻⁵ mol/m² de hidrógeno adsorbido. En carbón activado con un área específica de 1.315 m²/g se adsorbe reversiblemente un 2% en masa de hidrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°). Sobre carbono grafítico nanoestructurado a la misma temperatura, la cantidad adsorbida reversiblemente de hidrógeno es 1,5% en masa para un área específica de 1000 m²/g. Como se puede ver en la Figura 1, la cantidad adsorbida en diversos tipos de carbones a baja temperatura se correlaciona con el área específica de las muestras, y está limitada a un 2% en masa. En el caso de grafito nanoestructurado producido a temperatura ambiente en molino de bolas durante 80 horas en atmosfera de hidrógeno a 10 bar se consigue que contenga hasta 0.96 átomos de H por átomo de carbono, o bien 7,4% en masa. El 80% de este hidrógeno de desorbe a una temperatura por encima de 600°C [1].

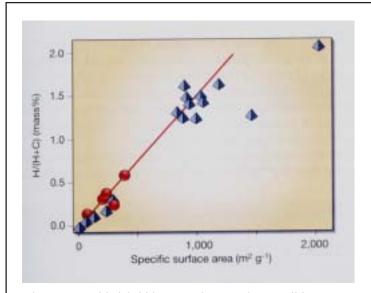


Figura 1. Cantidad de hidrógeno almacenada reversiblemente en varios materiales de carbón en función de sus áreas específicas. Los círculos representan nanotubos (con ajuste lineal), los triángulos representan otras muestras nanoestructuradas de carbono [1].

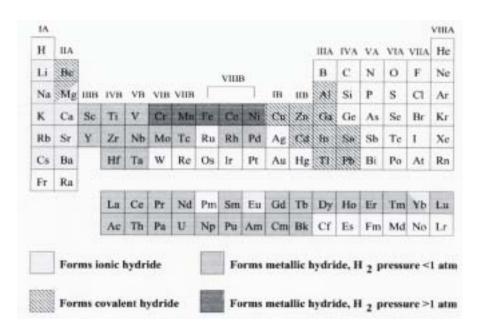
Si bien con fines de almacenamiento, la adsorción de hidrógeno ha sido principalmente estudiada en varias especies de carbones, otros materiales livianos y razonablemente baratos de gran área específica también se han estudiado recientemente, como zeolitas de varias arquitecturas de poros y cuerpos microporosos metal-orgánicos.

Las grandes ventajas de la fisisorción para almacenar hidrógeno son la baja presión de operación, el relativo bajo costo de los materiales involucrados y el diseño simple del sistema de almacenamiento. Sin embargo, las densidades gravimétrica y volumétrica del hidrógeno más bien pequeñas, junto con las bajas temperaturas necesarias, son desventajas significativas [2].

Almacenamiento de hidrógeno por hidruros metálicos

El hidrógeno reacciona con elementos de la mayoría de los grupos del sistema periódico para formar hidruros. Los más conocidos son: LiH, MgH₂, AlH₃, CH₄, NH₃, H₂O, HCl, PdH_x. Según el tipo de enlace del hidrógeno con el metal, se clasifican en tres categorías: iónicos, covalentes y metálicos (Tabla III [4]).

Tabla III
Tipos de hidruros formados por diversos elementos de la tabla periódica [3].



Iónicos (o salinos), como, por ejemplo, LiH, MgH₂, HCl, y los de metales y tierras raras alcalinas. Sus propiedades físicas son generalmente similares a las del correspondiente metal. Las características que tienen en común son: alta entalpía de formación, alto punto de fusión y alta conductividad eléctrica en estado fundido.

Covalentes, caso del CH₄ y AlH₃. En general, se forman a partir de metales a la derecha del grupo VIII B. Sus propiedades reflejan las débiles fuerzas de van der Waals entre moléculas covalentes. Las propiedades en común son: bajo punto de fusión y ebullición (los que son líquidos o gaseosos) y térmicamente inestables (los sólidos).

Metálicos, formados por metales de transición. Se forman a partir de elementos del grupo III B al VIII B de la tabla periódica (incluídos lantánidos y actínidos). El H forma enlace metálico con el metal de transición y es reconocido como elemento aleante en el que el electrón es transferido a la banda de conducción. Presentan propiedades metálicas (lustre, dureza, conductividad). En general son mucho más frágiles que los metales.

La estructura cristalina es la de un metal típico, con átomos de hidrógeno en los sitios intersticiales y por esta razón también son llamados hidruros intersticiales. Este tipo de estructura está limitado a las composiciones MH, MH₂, y MH₂, con los átomos de hidrógeno ubicados en los huecos octaédricos o tetraédricos de la red metálica, o en una combinación de los dos. A menudo presentan gran desviación de la estequiometría ideal, siendo la fórmula unitaria del tipo MH (con x no entero).

La clave del uso práctico de los hidruros metálicos es la habilidad de absorber y desorber la misma cantidad de H varias veces sin deteriorarse. Es decir, interesa que la absorción y desorción de H (formación y descomposición de la fase hidruro) ocurra en forma reversible.

En la mayoría de las aplicaciones interesa que el intervalo de temperatura entre absorción y desorción esté comprendido entre temperatura ambiente y no más de 100°C, y que las correspondientes presiones se ubiquen entre 10 a 60 bar y 1 bar.

La reacción de hidruración del metal (M), que en general es exotérmica, se puede representar así:

$$M + (x/2)H_2 \rightarrow MH_2 + disipación de calor$$
 (1)

$$M + (x/2)H_2 \rightarrow MH_x + disipación de calor$$
 (1)
 $M + (x/2)H_2 \leftarrow MH_x + absorción de calor$ (2)

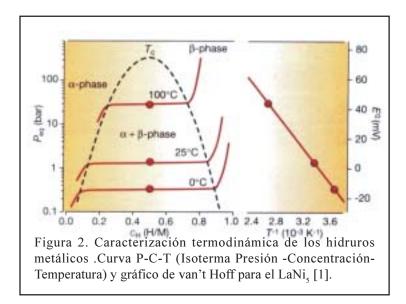
Para las aplicaciones en una unidad almacenadora, a fin de tener una cinética rápida de absorción y desorción, son factores importantes, no solamente la cinética propia de la reacción, que depende del hidruro utilizado, sino también los detalles de diseño de la unidad almacenadora respecto a la transferencia del calor y al flujo del hidrógeno.

Los hidruros metálicos de compuestos intermetálicos, (que en el caso más simple sería un sistema ternario AB H₂), son especialmente interesantes ya que variando la composición se pueden adecuar las propiedades del hidruro a las necesidades requeridas para una dada aplicación. Habitualmente el elemento A es una tierra rara o un elemento alcalino-térreo y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B es a menudo un metal de transición y forma sólo hidruros inestables. Se han encontrado algunas relaciones A:B bien definidas, donde x = 0.5, 1, 2, 5, que forman hidruros con una relación atómica hidrógeno-metal de hasta H/M = 2.

La reacción del gas hidrógeno con el metal se llama proceso de absorción, mediante el cual se van incorporando átomos de hidrógeno en la red cristalina. Para pequeñas cantidades de hidrógeno, es decir, relaciones de H/M<0,1, el hidrógeno se disuelve exotérmicamente en el metal formando una solución sólida (fase a). La red del metal se expande proporcionalmente a la concentración de hidrógeno a razón de 2-3 Å³ por átomo de hidrógeno.

Para mayores concentraciones de hidrógeno, la interacción metal-hidrógeno se hace importante a causa de la expansión de la red, y entonces se produce la nucleación y crecimiento de la fase hidruro (fase β). La concentración del hidrógeno en la fase hidruro a menudo es H/M = 1. La expansión de volumen entre las dos fases coexistentes en muchos casos está entre 10-20 % de la red del metal. Por lo tanto, en la frontera entre las dos fases se genera una gran tensión que generalmente lleva a la decrepitación del material, dada la fragilidad tanto del hidruro como de los compuestos intermetálicos. El hidruro finalmente es un polvo con un tamaño de partícula típica entre 10 y 100 mm.

Los aspectos termodinámicos de la formación de hidruro en la reacción gas-sólido se describen por las isotermas presión-composición-temperatura (curvas PCT), del tipo de la que se muestra en la Figura 2. Estas curvas, presentan una meseta ("plateau") cuando las fases, solución sólida e hidruro coexisten. La longitud del plateau determina la cantidad de hidrógeno almacenado. En la fase β pura, la presión aumenta rápidamente con la concentración, indicando la poca solubilidad del hidrógeno en el hidruro. La región de dos fases termina en un punto crítico $T_{\rm c}$, temperatura por arriba de la cual la transición de la fase α a la β es continua.



Para una dada temperatura, la presión del plateau es la presión de equilibrio (P_{eq}) entre las dos fases a esa temperatura. Si la presión de hidrógeno se sitúa por encima de la P_{eq} , la reacción tiende a avanzar hacia un aumento de la fase hidruro, ocurriendo lo inverso si la presión se encuentra por debajo de P_{eq} . Las curvas PCT corresponden al equilibrio termodinámico y, por lo tanto, no proporcionan información sobre la cinética de la reacción, es decir, cuánto tiempo se tarda en absorber o desorber completamente el hidrógeno.

Las presiones de equilibrio y sus correspondientes temperaturas satisfacen la ecuación de van't Hoff:

$$ln(P_{eq}/p_{eq}^{o}) = (-\Delta H/R)(1/T) + \Delta S/R$$
 (3)

Graficando el logaritmo de las presiones de equilibrio (o bien el potencial electroquímico equivalente) en función de la inversa de las temperaturas absolutas (Figura 2), se obtienen rectas cuyas pendientes nos dan el cambio de entalpía asociado a la transformación de fase, y la ordenada al origen el cambio de entropía. Al mismo tiempo, los gráficos de van't Hoff permiten visualizar el intervalo de temperaturas y presiones donde el hidruro puede ser utilizado para una determinada aplicación (Figura 3).

Debido a la transformación de fase, los hidruros pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a presión constante, es decir, la presión no se incrementa con la cantidad de hidrógeno absorbido. Las características de absorción y desorción de hidrógeno pueden ser modificadas y adecuadas "a medida", como ya se ha dicho, por substitución parcial de los elementos constituyentes en la red del material que forma hidruro (Figura 3).

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y cercanos a la presión atmosférica. Varias familias de compuestos intermetálicos interesantes para almacenamiento de hidrógeno se muestran en la Tabla IV; consisten en un elemento con alta afinidad por el hidrógeno, elemento A, y otro elemento, con baja afinidad, elemento B. Este último a menudo parcialmente sustituido por níquel, que es un excelente catalizador para la disociación de la molécula de hidrógeno. En general, la capacidad de almacenamiento gravimétrica de los hidruros de compuestos intermetálicos está limitada a no más de 3% en masa. Sólo en el caso del elemento Mg, que es un metal liviano, su hidruro (de carácter iónico/ covalente) tiene una capacidad de almacenamiento de 7,6% en masa. Pero sus dos grandes desventajas son su lenta cinética y baja presión de equilibrio a temperatura ambiente, por lo cual su aplicación resulta

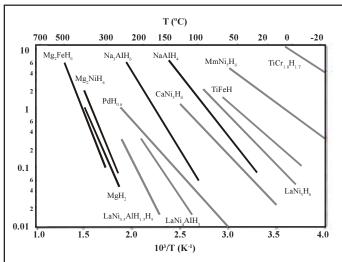


Figura 3. Gráficos de van't Hoff para diversos hidruros metálicos. (En el eje vertical se representa la presión del gas hidrógeno en Mpa) [2].

Tabla IV Algunos importantes compuestos intermetálicos formadores de hidruros.

Familia	Metal	Hidruro	H % masa	$P_{eq.}$, T	kWh/kg	kWh/l
Elemental	Mg	MgH,	7,6	1 bar, 573 K	2,53	3,98
	Pd	$PdH_{0.6}$	0,56	0.020 bar, 298 K	0,187	≈ 2
AB_5	LaNi	LaNi ₅ H _{6.5}	1,37	2 bar, 298 K	0,457	3,7
AB_{2}	ZrV_{2}	ZrV ₂ H _{5.5}	3.01	10 ⁻⁸ bar, 323 K	1,00	
AB^{2}	FeTi	FeTiH ₁₉	1,89	5 bar, 303 K	0,629	3,70
A_2B	Mg,Ni	$Mg_{2}NiH_{4}$	3,59	1 bar, 555 K	1,20	4,5
AB ₂ (b.c.c.)	TiV_2	TiV_2H_4	2,6	10 bar, 313	0,87	

práctica sólo a temperaturas del orden de 300°C, para tener presiones útiles de desorción. Actualmente hay en curso trabajos tendientes a mejorar su comportamiento, basados en la adición de elementos o compuestos catalizadores mediante aleado mecánico con molino de bolas, que producen un polvo muy fino de compuesto nanoestructurado que mejora muchísimo la cinética

y permite bajar la temperatura de desorción, sin desmejorar apreciablemente la capacidad (~5 a 6% en masa) [5-6].

Los hidruros metálicos pueden alcanzar una densidad volumétrica de hidrógeno de 115 kg/m³, como, por ejemplo, LaNi₅, que forma el hidruro LaNi₅H₀,₅. con una relación atómica hidrógeno metal H/M = 1,3. Se han encontrado relaciones H/M mayores que 2 en el grupo de compuestos complejos.

Compuestos complejos

Los metales livianos de los grupos 1, 2 y 3, como Li, Mg, B y Al, dan lugar a una gran variedad de complejos metal-hidrógeno. Son interesantes por ser livianos y porque en muchos casos tienen dos átomos de hidrógeno por átomo de metal. La principal diferencia entre los compuestos complejos y los hidruros metálicos es la transición a un compuesto iónico o covalente a medida que absorben hidrógeno. El átomo de hidrógeno en el hidruro complejo está generalmente situado en las esquinas de un tetraedro, con B o Al en el centro. La carga negativa del anión, [BH₄] y [AlH₄], es compensada por un catión, por ejemplo, Li o Na. Los hidruros complejos tetrahidroboratos M(BH₄) y tetrahidroaluminatos M(AlH₄) son estables y se descomponen sólo a temperaturas elevadas, a menudo por arriba del punto de fusión del compuesto. Los hidruros complejos, formados por hidruros de aluminio asociados al sodio, son conocidos como alanatos (en la bibliografía en inglés "alanates") [7].

En sistemas catalizados utilizando el alanato NaAlH₄, se encontró que se absorbe y desorbe hidrógeno reversiblemente hasta un 4,2% en masa a temperaturas de 180 y 210 °C, respectivamente. La reacción de descomposición tiene lugar en dos etapas, pasando por un alanato con difrente estequiometría (Na₃AlH₆). Mejorando la catálisis por dopado con Ti, se logró bajar la temperatura de desorción a 60°C, con una presión de hidrógeno de 2 bar.

El compuesto con la mayor densidad gravimétrica a temperatura ambiente es LiBH $_4$, con 18% de hidrógeno en masa. Este hidruro complejo podría ser, por lo tanto, el material almacenador ideal para aplicaciones móviles. Desorbe tres de sus cuatro átomos de H a la temperatura de fusión (280 °C), y se descompone en LiH y B. Se observa una apreciable desorción térmica catalizando el proceso por adición de SiO $_2$, comenzando a 100 °C. Los hidruros complejos abren, por lo tanto, un campo de nuevos compuestos almacenadores que prometen altas densidades gravimétrica y volumétrica de hidrógeno [2].

Almacenamiento por reacciones químicas

El hidrógeno puede ser generado por metales y compuestos que reaccionan con el agua, como es el caso del sodio flotando en agua y produciendo hidrógeno, típico experimento de clases de química. El Na se transforma en NaOH en esta reacción, que no es directamente reversible. Sin embargo, el hidróxido puede ser removido y reducido nuevamente a Na en un horno solar. El Na tiene una densidad gravimétrica de hidrógeno de 3% en masa; el mismo proceso llevado a cabo con Li resulta en una densidad gravimétrica de 6,3%. El mayor desafío de este método de almacenamiento es la reversibilidad y control del proceso de reducción térmica a fin de volver producir el metal en un horno solar. El proceso ya ha sido desarrollado con éxito con Zn, pero al ser más pesado que el Li no es tan atractivo [8].

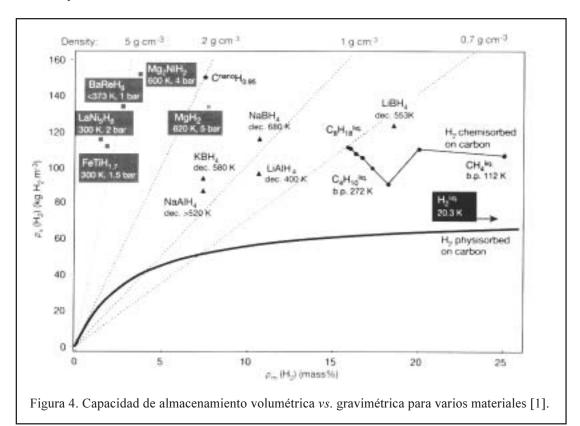
Consideraciones finales

El desafío del almacenamiento de hidrógeno para la ciencia de materiales es entender cada vez mejor su interacción con otros materiales, especialmente metales. Dado el actual avance

tecnológico, hay razones para pensar que serán descubiertos y desarrollados nuevos materiales almacenadores, del tipo de los hidruros complejos compuestos de metales livianos e hidrógeno.

En la Figura 4 se representa la densidad de hidrógeno volumétrica en función de la densidad gravimétrica para varios de los materiales considerados precedentemente. Se puede visualizar ahí la tendencia a buscar nuevos materiales que resulten livianos y que almacenen la mayor cantidad posible de hidrógeno ocupando el mínimo volumen.

En cuanto a los métodos de almacenamiento considerados como candidatos para su aplicación masiva y, especialmente, en aplicaciones móviles, están, por un lado, los que se basan en la absorción del hidrógeno en forma de hidruro metálico y, por otro lado, los que utilizan el fenómeno de fisisorción en materiales de alta área específica, como las nanoestructuras de carbono. De hecho, algunos hidruros metálicos ya han sido o están siendo utilizados en vehículos prototipo, mientras que el estudio y el desarrollo de nuevos hidruros complejos están recibiendo atención preferente.



El reciente emprendimiento conjunto ("joint venture") entre la Shell, GfE e Hydro-Québec sobre almacenamiento usando hidruros, y el hecho de que no haya un esfuerzo económico comparable con respecto a nanoestructuras de carbono, es un claro signo a favor de los sistemas metal-hidrógeno [1].

Referencias

- [1] Schlapbach L., Züttel A., Nature 414, 353 (2001).
- [2] Züttel A., Materialstoday 6 No.9, 24 (Setiembre 2003).
- [3] www.dynetek.com

Reunión "Hidrógeno y la energía del futuro" (Marzo 23 y 24 de 2004) organizada por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y la Academia Nacional de Ingeniería

- [4] Valøen, L.O, *Metal Hydrides for Rechargeable Batteries*, Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology and Electrochemistry, March 2000.
- [5] De Piccoli C., Dal Toé S., Lo Russo S., Maddalena A., Palade P., Saber A., Sartori S., Principi G., Hydrogen storage in magnesium hydride doped with niobium pentaoxide and graphite, Conferencia Internacional H2age: When, Where, Why, Pisa (Italia), mayo 16-19, 2004.
- [6] Barhordarian G, Klassen T., y Borman R., J. Alloys Comp. 364, 242 (2004).
- [7] Karl Gross, G-CEP Hydrogen workshop, April 14 & 15, 2003, Sandia National Laboratories, Livermore, California, www.jlab.org/hydrogen/talks/Gross.pdf
- [8] Steinfeld A., Int. J. Hydrogen Energy 27, 611 (2002).

ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDRÓGENO

Arnaldo Visintin

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CONICET E-mail: avisintin@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

Entre las tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno, el uso de aleaciones metálicas formadoras de hidruros constituyen uno de los métodos más promisorios. En estos sistemas, el hidrógeno puede ser almacenado con alta densidad de energía volumétrica, comparable a la del hidrógeno líquido, lo que permite su aplicación en sistemas de almacenamiento de electricidad avanzados, tales como las baterías de níquel-hidruro metálico, aplicables en la propulsión de vehículos eléctricos. Estas baterías recargables han reemplazado a las de níquel—cadmio, debido a los beneficios que presentan en su tecnología básica. Se realizará una revisión de los avances científicos a nivel mundial en esta área, desde 1990, con los trabajos pioneros de investigadores de Texas A and M University, hasta nuestros días, incluyendo trabajos recientes en INIFTA. Se presentará la evolución en el diseño de distintas aleaciones utilizadas como electrodos en medio alcalino, que comprenden desde el estudio de sus propiedades físicoquímicas hasta su aplicación en automóviles eléctricos, recientemente presentados en el mercado, como el automóvil híbrido Honda Civic 2004, Toyota Prius 2004, y el Toyota Highlander 2005. Se describirán los beneficios como así también las limitaciones de las aleaciones formadoras de hidruros para su utilización como electrodos en baterías y las tendencias en este campo de investigación.

Palabras clave: hidruros; hidrógeno; baterías; almacenamiento; energía.

Abstract

Among hydrogen storage technologies, the use of hydride-forming metal alloys is one of the most promising methods. In these systems, hydrogen can be stored at high volumetric energy density, which is comparable to that of liquid hydrogen and allows its application to advanced electricity storage systems, such as the nickel-metal hydride batteries used in electric cars. These rechargeable batteries have replaced nickel-cadmium batteries due to the benefits derived from their basic technology. A revision of worldwide scientific advances in this area from 1990 to present is made, based on pioneering work from researchers from Texas A and M University, and recent publications from INIFTA. Changes in the design of different alloys used as electrodes in an alkaline environment are presented. This analysis covers both the study of their physicochemical properties and their application to electric cars that have been recently introduced into the market, such as the hybrid cars Honda Civic 2004, Toyota Prius 2004, and Toyota Highlander 2005. This paper reports not only the benefits but also the shortcomings of these hydride-forming alloys for their use as battery electrodes. Present trends in this field of research are also included.

Keywords: hydrides; hydrogen; batteries; storage; energy.

Introducción

Los trabajos previos en baterías de níquel – hidrógeno que se utilizan en misiones espaciales estuvieron centrados en disminuir la autodescarga que llega al 10 % día. La reacción

de descarga ocurre en el electrodo de hidróxido de níquel debido a la gran presión de hidrógeno (50 atm cuando la batería está totalmente cargada). Todos los esfuerzos en esa dirección no dieron buenos resultados. La única solución es bajar la presión de hidrógeno del recipiente y esto se logra almacenando el hidrógeno como hidruro en aleaciones especiales [1].

Las baterías de níquel - hidruro metálico (Ni-MH) comenzaron a ser comercializadas en Japón para vídeo- cámaras, computadoras portátiles y principalmente para automóviles eléctricos. Pero la fuerza impulsora de estas tecnologías ha sido realmente la mejoría en su relación al medio ambiente, debido a que reemplazan a las baterías de Ni-Cd por la toxicidad del Cd. Otras ventajas que presentan son: 1) mayor densidad de energía, en términos de peso, volumen, respecto a las baterías de Ni – Cd; 2) propiedades y potencial uso son semejantes a las de Ni – Cd; 3) los tiempos de vida, aunque no se ha llegado a los óptimos de su desarrollo, de aproximadamente 1000 ciclos a descarga completa.

Para las aplicaciones antes mencionadas, las aleaciones para el almacenamiento de hidrógeno que tienen interés son de dos tipos: tipo AB₅ y AB₂. Esfuerzos en este campo se han realizado en Brookhaven Research Laboratory, Nueva York [2] y Phillips Research Laboratory, Eindhaven[3]. Las primeras aleaciones AB₂ comerciales fueron desarrolladas por Energy Conversion Devices (una subsidiaria de la compañía es Ovonic, Battery Corporation, que desarrolla baterías de Ni-MH para automóviles eléctricos). En estas aleaciones el componente A forma el hidruro estable. El componente B cumple con varias funciones:

- i) Catalíticas, aumentando velocidad de las reacciones de hidruración/deshidruración.
- Modifica la presión de equilibrio para la absorción/desorción de hidrógeno a niveles deseados.
- iii) Estabiliza la aleación porque algunos elementos A son fácilmente oxidables en el medio. Desde 1990 se han desarrollado trabajos en conjunto entre distintos laboratorios que incluyen al CESHR de Texas A and M University, Department of Applied Science de Brookhaven National Laboratory, Center for Material Science de Los Alamos National Laboratory. Más recientemente el INIFTA de la UNLP y el Centro Atómico Bariloche han desarrollado I + D en los siguientes aspectos:
 - Preparación de aleaciones utilizando hornos de arco eléctrico y molinos de bolas.
 - Estudio de las propiedades fisicoquímicas, morfología, composición.
 - Determinación de las propiedades de absorción/desorción de hidrógeno. (isotermas de presión composición como una función de la temperatura).
 - Evaluación de las características de performance como electrodos (carga-descarga, retención de su capacidad, ciclos de vida, alta velocidad de descarga).

Muchos metales y aleaciones absorben grandes cantidades de hidrógeno en forma reversible para formar hidruros metálicos y la densidad volumétrica de hidrógeno en la fase hidruro excede a la de hidrógeno líquido. Los hidruros binarios (fases constituidas por el metal e hidrógeno) no pueden ser utilizados como almacenadores de hidrógeno por ser demasiado estables. Sin embargo, el hidrógeno reacciona con aleaciones metálicas y las propiedades termodinámicas de tales sistemas permiten considerarlos en aplicaciones como reservorios de hidrógeno y en sistemas energéticos.

Para las aleaciones AB₅, A es una combinación de dos o mas metales de tierras raras y B es un metal de transición o mezclas con adiciones de Al, Mo, Si, etc. El ejemplo típico de esta clase de materiales es el LaNi₅. Sin embargo, no es el material ideal para este tipo de usos, por eso la necesidad de agregar pequeños sustituyentes que actúen otorgando resistencia a la corrosión y brinden las propiedades catalíticas requeridas para aplicaciones comerciales.

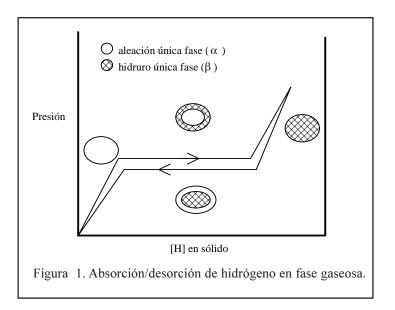
El otro tipo de electrodo, comúnmente referido como AB₂ o fases de Laves, presenta una composición que llega a tener hasta nueve elementos metálicos. Estas composiciones fueron

ajustadas originalmente en forma empírica de manera que formen una o más fases de hidruros en todo el volumen y que la superficie sea resistente a la corrosión y con buenas propiedades catalíticas frente a la reacción de desprendimiento y disociación de hidrógeno. A pesar que prácticamente no existe literatura acerca de los electrodos del tipo AB_2 , estos son potencialmente más atractivos que las correspondientes aleaciones AB_5 debido a su mayor densidad de energía.

En este trabajo se presentan los últimos avances en el campo del almacenamiento electroquímico de hidrógeno, como así también estudios de las propiedades termodinámicas, químicas y electroquímicas de diferentes hidruros, para obtener un electrodo del tipo MH_x que posea mayor densidad de energía y proporcione un gran número de ciclos de carga/descarga sin deterioro.

Aspectos generales

Los principios de la absorción/desorción de hidrógeno se representan en la Figura 1.



A medida que se aumenta la presión se incrementa la absorción en la fase α ; en esta zona el hidrógeno absorbido en la solución sólida obedece la ley de Sievert, es decir, la cantidad de hidrógeno es proporcional a la presión de hidrógeno. Cuando la fase única se completa, comienza la formación de la segunda fase (fase β), por migración del hidrógeno de la superficie hacia el interior de la aleación. Esta es una región de dos fases y para un sistema ideal presentará una meseta de presión en la isotermas presión-composición Una vez que se completa la fase β el hidrógeno que se introduce aumentará significativamente la presión. La desorción de hidrógeno se producirá en forma inversa a lo descrito.

$$\begin{array}{ccc} M & \longleftrightarrow & \beta\text{-}(MH)H \\ \updownarrow & & \updownarrow \\ \alpha\text{-}MH & \longleftrightarrow & \beta\text{-}(MH) \end{array} \tag{1}$$

La cantidad de hidrógeno absorbido/desorbido en las distintas aleaciones, como así también su contenido en hidrógeno (H) en moles, se calcula con la expresión:

$$H = (2n\Delta P/RT) - \Sigma c$$
 (2)

donde H=H/mol; P, R y T tienen los significados usuales; v es el volumen del reactor y Sc es el término de concentración en moles que aparece como factor de corrección debido al equilibrio en la interface hidruro metálico/hidrógeno gas.

La "capacidad de hidrógeno usable" (C) de la aleación, a 25 °C, se obtiene de la relación:

$$C = (2,68.10^4 / W) \text{ Hp}$$
 (3)

donde W es el peso molecular y Hp el contenido de hidrógeno.

Las propiedades que se buscan para aleaciones metálicas formadoras de hidruros, usadas como electrodos en baterías, son: presión de equilibrio lo más baja posible para evitar procesos de autodescarga, capacidad electroquímica alta y resistencia a la corrosión en los ciclos de cargadescarga [4].

Reacciones electroquímicas

Las reacciones que ocurren durante la carga y descarga de las aleaciones pueden ser así representadas:

$$M + H_2O + e^- \leftrightarrow M - H_{ads} + OH^-int$$
 (4)

$$M-H_{ads} \leftrightarrow M\underline{H}$$
 (5)

$$OH$$
-int $\leftrightarrow OH$ -seno (6)

$$M\underline{H} \leftrightarrow MH$$
 (7)

$$2 \text{ H}_{ads} \leftrightarrow \text{H2} \uparrow$$
 (8)

$$M + H_2O + e^- \leftrightarrow M - H + OH^-$$
 (9)

La reacción 4 es la etapa de transferencia de carga, que permite la introducción del hidrógeno en la aleación y produce iones hidróxido en la interfase. La reacción 5 es la disolución de hidrógeno en la aleación y su difusión hacia el seno de la aleación, mientras que los iones hidróxido difunden hacia el seno del electrolito (reacción 6). La reacción 7 representa la recristalización de la fase condensada. Durante la sobrecarga, se puede observar desprendimiento de hidrógeno (reacción 8) que para los fines prácticos debe ser evitado (baterías de Ni-hidruro). La reacción completa se puede representada por la reacción 9. Los cambios de fase que ocurren durante la reacción son los mismos que se observan en el almacenamiento de hidrógeno desde la fase gaseosa.

Para x moléculas de agua, la reacción 9 se puede escribir:

$$M + xH_2O + xe^- = MHx + xOH^-$$
 (10)

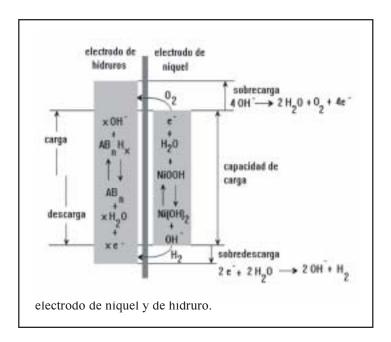
Por cada átomo de hidrógeno absorbido/desorbido corresponde un electrón puesto en juego. Cuando el electrodo completamente cargado se descarga electroquímicamente, la

capacidad de descarga, Cd, refierida a los átomo-gramos de hidrógeno absorbido resulta de la siguiente ecuación:

$$Cd = xF/3,6W_{m}$$
 (11)

donde F y Wm son la constante de Faraday y el peso molecular, respectivamente.

Un esquema de las reacciones que ocurren en los electrodos que integran la batería de Ni –MH en la carga, descarga, sobrecarga y sobredescarga se presenta en la Figura 2, donde AB_n es una aleación genérica de tipo AB₂ o AB₅ capaz de absorber o desorber hidrógeno en forma reversible. Este material siempre supera en cantidad a la del material activo del electrodo de níquel, cuya capacidad es la limitante del sistema. Una característica de este sistema es que en la sobrecarga se desprende oxígeno como producto de la electrólisis del agua, que migra hacia el electrodo de hidruro donde se reduce debido a sus propiedades electrocatalíticas, evitando así acumulación de gases y posibilidades de explosión.



Preparación y caracterización fisicoquímica de las aleaciones

Las muestras fueron preparadas por fusión a partir de los elementos constituyentes en cantidades proporcionales, en un horno de arco eléctrico bajo atmósfera inerte. Después de una primera fusión las pastillas fueron invertidas y fundidas nuevamente. Este procedimiento fue repetido hasta obtener una muestra homogénea. Las pastillas de peso aproximado de 20 g fueron colocadas en láminas de La y recocidas a 1273 °K por 36 h las del tipo AB₅ y a 1073 °K por 72h las tipo AB₂. Recientemente, se introdujo un nuevo método de preparación "aleado mecánico" [5] que se utiliza para preparar aleaciones específicas del tipo AB₅. El método se basa en la rotura del material usando bolas de alta energía que producen fusiones frías y fracturas de las partículas en forma de polvo. La microestructura que se forma durante la aleación mecánica consiste en capas del material inicial. El espesor del material disminuye con el aumento del tiempo de

fabricación formando una aleación a nivel atómico. Las fases formadas son meta-estables; la nanocristalinidad es obtenida controlando el tiempo de aleación. La aleación se prepara en atmósfera de He en cámara inerte, en alícuotas de 5 gramos.

Los electrodos se prepararon por presión fría de los polvos de aleación en pastillas de 1/4" diámetro usando una parte de aleación y una parte de cobre. Se usó alambre de Ni como colector de corriente. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando solución KOH 7 M (31%). Como electrodo de referencia se utilizó Hg/HgO.

Los parámetros de red cristalina se determinaron usando difracción de rayos X. Las isotermas de presión-composición (P-C) se obtuvieron utilizando un aparato del tipo Sievert.

Diseño de aleaciones AB,

Se prepararon aleaciones del tipo AB₅ usando un horno de arco eléctrico, sustituyendo parcialmente los elementos constituyentes del LaNi, por otros elementos que mejoran sus propiedades. Las aleaciones de composición: LaNi $_{4,8}$ Co $_{0,5}$ Sn $_{0,25}$, La $_{0,89}$ Nd $_{0,2}$ Ni $_{4,75}$ Co $_{0,5}$ Sn $_{0,25}$ y La $_{0,8}$ Ce $_{0,2}$ Ni $_{4,8}$ Sn $_{0,25}$ fueron las de mejor comportamiento[5]. De las tres composiciones, la última es la que presenta una razonablemente baja presión de equilibrio y una mínima histéresis, además de un amplio intervalo de absorción de hidrógeno que corresponde aproximadamente a un átomo de hidrógeno por cada átomo del metal. Con fines comparativos se cambió el método de preparación de la aleación por la técnica de aleado mecánico con molinos de bolas, obteniéndose una aleación de naturaleza nanocristalina con partículas fuertemente deformadas [6]. La aleación La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_{4.8}Sn_{0.25} preparada por esta técnica muestra diferencias muy grandes en la absorción de hidrógeno, según se trate o no térmicamente en atmósfera inerte. Las muestras no tratadas presentan muy baja absorción debido a su naturaleza cuasi- amorfa. El tratamiento térmico de las aleaciones por aleado mecánico produce una transformación de la estructura amorfa a otra cristalina con bordes de grano, los cuales ayudan la migración del hidrógeno al seno de la aleación. De esta manera, las características de absorción-desorción de la aleación se mejoran notablemente con respecto a las aleaciones obtenidas por fusión, prolongando la vida media de los electrodos debido a la disminución del tamaño de partícula y el aumento correspondiente del área real expuesta a la reacción.

En búsqueda de una optimización del comportamiento del electrodo en los ciclos de carga-descarga de aleación tipo AB_5 se analizaron distintos aditivos como aglomerantes, tales como carbones teflonados (Vulcan- XC-72, Norit – NK, etc), negro de acetileno (XC-35) y polvo de cobre. Los electrodos de hidruro con aditivos de carbón teflonado son los que presentan mayor estabilidad y larga vida bajo ciclado. Esto se debe a la alta estabilidad química de los electrodos y a la estructura tridimensional flexible que provee un íntimo y estable contacto entre las partículas de la aleación y el aditivo carbonoso. Los electrodos con Vulcan – XC-72 exhiben la mejor utilización del material activo [7].

Por otra parte, como la reacción de transferencia de carga es la etapa limitante en el proceso de desprendimiento de hidrógeno, se estudiaron diferentes recubrimientos de metales que poseen propiedades electrocatalíticas para esta reacción. Los recubrimientos de Pd mejoran notablemente la cinética del proceso superficial de transferencia de carga donde se forman adátomos de hidrógeno y aumenta también la velocidad del proceso de activación de la aleación. En la Figura 3 se observa que se alcanzan altas velocidades de descarga con recubrimientos de 5-10% de Pd. En la Figura 4 se presentan las velocidades de descarga para los porcentajes óptimos de los distintos tipos de recubrimientos metálicos. Se puede observar que el recubrimiento de Pd presenta el mejor comportamiento. Los recubrimientos de Ni mejoran también la velocidad de descarga de los electrodos de aleación, pero no afectan el proceso de activación. Los

recubrimientos de Cu aumentan la velocidad de descarga a altas corrientes y protegen a la aleación de la corrosión, aunque retardan el proceso de activación. Los electrodos de aleación con recubrimientos metálicos con porcentajes entre 5 y 15 % presentan el mejor comportamiento en operación [8-9].

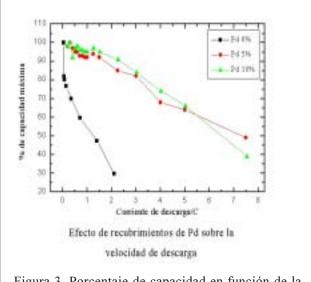
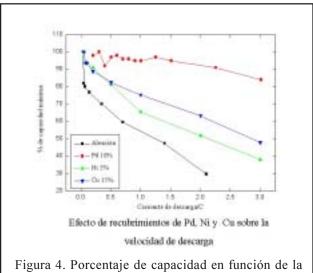


Figura 3. Porcentaje de capacidad en función de la corriente de descarga para distintos porcentajes de Pd.



corriente de descarga para distintas cubiertas metálicas

Diseño de aleaciones AB,

La aleación tipo AB, base es ZrCr₂, que absorbe y desorbe reversiblemente gran cantidad de hidrógeno. Sin embargo, no tiene aplicación tecnológica por la alta estabilidad del hidruro (P_{eq} = 5 kPa a 80° C). La sustitución parcial de Cr por Ni hasta 50% en el componente B conduce a aleaciones ZrCrNi con un aumento de la P_{eq} en un orden de magnitud manteniendo la capacidad

de absorción de hidrógeno. Si además se sustituye parcialmente Zr por Ti, se logra un aumento adicional de la P_{eq} debido al menor radio atómico de Ti. La disminución de los parámetros reticulares conduce a hidruros menos estables.

Para estudiar el efecto de la sustitución parcial de Zr por Ti se prepararon aleaciones $Zr_{1-x}Ti_xCrNi$ con x = 0,1, 0,2 y 0,3, siendo la composición $Zr_{0,9}Ti_{0,1}CrNi$ la de mejor comportamiento como almacenador de hidrógeno en los ciclos de carga/descarga y la que presenta mayores velocidades de descarga [10].

Cuando el V forma parte de la aleación, le confiere a ésta características especiales al disolverse en forma preferencial en medios fuertemente alcalinos, aumentando el área de reacción y mejorando sus propiedades electrocatalíticas. A su vez, el Cr produce óxidos poco solubles que limitan la disolución del V (Zr), evitando la degradación acelerada de la aleación, de modo que la relación Cr/V es crítica, pues determina la vida útil de la aleación bajo ciclado de carga/descarga. Para encontrar la relación óptima de Cr/V en la aleación se estudiaron cuatro aleaciones de composición $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiMn_{0.5}Cr_xV_{0.5-x}$ con 0 < x < 0,5 [11], determinándose que la incorporación de Cr limita la disolución de V y aumenta la capacidad de retención de carga de la aleación bajo ciclado de carga/descarga. Por otro lado, la adición de Cr aumenta los sobrepotenciales asociados a la carga/descarga conduciendo a la disminución de la descargabilidad de las aleaciones a alta velocidad [11-13].

Los estudios realizados con aleaciones Zr-Cr-Ni del tipo fase de Laves AB₂, muestran que la presencia de fases secundarias del sistema Zr-Ni, dada sus buenas características superficiales, favorece la cinética de absorción de hidrógeno [13]. En estos estudios, realizados mediante variaciones de composición y en condiciones de equilibrio obtenidas por tratamientos térmicos, se concluyó que la proporción óptima de fases minoritarias de Zr-Ni era del orden del 15-20 % en peso. Sobre la base de estos resultados, surgió la idea de intentar mejorar las propiedades de la aleación $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Mn_{0.25}Cr_{0.2}V_{0.05})_2$, la cual presenta buenas características para la formación de hidruros en electrodos de baterías alcalinas recargables. Para ello, se adicionaron fases secundarias de Zr-Ni, no ya por medio de variaciones de composición y subsecuentes recocidos, sino por sintetizado de polvos, forzando así su presencia en composición y cantidad predeterminadas, aunque no necesariamente en condiciones de equilibrio termodinámico. Las fases secundarias preparadas fueron Zr_7Ni_{10} , Zr_8Ni_{21} , Zr_9Ni_{11} , y ZrNi. Se sintetizaron muestras de estas aleaciones con y sin adición de Pt, procediendo a su caracterización mediante técnicas electroquímicas para evaluar las mejoras en sus propiedades electrocatalíticas y de resistencia a la corrosión. Se determinó también su comportamiento bajo ciclado de cargadescarga y a distintas velocidades de descarga. Se concluyó que en los sistemas de aleaciones de multicomponentes, tal como $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_1Mn_{0.5}Cr_{0.4}V_{0.1}$, la presencia de fases secundarias que contienen Ni y Zr, favorecen la cinética de los procesos de absorción y desorción de hidrógeno, por lo cual el manejo adecuado de la composición puede mejorar las propiedades electrocatalíticas de electrodos basados en aleaciones formadoras de hidruros [12].

Modelo fisicoquímico teórico para electrodos de hidruros

Se ha desarrollado un modelo fisicoquímico [14] con el fin de describir el comportamiento de electrodos porosos constituidos por partículas de aleaciones formadoras de hidruro del tipo AB₂ y de AB₅ con carbón-Teflon como ligante. Este modelo permite interpretar la respuesta de impedancia de electrodos de hidruro metálico a diferentes estados de descarga. La función de transferencia tiene en cuenta la naturaleza porosa del electrodo, considerándose una conductividad finita tanto para el material sólido como para el electrolito. La reacción de absorción/desorción de H tiene lugar en la superficie de partículas de aleación esféricas de tamaño

promedio. El proceso de intercalación es descripto en términos de un mecanismo cinético para la absorción de H acoplado a la difusión de H en el material de la aleación. El estado de descarga del material está relacionado con las condiciones de contorno necesarias para resolver las ecuaciones de transporte.

La reacciones involucradas en el proceso de descarga son:

$$\begin{array}{c} K_{_{1}} \\ M + H_{_{ab}} & \longleftrightarrow M \text{Had } (\theta) \\ K_{_{-1}} \end{array} \qquad \qquad \text{(I) (etapa de desorción/absorción de H)} \qquad \qquad \text{(12)}$$

$$\begin{array}{c} K_{2} \\ \text{MHad } (\theta) + \text{OH}^{\text{-}} \longleftrightarrow H_{2}\text{O} + \text{M} + \text{e}^{\text{-}} \quad \text{(II)} \quad \text{(etapa de Volmer)} \\ K_{.2} \end{array} \tag{13}$$

Para la derivación de Z_F , impedancia asociada al proceso de hidruración, se plantean los balances de carga y materia acoplados a las ecuaciones de transporte de H en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{Z_{F}} = \frac{1}{R_{TC}} + \frac{A}{\Gamma i\omega - B - \frac{C}{DC_{m} \left(1 + \psi_{a} \coth(\psi_{b} - \psi_{a})\right) - F}}$$

$$\frac{1}{P_{TC}} = \frac{1}{R_{TC}} + \frac{A}{\Gamma i\omega - B - \frac{C}{DC_{m} \left(1 + \psi_{a} \coth(\psi_{b} - \psi_{a})\right) - F}}$$
(14)

RTC, resistencia de transferencia de carga

 Γ es la máxima concentración superficial del intermediario absorbido $\theta,$

$$\omega = 2\pi f$$
,

$$i = \sqrt{-1} y$$

A, B, C, F son constantes dadas por relaciones matemáticas entre las constantes cinéticas K_i, coeficiente de difusión de H en la aleación

c, concentración de sitios intersticiales disponibles para H en la fase α .

$$\psi_b = r_b \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \tag{15}$$

$$\psi_a = r_a \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \tag{16}$$

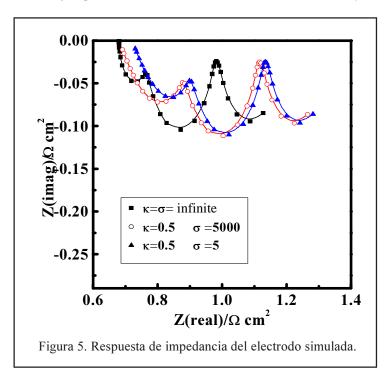
La respuesta de impedancia del electrodo, simulada en base a las ecuaciones 12 y 13, es de la forma mostrada en la Figura 5. La validación de datos experimentales de impedancia en términos del modelo propuesto, permite la identificación de parámetros de interés básico y tecnológico tales como el coeficiente de difusión, las constantes cinéticas de los procesos, el área activa real, las conductividades, etc., lo cual permitirá optimizar el diseño de estos electrodos para las baterías.

Aplicaciones de las baterías de Ni-MH en automóviles eléctricos.

Una de las primeras companías en fabricar baterías de Ni-MH fue Ovonic, la cual utiliza aleaciones AB_2 en baterías para automóviles eléctricos con tensión nominal de 12 V y capacidad

de 85- 110 Ah, con una energía específica de 65-68 Wh/kg y una densidad de energía de 150 - 165 Wh/l.

El primer automóvil que utilizó este tipo de baterías fue el EV-1 de General Motors, que utilizando como única fuente de energía baterías de Ni-MH desarrolló velocidades de 280 km/h. En la actualidad, la tendencia es la fabricación de automóviles híbridos (motor a combustión interna y baterías) Por ejemplo, el Ford 101 tiene un motor convencional y un motor eléctrico



con el fin de ahorrar combustible y disminuir la emisión de gases contaminantes. Posee un sistema que utiliza la energía de frenado para cargar las baterías y tiene una autonomía de 600-800 km entre cargas de combustible (Figura 6). El híbrido Honda Civic 2004 (Figura 7) consta de un motor de cuatro cilindros de aleación de aluminio de 85 CV a 5700 rpm y de baterías de Ni-MH con 120 celdas de 1,2 V cada una (144 V) de 8,0 Ah . El Toyota Prius 2004 posee un motor de cuatro cilindros de aleación de aluminio, 1,5 l, 4 válvulas de 76 CV, motor eléctrico de corriente alterna con 67 CV y baterías de Ni-MH con 25 HP, voltaje 201,6 V. El híbrido Toyota Highlander 2005 tiene 3,3 l, 24 válvulas con motores a combustión y eléctrico de 270 CV en forma combinada y desarrolla una velocidad de 0-100 km/h en 8 segundos con respuesta inmediata del motor eléctrico.

Conclusiones

Se ha presentado una revisión de los desarrollos recientes en aleaciones metálicas absorbedoras de hidrógeno en el marco de la así llamada "tecnología de hidruro" para baterías recargables.

En los últimos años la demanda del mercado fue "la fuerza impulsora" para el desarrollo de esta tecnología, mientras que la combinación de la investigación científica y los avances técnicos permitió alcanzar logros significativos.



Figura 6. Ford 101 híbrido

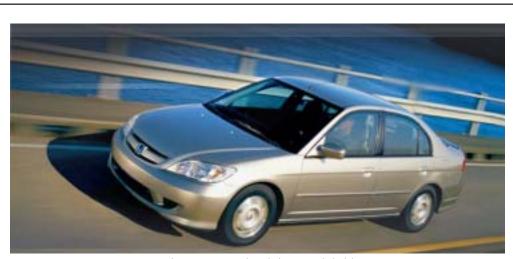


Figura 7. Honda Civic 2004 híbrido

Las nuevas aleaciones metálicas absorbedoras de hidrógeno presentan grandes posibilidades futuras, y para ello es necesario mejorar su capacidad de almacenamiento y velocidad de descarga, a través del conocimiento y manejo de las propiedades catalíticas a nivel atómico, como así también aumentar la resistencia a la corrosión y bajar su costo.

Referencias

- [1] Visintin, A., Srinivasan, S., Appleby, A. y Lim, H., J. Electrochem. Soc., 139, 985 (1992).
- [2] Reilly, J.J., Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage, Materials, Batteries, and Electrochemistry, Ed. Dennis A. Corrigan, S.Srinivasan, The Electrochem. Soc., Inc;. Pennington, N. J. 92-5, 24, 1992.
- [3] Van Mal, H.H., Buschow, K.H.J. y Miedema, A.R. J. less Common Metals, 35,65(1974).

- [4] Anani, A., Visintin, A., Petrov, K. Srinivasan, S., Reilly, J., Johnson, J., Schwarz, R y Desch, P., J. of Power Sources, 47, 261(1994).
- [5] Schwartz, R.B., Petrich, R.R. and Saw, C.K., J. Non-Crystalline Solids, 76, 281(1985).
- [6] Wasz, M.L., Schwarz, R.B., Srinivasan, S. y Kumar, M.P.S., Mater. Res. Soc. Sympo. Proc. 393, 237, 1995.
- [7] Petrov, K., Rostami, A., Visintin, A. y Srinivasan, S., J. of Electrochem. Soc., 141, 1747 (1994).
- [8] Barsellini, D.R., Visintin, A. y Triaca, W. E., The Journal of the Argentine Chemical Society, 9, 183 (2003).
- [9] Barsellini, D.R., Visintin, A., Triaca, W. E. y Soriaga, M.P., Journal of Power Sources, 124, 309 (2003).
- [10] Visintin, A., Peretti, H., Tori, C. A. y Triaca, W. E., Int. J. of Hydrogen Energy, 26, 683 (2001).
- [11] Peretti, H., Visintin, A., Corso, H., Bonesi, A. y Triaca, W. E., Latin American Applied Research, 32, 299 (2002)
- [12] Triaca, W. E., Peretti, H., Corso, H., Bonesi, A. y Visintin, A., The Journal of Power Sources, 113, 151 (2003).
- [13] Peretti, H, Visintin, A., Mogni, L. V., Corso, H. L., Andrade Gamboa, J., Serafini, D. y Triaca, W. E., Journal of Alloys and Compounds, 354/1-2, 181 (2003).
- [14] Castro, E.B., Real, S.G., Bonesi, A., Barsellini, D.R., Visintin y Triaca, W. E., Electrochimica Acta, en prensa.

SEGURIDAD Y NORMAS EN EL USO DEL HIDRÓGENO

José L. Aprea

Planta Industrial de Agua Pesada, Comisión Nacional de Energía Atómica. Arroyito C.C. 805, (8300) Neuquén, Argentina. Secretario Nacional ISO/TC 197. Asociación Argentina del Hidrógeno. E-mail: cneanqn@infovia.com.ar

Resumen

Si se pretende introducir cambios en la sociedad, en sus formas de generar y distribuir energía o en el modo de transportarse, se deben acompañar tales cambios con estudios, acciones y normas que permitan promover el acceso a un producto de calidad reconocida y certificada para todos los usuarios, asegurar el almacenaje y la distribución en forma segura y también garantizar el uso seguro de las diferentes tecnologías y asociadas, tanto en el sector público como en el uso privado. Este artículo intenta cubrir el desafío que lleva adelante el Comité Técnico ISO/TC 197 al efectuar continuos esfuerzos de estandarización para facilitar el surgimiento de un sistema energético sostenible y renovable basado en el uso del hidrógeno corno "carrier" y combustible y también asegurar que no existan barreras para su comercio. Se presenta la historia y el estado actual en materia de normalización internacional y la contribución de Argentina en este campo. Asimismo, se aborda en forma sintética, pero integral, la seguridad de los sistemas basados en el hidrógeno, poniendo especial énfasis en aquellos conceptos más relevantes y en cómo los mismos pueden acelerar o perjudicar el desarrollo de las nuevas tecnologías. Por lo anterior, es que se identifican los riesgos principales originados por el uso del hidrógeno y las medidas de precaución y estrategias que permiten eliminarlos o minimizarlos a un nivel aceptable para la comunidad, poniendo luego esto en una perspectiva mundial.

Palabras clave: seguridad; hidrógeno; normalización; riesgos.

Abstract

If it is tried to introduce changes in the society, in its forms to generate and to distribute energy or in the way that energy it is transported, such changes should be accompanied with studies, actions and norms that allow to promote the access to a (hydrogen) product of recognized and certified quality for the users, to assure the storage and distribution in a safe form and also to guarantee the safe use of the associated technologies as much in the public sector as in the private use. This article tries to cover the challenge that takes ahead the Technical Committee ISO/TC 197 when carrying out continuous efforts of standardization to facilitate the sprouting of a sustainable and renewable power system based on the use of hydrogen as an "energy carrier" or as a fuel and also to assure that barriers for their commerce do not exist, It is reviewed the present state of things in the matter of international normalization and the contribution of Argentina in this field. Also it is approached in synthetic but integral way, the safety of the systems based on hydrogen, putting special emphasis in those more relevant concepts and in how such they can accelerate or delay the development of the new technologies. The main risks originated by the use of hydrogen are identified and the measures of precaution and strategies that allow to eliminate or to diminish them at an acceptable level for the community are analyzed, putting this in a world wide perspective.

Keywords: safety; hydrogen; standardization; risks.

Normalización

Introducción

El hidrógeno forma parte del Universo desde su creación, estando presente en todas las estrellas y naturalmente también en nuestro sistema planetario donde se manifiesta desde el interior del mismo sol hasta en el viento solar. Forma parte esencial de la superficie terrestre combinado con el oxígeno, allí donde haya agua, en los océanos y en el subsuelo y en todos los seres vivos incluyendo al hombre. Sin embargo, la humanidad no dio cuenta de é1, sino hasta el Renacimiento, con las primeras observaciones del suizo Theophrastus Phillippus Aureolus Bombastus von Hohenheim, más conocido como Paracelso, las experiencias de Cavendish en 1766 con cierta clase de "aire inflamable", según sus palabras, o hasta que en Francia, Antoine Lavoisier le otorgara, el nombre de *hydrogène* (generador de agua).

A pesar de ello, no fue sino hasta 1988 que se iniciaran a través de la Organización Internacional de Estandarización (ISO) en Suiza los procesos de intentar normalizar a nivel internacional sus actividades de producción, distribución y uso. Sin embargo, la industria poseía en ese entonces una extensa trayectoria de más de cien años con métodos, normas y códigos de práctica aceptados en su ámbito. El advenimiento de nuevos horizontes, incluyendo las denominadas nuevas tecnologías del hidrógeno, la economía del hidrógeno y su empleo como transportador energético han puesto el centro de atención en el futuro usuario, que seguramente ha de ser el hombre común y no un especializado operario o profesional de la industria química. Ante estos desafíos, tanto a nivel países, como regiones (Asia Pacífico, Europa, Norteamérica) y el mundo entero, se ha venido trabajando en desarrollar estándares para ese futuro que ya está comenzando a recrearse. Argentina no ha estado ajena a esos cambios y ha participado tempranamente en el desarrollo de las citadas normas a través de su membresía representada por IRAM.

Estandarización internacional

La ISO es una asociación legal cuyos miembros son los Organismos Nacionales de Estandarización (National Standard Bodies - NSB) de más de 150 países (organizaciones que representan los intereses sociales y económicos a nivel internacional), apoyados por un Secretariado General ubicado en Ginebra, Suiza.

El más importante objetivo de la estandarización internacional es facilitar el intercambio de bienes y servicios a través de la eliminación de las barreras técnicas al comercio. Un estándar internacional debe comprender los principios esenciales de apertura global y transparencia, consenso y coherencia técnica. Estos aspectos son salvaguardados a través de su desarrollo en un Comité Técnico ISO (ISO/TC) representativo de todas las partes interesadas y soportado por una fase pública (ISO Technical Enquiry).

ISO y sus Comités Técnicos pueden ofrecer, además de las normas internacionales (IS), nuevos documentos, entre los cuales se hallan la Especificación Técnica (ISO/TS), una Especificación Disponible para el Público (ISO/PAS) y un Informe Técnico (ISO/TR) como alternativas de solución rápida a las necesidades del mercado. Debe recordarse que este último sólo tiene carácter informativo. En síntesis, estos productos de ISO que aceleran el proceso de publicación representan menores niveles de consenso y no tienen por lo tanto el mismo status que una norma internacional.

E1 Comité Técnico ISO/TC 197

La economía del hidrógeno para llegar a ser una realidad en el futuro próximo exige una transición, ya que ni la cultura, ni la tecnología, ni la infraestructura existente, habrán de cambiar

abruptamente. Ahora bien, como ocurre en muchos casos la estandarización está siendo llevada a cabo simultáneamente con el desarrollo de las nuevas tecnologías, por ello el trabajo del Comité Técnico ISO/TC 197 pretende facilitar la demostración y la implementación que las tecnologías del hidrógeno requieren para movilizar al hidrógeno hacia aplicaciones energéticas ampliamente difundidas. Tanto en estas aplicaciones como en las industriales los esfuerzos de estandarización del ISO/TC 197 deberán permitir una mejor comprensión de los asuntos relevantes de seguridad, lo cual conduce a una reducción de costos y a una más amplia difusión de las nuevas tecnologías [1].

En síntesis, los mayores desafíos en el camino hacia la nueva economía implican eliminar barreras, tanto en el plano de la seguridad como en el del conocimiento y la accesibilidad, asegurando mejores condiciones de vida a cada persona y al planeta todo, a un costo posible de ser alcanzado.

Tabla I El Comité Técnico 197 de ISO

TC 197 - Hydrogo	ē		
Miembros plenarios	s participantes: 16		
Argentina (IRAM)	Francia (AFNOR)		
Alemania (DIN)	Holanda (NEN)		
Bélgica (IBN)	Italia (UNI)		
Canadá (SCC)	Japón (JISC)		
Corea del Sur (KATS)	Libia (LNCSM)		
Egipto (EOS)	Noruega (NSF)		
Estados Unidos (ANSI)	Suecia (SIS)		
Federación Rusa (GOST R)	Suiza (SNV)		
Secretariado: C	anadá (SCC)		
TC 197 - Hydrog	en technologies		
Miembros obse	ervadores: 13		
Australia (SAI)	Reino Unido (BSI)		
Austria (ON)	República Checa (CSNI)		
China (SAC)	Serbia y Montenegro (ISSM)		
España (AENOR)	Tailandia (TISI)		
Hungría (MSZT)	Turquía (TSE)		

Específicamente se espera que el trabajo del ISO/TC 197 contribuya a eliminar las barreras al comercio internacional, a garantizar la seguridad de personas y bienes a través de la implementación de reglas consensuadas para minimizar riesgos evitables y a asegurar la protección del medio ambiente de los daños inaceptables vinculados al hidrógeno.

Ucrania (DSSU)

India (BIS)

Jamaica (IBS)

Internacionalmente, el ISO/TC 197 cuenta con 16 países participantes de carácter plenario (P members), 13 miembros observadores (O members) y mantiene conexiones con 15 organizaciones, incluyendo otros 12 comités técnicos de ISO (Tabla I).

El Comité Técnico ISO/TC 197 trabaja con el objeto de desarrollar normas en. el campo de los sistemas y dispositivos de producción, almacenaje, transporte, medida y uso del hidrógeno. Mundialmente este comité, denominado Tecnologías del Hidrógeno, es reconocido como una entidad prominente y responsable en el desarrollo de normas, códigos y guías generales en el campo de las tecnologías del hidrógeno.

Aspectos normativos en la Argentina

Las actividades de estandarización relativas al hidrógeno como vector energético y como motor de nuevas oportunidades de negocios en el marco global fueron promovidas en Argentina por la Asociación Argentina del Hidrógeno. Esta asociación fundada el 7 de junio de 1996 y el Instituto Argentino de Normalización (IRAM), han trabajado para la constitución del Comité Nacional ISO/TC 197 a fin de ingresar en las discusiones especificas y participar en las definiciones en lo relativo al uso del hidrógeno en todos y cada uno de sus estados y formas. Ese primer objetivo se logró en 1997.

El Comité Técnico local está integrado por representantes de la actividad industrial, del sector público, de las áreas de investigación y desarrollo, etc., y participa activamente, a través de sus expertos, en diferentes grupos de trabajo del TC 197. Desde las primeras reuniones se ha verificado el acercamiento de los representantes de la industria argentina a las actividades del Comité, tal como lo hacen en otros comités de IRAM. Muestra de ello es el creciente número de participantes y el interés puesto de manifiesto por ellos. Sin embargo, este tipo de actividades se comprende y se vuelve necesario cuando el industrial (sea grande o pequeño) participa del negocio, cuando crea, inventa, desarrolla y produce nuevos productos y dispositivos, y cuando desea llegar con ellos a nuevos mercados exportando sus artículos. Por ello, es que resulta interesante participar cuando se trabaja en el desarrollo de dispositivos o partes de dispositivos para la rama de la industria que se trate, en este caso, las nuevas tecnologías del hidrógeno.

Esto involucra tiempo, conocimiento y también inversiones, pero sin duda estas inversiones se traducirán luego en beneficios comerciales, cuando los productos están a tono con las tecnologías y sobre todo con las normas. De este modo, se logra que no existan barreras para su comercio, y aquello que un industrial produce en una ciudad argentina, puede ser vendido y aceptado por cualquier usuario (o cliente) en cualquier parte del mundo. Claro está que no habrá diferencias, la calidad, el marcado, los rótulos, las especificaciones, la seguridad, etc., obedecerán a un único estándar cuya discusión y aceptación reúne la experiencia de quienes desarrollan estas tecnologías y el conocimiento de quienes más conocen sobre el particular, de manera de satisfacer las necesidades consensuadas de la comunidad.

En particular, el Comité Nacional TC 197 de la Argentina trabaja como imagen especular en las actividades de normalización del ISO/TC 197 Technical Committee of the International Organization for Standardization (ISO) on Hydrogen Technologies y actualmente lo hace sobre los siguientes aspectos: Tanques de vehículos terrestres para hidrógeno líquido, estaciones de carga de hidrógeno en aeropuertos, tanques de combustible de vehículos terrestres para hidrógeno gaseoso y sus mezclas, incluyendo tanques metálicos y de "composite" con diferentes internos, consideraciones básicas para la seguridad de sistemas basados en el hidrógeno, conectores para abastecimiento de hidrógeno gaseoso en vehículos terrestres, generadores de hidrógeno por electró1isis, generación de hidrógeno por reformado y dispositivos transportables para almacenaje de gas en hidruros.

Hasta el momento se han publicado los siguientes productos que pueden solicitarse en la sede de IRAM en Buenos Aires, Argentina:

- ISO/IS 13984: Interfase para alimentación con hidrógeno líquido de vehículos terrestres, publicada por ISO hacia fines de 1999 bajo el título: Liquid hydrogen Land vehicle fuelling system interfase.
- ISO 14687:1999/Cor.1:2001 denominada Hydrogen fuel Product specification, que cubre las especificaciones de producto para el hidrógeno en todas sus calidades y usos. De este último estándar, se cuenta con la versión en español de IRAM denominada IRAM/ ISO 14687.
- ISO/TR 15916:2004 Basic considerations for the safety of hydrogen systems, publicada el 11 de febrero de 2004. Se espera poder publicar muy pronto otros documentos cuya labor preparativa está concluyendo, entre los cuales se halla el siguiente:
 - ISO/PAS 15594 Airport hydrogen fuelling facility.

 A nivel local, en la Argentina, el Comité ISO/TC 197 posee un Chairman, un Secretario Técnico y un Coordinador del prestigioso Instituto Argentino de Normalización (IRAM). La participación de los diferentes sectores es amplia y variada, verificándose a través de organismos públicos, sectores del gobierno nacional y provincial, empresas privadas, públicas y mixtas, centros de educación, universidades y asociaciones y fundaciones, entre otros. La presencia de las empresas y organismos en el Comité, que se reúne cada cuatro meses, varía según la temática a abordar y el interés de los diferentes actores. En todos los casos la coordinación de las reuniones y la invitación es efectuada a través de la organización IRAM (Perú 552 de Capital Federal) [2].

A modo de resumen puede decirse que la República Argentina es, junto a otros países activos en las tecnologías del hidrógeno como Canadá, Estados Unidos, Francia, Alemania, Japón, Suecia, Holanda y Suiza, un miembro plenario del ISO/TC 197 y contribuye en ciertas áreas con sus expertos a la labor de desarrollo de normas, las cuales son analizadas por los diferentes comités locales y luego sometidas a revisión y votación.

Potencial del hidrógeno en la Argentina

Debido a sus recursos naturales, la generación energética en la Argentina prácticamente es factible a través de todas las fuentes primarias (solar, eólica, hidroeléctrica, biomasa, combustibles fósiles) y es a partir de tales fuentes que el hidrógeno puede ser producido para ser transportado, almacenado y usado en un gran número de aplicaciones energéticas como la generación de electricidad, la calefacción, el transporte y muchas más. Por ello, es que el hidrógeno será un componente clave de los sistemas energéticos sostenibles y renovables del futuro ya que es un transportador de energía muy versátil y un combustible que al utilizarse só10 produce vapor de agua como subproducto, lo cual elimina la generación de gases que contribuyen al efecto invernadero. Como en otros países, en la Argentina, el hidrógeno es ampliamente usado en el sector industrial que abarca industrias químicas y petroquímicas, refinerías, producción de amoníaco y metanol, fabricación de aceros e hidrogenación de alimentos, entre otros. Sin embargo, con respecto a las aplicaciones energéticas, el hidrógeno ha de jugar su primer rol importante como combustible para la generación eléctrica distribuida y como un medio de almacenaje de electricidad para la energía renovable. Así el hidrógeno producido a partir de la energía solar y eólica podría ser almacenado y reconvertido a electricidad cuando estas fuentes renovables intermitentes no estén generando. Otro sector prometedor es el de los vehículos de transporte ya que el uso del hidrógeno resultará en la reducción de la contaminación del aire. A modo experimental ya se ha presentado un prototipo basado en un Renault 9 que emplea un sistema dual de alimentación a hidrógeno y a nafta, como ocurre frecuentemente con nuestra bien desarrollada flota nacional de automóviles y vehículos de transporte a GNC. Cabe destacar que en el campo del diseño, instalación y empleo de automóviles a GNC, la Argentina es líder mundial y esta experiencia puede ser muy útil si se pretende emplear GNC en combinación con hidrógeno, pues aquí ya se ha efectuado una transformación gradual, no sólo de los automóviles y de las prácticas y normas, sino también de toda la infraestructura de provisión, transporte y estaciones de servicio para brindar una opción que hoy día es perfectamente competitiva en el mercado.

El uso progresivo del hidrógeno en el transporte puede conducir a controlar problemas de escala mundial como el calentamiento global y a reducir problemas ambientales de escala local corno los causados por numerosos contaminantes del aire.

Quienes lideran el desarrollo de tecnologías que facilitarán el progreso hacia los sistemas energéticos sostenibles basados en el hidrógeno, son los países desarrollados: Japón, Canadá, Estados Unidos de América y la Comunidad Europea, particularmente, Alemania. Dentro de estas tecnologías, las celdas de combustible componen incuestionablemente la tecnología de utilización del hidrógeno que alcanzará el mercado masivo en el corto plazo. Se prevé además que el crecimiento en su aplicación será espectacular, cubriendo desde los grandes generadores estacionarios hasta los portátiles, la telefonía celular, las notebooks, las minicomputadoras, los sistemas recreativos y naturalmente los automóviles y todo otro medio de transporte.

Sea cual fuere la situación, el avance de las nuevas tecnologías es incesante y la sociedad, o más bien todos los habitantes del planeta, podrían beneficiarse de los desarrollos a través de la eliminación de los gases que provocan efecto invernadero, por el acceso a la electricidad y al agua, por el uso de dispositivos modernos de comunicaciones y confort, o simplemente por poder respirar aire más limpio.

En síntesis, la estandarización en este campo de actividades permitirá acelerar el desarrollo, poner los productos y subproductos del mismo al alcance de todos en un tiempo más corto, asegurando un intercambio comercial libre entre los países, a un menor costo y con el mayor de los compromisos en los aspectos de seguridad involucrados en las nuevas tecnologías.

Seguridad y manejo

La consideración de los aspectos de seguridad siempre ha sido un deber ("must") de carácter prioritario desde la primera reunión del Comité Técnico ISO/TC 197 en Zurich. Ese carácter distintivo de todas las acciones de ISO se ha visto reflejado en cada uno de los estándares desarrollados, pero adquirió máxima relevancia cuando se decidió formalizar la constitución de un grupo especial de trabajo denominado Grupo N° 7 (Working Group 7) con el objeto de desarrollar un documento que incluyera todos los aspectos básicos relacionados con la seguridad del hidrógeno (Tabla II).

En el ámbito del citado WG 7 se decidiría no sólo el alcance del documento, sino también el tipo de documento a desarrollar. Finalmente se decidió desarrollar un Informe Técnico (TR) tras haber pasado por analizar las alternativas de estándar (IS) o una especificación pública (PAS). Finalmente la labor del grupo se plasmó en el siguiente producto.

La propuesta del Nuevo Item de trabajo fue presentada por el Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung bajo el título preliminar de: Requerimientos básicos de seguridad para sistemas de hidrógeno. El WG7 se constituyó en diciembre de 1997 y se reunió por primera vez en marzo de 1998, en Virginia, EE.UU., bajo la conducción de Ulrich Schmidtchen de Alemania. La labor fue reorientada en abril de 1999, previéndose una duración de la tarea de 43 meses.

El documento ISO finalmente publicado el 15 de febrero de 2004 lleva por título:

ISO/TR 15916:2004 Consideraciones Básicas para la Seguridad de los Sistemas de Hidrógeno [3]. Autor responsable: Working Group 7 ISO/TC 197.

Alcance: Este Informe Técnico (Technical Report TR) proporciona guías para el uso seguro del hidrógeno en sus formas gaseosa y líquida e identifica las preocupaciones básicas y riesgos asociados con el uso del hidrógeno, describiendo además las propiedades del hidrógeno que son relevantes para la seguridad.

Contenido resumido:

- Alcance
- Referencias normativas
- Términos y definiciones
- Aplicaciones del hidrógeno: producción, almacenaje, transporte, utilización
- Consideraciones de seguridad para el uso del hidrógeno gaseoso y líquido: peligrosidad y riesgos asociados a la combustión, explosión e incendios
- Propiedades básicas del hidrógeno. Propiedades relativas a la combustión
- Control y análisis de riesgos, mecanismos de prevención y mitigación: sistemas de detección, monitoreo y alarma. Lucha anti incendio. Procedimientos ante emergencias.
- Anexos:
 - Anexo A (informativo). Propiedades fundamentales del hidrógeno
 - Anexo B (informativo). Propiedades relativas a la combustión.
 - Anexo C (informativo). Datos sobre materiales
 - Anexo D (informativo). Compuestos para almacenaje de hidrógeno.
 - Anexo E (informativo). Definiciones

Tabla II Composición del Grupo de Trabajo 7

ISO/TC 197Roster del Working Group 7 Convener				
KESTEN, Martin DIN - Germany - Convener				
Tea	am de Expertos			
APREA, José Luis	CNEA - Hydrogen Assoc. Argentina			
BAIN, Addison	ANSI-USA			
BARNES, Heidi	DCH Inc USA			
BEESON, Harold	NASA - USA			
CHAHINE, Richard	SCC —University of Quebèc - Canadá			
GINGRAS, Sylvie	Secretary of ISQ/TC 197 - Canadá			
HAY, Robert	Tektrend Technologies - Canadá			
LELEWER, Steven	HydrogenBumer TechUSA			
MAURO, Robert	ANSI (USA)/NHA - USA			
MILLER, Karen	ANSI (USA)/NHA - USA			
SWAIN, Michael	ANSI - USA			
TAKEMATSU, Toshiichi	JISC - Japan			
WEBSTER, Craig	PowerTech - USA			
WOODS, Steven NASA WSTF - USA				

Con la finalización exitosa de esta tarea se proporciona una guía de referencia para el uso del hidrógeno para el público en general y para los organismos regulatorios de todo el mundo.

Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro y no tóxico, 15 veces más liviano que el aire, sus propiedades más importantes se presentan en la Tabla III. La abundancia natural del isótopo de masa 1 es del 99.9850 %, en tanto que el deuterio se halla presente en un 0.0150%.

Tabla III Propiedades del hidrógeno

Principales propiedades del hidrógeno	
Gas asfixiante incoloro, sin olor, ni sabor	
Peso molecular	2,016
Presión crítica, Atm	12,8
Temperatura crítica, °C	-239,9
Punto de ebullición normal, °C	-252,7
Punto de fusión, °C	-259,2
Gravedad específica (Aire = 1)	0,069

El 14 de noviembre de 2003 se aprobó en el Comité General de Normas (CGN) de IRAM el esquema IRAM ISO 14687 (Combustible hidrógeno Especificación de producto) [4], convirtiéndose así en la primera norma argentina y de Latinoamérica sobre especificaciones de calidad del hidrógeno como producto a la luz de las nuevas tecnologías. La nueva norma específica las características de calidad del combustible hidrógeno para asegurar la uniformidad del hidrógeno producido y distribuido para utilización vehicular, equipos u otras aplicaciones como combustible. Su alcance abarca a todos los modos de transporte y aplicaciones del hidrógeno como combustible (terrestres, acuáticas, aéreas y espaciales) y define para el hidrógeno, los tipos de producto a nivel comercial que se detallan en la Tabla IV.

Tabla IV Especificaciones del hidrógeno

Tipos d	e hidrógeno	combustible	y sus ap	olicaciones
	según	IRAM/ISO 1	14687	

Fuel	Tipo	Grado	Aplicaciones	Pureza
Gaseoso	I	A	Motores de combustión interna/fuel cells para el transporte y uso residencial/enseres	98,0
	I	В	Combustible industrial para uso por ejemplo en generación de potencia o como fuente de calor	99,90
	I	С	Sistemas de soporte en tierra de aeronaves y vehículos espaciales	99,995
Líquido	II		Sistemas de propulsión de a bordo de aeronaves y vehículos espaciales y requerimientos de energía eléctrica y vehículos terrestres	99,995
Slush	III		Sistemas de propulsión de a bordo de aeronaves y vehículos espaciales	99,995

La pureza está expresada como fracción molar mínima

En lo que hace a la seguridad, el aspecto más destacado del hidrógeno siempre ha sido su inflamabilidad y su "flotabilidad". La capacidad de difusión del hidrógeno es extraordinaria y su valor es superior al de cualquier otro compuesto. Su empleo como "energy carrier" involucrará el empleo de grandes cantidades de hidrógeno, por lo cual resulta muy útil una evaluación comparativa de los aspectos de seguridad del mismo frente a los combustibles típicos como el metano, el propano, la nafta y el metanol, tal como se presenta en la Tabla V.

Tabla V Propiedades del hidrógeno relacionadas con la seguridad

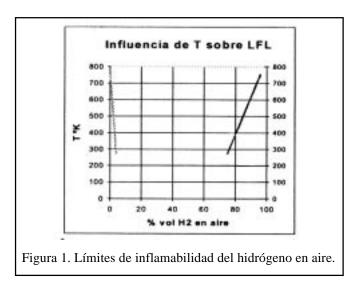
Propiedades selectas asociadas con el riesgodel H ₂ y otros productos					
	Combustibles				
	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)	Nafta (C ₈ H ₁₈)	Metanol (CH ₃ 0H)
Densidad del gas, kg/m³ STP	0,084	0,65	2,42	4,40	-
Límite inferior inflamabilidad, vol. %	4,0	5,3	1,7	1,0	6,0
Límite inferior de detonación, vol. %	18,3	6,3	3,1	1,1	-
Mezcla esteq. en aire, vol. %	29,6	9,5	4,0	1,9	12,3
Límite superior de detonación, vol. %	59,0	13,5	9,2	3,3	-
Límite superior inflamabilidad, vol. %	75,0	17,0	10,9	6,0	36,5
Energía mínima de ignición, mJ	0,017	0,274	0,240	0,240	0,174
Temperatura de autoignición, °C	520	630	450	215	385
Velocidad quemado laminar, cm/s	270	37	47	30	48
Coef. D en aire STP, cm/s	0,61	0,16	0,12	0,05	-
Temperatura de llama, °C	2045	1875	2112	2197	-
Energía de Explosión, gTNT/g	24	11	10	10	-
Energía Explosión, gTNT/m³ STP	2,02	7,03	20,5	44,2	-

NOTA: Datos aproximados o estimados en el caso de mezclas. Cuando no se especifica otra cosa, los datos están a 25 °C y 1 bar. Preparado por Aprea J.L. a partir de fuentes selectas

En el caso de escapes, la duración del riesgo es menor, dado que el gas se dispersa rápidamente por convección turbulenta, tiraje y flotabilidad. Sin embargo, la pronta dispersión favorece la formación de mezclas gaseosas dentro de los rangos de inflamabilidad y explosividad, que son sumamente amplios. A modo de comparación puede decirse que el límite bajo de explosividad es el valor más importante desde el punto de vista práctico y el del hidrógeno es comparable con el de otros combustibles. La energía mínima de ignición del hidrógeno es extremadamente baja, unas quince veces menor a la del gas natural, sin embargo, los valores de esta energía, en todos los casos, es fácilmente alcanzable.

El hidrógeno arde con llama casi invisible a la luz del día por lo cual se deben aplicar tecnologías tales como la termografía o los termómetros infrarrojos para la detección. Sin embargo, la duración de los fuegos ocasionados por hidrógeno es de cinco a diez veces menor que el tiempo que demoran en quemarse los otros combustibles. Además el daño ocasionado por incendios por hidrógeno es menos severo y el único producto de combustión es el vapor de agua. Se observa también que el hidrógeno posee, por lejos, límites de detonación mucho más amplios que los de los hidrocarburos.

Para la seguridad, las propiedades de las mezclas de hidrógeno y aire son de importancia capital. El hidrógeno es un elemento inflamable y explosivo cuando se mezcla con el aire. Los límites de inflamabilidad son extraordinariamente amplios para el hidrógeno, pues van desde un 4% en volumen hasta el 75 % en aire y hasta el 94% en oxígeno puro. Estos límites son aún más amplios cuando la temperatura se incrementa hasta los 500 °C siendo las mezclas precalentadas explosivas en el espectro completo, tal como se aprecia en la Figura 1.



El efecto de la presión no es muy considerable, sin embargo es importante saber que el vapor de agua ejerce un efecto inhibitorio muy importante sobre la reacción oxígeno hidrógeno.

Medidas de prevención

Las medidas preventivas adecuadas só10 tendrán aplicación una vez analizados cuidadosamente cada uno de los casos particulares. El riesgo debe ser evitado considerando, primero, medidas de prevención en el diseño y luego adecuados planes de reacción ante incendios y/o explosiones. Desde el punto de vista de la seguridad se pueden clasificar tres niveles de prevención que se presentan a continuación:

Precauciones primarias: tendientes a la eliminación de las causas del riesgo, tales como pérdidas, formación de mezclas explosivas, etc., mediante el diseño conceptual seguro que deberá incluir inertización, instalaciones abiertas o adecuadamente ventiladas, arrestallamas y otros.

Precauciones secundarias: tendientes a eliminar las fuentes de ignición de cualquier clase y tipo, es decir, las chispas generadas electrostáticamente o mecánicamente.

Medidas terciarias: destinadas a minimizar el riesgo y los daños que podrían resultar en el caso que ocurran un incendio o una explosión. Esto puede lograrse por la instalación de sistemas de tipo "explosión proof", sistemas de seguridad, venteo o alivio, sistemas adecuados de "shut down" seguros y adecuados sistemas de extinción de incendios.

Algunas guías para el diseño de facilidades

 Además de todas las normas de construcción a cumplir se deberá: respetar las distancias seguras en áreas donde se almacene hidrógeno o bien puedan producirse escapes. Emplear

- donde corresponda materiales no combustibles. Facilitar mediante diseño las vías de escape y de acceso en ocasión de emergencias. Evitar la calefacción por medios directos.
- Para evitar acumulación de hidrógeno se debe proveer suficiente ventilación. Las
 aberturas de salida se localizarán en techos o parte superior de paredes. Cuando se
 concluye que pueden existir pérdidas de hidrógeno se recomienda usar extracción o
 ventilación forzada. Se debe asegurar con renovación del aire que las concentraciones
 de hidrógeno no permanezcan en rangos peligrosos bajo ninguna circunstancia.
- Las instalaciones deben clasificarse en áreas de riesgo de acuerdo a un estándar reconocido. Los dispositivos a instalar deben ser aprobados para trabajar en ambientes explosivos y contar con Certificación de Seguridad. Para las instalaciones se deben seguir las líneas de códigos y normas (EN, NEC o IEC) [5]. Todas las fuentes eléctricas de ignición se deben prohibir en áreas clasificadas. Las fuentes de ignición y chispas mecánicas se deben eliminar por adecuado diseño de planta, aislación, puesta a tierra y cumplimiento de procedimientos seguros.
- Piping y sus componentes: Se recomienda un número mínimo de conexiones para el diseño de sistemas gaseosos. La soldadura es el método de preferencia para todos los sistemas con hidrógeno. El diseño del piping puede efectuarse de acuerdo con ANSI/ ASME B31.3 "Chemical Plant and Petroleum Refinery Piping [6]. Requerimientos especiales para hidrógeno gaseoso pueden consultarse en NFPA 50, y NFPA 50B para hidrógeno líquido.
- El diseño de recipientes sometidos a presión interna deberá realizarse en un todo de acuerdo con la norma del "ASME Boiler and Pressure Vessels Code". La protección por sobrepresión de recipientes y sistemas de cañerías es mandatoria. Las válvulas de seguridad y discos de ruptura pueden diseñarse según ASME B&PV Code, Section VIII Unfired Pressure Vessels [7].
- Se deben escribir, actualizar y aplicar procedimientos de respuesta y asistencia ante emergencias, evacuación y protección y extinción de fuegos. Se deben exigir y hacer cumplir "Permisos de trabajo bajo atmósferas explosivas" donde corresponda según clasificación. Recordar que las llamas de hidrógeno son invisibles. Mantener instalaciones y sistemas de detección y alarma según frecuencia recomendada en los planes escritos.
- El equipamiento de seguridad incluirá: Sistemas de detección de hidrógeno, sistema de alarmas remotas, señalización de advertencia, sistema de acciones automáticas, arrestallamas y dispositivos de detección de fuego.
- Se debe disponer de un plan de comunicación de riesgos, versiones actualizadas de las hojas de datos de seguridad y planes de trabajo en equipo.

Referencias

- [1] ISO/TC 197 Business Plan Hydrogen technologies. Diciembre 2002.
- [2] Boletín IRAM, Nro 90. Enero 2004.
- [3] ISO/TR 15916:2004 Basic considerations for the safety of hydrogen systems, 2004.
- [4] IRAM ISO 14687 Hidrógeno combustible Especificación del Producto, 2003.
- [5] National Electrical Code, 1999/2002.
- [6] ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Rules for Construction of Pressure Vessels, Division 1. American Society of Mechanical Engineers, New York, NY 1995.
- [7] ANSI/ASME B31.3. Process Piping. American Society of Mechanical Engineers, New York, NY 1996/2001.

PILAS DE COMBUSTIÓN PEM HIDRÓGENO-AIRE. PLAN PARA EL DESARROLLO ENERGÉTICO INDIVIDUAL

Héctor J. Fasoli^{1,2} y Juan I. Franco^{2,3}

¹ Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Universidad Católica Argentina.
 Alicia M. de Justo 1500, (1107) Buenos Aires, Argentina.
 ² Escuela Superior Técnica "Gral. Manuel N. Savio". ³ Instituto de Investigaciones Científicas y
 Técnicas de las FF.AA.-CITEFA
 E-mail: hector fasoli@uca.edu.ar

Resumen

Las pilas de combustión que emplean membrana de electrolito polimérico (PEM) son una tecnología promisoria por sus aplicaciones tanto estacionarias como móviles. En este trabajo se presentan los principios básicos de pilas PEM y se describen los resultados obtenidos con la pila CITEST desarrollada por nosotros. Finalmente se discuten aplicaciones de sistemas de bajo costo para uso individual que pueden podrían contribuir al desarrollo de regiones alejadas, energéticamente aisladas, en la Argentina.

Palabras clave: hidrógeno: energía; pila de combustión.

Abstract

Polymer-electrolyte-membrane fuel cell (PEM-FC) is a promising technology, in both stationary and mobile applications. In this work, the basic principles of PEM-FC are presented. Results obtained with the CITEST Fuel Cells developed in our laboratories are also described. In addition, the applications of low cost individual energy systems, which could help to the development of far-off (energetically isolated) regions in Argentina, are also discussed.

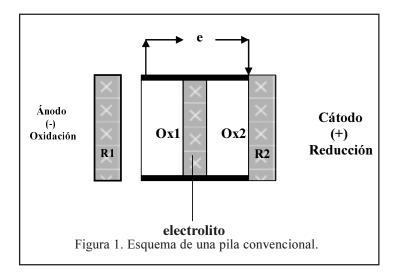
Keywords: hydrogen; energy; fuel cell.

Introducción

Una pila es un dispositivo capaz de transformar energía química en energía eléctrica mediante un proceso que emplea un sistema multifásico formado por electrodos (conductores de electrones) y electrolito (conductor de iones) [1]. Un esquema simplificado de una pila se presenta en la Figura 1. En el ánodo ocurre la oxidación de la especie química R1 (reductor 1), la que se transforma en Ox1 (oxidante 1), con pérdida de uno o más electrones; en el cátodo ocurre la reducción, en este caso ejemplificado por la transformación de Ox2 (oxidante 2) en R2 (reductor 1) El electrolito se encarga de transportar cargas de la manera indicada en la figura, en tanto que los electrones circulan por el circuito externo, produciendo un trabajo eléctrico We.

El proceso puede resumirse mediante las siguientes reacciones:

Ánodo	R 1	_	\rightarrow	Ox1	+ 1	ı e
Cátodo	Ox2	+ n e	e ⁻ —	> I	R2	
Neto	R1 +	Ox2	\rightarrow (0x1	+	R2



En las llamadas pilas primarias, las sustancias que se encuentran contenidas dentro del dispositivo no pueden volver a utilizarse una vez producida la descarga, y generalmente se desechan [2]. Las pilas secundarias pueden recargarse: mediante un trabajo eléctrico externo se puede volver a una situación similar a la de partida, es decir, con los reactivos R1 y Ox2 en condiciones para que la pila vuelva a ser empleada (este proceso de "recarga" no puede repetirse indefinidamente). En ambos tipos de pilas, las sustancias que reaccionan y los productos se encuentran confinados dentro del dispositivo, por lo que una vez "agotadas", el material no puede volver a utilizarse, como en el caso de las pilas comunes de uso cotidiano. Una batería es un dispositivo formado por varias pilas unitarias (celdas o células¹) conectadas en serie o paralelo; a veces recibe el nombre de "stack".

Una pila de combustión² genera energía eléctrica a partir de una reacción de combustión entre un combustible (hidrógeno, metanol, hidrocarburos de baja masa molecular) y un comburente (generalmente oxígeno proveniente del aire) [3]. Cuando el combustible es dihidrógeno (H₂) el producto de la reacción es únicamente agua:

En resumen, una pila de combustión convierte la energía de Gibbs de combustión en energía eléctrica. [4]

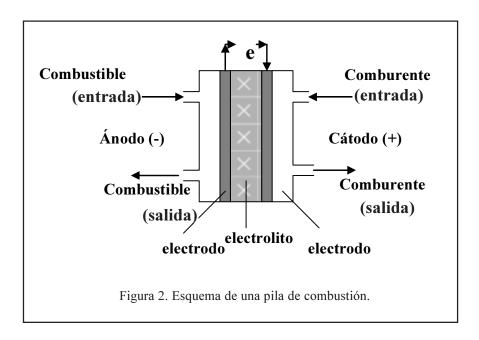
Una particularidad de las pilas de combustión es que las sustancias reaccionantes en el cátodo y en el ánodo (combustible y comburente, respectivamente) se almacenan fuera del dispositivo electroquímico, el cual básicamente está formado por los electrodos, los catalizadores y el electrolito. De esta manera, la duración de una pila de combustión se hace prácticamente

¹ Es corriente nombrar a las pilas como "celdas" electroquímicas, como consecuencia de la traducción del inglés " cell", que también significa célula. Creemos que la palabra apropiada es "pila", de acuerdo a la acepción del Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española.

² Es corriente hablar de pilas de combustión, en lugar de pilas de combustible, que preferimos por evocar a la reacción completa. En todo caso sería aceptable pila a combustible, como opción intermedia aunque no tan precisa.

indefinida (varios fenómenos indeseables, como el envenenamiento del catalizador puede, en la práctica, reducir la vida útil del dispositivo) [2].

La Figura 2 muestra un esquema típico de una pila de combustión. Los distintos tipos existentes difieren esencialmente en el electrolito que emplean, según se detalla en la Tabla I. La temperatura de trabajo es una diferencia sustancial entre los distintos tipos de pilas de combustión; la Figura 3 pone en evidencia este hecho.



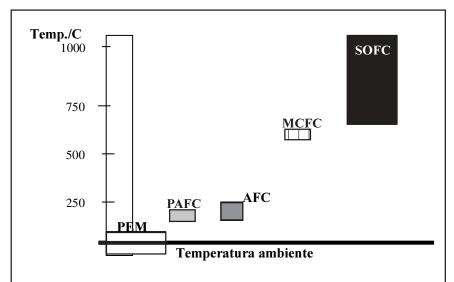


Figura 3. Temperaturas de trabajo de diferentes tipos de pilas de combustión. PEM: electrolito polimérico, PAFC: ácido fosfórico, AFC: alcalina, MCFC: carbonato fundido, SOFC: óxido sólido.

Tabla I Clasificación y características de los diferentes tipos de pilas de combustión

Tipo	Eectrolito	Catalizadores	Temperatura
Electrolito polimérico	Membrana intercambiadora de protones (Nafion)	Platino y rutenio soportados sobre carbono	Ambiente hasta 80 C
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico 95-98% en agua	Platino soportado sobre carbono	200 C
Alcalina	Solución acuosa concentrada de hidróxido de potasio	,	240 C
Carbonato fundido	Mezcla de carbonatos de potasio y de litio y de	níquel y litio. Ánodo: Ni Raney Cátodo: óxidos de Ni y Li	650C
Óxido Sólido	aluminato de litio Óxidos de zirconio e ytrio	Ánodo: Ni-ZrO ₂ Cátodo: metales nobles	700-1200 C

Eficiencia de una pila de combustión

El segundo principio de la Termodinámica predice que para una máquina térmica la eficiencia máxima *e*, viene dada por: [1]

$$e_{t} = \frac{T_{1} - T_{2}}{T_{1}} \tag{1}$$

donde T_1 es la fuente a mayor temperatura y T_2 la fuente a menor temperatura. Sólo si la fuente T_2 se encuentra a 0 K, la eficiencia puede alcanzar su valor máximo, 1. Por otro lado, para un convertidor electroquímico de energía que trabaja idealmente en forma reversible, toda la energía libre ΔG puede convertirse en trabajo eléctrico W_e . La eficiencia en este caso viene dada por [2].

$$e_e = \frac{W_e}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{2}$$

 ΔH es la entalpía de la reacción. Como $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (ΔS , variación de entropía de la reacción), la ecuación (2) queda:

$$e_e = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \tag{3}$$

Un aspecto interesante es notar que, dado que para reacciones de combustión ΔH es negativo, en casos en que el término $T\Delta S$ sea positivo (por ejemplo, combustión de hidrocarburos a temperaturas por encima de $100\,^{\circ}$ C, donde al agua está en forma de vapor), se logran eficiencias superiores a la unidad (el sistema utiliza calor del ambiente para producir la transformación). Sin embargo, los fenómenos irreversibles anulan rápidamente esta ventaja. Por otro lado, dado que:

$$\Delta G = -nFE \tag{4}$$

n: número de electrones puestos en juego en la reacción, F: 96500 C, E: potencial de la pila.

$$e_e = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE}{\Delta H} \tag{5}$$

Debido a la existencia de sobrepotenciales (η_i) el potencial E en condiciones de trabajo (*i.e.*, a corriente distinta de cero) es menor que el potencial reversible E_r . $E = E_r - \Sigma \eta_i$ (donde $\Sigma \eta_i$ representa los diferentes sobrepotenciales tanto catódicos como anódicos). Por lo tanto, la eficiencia de la pila de combustión en funcionamiento es³:

$$e_e = -\frac{nF(E_r - \sum \eta_i)}{\Delta H} \tag{6}$$

Asimismo, dado que la potencia P de la pila es igual al producto de la corriente I por el potencial E: P=IxE, reemplazando aquí resulta:

$$P = I(E_r - \sum \eta_i) \tag{7}$$

Según las ecuaciones (6) y (7), para alcanzar la máxima eficiencia y la máxima potencia deben reducirse al valor mínimo posible los distintos sobrepotenciales ⁴ [4].

La Figura 4 muestra curvas típicas voltaje vs. corriente (I-V) (a) y densidad de potencia vs. densidad de corriente (*P-i*) (b) para una pila de combustión alcalina. Observar que para *I*=0 el voltaje es menor que el potencial reversible (o de equilibrio). La curva *P-i* muestra que, en el caso del ejemplo, la potencia extraída de la pila es máxima a 1800 A/m².

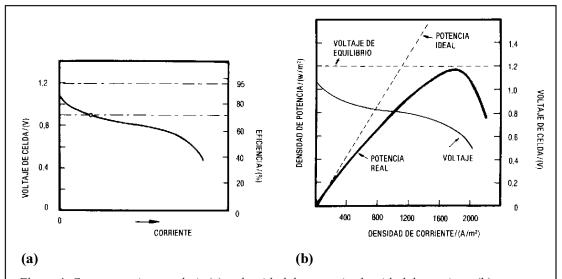


Figura 4. Curvas *corriente-voltaje* (a) y *densidad de potencia-densidad de corriente* (b) para una pila alcalina del tipo Bacon (reproducidas de la referencia [4]).

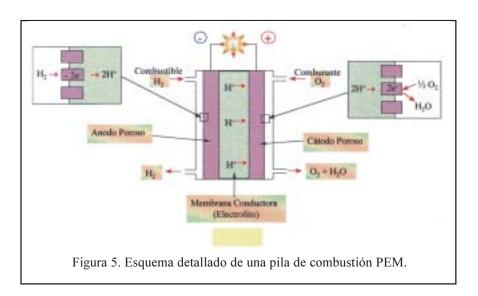
³ Se acepta que la eficiencia farádica es unitaria.

⁴ Entre los diferentes sobrepotenciales que aportan al sobrepotencial total de una pila de combustión están el óhmico, los sobrepotenciales de activación (catódico y anódico) y los sobrepotenciales de concentración. Un análisis más detallado escapa al propósito de este trabajo.

Pilas de combustión con electrolito polimérico

Las pilas de combustión que emplean una membrana de intercambio iónico como electrolito sólido constituyen actualmente una de las tecnologías mas promisorias. Estas pilas son proyectadas en aplicaciones estacionarias (instalaciones hogareñas, iluminación, electricidad domiciliaria), portátiles (alimentación de PC, teléfonos celulares, etc) y móviles (automóvil y transporte urbano) [5]. Se las conoce con el nombre de pilas PEM ("proton exchange membran"). Entre las ventajas que presenta frente a otros tipos de pilas de combustión pueden citarse: trabaja a temperatura ambiente o muy próxima a ella, no utiliza líquidos corrosivos y los problemas de corrosión debido a otros factores también son mínimos, es fácil de fabricar, maneja diferencias de presión elevadas y tiene larga durabilidad. Entre las desventajas pueden mencionarse: elevado costo (membrana y catalizadores), crítico manejo de la hidratación de la membrana, pobre tolerancia a monóxido de carbono y dificultades (parcialmente superadas) para la integración con sistemas reformadores de combustible [6].

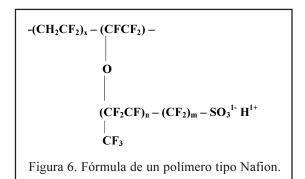
La Figura 5 muestra un esquema de una pila de combustión PEM. El corazón del dispositivo es el conjunto membrana-electrodo (EMA, del inglés "electrode-membrane-assembly"). En la figura se pone en evidencia el contacto íntimo que debe existir entre el catalizador y la membrana, la que actúa no sólo como conductor iónico sino también como separadora de gases. La membrana empleada actualmente con preferencia es la de Nafion®, un polímero fluorocarbonado similar al teflón, con grupos sulfónicos fuertemente ácidos, buenos intercambiadores de protones. Las figuras 6 y 7 muestran, respectivamente, la estructura del polímero y el agregado hidrofóbico e hidrofílico, clave en el comportamiento de la membrana. En el comportamiento de la membrana es crítico el control de la humedad [7, 8]: la eficiencia de su funcionamiento se ve reducida tanto por deshidratación como por "inundación" de los electrodos [9-11]. El manejo del agua en pilas de alta potencia es aún un tema clave a resolver; fueron propuestas varias soluciones para mantener controlada la cantidad de agua presente en cada compartimiento electródico [12-14].

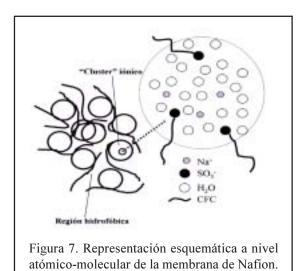


Los electrodos empleados son del tipo de difusión gaseosa [15], formados por catalizador de platino sobre una matriz de carbono, con partículas de 2 a 5 nanómetros de diámetro y densidad superficial variable entre 25 y 150 m 2 /g.

Las pilas PEM fueron empleadas por primera vez en el proyecto espacial Géminis de la NASA. Se utilizaron entonces sistemas de la General Electric (GE) de 1 kW, con bajas densidades de potencia (menores que 50 mW/cm²). El polímero empleado, poliestireno sulfonado, resultaba poco conductor, era químicamente inestable y requería demasiado platino. Por esta razón, el proyecto Apolo empleó pilas de combustión alcalinas, en tanto la GE avanzaba en el uso de Nafion de Dupont que, a pesar de su mayor acidez y estabilidad, presenta los mencionados problemas de humectación. Las primeras pilas de este tipo manejaban diferencias de presión entre cátodo (10 atm) y ánodo (2 atm) y cargas de platino de aproximadamente 4 mg/cm²; la pila entregaba 300 mA/cm² a 0,83 V y 1 A/cm² a 0,5 V; la resistencia era de 0,83 Ohm/cm² . [2, 16].

Hacia comienzos de la década de los años 1980 la Ballard Power Systems (Canadá) comienza con un proyecto que se propone emplear aire en lugar de oxígeno, reemplazar el niobio del catalizador y operar con hidrocarburos; hacia 1987 comienza a emplear una membrana Dow que permite manejar cuatro veces más corriente que la anterior: 4,4 A/cm² a 0,5 V, con gases a 3,5 atm y una potencia de 2,15 W/cm² [2].





Un proyecto argentino de pilas de combustión PEM

Los autores de este trabajo, juntamente con el Dr. Jorge Casanova y el Lic. Alfredo Sanguinetti, se encuentran trabajando desde hace dos años en el desarrollo de pilas de combustión PEM hidrógeno-aire, en el marco de un convenio entre la Escuela Superior Técnica de la

Universidad del Ejército (EST) y el Instituto de Investigaciones Científicas Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA). El proyecto denominado CITEST ha desarrollado varios prototipos empleando un proceso original para obtener los catalizadores (Pt 0,44 mg/cm²) y los conjuntos membrana-electrodo (en vías de patentamiento) [17, 18].

El propósito original fue obtener dispositivos de características de funcionamiento similares a pilas comerciales importadas empleadas con fines didácticos y para el manejo de bajas potencias. En los trabajos realizados en los dos últimos años se llegó a superar la eficiencia de esos modelos. La evolución de los resultados fueron mostrados en dos jornadas científicas y otras tantas conferencias, donde además se presentó una maqueta con varias pilas CITEST en funcionando en serie, alimentando pequeños motores (aeromodelismo, reloj de pared, etc.) El dispositivo ha resultado de interés también para presentaciones didácticas y para efectuar mediciones de rendimiento energético sobre las distintas etapas, por lo que se ha propuesto su fabricación en serie para su aplicación a la enseñanza.

La serie de fotografías de la Figura 8 muestra las distintas etapas de armado de una pila CITEST.

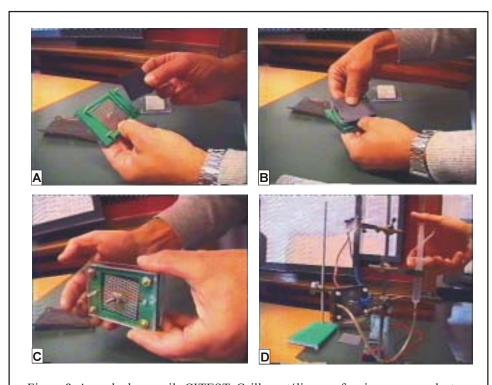


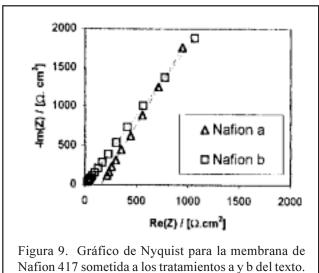
Figura 8. Armado de una pila CITEST: Grilla metálica que funciona como colector de electrones (a), colocación de fieltro de grafito que actúa como electrodo volumétrico (b), conjunto electrodo-membrana (c), funcionamiento de un motor de aeromodelismo por inyección de hidrógeno con jeringa (d).

Se empleó membrana de Nafion® 417 de 0,017 pulgadas de espesor, reforzada con Teflon®. Para su hidratación y obtención en forma ácida se emplearon dos tratamientos alternativos:

a) Ácido clorhídrico 1:2, con ebullición durante 40 minutos, seguido de lavado con agua a ebullición durante 30 minutos. La membrana se secó con papel de filtro, observándose un aumento de superficie de 17% y un aumento de masa de 5,6%.

b) Peróxido de hidrógeno 3% durante 50 minutos, seguido de ebullición con ácido nítrico concentrado durante 50 minutos. Lavado con agua destilado y secado, seguido de lavado con agua a ebullición durante 2 horas. Se observó un aumento de superficie de 18% y un aumento de masa de 15%.

El gráfico de Nyquist de la Figura 9 muestra que la resistencia de la membrana con el tratamiento b) es mayor que la del tratamiento a), sin embargo, debido a la fácil degradabilidad del material tratado con agua oxigenada / ácido nítrico, se prefirió la membrana tratada con ácido clorhídrico, con la cual se hicieron las mediciones de caracterización que se describen.



Como es difícil colocar en una pila un electrodo de referencia, se utilizan en este trabajo las distintas técnicas electroquímicas aplicadas sobre el sistema en conjunto. En la Figura 10 (a) se observa la curva estacionaria corriente – voltaje (E / mV vs. I/mA) con un flujo de hidrógeno de 0,13ml / s. La pila se puede considerar artificialmente como constituida por una fem pura E y una resistencia interna r_.. La resistencia interna de la pila (r_.) está definida en base al circuito eléctrico simplificado que se muestra en el esquema. En la figura 10 (b) se observa la dependencia de la potencia (P/mW) con la intensidad de corriente (I/mA) debitada del sistema. Idealmente esta curva debería ser una parábola invertida si r, fuera constante.

A partir de los espectros de impedancia compleja de la Figura 11 puede obtenerse la representación gráfica de la Figura 12, donde se muestran superpuestas la resistencia interna de la pila CITEST y la Rc obtenida de los gráficos de EIS vs. la intensidad de corriente debitada.

Los resultados obtenidos permiten las siguientes conclusiones:

- El potencial en circuito abierto de la pila CITEST es 0.77 V, valor alejado del potencial termodinámico de 1.23 V.
- Las curva I-V permite calcular la potencia máxima que se puede obtener del sistema, la cual es del orden de 20 mW.
- La corriente máxima obtenida de la pila CITEST a temperatura ambiente es de 25 mA aproximadamente.
- El comportamiento de la resistencia interna en función de la intensidad se asemeja a una hipérbola.

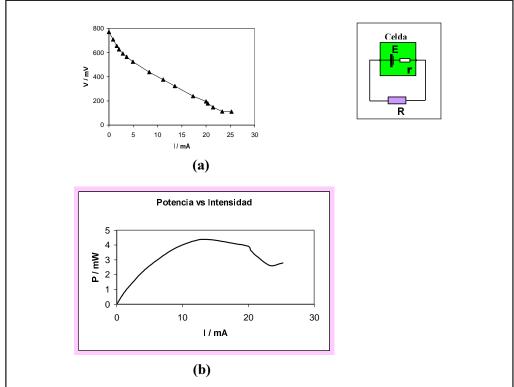
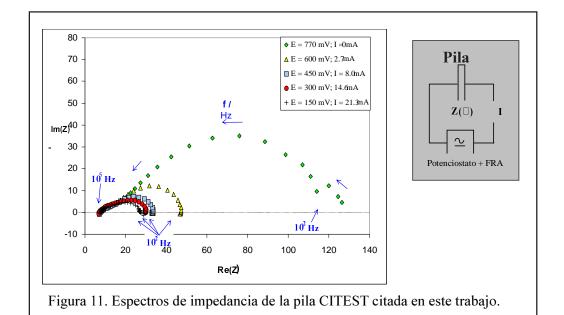
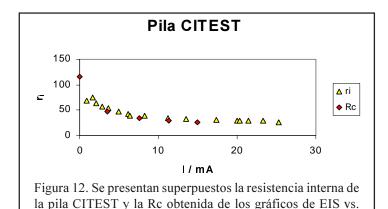


Figura 10. (a) Curva estacionaria Corriente - Voltaje con un flujo de hidrógeno de 0,13ml / s. La pila se puede considerar artificialmente como constituida por una fem pura E y una resistencia interna r_i . La resistencia interna de la pila (r_i) está definida en base al circuito eléctrico simplificado que se muestra en el esquema . (b) Dependencia de la potencia (P/mW) con la intensidad de corriente (I/mA) debitada del sistema. Idealmente esta curva debería ser una parábola invertida si r_i fuera constante.





- La resistencia Rc vs. intensidad de corriente debitada tiene un comportamiento cualitativamente semejante a los de la resistencia interna de la pila CITEST. La Rc es siempre menor que la r., a igual débito de corriente.

Hacia un plan de desarrollo energético individual

intensidad de corriente debitada.

El empleo de pilas de combustión como eslabón insustituible en la cadena determinada por el vector hidrógeno es tema de estudio en varias de las presentaciones de esta Reunión. Queda por definir, sin embargo, la estrategia que empleará la Argentina para desarrollar la tecnología necesaria para el aprovechamiento de las diversas fuentes de energías limpias con que dispone el país (comenzando por la eólica, pero sin desatender otras formas como la solar, geotérmica, mareomotriz, etc.)

El autoabastecimiento energético es una realidad que, en esta novedosa utilización de la "energía del futuro", nos pone además frente a una posibilidad histórica única como posibles exportadores de energías limpias. La decisión política adecuada deberá contemplar la posibilidad de lograr el desarrollo autónomo a través de un plan de inversiones que ponga en manos del talento argentino las actividades más importantes de esta nueva industria.

En un país extenso y despoblado como la Argentina es imperioso atender desde el principio no sólo la sustitución de la energía convencional en los grandes centros de consumo, sino además trabajar con quienes han estado desde siempre apartados de toda posibilidad de interconexión a la red eléctrica nacional. En ese sentido, esta propuesta va más allá del desarrollo de sistemas de abastecimiento para puntos aislados como puestos de frontera, escuelas rurales o, incluso, pequeñas poblaciones. Uno de los autores de este trabajo (HJF) ha propuesto desde la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería (FCFI) de la Universidad Católica Argentina (UCA) un proyecto que integra grupos de trabajo interdisciplinario con el propósito de desarrollar un sistema de abastecimiento individual pensado fundamentalmente para puestos de estancia unifamiliares de la Patagonia [19]. El proyecto, denominado HACHE, está dividido modularmente, de manera de atender cada punto de la cadena energética en forma independiente, a saber: generación de energía eléctrica a partir de un generador eólico de potencia baja (no mayor que 1 kW), obtención de hidrógeno por electrólisis, almacenamiento a baja presión, utilización mediante pilas de combustión. Este proyecto tiende a satisfacer demandas genuinas de grupos de poco peso político y servirá, a su vez, de punto de partida para dar solución desde la Universidad a problemas concretos e inmediatos, como parte de la labor de extensión que cumple la UCA. El proyecto desde lo técnico es manejado por el Grupo Ambiental Patagónico (GAP) de la FCFI; la gestión de transferencia la realiza el Programa de Investigación Geográfico Político Patagónico. La actividad se ve sustentada por una interesante cantidad de trabajos que, sobre la temática ambiental, vienen desarrollando la FCFI y el PIGPP desde fines de 2000.

Finalmente, el proyecto HACHE tiene el objetivo adicional de formar estudiantes, docentes y profesionales en el manejo del vector energético hidrógeno y constituir un centro de investigación y desarrollo en escala económicamente viable.

Conclusiones

Tanto la investigación básica en pilas PEM CITEST como los aportes realizados en la temática ambiental desde la FCFI-UCA permiten resumir los siguientes logros:

- Resultados notables con bajo presupuesto
- Interacción instituto-universidad
- Interacción tecnología-política
- Transferencia con beneficio social y estratégico
- Posibilidad de autogestión con recursos genuinos
- Formación de personal en las áreas de investigación básica, aplicada y de transferencia Creemos que en la Argentina están dadas las condiciones para que el país entre sin demoras en esta etapa clave del desarrollo. La concreción de los aspectos técnicos está, como en todas las cuestiones estratégicas, en manos de quienes deben tomar la decisión política adecuada.

Referencias

- [1] Levine I., "Fisicoquímica", Cap. 14, McGraw-Hill, México, 1989.
- [2] Kordesh K., Simader G., "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Alemania, 1996.
- [3] Kordesh K., Oliveira J., "Fuel Cells", en "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Vol. A12. 5a. Edition, VCH, Weinheim, Alemania,
- [4] Arvia A.J., "Introducción a la Electrocatálisis", OEA, Washington, 1983.
- [5] Passos R., Ticianelli E., J.Braz. Chem. Soc. 13 (4), 483 (2002).
- [6] Wilson M., Valerio J., Gottesfeld S. "Endurance Testing of Low Pt loading Polymer Electrolyte Fuel Cells", ECS, Spring Meeting, San Francisco (CA), 22-27 de Mayo, Vol. 94-1, Abstract Nro. 607, 1994.
- [7] Gottesfeld, S., Halpert, G., Landgrebe, A., eds. "Proton Conducting Fuel Cells", The Electrochemical Society, New Jersey, 1995.
- [8] Sridhar P., Perumal R., Rajalakshmi N., Raja M., Dhathathreyan, K.S, J. Power Sources 101, 72 (2001).
- [9] Fuller, T., Newman, J. J. Electrochim. Acta 139, 1332 (1992).
- [10] Bernardi D., Verbrugge, M., J Electrochem. Soc. 139, 2477 (1992).
- [11] Wilson M., Springer T., Zawodzinski T., Gottesfeld S., "Recent Achievements in PEFC Research at Los Alamos National Laboratory". 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Boston, (MA), 4-9 de Agosto, Vol. 3, 1991.
- [12] Watanabe M., Satch Y., Shimura C., "Easy management of Water Content in PEM with Mounted Porous Fiber Wicks" en "Batteries and Fuel Cells for Stationary and Vehicle Applications" A.R. Landgrebe, Z.I. Takehara (eds.),. The Electrochemical Society, New Jersey, Vol. 93-8. 1993.
- [13] Paganin V., Ticianelli, E., Springer, T., Gonzalez, E., Electrochim. Acta 43, 3761 (1998).
- [14] Wilkinson, D., Voss, H., Prater K., J. Power Sources 49, 117 (1994).
- [15] Paganin, V., Oliveira, C., Gonzalez, E., J. Appl. Electrochem. 26, 297 (1996).
- [16] Cohen R., "Gemini Fuel Cell System" Proceedings 20th Power Sources Conference, 24-26 de mayo, 1966.
- [17] Fasoli, H., "Pilas de Combustión: la limpia tecnología del largo silencio", II Simposio Argentino de Ingeniería Ambiental. Buenos Aires, 7 de noviembre, 2003.
- [18] Casanova J., Fasoli H., Franco J., Sanguinetti A., "Características electroquímicas de una pila de combustión", XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Bahía Blanca, 2003.
- [19] Casanova, J., Fasoli, H., Sanguinetti, A., Franco J. "Caracterización electroquímica del electrolito de una pila de combustión", Memorias de las Jornadas SAM-CONAMET-Simposio Materia, San Carlos de Bariloche, 1304, 2003.

FISICOQUÍMICA DE MATERIALES Y EL DESARROLLO DE MINICELDAS DE COMBUSTIBLE

Horacio R. Corti

Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyente, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: hrcorti@cnea.gov.ar

Resumen

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones pueden convertir energía química en eléctrica en forma eficiente y limpia, a temperaturas inferiores a los 100 °C, utilizando hidrógeno o compuestos con alta relación H/C como combustible. Es probable que la irrupción masiva de celdas de combustible en el mercado mundial se produzca a través de micro y miniceldas de baja temperatura, reemplazando a las baterías recargables como fuentes de potencia de equipos portátiles (computadoras, celulares, etc.). Al igual de lo que sucede en celdas de mediana y alta potencia, los materiales críticos para el desarrollo de celdas de combustible de baja potencia son los catalizadores, el electrolito conductor (membrana) y el propio combustible, a lo que se agrega el problema de la miniaturización. En este trabajo se describe el estado actual de la tecnología de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones con especial énfasis en las que utilizan metanol como combustible. Se describe la preparación de catalizadores y membranas conductoras y se analiza la conductividad eléctrica de estas membranas que podrían reemplazar al Nafion en celdas alimentadas con metanol.

Palabras clave: celdas de combustible; metanol; catalizadores; membranas; conductividad eléctrica.

Abstract

The proton exchange membrane fuel cells can convert chemical energy into electrical energy in an efficient and clean way, at temperatures below 100 oC, using hydrogen or compounds with high H/C ratio as fuels. Probably, the massive irruption of fuel cells in the world market will take place through low temperature micro- and minifuel cells, replacing rechargeable batteries as power sources in portable appliances (computers, phones, etc.). As occur with fuel cells of medium and high power, the critical materials for the development of low temperature fuel cells are the catalysts, the conducting electrolyte (membrane) and the fuel itself, along with the miniaturization issue. In this work the state of the art of the technology of proton exchange membrane fuel cells is described, with special emphasis in those using methanol as a fuel. The preparation of catalysts and membranes are described and the electrical conductivity of these membranes that might replace Nafion membranes in direct methanol fuel cells is analyzed.

Keywords: fuel cells; methanol; catalysts; membranes; electrical conductivity

Introducción

El período histórico que va desde la revolución industrial en el siglo XVIII con la explotación de las minas de carbón en Inglaterra hasta nuestros días puede considerarse, con la excepción de la energía de fisión nuclear, como la era de los combustibles fósiles. Esta era se extenderá probablemente hasta mediados del presente siglo y es, a decir de Carl-Jochen Winter [1], un "abrir y cerrar de ojos" entre la primera y la segunda civilización solar. La primera, utilizó

las energías renovables disponibles gracias a la energía del sol. La segunda, volverá a valerse de la energía solar y otras formas de tecnologías de energías renovables para conformar un esquema de energía sustentable. El hidrógeno, como vector de energía estará asociado a esta nueva civilización.

¿Cuándo ocurrirá esto?. Las actuales reservas mundiales indican que hay petróleo para alrededor de 40 años, gas natural para 70 años y carbón para más de 200 años. Por otra parte, 1 kg de hidrógeno equivale aproximadamente a la energía de 4 litros de nafta y a los valores actuales de la tecnología producirlo cuesta entre 4 y 6 veces más que producir el equivalente de nafta. Sin embargo, al reaccionar con oxígeno, el hidrógeno produce aproximadamente el doble de energía que la nafta. En resumen, mover un vehículo con hidrógeno cuesta hoy por hoy el doble que hacerlo con nafta. Esto puede llevar a pensar que la irrupción del hidrógeno como vector de energía a partir de fuentes primarias renovables demorará todavía mucho tiempo. Sin embargo, la creciente presión por la búsqueda de formas ambientalmente benignas de producción de energía es lo que muy probablemente termine por acelerar el ingreso del hidrógeno y de las tecnologías asociadas con su producción y su uso para la generación de energía. Como toda transición no será abrupta sino que por un tiempo convivirán el hidrógeno y los combustibles fósiles.

Una reciente publicación [2] del National Research Council (EEUU) predice para el siglo XXI:

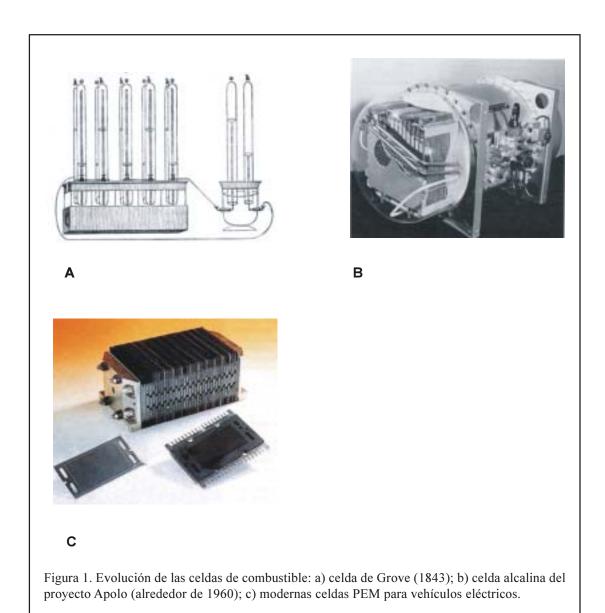
- Los combustible fósiles seguirán proveyendo la mayor parte de la energía mundial.
- Por condicionamientos ambientales habrá un rol creciente de la energía nuclear, solar y biomasa.
- Mayor producción de hidrógeno a partir de combustible fósil y una tendencia al uso de combustibles con mayor relación H/C.
- Desarrollo de tecnología económica de celdas de combustible para transporte y energía.
 Para ello señala como áreas claves de investigación:
- Catalizadores multifuncionales, membranas y materiales nanoestructurados, para la producción de H y combustibles líquidos a partir de gas natural (CH4), sin pasar por gas de síntesis.
- Ciencia de superficies, síntesis biodirigida y autoensamblado, para el desarrollo de catalizadores que reemplacen al Pt en celdas de combustible y membranas conductoras delgadas.
- Fotoelectroquímica: para la producción eficiente y económica de H a partir de energía solar.
- Fotobiología y genética molecular, para la producción eficiente y económica de H a partir de biomasa
- Tecnología de disposición de residuos, para la producción eficiente y económica de H a partir de energía nuclear.

Debemos tener presente, como señala C.E. Thomas [3], que no son los combustibles, sino las tecnologías las que compiten en esta etapa de transición. Las tecnologías que llevan al hidrógeno son, entre las más importantes, el reformado de combustibles con alta relación H/C, los conversores fotovoltaicos y los electrolizadores de alta eficiencia y las celdas de combustible.

Celdas de combustible

Las celdas de combustible difieren de las baterías electroquímicas sólo en el hecho que las especies que se oxidan en el ánodo y se reducen en el cátodo, es decir, el hidrógeno y el oxígeno, respectivamente, se alimentan en forma continua desde el exterior en lugar de formar parte de la celda electroquímica.

Inventada por William R. Grove, un abogado galés, en 1839 [4] la primera celda de combustible tenía la forma indicada en la Figura 1a. Los electrodos eran de platino y el electrolito era ácido sulfúrico. Su eficiencia era muy baja y pasó al olvido hasta 1932, en que Bacon [5] desarrolló una celda de combustible alcalina (usando solución de KOH como electrolito) que fue la base de la utilizada en la década del 60 por la NASA en su programa espacial Apolo (Figura 1b).



Los distintos tipos de celda de combustible que se conocen en la actualidad se clasifican según el tipo de electrolito que transporta la carga entre los electrodos. En la Tabla 1 se resumen los distintos tipos de celda y sus características principales, como la temperatura de operación y los materiales de los electrodos y el electrolito.

	•				
Tipo	Electrolito	T operación (°C)	Ánodo al CO	Cátodo	Tolerancia
PEM Membrana de Intercambio de H ⁺	Membrana Nafion	80-100	Pt/C	Pt/C	<0,3%
A	Alcali	80-100	Pt/C	Pt/C	<0,3%
Alcalina	acuoso				
AF	H_3PO_4	200-220	Pt/C	Pt/C	2% a 200 °C
Acido fosfórico					
CF	Li ₂ CO ₃ /	600-650	Ni-Cr sint	NiO	Sin efecto
Carbonato	K,CO,		Ni-Cu		
Fundido	2 3				
OS	$ZrO_{2}/Y_{2}O_{3}$	800-1000	Ni/ZrO ₂	LaMnO ₃	Sin efecto
Oxido sólido	2 2 3		2	3	
DMPEM	Membrana	40-150	Pt-Ru/C	Pt/C	Sin efecto
PEM de metanol directo	Nafion, PBI				

Tabla I Tipos de celdas de Combustible

En las celdas de combustible alimentadas con hidrógeno en el ánodo, las reacciones en cada electrodo son:

 $^{1/2}O_{2} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O$ $H_{2} \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$ CÁTODO:

ÁNODO:

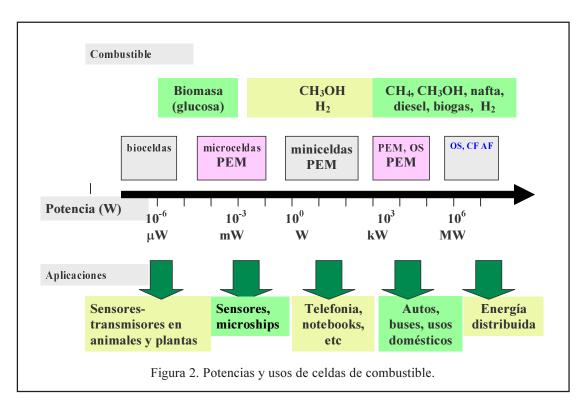
De modo que la reacción global en la celda de combustible es: ½ O₂ + H₂ → H₂O. El voltaje ideal (funcionamiento reversible) de una celda de combustible alimentada con H₂/O₂ es 1.18 voltios a 25°C y este valor disminuye con la temperatura.

La eficiencia de conversión de energía química en eléctrica en una celda de combustible ideal es el cociente entre la energía útil producida y la energía térmica almacenada en la reacción de formación de agua, es decir, el cociente $\Delta G/\Delta H=0.83$. La eficiencia real es del orden del 45-50% y puede alcanzar valores cercanos a 70% en cogeneración. Prácticamente emisión cero de NOx y SOx (aceptabilidad ambiental) y si el hidrógeno es obtenido a partir de fuentes renovables no hay emisión de CO₂. Aún cuando el hidrógeno se obtenga por reformado de gas natural u otro combustible fósil, la emisión de CO₂ por unidad de energía producida en una celda de combustible es menor que en el caso de una máquina térmica debido a la mayor eficiencia de la primera.

Las únicas celdas comercialmente disponibles en la actualidad son las de ácido fosfórico, las conocidas PC25 de UTC con potencias de 200 kW, que incluyen un reformador para convertir gas natural en hidrógeno. Hay varios centenares de estas celdas en EEUU y otros países desarrollados y recientemente se han instalado cuatro en Brasil.

Las celdas de membrana de intercambio de protones han alcanzado un alto grado de desarrollo en los últimos años por ser las más adecuadas para la propulsión de vehículos eléctricos (Figura 1c). Existen autos y buses experimentales que utilizan estas celdas y también se emplean para usos domiciliarios, por ejemplo, para la calefacción de casas. La comercialización de las celdas PEM de membrana de intercambio de protones se prevé para el 2005 [5]. Existen además celdas PEM alimentadas con metanol en lugar de hidrógeno y es probable que su utilización como reemplazo de baterías recargables en pequeños aparatos sea la forma de aparición masiva en el mercado de las celdas de combustible.

La Figura 2 muestra la extraordinaria gama de potencias y aplicaciones de las celdas de combustible que incluye las bioceldas de combustible, de reciente desarrollo en escala de laboratorio, y que poseen potencia suficiente para alimentar pequeños sensores o actuadores implantados en personas, animales o plantas.



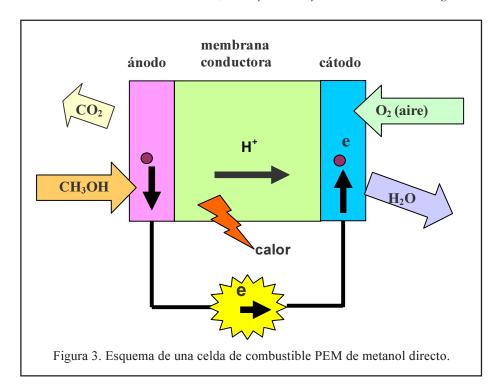
El desarrollo de celdas de combustible para generación de energía distribuida, para usos domiciliarios o para la propulsión de vehículos es un tema de alto valor estratégico. En los países desarrollados el tema es estudiado desde los aspectos básicos, aplicados y comerciales desde hace más de veinte años y ha sido priorizado en los últimos años [6] debido a la creciente preocupación por los problemas ambientales que acarrea el uso de combustible fósil.

Celdas de combustible de metanol directo

Nuestro grupo en CNEA cuenta con capacidad para abordar el estudio de los materiales y procesos de las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones. En esta etapa abordamos el desarrollo y la caracterización fisicoquímica de materiales críticos para estas celdas cuando son alimentadas con metanol (Figura 3), por considerar que es una tecnología aún en desarrollo y donde es posible realizar aportes innovativos.

Los desafíos actuales de las celdas de combustible de metanol directo son en la actualidad [7]:

- Aumentar la eficiencia de la electro-oxidación de metanol en el ánodo
- Mejorar la conductividad eléctrica de la membrana de intercambio e impedir la permeación ("crossover") de metanol del ánodo al cátodo.



En base a esto hemos encarado el desarrollo de los catalizadores y las membranas utilizados en celdas PEM de metanol directo y su caracterización fisicoquímica, con el propósito de optimizar la eficiencia de conversión electroquímica de estas celdas.

Catalizador anódico

El primer desafío tiene que ver con la característica del catalizador en cuanto a su composición química y su estructura sobre el soporte carbonoso. Los catalizadores utilizados en las celdas PEM son a base de nanopartículas de negro de platino, de unos pocos nanometros, dispersas en micropartículas de carbón (Vulcan XC-72). Esto ha permitido reducir la carga de platino en los electrodos de 4 a 0,1 mg/cm², tornando a esta celda comercialmente apta. En el caso de las celdas PEM de metanol directo, el Pt se envenena con el CO producido en la electro-oxidación del CH₃OH. Desde hace varios años se sabe que este problema se evita utilizando catalizadores bimetálicos, en particular los de Pt-Ru, presentan buenas características para la oxidación directa de metanol.

Los catalizadores de Pt y Pt-Ru se prepararon recurriendo al método de reducción de precursores (H₂PtCl₆ y RuCl₃) utilizando ácido fórmico 0,5 M a 80 °C [8]. La morfología del depósito sobre Vulcan XC-72 se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y se muestra en la Figura 4, donde se compara nuestro catalizador con los comerciales (De Nora, ETEK División, EEUU). El tamaño de las nanopartículas de Pt es cercano a la resolución del TEM pero puede observarse un tamaño mayor de partícula (pero inferior a 10 nm) en el caso del catalizador obtenido por el método del ácido fórmico. El tamaño medio para el catalizador comercial es cercano a 3 nm [9].

Actualmente se está realizando la caracterización electroquímica de los catalizadores utilizando celdas electroquímicas de flujo de alta temperatura que permiten reproducir las condiciones de operación de una celda de combustible PEM.

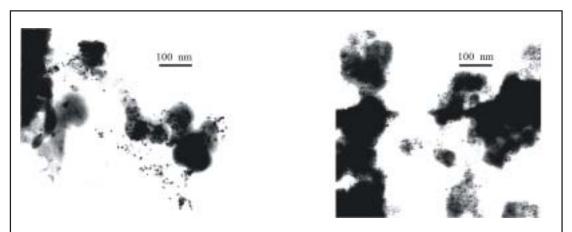


Figura 4. Microscopía TEM de catalizador de Pt sobre Vulcan XC-72. Izquierda: obtenido por el método de ácido fórmico. Derecha: catalizador comercial.

La membrana

La membrana a través de la cuál se produce la conducción de protones en las celdas PEM es Nafion (marca registrada de Dupont), una resina fluorada con grupos sulfónicos que le confieren carga negativa fija. Los contraiones positivos, en este caso los protones, pueden moverse a través de la misma con mucha facilidad.

En celdas PEM de metanol directo, el Nafion no es utilizable por su alta permeabilidad al metanol ("crossover"). Por ello hemos desarrollado membranas de polibenzoimidazol (PBI), disolviendo el polímero en N,N dimetilacetamida, extendiendo la solución sobre placas de vidrio plano y formando membranas de espesor variable por evaporación del solvente en vacio. El PBI es un polímero neutro que puede doparse con ácidos o con bases. El dopado con H₃PO₄ es muy utilizado en el caso de celdas de metanol directo y la cantidad de carga en la membrana se mide por el % de dopado de la membrana, igual a 100. (moles de H3PO4 / moles de unidad PBI). Según la literatura estas membranas parecen tener mejores características que las de

Nafion y son capaces de trabajar a temperaturas de 150°C donde la oxidación de metanol ocurre a velocidades razonables.

La Figura 5 resume la información disponible [10-13] sobre la conductividad eléctrica de membranas de Nafion y de PBI dopadas con distintas concentraciones de ácido.

La dependencia con la temperatura no es muy clara y las medidas fueron realizadas en condiciones donde el equilibrio entre la membrana y el medio externo no está asegurado dado que la actividad de agua podría ser distinta en ambas fases. Algunos de estos estudios utilizaron

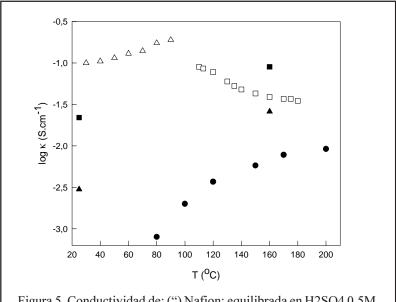


Figura 5. Conductividad de: (") Nafion: equilibrada en H2SO4 0,5M, aw=1.0 (Ref.1); (n) Nafion: equilibrada en H3PO4 85%, aw=0.49 (Ref.2); (Ï%) PBI: H3PO4 600%, aw =0 (Ref.3); (2%) PBI: H3PO4 500%, aw =0.8; (%) PBI: H3PO4 1000% aw =0.8 (Ref.4).

técnicas AC con dos electrodos, que llevan a errores por procesos en la interfaz membranaelectrodo [14]

Nuestras medidas fueron realizadas utilizando el método de corriente continua de 4 electrodos, con una celda construida con teflón y electrodos de platino. La separación entre electrodos de medida es de 11 mm y las membranas (5 x 40 mm) están en equilibrio isopiéstico con la solución de ácido en la que fueron equilibradas. Los espesores de las membranas de Nafion y PBI fueron de 190 mm y 250 mm, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6 y las principales observaciones son:

- La conductividad del Nafion resulta independiente de la concentración de H₃PO₄ en la membrana: la concentración de H⁺ provista por los grupos -SO3- es la determinante de la conductividad dado que la concentración de H₃PO₄ en Nafion es entre 2 y 3 veces inferior a la concentración de la solución acuosa en equilibrio y el grado de disociación del ácido es bajo.
- La conductividad del Nafion decrece monótonamente al aumentar la temperatura: efecto atribuible a un descenso en la cantidad de agua en la membrana.
- La conductividad del PBI es fuertemente dependiente del grado de dopaje: 150% (6M)
 215% (11M); 120 °C: 225% (6M) 450% (11M).
- La conductividad de las membranas de PBI dopadas en H₃PO₄ 11M es superior a la de otras con mayor grado de dopado [12,13]: se concluye que la mayor concentración de H₃PO₄ en estas últimas produce un descenso en la conductividad. Esto surge al analizar nuestras medidas de conductividad de H₃PO₄ en solución acuosa, en la Figura 7, donde se observa un máximo en conductividad que se desplaza desde ~5M a 30°C hasta ~13 M a 90°C.

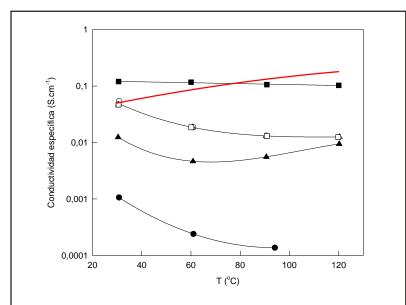
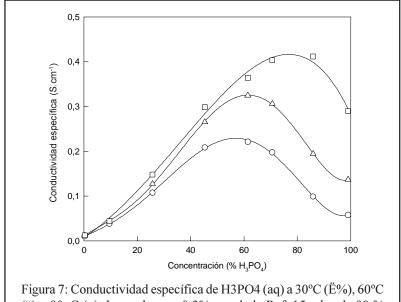


Figura 6. Membranas de Nafion equilibradas en H3PO4 1M (Ë%), 6 M (") y 11 M (n). Membranas de PBI dopadas con H3PO4 1M (Ï%), 6 M (29 %) y 11 M (9 %). La línea roja corresponde a las predicciones del modelo para membranas dopadas con H3PO4 11 M.



(") y 90oC (n). Los valores a 0.3% son de la Ref. 15 y los de 99 % son de la Ref. 12.

Un modelo simple de conducción en las membranas de PBI dopadas con $\rm H_3PO_4$ es considerar que la membrana se comporta como una fase porosa no conductora embebida de solución acuosa de ácido fosfórico a la concentración existente en la membrana, siendo esta fase la responsable de la conducción. Los cálculos se realizaron utilizando la densidad de la membrana

dopada y la fracción en volumen de solución en la misma obtenida por elusión del ácido y posterior secado de la membrana. El resultado de aplicar este modelo (línea roja en la Figura 6) indica que a baja temperatura la conducción es superior a la predicha por este modelo simple.

Una posible explicación es la presencia de un mecanismo tipo Grotthus donde el anillo imidazol provee un camino para la conducción protónica. Este mecanismo se ha propuesto [12] para explicar la conductividad de mezclas de H₃PO₄ con imidazol. A temperaturas más elevadas este mecanismo deja de ser efectivo y la conductividad predicha es mayor que la observada.

Conclusiones

Del análisis del estado del arte de la tecnología de celdas de combustible se puede afirmar que las celdas PEM de metanol directo serán muy probablemente las primeras en alcanzar la etapa de comercialización, incorporadas a equipos portátiles de uso masivo. Es importante contar con experiencia de I+D en estas fuentes alternativas de energía y explorar la posibilidad de su desarrollo utilizando materiales producidos localmente.

Los catalizadores y membranas descriptos en este trabajo, junto con otros materiales críticos para la construcción de miniceldas de combustible, como los soportes de los catalizadores anódicos y catódicos, pueden ser empleados en prototipos para aplicaciones específicas. Este es el objetivo final de este proyecto, que tendrá impacto sobre otras áreas de desarrollo incipiente en nuestro país como ser la ciencia de nanomateriales y la tecnología de dispositivos microelectromecánicos.

Agradecimientos

Las medidas experimentales fueron realizadas por becarios de CNEA y CONICET, Lic. Elizabeth Bagnato e Ing. Federico Nores Pondal. Agradezco a CNEA y a CONICET por la ayuda económica parcial brindada (proyectos P5-PID-36-3 y PIP 384/98).

Referencias

- [1] Winter, C-J. en *On Energies of Change: The Hydrogen Solution*, Cap.6, C-J. Winter (Editor), Gerling, Munich, 2000.
- [2] Challenges for the Chemical Sciences in the 21st Century: Energy and Transportation, The National Academy Press, Washington, D.C., 2003.
- [3] Thomas, C.E. en *On Energies of Change: The Hydrogen Solution*, Cap. 5, C-J. Winter (Editor), Gerling, Munich, 2000.
- [4] Grove, W.E. Philos. Mag., Ser. 3, 127, 14 (1839).
- [5] K. Yeager, New Scientist, 18 Nov.2000
- [6] The Hydrogen Economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs. Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use. The National Academy Press, Washington, D.C., 2004.
- [7] Hogarth, M.P y Ralph, T.R., Platinum Metals Rev. 46, 146 (2002).
- [8] Gonzalez, E.R, Ticianelli, E.A., Pinheiro, A.L.N. y Perez, E.A., Patente Brasileña INPI-SP No 003121, 1997.
- [9] Lizcano-Valbuena, W.H., Paganin, V.A. y Gonzalez E.R., Electrochim. Acta, 47, 3715 (2002).
- [10] Zawodzinski, C., Springer, T., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Judith, V. y Gottenfeld, S., J. Electrochem. Soc., 140, 1981 (1993).
- [11] Savinell, R., Yeager, E., Tryk, D., Wainright, J., Weng, D., Lux, K, Litt, M., y Rogers, C., *J. Electrochem. Soc.* 141, L46 (1994).
- [12] Schechter, A. y Savinell, R.F., Solid State Ionics 147, 181 (2002).
- [13] Hasiotis, C., Deimede, V. y Kontoyannis, C., Electrochim. Acta, 46, 2401 (2001).
- [14] Cahan, B.D. y Wainright, J.S., J. Electrochem. Soc. 140, L185 (1993).
- [15] Wright, J.M., Lindsay, Jr. W.T. y Druga, T.R., Report WAPD-TM-20. Bettis Atomic Power Laboratory, 1961.

CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Gerardo Thern y Adolfo Marajofsky

Unidad de Combustibles Nucleares, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Pcia. Bs. As., Argentina.

E-mail: mara@cnea.gov.ar

Resumen

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) presentan ventajas sobre otros tipos de celdas por su alta eficiencia, por su coproducto calor de alta temperatura, su flexibilidad en combustibles y por ser de estado sólido. Se describen los dos diseños principales, tubular y planar, y sus perspectivas en el mercado de generación distribuida. El desarrollo de celdas SOFC requiere de la acción coordinada del gobierno, de empresas y centros de desarrollo para lograr superar las actuales barreras que impiden su introducción masiva. Se enumeran los principales problemas tecnológicos por resolver y se reseñan las actividades realizadas por nuestro grupo en el Centro Atómico Constituyentes.

Palabras clave: celda combustible SOFC; tubular; planar; interconector; generación distribuida.

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) have an advantage over other types of cells due to their high efficiency, high-temperature by-product heat, flexibility in fuels, and their solid state. The two main designs, tubular and planar, and their perspectives in the distributed generation market are described. The development of SOFCs requires a coordinated action from the government, companies, and development centers in order to overcome the existing barriers to their massive introduction to the market. The main technological problems to be solved are identified, and the activities carried out by our group at the Constituyentes Atomic Center are reported.

Keywords: SOFC fuel cell; tubular; planar; interconnector; distributed generation.

Introducción

Las celdas de combustible prometen un salto tecnológico en la generación de energía eléctrica. Esta tecnología ofrece un potencial reemplazo de las tecnologías convencionales de generación por combustión en aplicaciones estacionarias y móviles. Las celdas de combustible operan con cualquier combustible rico en hidrógeno ya sea fósil o renovable.

En las celdas de combustible la generación de electricidad se produce a través de la combinación electroquímica directa de un combustible y un oxidante. Las ventajas de las celdas de combustible se originan en su alta eficiencia, baja incidencia contaminante en el medio ambiente, fácil mantenimiento dado que no tienen partes móviles, aptitud para usar múltiples combustibles, tamaño pequeño, modularidad y operación en forma silenciosa.

Los diferentes tipos de celdas de combustible se diferencian por el electrolito usado. Los cinco tipos principales de celdas son de ácido fosfórico, de membrana de intercambio protónico, carbonato fundido, óxido sólido (SOFC) y alcalinas.

Las celdas combustibles de óxido sólido utilizan un óxido cerámico conductor de iones como electrolito. Su temperatura de operación está entre 600 y 1000 °C para asegurar una adecuada conductividad iónica.

Las SOFC tienen varias ventajas sobre otros tipos de celdas de combustible. La primera y más importante es que tienen alta eficiencia. Producen además como coproducto calor de alta temperatura utilizable en aplicaciones de cogeneración así como en reformado interno de combustible dadas las temperaturas de operación. Dado que las SOFC tienen electrolitos sólidos, hay pocos problemas de corrosión de materiales y las celdas pueden fabricarse en delgadas láminas y formas variadas que no son posibles en electrolitos líquidos. Otras ventajas incluyen la posibilidad de usar no sólo $\rm H_2$ como combustible, ni necesitar metales nobles como catalizadores. Sin embargo, las SOFC tienen requerimientos de materiales y procesamiento mucho más severos que los otros tipos de celdas. Tienen además problemas con los ciclados térmicos e incompatibilidad térmica entre componentes y degradación. Merecen consideración los tiempos excesivos de calentamiento y envenenamiento de componentes debidas a impurezas en el combustible y deposición de carbón.

Las celdas SOFC han sido objeto de intenso desarrollo en muchos laboratorios extranjeros desde hace varias décadas. Ya de los años 60 data el diseño conocido como de celda segmentada en serie. El esfuerzo se ha intensificado recientemente, y el tema se ha difundido en amplios sectores académicos e industriales y ha originado programas gubernamentales orientados a promover su introducción masiva mejorando su performance técnica y disminuyendo sus costos.

Las celdas de combustible jugarán un rol significativo en la generación eléctrica distribuida, esto es, generación modular cerca del punto de uso, pero constituirán una de las varias tecnologías posibles para contar con electricidad y energía térmica limpia y eficiente.

Existe además una intensa competencia entre las naciones desarrolladas dado que se prevé un mercado global para la generación de energía a partir de celdas de combustible estimado en u\$s 5000 millones para el año 2010, con la consecuente la creación de fuentes de trabajo y actividad industrial. En el desarrollo tecnológico participan muchos laboratorios nacionales que, paralelamente, están en el de la energía nuclear (Argonne, Idaho Falls en USA, Juelich en Alemania, Risoe en Dinamarca etc.)

La tecnología SOFC ya está en una fase precomercial y lo que condiciona una amplia penetración en los mercados es el costo, que se estiman en u\$s 700 /kW dentro de un par de años. A estos valores se anuncian aplicaciones en la generación eléctrica distribuida, en cogeneración, en el transporte en forma de unidades de potencia auxiliar (APU), en sistemas mixtos celda de combustible – micro turbina y otras.

Queremos resaltar los siguientes puntos:

- El presente nivel tecnológico en SOFC es producto de largos años de investigación.
- Se puede ubicar la base tecnológica de las SOFC dentro de la ciencia de materiales, particularmente, cerámicos multicapa, procesos de conformado, materiales porosos, sinterizado, electroquímica y cinética en electrodos y reformado de combustibles.
- El desarrollo de las SOFC continúa tanto en aspectos más básicos, relativos a nuevos
 materiales para electrodos y electrolitos, como en aspectos tecnológicos en el stack, en
 componentes del mismo, en técnicas de fabricación, en durabilidad, reducción de costos,
 potencias específicas (kW/cm² de stack), características operativas (tiempo de puesta en
 marcha), etc.

- La tecnología está rápidamente alcanzando la etapa comercial, y existen intereses comerciales, y también de los gobiernos, en juego.
- Las aplicaciones en defensa son un motor importante a tener en cuenta.

Enfoque de la División Elaboración de Combustibles Avanzados (DECA)

En Argentina, ya se ha reconocido en distintos ámbitos, la necesidad de establecer un programa de celdas de combustible que incluirá las SOFC, por su potencialidad. Existen esfuerzos aislados en el área universitaria académica y en los organismos gubernamentales de investigación y desarrollo, pero indudablemente se requiere coordinación de esfuerzos.

Nuestra División realiza desde hace 3 años, al margen de sus tareas normales, una labor exploratoria informativa y que incluye estudios experimentales. Este tema fue introducido por uno de nosotros que hace ya 12 años, en una visita al Laboratorio de Argonne, contactó un grupo de trabajo, dedicado al desarrollo de SOFC.

Estos sondeos han reforzado la idea que la elección de las SOFC como materia de desarrollo tecnológico es conveniente y de interés, dada que es previsible su futura relevancia, dada nuestra experiencia en fabricación de cerámicos nucleares con muchos aspectos básicos en común. Por la amplitud del tema esta tarea preliminar, debe conducirnos a concentrar esfuerzos en puntos específicos, y lograr resultados de valor práctico para potenciales interesados.

Los destinatarios de los resultados tecnológicos que se produzcan en este trabajo serán las empresas privadas las cuales mostrarán, sin duda, interés creciente en la medida que aparezcan oportunidades de negocio o vislumbren el potencial de la tecnología.

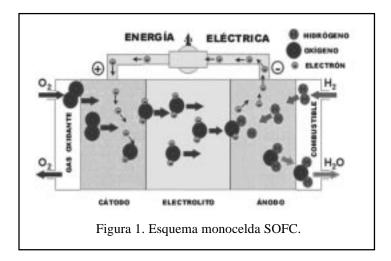
Una ventaja a nuestro favor es la del salto tecnológico, es decir, no necesitaremos recorrer todo el camino que ha desembocado en la tecnología presente, en la medida que sepamos aprovechar lo que se encuentra en la literatura abierta y lo que pueda lograrse mediante acuerdos de cooperación y convenios con laboratorios y empresas.

Los aspectos claves muy probablemente no estarán gratuitamente a disposición y será nuestra tarea dilucidarlos. La evaluación de la tecnología y el camino a seguir se basará en una continua revisión de la bibliografía, de contactos con los fabricantes y con laboratorios gubernamentales extranjeros. Dado que el tema trasciende las posibilidades del grupo se buscarán formas de cooperación con otros grupos de la CNEA, en particular, en los Departamentos de Materiales de los distintos Centros Atómicos.

Sistemas de generación basados en celdas de combustible

El principio de funcionamiento es similar al de una pila eléctrica, con la diferencia que los reactivos, generalmente un gas combustible (H_2) y aire se introducen a medida que se consumen y los productos de la reacción química (vapor de H2O) se eliminan a medida que se producen, permitiendo la generación continua de electricidad. En una pila tradicional los reactivos, generalmente sólidos o líquidos, están contenidos en su interior, y se agotan.

Constan de un electrodo de combustible (ánodo), y un electrodo de aire (cátodo), separados por un electrolito. Este conjunto constituye la monocelda, que produce aproximadamente 0.80 V y hasta 1500 A/cm² según el tipo. La interconexión de múltiples monoceldas permite obtener voltajes y corrientes útiles. (Figura 1) [1].



Un sistema de generación SOFC está compuesto por tres subsistemas: el reformador o procesador de combustible, la pila de celdas y un convertidor DC/AC. Se necesita un subsistema de gestión de calor si la energía recuperable no se utiliza totalmente en alguna forma de cogeneración.

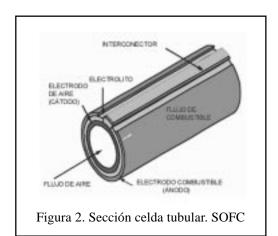
El procesador de combustible combina el combustible con vapor de agua recuperado de la sección de potencia y genera un gas rico en H₂ y CO que alimenta la pila en la sección de potencia. En la pila este gas es oxidado por oxígeno del aire generándose agua, CO₂ y calor, produciéndose en el proceso energía DC. Esta es transformada en el convertidor de potencia utilizable AC con frecuencia y voltaje apropiados.

Diseño de monoceldas y apilamientos (stack) SOFC

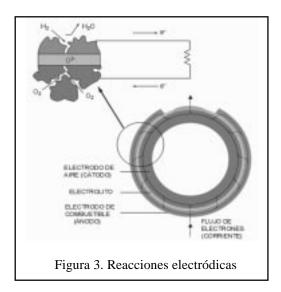
Dos diferentes configuraciones se están desarrollando para SOFC, motivadas por consideraciones de: 1) cómo sellar el compartimiento anódico y catódico, 2) facilidad de fabricación y 3) minimización de pérdidas por resistencia eléctrica. Los dos principales tipos son la tubular y la planar.

Los materiales que emplean los conceptos más experimentados son:

- a) Electrolito: Zirconia totalmente estabilizada, YSZ (ZrO₂-8%mol Y₂O₃)
- b) Ánodo: cermet Ni-YSZ
- c) Cátodo: (Lantano, estroncio) Manganito, La1-xSrxMnO₂1-d
- d) Interconectores cerámicos: Lantano Cromito, LaCrO₃
- e) Interconectores metálicos: diversas aleaciones, las de cromo y hierro con dispersión de óxidos presentan coeficientes de dilatación similares al YSZ.



Diseño tubular sin sello: El diseño está configurado como una monocelda por tubo. La celda se compone de capas, con el electrodo de aire (cátodo) con una interconexión axial que lo hace accesible y permite conectar las celdas en serie.



Los prototipos comerciales fabricados por Siemens-Westinghouse en Pittsburgh, EE.UU., tienen un diámetro de 2,2 cm y un largo de 150 cm, siendo cerrados en un extremo. (Figura 2) La temperatura de operación es de 1000 °C, el aire se introduce en el interior del tubo por un tubo de alimentación y el combustible se suministra al exterior del tubo. El potencial a circuito abierto del tubo es de 900 a 1000 mV (Figura 3). A presión atmosférica con temperatura uniforme de 1000 °C, 85% de utilización de combustible y 25% de utilización de aire, una monocelda tubular SOFC genera hasta 210 W DC.

En la década de los 90 se estableció su viabilidad comercial y la performance, culminando con un prototipo de 100 kW con cogeneración, alcanzándose en los tubos de 150 cm una degradación del voltaje menor de 0,1% cada 1000 horas y la resistencia a más de 100 ciclos térmicos. En la actualidad hay alrededor de una decena de equipos de mas de 100 kW en demostración.

Si la SOFC se presuriza, se incrementa el voltaje y la performance, por ejemplo, la operación a 3 atmósferas incrementa la potencia de salida en aproximadamente el 10 %. Lo que justifica el mayor costo de la presurización es que en estas condiciones es factible integrar la celda de combustible con una turbina de gas. En niveles de potencia de 2 a 3 MW los análisis revelan que las eficiencias eléctricas posibles rondan el 70%. Actualmente la tecnología de fabricación de celdas tubulares se considera compleja, requiriendo un muy crítico control de las variables del proceso.

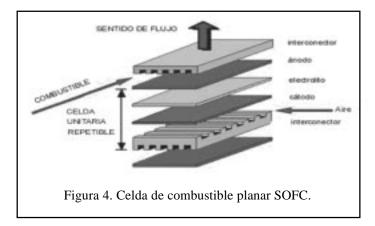
Placas planas: Este diseño tiene una geometría muy simple de la celda y distintas opciones de fabricación. Las celdas son planas, delgadas, con forma cuadrada o circular con interconectores que permiten una conexión eléctrica en serie y que canalizan además el flujo de gases en co-corriente o flujo cruzado. Los componentes, las monoceldas y los interconectores, que se ensamblan con sellos, para evitar el mezclado del aire y el combustible.

La Figura 4 esquematiza los partes del stack. El electrolito puede ser el componente más grueso actuando como soporte, pero últimamente se ha empleado el ánodo como soporte, lo que permite capas de electrolito delgadas, disminuyendo la caída óhmica en el mismo y posibilita la operación a temperaturas más bajas.

La disminución de las temperaturas de operación permite el uso de aceros inoxidables ferríticos en la fabricación de los interconectores. A temperaturas menores de 800°C, la velocidad de corrosión es tolerable. Dada la disminución de conductividad del electrolito YSZ, el espesor

del mismo no debe sobrepasar los 15 micrones, si la temperatura es de 700 °C. Para llegar a temperaturas mas bajas se recurre a electrolitos más conductores, como zirconia dopada con escandio, galato de lantano o ceria dopada con gadolinio.

La fabricación de las placas cerámicas delgadas de electrolito puede realizarse mediante el proceso de colado de cintas o "tape casting", Para



aplicación de los electrodos sobre la lámina de electrolito se emplea usualmente la serigrafía ("screen printing"). Los desarrollos de ánodo soporte comenzaron con la fabricación de pequeñas placas por prensado uniaxial prefiriéndose actualmente el "tape casting". En este caso, el electrolito se aplica por "spray pyrolisis", "slurry coating", "plasma spraying", "spin coating" y otros métodos. [2]

Una secuencia de fabricación de monoceldas soportadas por el electrolito con los materiales anteriormente mencionados comprende las siguientes etapas: 1) colado de la lámina de electrolito y sinterización; 2) aplicación de la capa de ánodo y sinterización y 3) aplicación de la capa de cátodo y sinterización. Las temperaturas de sinterización de las sucesivas etapas va generalmente en disminución de 1550 °C a 1200 °C.

Programas de desarrollo tecnológico

A modo de ejemplo describiremos brevemente el originado en EE.UU., la Asociación para Conversores de Energía de Estado Sólido (Solid State Energy Conversión Alliance, SECA) [3]. Este programa a 10 años fue puesto en marcha por el Departamento de Energía del Gobierno de EE.UU. e integra a consorcios de empresas industriales, un programa de tecnología básica y acciones de gobierno con el objetivo de lograr un costo de u\$s 400 kW para la tecnología de celdas planares de 5 -10 kW.

Los consorcios de empresas industriales deben desarrollar competitivamente los conceptos tecnológicos SOFC propuestos, tienen el acceso a los mercados, entienden las especificaciones para el usuario, coordinan con la fabricación y proveen "input" para conformar el programa de desarrollo de la tecnología básica.

El programa de tecnología básica provee I+D para resolución de problemas. Participan universidades, compañías de I+D y laboratorios nacionales, y se focaliza en procesamiento de combustible, fabricación, control y diagnóstico, electrónica de potencia, sistemas térmicos y ciencia de materiales.

La acción de gobierno nivela las inversiones federales a través de múltiples organismos, alienta una perspectiva nacional amplia al desarrollo de la tecnología SOFC que trasciende los intereses específicos de las compañías e integra y gerencia los proyectos de las empresas con el programa de tecnología básica.

Estimamos que el SECA es un buen ejemplo que debería ser seguido en nuestro país; es imprescindible que se genere un programa nacional que conste de los tres sectores constitutivos mencionados: gobierno, empresas y sistema de ciencia y técnica.

Principales necesidades en el núcleo de la tecnología

Estas se refieren a la tecnología planar. Se pueden agrupar en cuatro áreas principales de trabajo, siendo los tres principales problemas en cada una de ellas los siguientes:

- 1. Materiales para celdas y fabricación: a) interconectores estables, b) sellos para combustible oxidante c) reformado interno oxidación directa.
- 2. Procesamiento de combustible: a) ánodo tolerante al azufre, b) cinética de catalizadores, parámetros, c) utilización de combustible en el ánodo.
- 3. Sistemas/Stack, modelado y performance: a) ciclos térmicos y arranque rápido, b) modelos para performance de celda y stack, c) sensores, aislación, sopladores e intercambiadores de bajo costo.
- 4. Electrónica de potencia: a) interfase de la celda con la electrónica de potencia, b) materiales y procesos de fabricación, c) modelado de interfases eléctricas.

Futuro de las celdas de combustible

El futuro comercial de las celdas de combustible está a ocho años, dados los obstáculos técnicos y económicos a resolver y la red de hidrógeno [4]. El costo es la mayor barrera en todos los tipos de celdas de combustible y para todas las aplicaciones. La durabilidad es el segundo mayor obstáculo. Se requieren en sistemas estacionarios: 40000 h y en transporte: 5000 h

La durabilidad y confiabilidad de los componentes del balance de planta (compresores, intercambiadores de calor, sensores, etc.) debe incrementarse.

Dadas las inversiones y riesgos asociados para vencer estas dificultades se recomienda la coparticipación publica y privada donde gobierno y empresas, trabajan mancomunadamente.

Perspectivas para la energía distribuida

El mercado de energía distribuida (GD) puede clasificarse en tres grandes sectores: a) industrial, b) comercial y c) residencial.

En EE.UU. se estima que en el año 2001 la capacidad instalada total en GD estaba entre 34 y 75 GW, con un crecimiento anual estimado de 7% anual, sensiblemente mayor al de la capacidad total de generación, del 1.5 % anual.

La adiciones estimadas en GD hasta el año 2010 son de 72 GW, incluidas todas las tecnologías de generación. Para las celdas de combustible se prevé una participación preponderante en el sector residencial con 3,5 GW, lo que representa 500.000 unidades, entre las cuales las celdas SOFC planares, tendrán un significativo porcentaje. En los otros sectores habrá presencia compartida con otras tecnologías.

La tecnología de celdas SOFC tubulares con generadores de potencias superiores a 100 kW estará presente en los sectores industrial en modalidades de generación continua, de standby o emergencia, energía premium y de punta ("peak-shaving"), y en el sector comercial, como energía premium y de "stand-by" o emergencia.

En Argentina si estimamos la capacidad de GD en de alrededor del 5% de la capacidad total instalada tendríamos 1 GW, unas 50 veces menos que en EE.UU. Si el mercado crece al mismo ritmo, deberíamos esperar en el sector residencial unos 50 MW, lo que representaría unas 10.000 unidades SOFC planares hasta el año 2010.

Panorama actual de sistemas generadores estacionarios SOFC

Por conveniencia, se denominan sistemas estacionarios pequeños a los sistemas de potencias menores de 10 kW y sistemas estacionarios grandes a los que superan esta potencia [5, 6].

En sistemas estacionarios grandes, cuya potencia promedio es de 200 kW, existen entre todas las tecnología de celdas, unos 600 equipos instalados en el mundo. La participación de los sistemas SOFC es del 5%, siendo la mayoría sistemas de ácido fosfórico. En el año 2003 se han instalado 60 equipos, incrementándose la participación SOFC y de carbonato fundido en detrimento de las celdas de fosfórico. El combustible preferido es el gas natural y se encuentran instalados principalmente en Europa, Japón y EE.UU.

En sistemas estacionarios pequeños de potencias entre 1 y 5 kW el acumulado entre los años 1997 y 2003 es de 2000 equipos. La tecnología es predominantemente SOFC (75% de los equipos). Un nicho promisorio para las SOFC de pequeña potencia es el de las unidades de potencia auxiliar para automotores, (Figura 5).

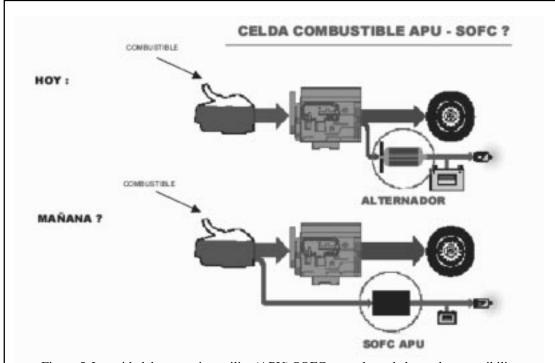


Figura 5. La unidad de potencia auxiliar (APU) SOFC reemplaza al alternador y posibilita en el automotor la conversión de muchos sistemas mecánicos en eléctricos.

Desarrollo de monoceldas cerámicas en el CAC

El trabajo se orienta hacia las celdas planares en razón de su geometría simple y variadas opciones de fabricación, teniendo en cuenta que se predice una gran demanda para ellas. Se ha encarado la fabricación y ensayo de monoceldas y stacks de celdas planas partiendo de polvos cerámicos comerciales y se están probando distintas vías de fabricación. Los materiales son los

de la primera generación, zirconia estabilizada (YSZ), cermet Ni,YSZ, La1-xSrxMnO31-d e interconectores de aceros inoxidables ferríticos.

El objetivo es visualizar las dificultades de las diversas opciones en cuanto a fabricación, performance en corto y mediano plazo, etc. Las tareas en curso comprenden técnicas de fabricación por "slip casting", "spin coating", aerografía, ensayo de monoceldas soportadas por el electrolito, construcción de un primer dispositivo para la prueba de monoceldas y desarrollo de la fabricación de monoceldas soportadas por el ánodo. Existe también un proyecto de un stack con celdas de 30x30 mm.

Conclusiones

Las celdas SOFC se encuentran en un estado de maduración comercial, orientándose los esfuerzos a su abaratamiento y al incremento de durabilidad y robustez. Se espera en 6 a 8 años llegar a costos razonables de u\$s 400 /kW. en celdas planares. Hay dos aplicaciones principales: generación distribuida (1 a 1000 kW), y en sistemas auxiliares APU para el transporte de aproximadamente 5 kW.

Para su desarrollo en Argentina habría que establecer un programa nacional tripartito similar al SECA (EE.UU.). Se necesita un fuerte impulso estatal, de las Secretarías de Energía, de Transporte, y de Ciencia y Técnica. Es imprescindible un fuerte impulso a la generación de una normativa regulatoria adecuada y laboratorios de verificación y caracterización. Se necesita el apoyo a estas tecnologías mediante legislación adecuada.

Por las previsiones y las características de nuestro país (desarrollo económico y social, recursos gasíferos, distribución poblacional), las celdas SOFC tienen excelentes perspectivas para su incorporación como sistema eléctrico complementario.

Referencias

- [1] Minh, N.Q., Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier, 1995.
- [2] Singhal, S.C. Solid State Ionics, 135 (2000) 305–313.
- [3] www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/SECA/seca02.html 21k 2003-10-31.
- [4] Parrish, A., Fuel Cell Today, 13 de marzo, 2003.
- [5] Cropper, M., Fuel Cell Today, 17 de setiembre, 2003
- [6] Giger, S., Cropper, M. Fuel Cell Today, 30 de julio, 2003

CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA OPERABLES CON GAS NATURAL O CON HIDRÓGENO

Diego G. Lamas y Noemí E. Walsöe de Reca

CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos) CITEFA-CONICET. Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (1603) Buenos Aires, Argentina. E-mail: dlamas@citefa.gov.ar; walsoe@citefa.gov.ar

Resumen

El objetivo del trabajo es la generación de energía eléctrica empleando celdas de combustible cerámicas, conocidas como "celdas de óxido sólido", con hidrocarburos (principalmente, gas natural) o con hidrógeno como combustibles. Se sintetizan y caracterizan materiales modernos para electrolitos sólidos y electrodos (algunos nanocristalinos) con el objeto de reducir la temperatura de operación de las celdas de combustible a 500-700°C respecto de las convencionales (800-1000°C), incluyendo nuevos materiales propuestos en el CINSO. Se estudian las reacciones electrolito-electrodo y los procesos catalíticos que se producen en las celdas, la degradación de los materiales por fatiga térmica, la compatibilidad de los materiales componentes en cuanto a expansión térmica y estabilidad química en atmósfera reductora u oxidante, el envejecimiento de los materiales y los mecanismos de deformación (superplasticidad de los compuestos nanocristalinos), etc. Asimismo, se investigan nuevos diseños para simplificar los dispositivos alimentados con hidrocarburos como las "celdas de combustible de una cámara" que operan con mezclas de hidrocarburo y aire (sin necesidad de separar ambos gases como en las celdas de combustible convencionales) empleando electrodos selectivos a cada gas. Prototipos de estas celdas están ya en funcionamiento en el CINSO. Cuando las celdas operan con hidrógeno como combustible surgen ventajas tales como una mayor eficiencia y eliminación completa de la emisión a la atmósfera de dióxido de carbono. Este gas genera el efecto invernadero y su presencia en la atmósfera es una de las causas principales del calentamiento global. Si se emplean hidrocarburos como combustible, se produce CO, (g), pero la cantidad de gas por unidad de energía es baja dada su alta eficiencia.

Palabras clave: generación de energía eléctrica; celdas de combustible cerámicas de temperatura intermedia; hidrocarburos; gas natural.

Abstract

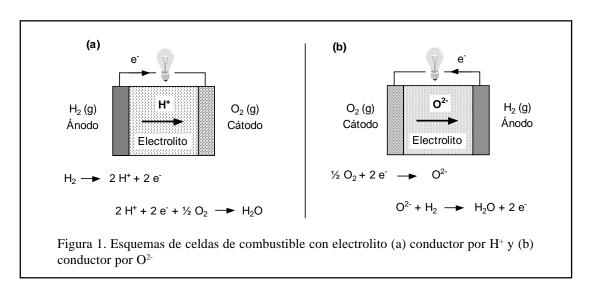
The aim of this work is the generation of electric energy employing ceramic fuel cells, usually known as solid oxide fuel cells, with hydrocarbons (mainly natural gas) or hydrogen as fuel. Modern materials for solid electrolytes or electrodes (some of them nanocrystalline materials) are synthesised and characterised to be employed in fuel cells reducing the working temperature range (500-700°C) with respect to that of conventional cells (800-1000°C). In this case, new materials are also proposed by CINSO. Electrolyte-electrode reactions are studied as well as the catalytic processes produced in the fuel cells. Materials degradation by thermal cycling, compatibility of fuel cells materials considering their thermal expansion and chemical stability in reducing or oxidising atmospheres, materials ageing during the cell operation and materials deformation mechanisms (superplasticity of nanocrystalline compounds), etc., are also considered. At the same time, new designs of cells are proposed to simplify the device operation with hydrocarbons, for example, "one chamber cells", which work with a mixture of hydrocarbon and air as fuel, being not necessary to separate both gases as in conventional fuel cells. This fact is possible using selective electrodes for each gas. Prototypes of these cells are already functioning at CINSO. It must be taken in mind, that if cells are operated with hydrogen as fuel, interesting additional advantages arise, since their efficiency increases and the environmental CO₂ emission is completely avoided, being this gas responsible

for the greenhouse effect and a factor of the global heating. There is, doubtless, CO₂ (g) formation in fuel cells operated by hydrocarbons but the gas quantity per unity of energy is considerably samall because of the high efficiency of cells.

Keywords: electric energy generation; intermediate temperature solid oxide fuel cells; hydrocarbons; natural gas.

Introducción

La reducción de emisión del gas carbónico (CO₂) producido por la combustión de los hidrocarburos (usualmente empleados para la producción de energía eléctrica, térmica o mecánica) constituye un objetivo importante ya que este gas en la atmósfera contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global. Su disminución en la atmósfera puede conseguirse aumentando el rendimiento de los convertidores de energía que emplean hidrocarburos o mediante el uso de combustibles de origen no-fósil, ya sea el hidrógeno o los biocombustibles (dentro de los cuales se encuentran: el metano, el metanol o el biogas). Surgen, entonces, como una solución importante para este problema, las celdas de combustible (CC) que emplean estos combustibles. Las CC son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica (Figura 1).



En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es la de formación de H₂O a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos. El mecanismo de conversión de energía en una celda de combustible es similar al de una batería convencional. Cuando dos reactivos están separados por un conductor iónico, o sea el electrolito, la reacción se produce a través de un ión móvil. Simultáneamente, los electrones son forzados a moverse de un electrodo al otro. Entre los electrodos se desarrolla una diferencia de potencial y la corriente eléctrica se extrae al circuito externo. Entonces cabría preguntarse: ¿cuál es la diferencia entre una batería convencional y una celda de combustible?. La diferencia radica en la manera de suministrar los reactivos. Estos en una batería convencional están contenidos en un envase cerrado y la cantidad está limitada por su volumen. En cambio, los reactantes en una CC son suministrados desde el exterior y la CC puede ser operada en forma continua. Los gases tales como el hidrógeno, el metano u otros

hidrocarburos son empleados como combustibles, en tanto que el oxígeno puro o el aire son empleados como oxidantes

Los distintos tipos de CC conocidos en la actualidad se clasifican por el tipo de electrolito que emplean, el que puede ser líquido o sólido. El electrolito empleado define la temperatura de operación y las aplicaciones de la celda. En la Tabla I se han ordenado los distintos tipos de CC. Como se observa, tres de ellas funcionan con electrolito líquido en tanto que dos lo hacen con electrolito sólido [1].

Tabla I.

Diferentes tipos de celdas de combustible

Tipo de celda	Electrolito	Temp. (°C)	Aplicaciones y Rango de Potencia
Alcalina (AFC)	Potasa (líquido)	80	Espaciales, transporte (1-100kW)
Ácido polimérico (PEMFC)	Polímero (sólido)	80	Transportable, transportes, uso estacionario (1W - 10MW)
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (líquido)	200	Uso estacionario, transportes (200kW -10MW)
Carbonato fundido (MCFC)	Sales fundidas (líquido)	650	Uso estacionario (500kW- 10MW)
Óxido sólido (SOFC)	Cerámicos (sólido)	700-1000	Uso estacionario, transportes (100kW - 10MW)

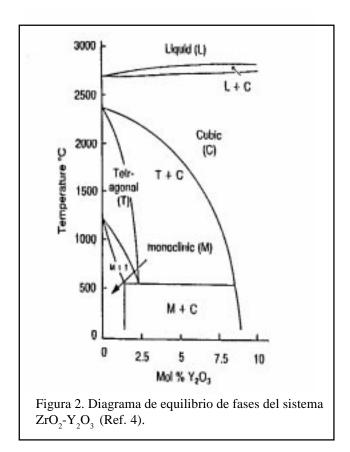
Las abreviaturas que aparecen en la Tabla I y por las cuales se las conoce son: AFC: Alkaline Fuel Cell; PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell; MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell y SOFC: Solid Oxide Fuel Cell.

En este trabajo sólo se hará referencia a las celdas de óxido de sólido (solid oxide fuel cell-SOFC). Las clásicas CC de este tipo operan a alta temperatura, emplean circonia (ZrO₂) estabilizada en su fase cúbica con 8-12% molar de itria (Y₂O₃) como *electrolito sólido*. Este material conduce a alta temperatura por vacancias de oxígeno (O²⁻). La substitución del Zr⁴⁺ por Y³⁺ produce una carga neta negativa en la red y la condición de neutralidad se mantiene formando una vacancia de oxígeno, o sea:

$$\begin{array}{ccc} ZrO_{2} \\ Y_{2}O_{3} & \rightarrow & 2Y_{Zr} + 3O_{o}^{x} + V_{o}.. \end{array} \tag{1}$$

donde: Y_{Zr} significa que Y en el sitio Zr tiene una carga negativa, indicada por el símbolo ('), V_{O} es la vacancia en el lugar del oxígeno con doble carga positiva (·); O_{O} indica un oxígeno en la red, es decir, representa un oxígeno en el lugar del oxígeno con carga neta cero (*). El oxígeno es transportado por saltos a través de los sitios vacantes (mecanismo de difusión por vacancias). La concentración de vacancias de oxígeno está determinada por la concentración del dopante. La conductividad iónica aumenta cuando aumenta la concentración del dopante debido al incremento de portadores de carga iónica (vacancias de oxígeno). Sin embargo, la conductividad iónica disminuye después de alcanzar un máximo a cierta concentración del dopante, lo que se explica por el ordenamiento de las vacancias de oxígeno o por la formación de especies combinadas con el catión [2-4]. En el caso de la ZrO_2 dopada con Y_2O_3 , la conductividad máxima

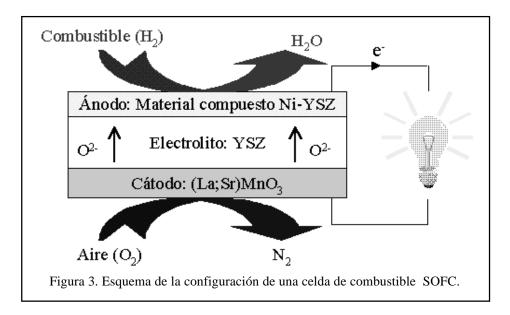
se encuentra alrededor del 10% molar. La resistividad de este electrolito sólido es de 10Ω .cm⁻¹ a 1000° C. Generalmente, las SOFCs han sido diseñadas para operar a altas temperaturas. En la Figura 2 se observa el diagrama de equilibrio de fases del sistema $ZrO_2-Y_2O_3$, los electrolitos sólidos de la SOFCs convencionales están dentro de la fase cúbica (de tipo fluorita) de alta temperatura (ZrO_2 - 8 a 12 % molar de Y_2O_3).



Cuando se comparan con otras CC, las características relevantes de las SOFCs resultan:

- sus partes más importantes son cerámicas,
- pueden emplearse diferentes combustibles, incluyendo la utilización directa de hidrocarburos.
- los electrodos son bastante resistentes a la contaminación con los combustibles,
- los dispositivos exteriores, tales como el controlador de humedad o el reformador de gas, no son necesarios,
- la resistencia de polarización en los electrodos es pequeña y se puede extraer una gran densidad de corriente.

La Figura 3 muestra un diagrama esquemático de la configuración de una celda de tipo SOFC. El electrodo sobre el lado del aire es el *cátodo* en el cual las moléculas de oxígeno se reducen a iones óxido y se incorporan al electrolito. El otro electrodo es el *ánodo*, donde el gas reactivo es oxidado por el oxígeno que llega a través del electrolito. Los electrones son extraídos al circuito externo, desde el cátodo hacia el ánodo.La combinación de [cátodo/electrolito/ánodo] es lo que se define como "celda unitaria".



Se verán ahora cuáles son las condiciones requeridas de un buen *electrolito sólido*, cuáles son los demás componentes de la celda y sus características. El electrolito es el material principal de la SOFC (Figura 3) ya sea que se la opere con hidrógeno o con metano como combustible, la diferencia en el potencial de oxígeno en el cual se coloca al electrolito es amplia $(2x10^{-1} \text{ bar a } 10^{-18} \text{ bar})$ y las condiciones que debe cumplir en este amplio intervalo a 1000°C , son:

- alta conductividad iónica (σ_i) la cual debe ser > 0.1 S.cm⁻¹; si σ_i fuera menor que este valor, el electrolito debería ser empleado como película delgada sobre un sustrato poroso,
- baja conductividad electrónica (σ_e) para evitar las pérdidas de energía debido a cortocircuitos, lo que resultaría en la reducción del voltaje a circuito abierto y en pérdidas en la eficiencia de utilización del combustible. La σ_e deberá ser menor que s_i en más de tres órdenes de magnitud,
- alta estabilidad química y cristalográfica en condiciones de fabricación y de operación: el electrolito deberá ser estable frente a los gases a los cuales está expuesto y a las reacciones con los materiales de electrodo con los cuales está en contacto, las que producen degradación de su funcionamiento y pérdida de confiabilidad. La estabilidad cristalográfica también es importante ya que no debe haber transformaciones de fase durante la operación de la CC.

Se ha mencionado que la fase de alta temperatura de la circonia se puede retener a temperaturas más bajas dopándola con otros óxidos de metales divalentes o trivalentes (MO o M_2O_3) en altas concentraciones. Si se la estabiliza con itria ~10-12 % molar (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) [4] cumple con todas estas condiciones de un buen electrolito sólido para SOFCs: $\sigma_{\rm i} > 0.1~{\rm S.cm^{-1}}$ a $1000^{\circ}{\rm C}$ [2-3] y $\sigma_{\rm e} < 10^{-4}{\rm S.cm^{-1}}$ [5-6] y si bien otros tipos de óxidos como la ceria, el óxido de bismuto y algunas perovskitas han sido estudiadas para reemplazarla no lo han logrado hasta el presente.

Sobre el electrodo de aire (cátodo) la molécula de oxígeno se ioniza e incorpora en el electrolito:

$$1/2 O2 + 2e- = O2- (electrolito)$$
 (2)

El material catódico debe reunir las siguientes propiedades:

- actividad catalítica para disociar las moléculas de oxígeno,
- alta conductividad electrónica,
- alta estabilidad química en aire en condiciones de fabricación y operación,
- compatibilidad con el material del electrolito.

Las investigaciones en materiales catódicos han conducido a algunos óxidos perovskitas de tipo ABO₃ (LaMnO₃, LaCoO₃ y LaFeO₃), los que presentan alta s_e a altas temperaturas cuando se los dopa con metales alcalino térreos en el sitio del La. El dopado con un ión aliovalente en el sitio-A cambia el número de valencia promedio del sitio-B y varía la conductividad que es también función de la presión parcial de oxígeno. Conviene señalar en el caso de las cobaltitas que también presentan una conducción iónica importante [7-8].

El *ánodo* es el electrodo de combustible en el cual el hidrógeno o el monóxido de carbono se oxidan por el oxígeno transportado electroquímicamente a través del electrolito. El metano u otros hidrocarburos se tratan generalmente en un reactor de reformado separado antes de introducirlos en la CC, siendo la reacción de reformado por vapor:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \tag{3}$$

En una SOFC, se espera que esta reacción se produzca en el mismo ánodo (*reformado interno*), por esta razón, se deben considerar la actividad catalítica para la reacción química así como para la reacción electroquímica, cuando se elige el material para el ánodo. Se cree que el Ni es el material más promisorio para el ánodo de las SOFCs. Es estable en contacto con la YSZ y, aunque el NiO se disuelve en pequeña cantidad en la fase cúbica de la YSZ, no se informan efectos negativos en la reacción de oxidación electroquímica. Uno de los problemas de este material es su alto coeficiente de expansión térmica con respecto al de la YSZ. Por esta razón, el Ni es empleado como "cermet" (composito metal-cerámico) mezclándolo con YSZ. Como el "cermet" presenta una morfología complicada, el comportamiento del ánodo depende de la condición de procesado del material [9].

El último componente a considerar es la *interconexión*. Como el voltaje generado por una celda unitaria no es muy alto (~1V), se deben conectar decenas de celdas en serie para obtener un voltaje adecuado. El material de interconexión es aquél que une el ánodo de una celda con el cátodo de la celda próxima y debe separar el combustible y el oxidante de celdas vecinas. Este componente es, a veces, llamado *separador* por su función de separar los gases. En cuanto al material separador, los requerimientos de interconexión son: alta s_e, baja s_i, alta densidad, alta estabilidad en el gradiente de presiones parciales del oxígeno a 1000°C y coeficiente de expansión térmica conveniente en comparación con los de los demás componentes de la CC. Se han empleado dos tipos de materiales: aleaciones de base Cr y cerámicos de base La CrO₃.

Parte experimental

El objetivo de este trabajo es obtener celdas de combustible operables a temperatura intermedia y para ellas podría emplearse como *electrolito sólido* la fase tetragonal del sistema ZrO₂-Y₂O₃ (Figura 2). La fase tetragonal de zirconia dopada con ~3-5% molar de itria (PSZ: Partially Stabilized Zirconia o TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals) es también considerada como buen candidato para electrolito con la ventaja de poseer mejores propiedades mecánicas que la fase cúbica. Esta fase es metaestable a temperatura ambiente y sólo se estabiliza cuando su tamaño de grano es nanocristalino. Por aplicación de tensiones la fase tetragonal se transforma en la fase monoclínica con malas propiedades conductoras, pero se la ha podido retener a temperatura ambiente empleando materiales nanoestructurados.

En el CINSO se logró la completa retención de la fase tetragonal de la circonia en polvos y cerámicos sintetizando materiales nanocristalinos por el método de combustión-gelificación y se obtuvieron polvos con 8-12 nm de tamaño de cristalitas y área específica de 10-70 m²/g. Con estos polvos se prepararon cerámicos de alta densidad (97-99%) por sinterizado convencional a 1500-1600°C [10]. Se obtuvieron, además, polvos homogéneos en composición de ZrO₂- 2.8 a 13% molar Y₂O₃ por combustión nitrato-citrato y se estudiaron varias formas metaestables de la fase tetragonal: t, t' y t" [11]. Posteriormente, se ampliaron esos estudios con técnicas de luz sincrotrón (colaboración con el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de San Pablo, Brasil) [12].

El método desarrollado en el CINSO para sintetizar los materiales nanocristalinos se basa en la *gelificación* y posterior *combustión* de una solución de nitratos de los metales de interés y un combustible orgánico (glicina, urea, ácido cítrico, lisina, etc.) [10-13]. El proceso de combustión se debe a la reacción redox exotérmica entre los iones (oxidantes) y el combustible (reductor). La violenta liberación de gases desintegra al gel precursor y se obtienen nanopartículas, cuyo tamaño depende, en general, de la velocidad de la reacción. El método de síntesis presenta varias ventajas:

- es de implementación relativamente sencilla y se emplean materias primas de bajo costo,
- tiene gran flexibilidad ya que pueden emplearse diversos combustibles orgánicos permitiendo variar la velocidad de la reacción, el volumen de gases liberados, la temperatura de la llama, etc.,
- ajustando los parámetros de la síntesis se pueden obtener materiales de alta área específica y muy pequeño tamaño de cristalita,
- se obtienen materiales homogéneos en composición, incluso en sistemas que, en el equilibrio, deberían ser multifásicos. La retención de fases metaestables y el mantenimiento de la homogeneidad en composición permiten también la obtención de nuevos materiales.

Cuando se emplean CC de menor temperatura se pueden disminuir problemas de degradación de materiales, reacciones en interfaces, choque térmico, etc., y es posible usar materiales de interconexión de bajo costo aunque se requieren nuevos materiales para electrolito y electrodos. Con respecto al electrolito: si bien el empleo de la fase tetragonal del sistema ZrO₃-Y₂O₃ es factible, este material presenta problemas de estabilidad; la s_i se degrada durante su operación durante un tiempo prolongado [14] a causa de la humedad produciéndose segregación intergranular y la transformación a la fase monoclínica. Se usan entonces óxidos de base ceria (CeO, dopada con Sm₂O₃, Gd₂O₃ o Y₂O₃) y algunas perovskitas de (La;Sr)(Ga,Mg)O₃ [15-16]. En el CINSO, se lograron polvos nanocristalinos de CeO₂ dopada con Y₂O₃ de alta área específica, sintetizados por gelificación-combustión empleando glicina como combustible, estudiándose la influencia del contenido de combustible y de la temperatura de calcinación [17]. Se estudian también las propiedades eléctricas de estos materiales. Por otra parte, se ha comenzado actualmente el estudio de otros cerámicos nanocristalinos de ceria dopada (con samaria y gadolinia) con el objeto de hallar el electrolito óptimo para las CC propuestas. Estos electrolitos requieren nuevos materiales para cátodo que permitan favorecer la reducción del O, a temperaturas intermedias, como perovskitas de (La;Sr)CoO₃ y (Sm;Sr)CoO₃ que resultan compatibles con los mismos. Actualmente se está poniendo a punto la síntesis de estos materiales por los métodos de gelificación-combustión y "liquid-mix".

Los materiales para *ánodo* constituyen un tema de mayor investigación. Se han logrado buenos resultados con "cermets" de Ni/CeO₂ [18], Cu/CeO₂ [19] y NiO/ZrO₂-CeO₂ [20]. Éste último es un *nuevo ánodo* propuesto por el CINSO. Previamente, se realizó un intenso estudio del sistema ZrO₂-CeO₂ teniendo en cuenta las formas metaestables de la fase tetragonal (t, t' y t'') en polvos

nanocristalinos homogéneos en composición, determinándose los límites en composición t'/t" y t"/c y estudiándose el efecto de la temperatura de calcinación en la homogeneidad de la composición [21,22]. Mediante el método de gelificación-combustión nitrato-glicina, se lograron polvos nanocristalinos con altas áreas específicas (20-65 m²/g), monofásicos y homogéneos en todo el intervalo de composición [22]. Se estudió la estabilidad de la fase tetragonal para composiciones correspondientes al campo t del diagrama de fases, entre 2 y 15% molar CeO₂ encontrándose la completa retención de la fase tetragonal para una concentración de CeO₂ de 5% molar o superior.[23-24]. Por otra parte, se verificó la existencia de un tamaño de cristalita crítico para la retención de la fase tetragonal. El mismo crece con el contenido de CeO₂ y es de 30-40 nm para los polvos con 5 a 8% molar CeO₂. Actualmente, se están estudiando las formas metaestables de la fase tetragonal y la estructura local en el entorno de los átomos de Zr y Ce en polvos nanocristalinos homogéneos en composición de ZrO₂-CeO₂ mediante técnicas con luz sincrotrón [12].

En el CINSO, se han obtenido y evaluado celdas de una cámara que operan en una mezcla de aire y combustible a diferencia de las celdas de dos cámaras en que cada electrodo está expuesto a uno de los dos gases. Se comparó así la performance de:

- celdas SOFC de una cámara con material convencional para ánodo: (La;Sr)MnO3/YSZ/NiO,
 celdas SOFC de una cámara con el nuevo material para ánodo: (La;Sr)MnO₃/YSZ/NiO/ZrO₂-CeO₃, depositándose el ánodo por la técnica de película gruesa.
- Se encontró una mejora considerable en la performance de la celda al emplear el nuevo material para ánodo. En [20] se informó sobre la síntesis y performance de nuevos ánodos para CC de tipo SOFC basados en soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂, homogéneas en composición, que forman materiales compuestos con NiO (NiO/ZrO₂-CeO₂). Como electrolito y cátodo se utilizaron los materiales convencionales: ZrO₂-8 % molar Y₂O₃ y La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, respectivamente. Estas celdas se evaluaron en mezclas de metano y aire a temperaturas de 800-950°C y se encontró que los ánodos propuestos permitían mejorar la potencia máxima en un

27% con respecto a ánodos de NiO (Figura 4). También se obtuvo un importante aumento del voltaje a circuito abierto (Figura 5). Asimismo, se presentó un estudio del comportamiento redox de los materiales de ZrO₂-CeO₂ por la técnica de reducción a temperatura programada.

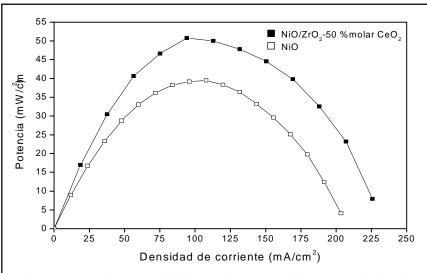
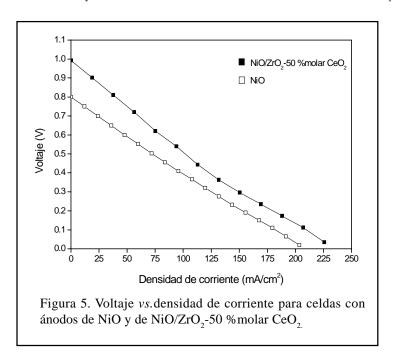


Figura 4. Potencia *vs.* densidad de corriente para celdas con ánodos de NiO y de NiO/ZrO₂-50 %molar CeO₂ operadas a 950°C.



Al considerar la reacción del combustible en el ánodo, surgen otras razones que justifican el uso de materiales nanocristalinos en las CC propuestas. Como el principal factor limitante para mejorar la eficiencia de la CC es la oxidación del combustible en el ánodo, se buscan, actualmente, nuevos materiales que favorezcan esta reacción que se basan, principalmente, en conductores mixtos. Si el ánodo es un *conductor mixto*, la oxidación del combustible no se produce sólo en los puntos triples [electrolito/ánodo/combustible] sino que se extiende a toda la superficie del electrodo (Figuras 6a y 6b). Si el conductor mixto empleado es, además un material nanocristalino, presentará un área específica alta y la superficie de contacto [gas/electrodo] será considerablemente mayor. La utilización de materiales nanocristalinos se justifica en CC de temperatura intermedia ya que en las de alta temperatura los granos crecerían considerablemente debido a la temperatura de operación (Figuras 7a y 7b).

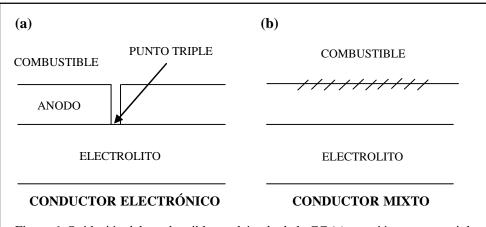


Figura 6. Oxidación del combustible en el ánodo de la CC (a) reacción en punto triple (conductor electrónico) y (b) en toda la superficie (conductor mixto).

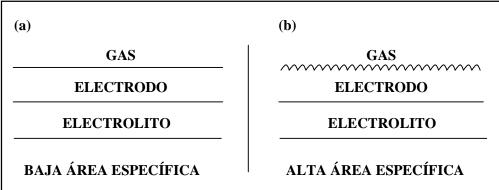


Figura 7. Oxidación del combustible en la superficie del ánodo (a) material anódico microcristalino y (b) material anódico nanocristalino.

Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron electrolitos sólidos y electrodos para CC de tipo SOFC, operables a temperaturas intermedias con gas natural o metano como combustibles (continuándose muy activamente con esta tarea) pudiéndose en el futuro emplear en las CC H₂ como combustible con las correspondientes ventajas asociadas,
- Se prepararon y caracterizaron polvos nanocristalinos y cerámicos de grano submicrométrico de ZrO₂ ~ 3% molar Y₂O₃ (TZP) para electrolito sólido de CC. En estos materiales se logró la completa retención de la fase tetragonal a temperatura ambiente,
- Se sintetizaron cerámicos nanocristalinos basados en CeO, para electrolito,
- Se sintetizaron manganitas de La y Sr y cobaltitas de La y Sr o de Sm y Sr para cátodo depositados mediante tecnología de película gruesa,
- Se propuso un nuevo material para ánodo, NiO/ZrO₂-CeO, el cual se empleó en celdas del tipo (La;Sr)MnO₃/YSZ/NiO/ZrO₂-CeO lo que permitió mejorar la potencia máxima con respecto a la de las celdas con cátodo y electrolito iguales y ánodo de NiO,
- Se evaluaron las ventajas de emplear conductores mixtos nanocristalinos para los ánodos de las celdas propuestas,
- Se estudiaron las formas metaestables de la fase tetragonal (t, t' y t") por técnicas con radiación de sincrotrón para los sistemas ZrO₂-Y₂O₃ y ZrO₂-CeO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundación Repsol-YPF por el Premio otorgado a este proyecto y a CONICET-Repsol-YPF por las becas otorgadas a dos jóvenes investigadores para la realización de su tesis de doctorado.

Referencias

- [1] Bianchetti, M.F., Juárez, R.E., Lamas, D.G. y Walsöe de Reca, N.E., *Industria y Química*, No. 343 (2002) 18.
- [2] Dixon, J.M., LaGrange, L.D., Merten, U., Miller, C.F. y Poter, J.T., J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 276.
- [3] Strickler, D.W. y Carlson, W.G., J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 122.
- [4] Baumard, J.F. y Abelard, P. *Science and Technology of Zirconia II*, ed. N. Claussen, M. Rühle y A.H. Heuer. Am. Ceramic Soc. Inc., Columbus, Ohio, 1984.

- [5] Heyne, L. y Beekmans, N.M. Proc. Br. Ceram. Soc,. 19 (1971) 229.
- [6] Weppner. W. J., Solid State Chem., 20 (1977) 305.
- [7] Minh, N.Q. and Takahashi, T., "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [8] Skinner, S.J., Fuel Cells Bulletin, 33 (2001) 6.
- [9] Hibino, T., Wang, S., Kakimoto, S. y Sano, M., Solid State Ionics, 127, 2000, 89-98.
- [10] Juárez, R.E., Lamas, D.G., Lascalea, G.E. y Walsöe de Reca, N.E., Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 133-138.
- [11] Lamas, D.G. y Walsöe de Reca, N.E., Journal of Materials Science, 35 (2000) 5563-5567.
- [12] Lamas, D.G., Lascalea, G.E., Casanova, J.R., Fuentes, R.O., Fábregas, I.O., Rapp, M.E.. Walsöe de Reca, N.E, Craievich, A.F. y Fantini, M.C.A., 14^a. Reunión Anual de Usuarios del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil, 9 y 10 de febrero del 2004).
- [13] Lamas, D.G., Lascalea, G.E., Juárez, R.E., Djurado, E., Pérez, L. y Walsöe de Reca, N.E., *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 904-910.
- [14] Yoshimura, M. Ceram. Bull., 67 (1988) 1950-1955.
- [15] Ishihara, T., Matsuda, H. y Takita, Y., Journal of the American Chemical Society, 116 (1994) 3801–3803.
- [16] Feng, M. y Goodenough, J.B., European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 31 (1994) 663–672.
- [17] Bianchetti, M.F., Juárez, R.E., Lamas, D.G., Pérez, L., Cabanillas, E. y Walsöe de Reca, N. E. Journal of Materials Research, 17 (2002) 2185-2188.
- [18] Perry Murray, E., Sai, T. y Barnett, S.A. Nature, 400 (1999) 649-651.
- [19] Park, S., Vohs, J.M. y Gorte, R.J., Nature, 404 (2000) 265-267.
- [20] Lamas, D.G., Lascalea, G.E., Cabezas, M., Fuentes, R.O., Fábregas, I.O., Fernández de Rapp, M.E., Walsöe de Reca, N.E., Larrondo, S., Tejeda, R. y Amadeo, N., *Actas del Congreso SAM-CONAMET-Simposio Materia* 2003 (San Carlos de Bariloche, 17 al 21 de noviembre de 2003)1030-1033.
- [21] Lamas, D.G., Juárez, R.E., Lascalea, G.E. y Walsöe de Reca, N.E., *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001) 1447-1449.
- [22] Lamas, D.G., Juárez, R.E., Djurado, E., Pérez, L.y Walsöe de Reca, N.E., *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 904-910.
- [23] Lascalea, G.E., Lamas, D.G., Djurado, E. y Walsöe de Reca, N.E., *Proceedings of the "22nd RISÆ International Symposium on Materials Science"* (Roskilde, Dinamarca, 3 al 7 de septiembre de 2001)313-318.
- [24] Lascalea, G.E., Lamas, D.G., Pérez, L., Cabanillas, E.D y Walsöe de Reca, N.E., Materials Letters, en prensa.

DESARROLLOS SUSTENTABLES EN HIDRÓGENO Y CELDAS DE COMBUSTIBLE. PROYECTOS EN EL INSTITUTO DE ENERGÍA Y DESARROLLO SUSTENTABLE

Daniel M. Pasquevich

Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Avenida del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires, Argentina.

E-mail: pasquev@cab.cnea.gov.ar

Resumen

Este trabajo destaca algunos de los escollos que la tecnología del hidrógeno debe superar para instalarse como vector de energía sustentable y económicamente competitivo. Luego se presentan los proyectos actuales en los que está participando el Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable (IEDS) y por último se discute brevemente la situación de la temática en nuestro país y hacia adonde avanza el desarrollo de la misma.

Palabras clave: hidrógeno; proyecciones; proyectos.

Abstract

This paper concerns about the hydrogen technology and steps that should occur in order to become a competitive technology in the context of international economy. It is, moreover, presented the projects of the Institute of Energy and Sustainable Development. Finally, a view of the most important issues in the country as a function of the time is presented.

Keywords: hydrogen; technology; projects.

Introducción

El mundo se encuentra a las puertas de iniciar una transición en el uso de recursos energéticos al pasar de una economía mundial sustentada en combustibles fósiles a una sustentada en el uso del hidrógeno. En este marco, el Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable (IEDS), perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica, ha tomado una acción activa en diseñar e impulsar prototipos y plantas demostrativas que permitan el afianzamiento tecnológico y el desarrollo de conocimiento del hidrógeno como vector de energía. Asimismo, el objetivo detrás de estas actividades es impulsar el desarrollo de una industria nacional que permita a la República Argentina alcanzar autonomía energética, con capacidad de exportar hidrógeno y tecnología asociada.

Economía del hidrógeno

Así se llama a una economía mundial sustentada en el uso de hidrógeno, como alternativa al uso de recursos energéticos fósiles; no renovables. Existen dos razones principales que impulsan este cambio en el modelo energético mundial: la amenaza del cambio climático y el

inexorable agotamiento de los combustibles fósiles. Pero ¿qué se entiende por una economía mundial sustentada en hidrógeno?. La respuesta es imaginar una economía mundial en la cual el hidrógeno producido, principalmente, a partir del agua, utilizando diversas fuentes de energías primarias es transportado a los centros de consumo, almacenado en sectores que podrían ser subterráneos o en contenedores a alta presión, en estado líquido o utilizando hidruros y distribuido para su uso como combustible en transporte y para la generación de energía eléctrica.

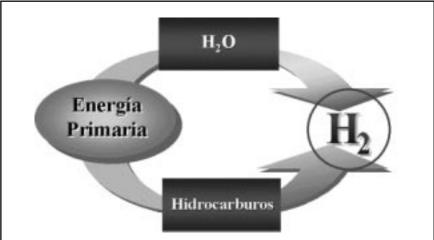


Figura 1. La producción de hidrógeno, al no encontrarse éste libre en la naturaleza, requiere de energía primaria para separarlo de las sustancias en las que se encuentra. Entre ellas, las más adecuadas para actuar como materia prima están representadas por el agua y los hidrocarburos.

Cuando se mira hacia el futuro caben dos preguntas elementales. ¿Existe suficiente hidrógeno para uso como combustible vehicular y como generador de energía eléctrica, y existe suficiente energía primaria para producir todo el hidrógeno, o al menos una cantidad relativamente importante para mover la economía mundial? (Figura 1). Si pensamos que el hidrógeno se obtendrá principalmente del agua y que ésta es luego recuperada en el proceso de transformación de la energía química a energía eléctrica a través de la oxidación electroquímica en electrodos apropiados o en la transformación de energía química en energía mecánica a través de la combustión en motores de combustión interna (Figura 2), podemos pensar que dispondremos de hidrógeno en cantidades ilimitadas para nuestras necesidades. Es decir, la fuente primaria de hidrógeno no presenta aparentemente dificultades de suministro. Al menos en lo que respecta a su disponibilidad.

Pero responder a la otra pregunta que hemos hecho "¿Existe suficiente energía primaria para satisfacer la demanda de hidrógeno en un futuro a mediano plazo sin recursos fósiles?", exige un análisis de mayor profundidad. A los efectos de buscar la respuesta pensemos qué energía primaria utilizarán las economías mundiales. Las fuentes imaginables son las energías renovables y la energía nuclear (la energía térmica no la tomamos en cuenta porque sería un contrasentido pensar en utilizarla si en realidad queremos utilizar al hidrógeno como reemplazo de los combustibles fósiles).

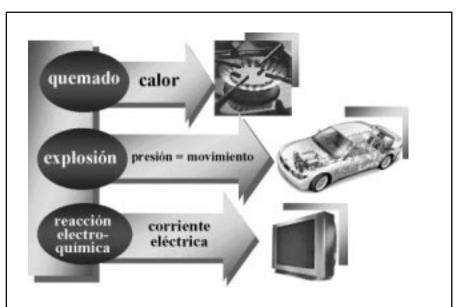


Figura 2. Formas en que el hidrógeno se convierte en energía: a) energía calórica: por quemado directo; b) energía mecánica: por explosión en un motor a combustión interna y c) energía eléctrica: por reacciones electroquímicas a través de una celda de combustible.

Las energías alternativas, como la eólica, solar, geotérmica, biomasa, y mareomotriz, son vistas como opciones. De estas, las más maduras, en la actualidad, desde un punto de vista tecnológico, están representadas por la energía solar y la eólica, en primer lugar y en segundo la geotermia y la biomasa. La aplicación de estas tecnologías exige la disponibilidad como primer requisito, esto es, se necesita el recurso primario. Sabemos que en el caso de la generación de energía eólica se requieren vientos apropiados que accionen los aerogeneradores. Estos vientos deben estar disponibles durante una gran parte del año, y si bien esto es así en la Patagonia, no ocurre lo mismo en otras regiones del mundo. Lo mismo ocurre con la energía geotérmica disponible sólo en aquellas regiones de la Tierra que presentan aguas subterráneas a altas temperaturas. El vulcanismo calienta las aguas profundas hasta temperaturas que llegan a los 300 grados centígrados sin que lleguen a evaporarse, gracias a la presión ejercida por el manto de rocas que las cubre. Un pozo semejante a los petrolíferos se realiza perforando el lugar y el agua emerge espontáneamente a gran presión, y pone en marcha las turbinas capaces de generar electricidad.

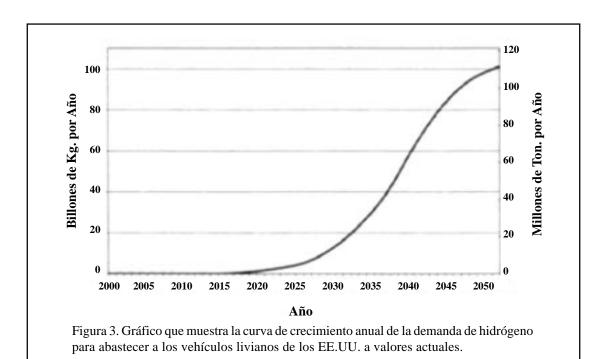
Con respecto al uso de la energía solar y la biomasa, ambas podrían ser utilizadas en diversas partes del mundo, pero con la salvedad del carácter estacional y diurno de la primera y la disponibilidad de materia orgánica para la segunda. El fundamento de la energía solar consiste en captar la energía del sol utilizando paneles fotovoltaicos que transforman la energía de los rayos solares en energía eléctrica, la cual a su vez realiza la electrólisis del agua y descompone a la misma en hidrógeno y oxígeno. La biomasa actúa por un principio distinto. A partir de la descomposición de materia orgánica se produce metano, el cual a través de un proceso químico llamado "reformado" libera el hidrógeno que contiene cada molécula del mismo.

Entre los proyectos considerados en nuestro país se encuentra la posibilidad de desarrollar la central Copahue II, mediante el aprovechamiento de las aguas termales de esa región neuquina.

La capacidad potencial de esta central sería relativamente pequeña, pero sí valiosa, porque estaría en condiciones de abastecer las necesidades de una ciudad de unos 15.000 habitantes.

La energía nuclear es otra opción. Pero en este caso hay que buscar modificar el diseño de los actuales reactores nucleares para utilizar calor como fuente de ruptura del enlace hidrógeno-oxígeno en la molécula de agua y reducir los costos de producción. Recordemos que en la actualidad se producen en el mundo alrededor de 50 millones de toneladas de hidrógeno, principalmente a partir de hidrocarburos fósiles, y tan sólo de esta cantidad un 4% se produce por electrólisis del agua. La razón es que la electrólisis es aún una técnica de producción cara, económicamente no competitiva. Por esta razón el uso de energía eléctrica a partir de fuentes renovables y su posterior uso en la electrólisis de agua es una combinación de bajo rendimiento termodinámico y de altos costos, que en la actualidad no es económicamente sustentable. Sin embargo, la ventaja que posee el uso de estas fuentes es que la energía primaria es la energía del Sol, ya sea en forma directa o a través del viento, las mareas, la biomasa, etc. Energía que en lugares remotos o en regiones adecuadas puede ser competitiva en la actualidad, o bien, en el futuro, a través de la investigación y el desarrollo y por medio de innovaciones tecnológicas.

Es interesante realizar un análisis de la dimensión de la energía primaria necesaria para producir cantidades de hidrógeno suficiente para abastecer la demanda. Para ello podemos tomar dos ejemplos, basados ambos en el consumo energético de Estados Unidos de América. En el primer caso analizaremos la potencial demanda que se necesitaría para los vehículos de EE.UU. La Figura 3 muestra una curva hipotética del crecimiento de la demanda de hidrógeno en



función del consumo vehicular en este país, a valores actuales de la demanda, a medida que transcurra el tiempo. Puede verse que los primeros vehículos a hidrógeno en forma masiva comenzarán a circular hacia 2015. Y hacia 2050 se necesitará producir nada más que para consumo propio y uso de automóviles la cantidad de 110 millones de toneladas de hidrógeno. Si esto se quisiera producir a

partir de biomasa se necesitaría una extensión de tierra equivalente a la que hoy este país dedica al cultivo. Esta comparación muestra que la producción de energía para producir hidrógeno es un problema de implementación y disponibilidad extremadamente grave. Para el segundo ejemplo tomemos como dato que la demanda energética global de Estados Unidos en la actualidad, en toneladas de hidrógeno, es de 200 millones de toneladas al año. Si esta cantidad fuera necesaria producirla en la actualidad, por ejemplo, a partir de energía nuclear, sería necesario pasar de los 110 reactores nucleares que tiene ese país a más de 3300 reactores para generar hidrógeno. Esta cantidad implicaría tener a lo largo de la costa del país un reactor nuclear cada pocos kilómetros.

Estos ejemplos revelan que disponer de la energía primaria necesaria para sustentar una economía sobre el uso del hidrógeno aún requiere superar una serie de barreras tecnológicas que permitan un mejor uso de la energía, una mayor producción de hidrógeno por unidad de energía primaria y una capacidad logística para abordar la producción de esta sustancia, haciendo un uso racional de los recursos renovables y los no renovables como el uso de la energía nuclear. Se requiere realizar avances científicos y tecnológicos que permitan mayores eficiencias en la generación y uso del hidrógeno antes de pensar en una Economía del Hidrógeno.

Proyectos del Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable

El IEDS promueve, impulsa y participa en proyectos demostrativos en el campo de la tecnología del hidrógeno y de las celdas de combustible. Entre ellos mencionamos los siguientes:

- a) Tecnología del hidrógeno como vector y celdas de combustible como generadoras de energía limpia.
- b) Generación de hidrógeno a partir de energía solar y su uso como combustible en vehículos.
- c) Suministro de energía eléctrica a una población de 500 a 1000 habitantes a partir de una celda de combustible (200 a 250 kW) alimentada por gas natural.
- d) Aprovechamiento energético de biogas.

Tecnología del hidrógeno como vector y celdas de combustible como generadoras de energía limpia

El proyecto consiste en desarrollar un sistema de generación, almacenamiento y distribución de hidrógeno para ser utilizado como vector energético en la operación de celdas de combustible, de media y alta potencia.

Estado actual: Inventario y estudio de las capacidades actuales en instituciones de ciencia y técnica para determinar las áreas de vacancias para emprender el proyecto y determinación de la energía primaria más apropiada a utilizar considerando aspectos económicos, disponibilidad, desarrollo regional, madurez tecnológica, impacto ambiental y perspectivas de mercado. Se encuentra en la etapa final de elaboración de los términos de referencia para iniciar la etapa de factibilidad técnica-económica.

Generación de hidrógeno a partir de energía solar y su uso como combustible en vehículos

Este proyecto se realiza en el marco del Convenio entre el Gobierno de la Provincia de Misiones, la Universidad Nacional de Misiones y el IEDS. El proyecto surgió como iniciativa del Gobierno de la Provincia de Misiones y el IEDS ha sido invitado a participar en el mismo brindando asesoramiento técnico. El objetivo es adquirir conocimientos sobre el uso de energía solar en la producción de hidrógeno y en el control y almacenamiento de hidrógeno para su uso final en vehículos y generar un sitio de formación de recursos humanos en esta especialidad.

Estado actual: El proyecto ha sido formulado y se ha establecido el predio en donde se desarrollará el proyecto, iniciando acciones para formar recursos humanos específicos.

Suministro de energía eléctrica a una población de 500 a 1000 habitantes a partir de una celdas de combustible (200 a 250 kW) alimentada por gas natural

Desarrollo de una experiencia piloto de una celda de combustible de 250 KW alimentada por gas natural y con capacidad para suministrar energía eléctrica a una pequeña población de 500 a 1000 habitantes.

Datos:

Experiencia Piloto Argentina – Estados Unidos de América.

Lugar: Argentina

Duración de Proyecto: 2005 – 2009 (Estimado)

Marco: Acuerdo Específico de Cooperación en Tecnología de la Energía entre la

Secretaría de Energía de Argentina y el Departamento de Energía de los

Estados Unidos.

Aprovechamiento energético de biogas

Desarrollo a escala laboratorio de la producción de biogas y su purificación, concentración en metano, reformado a hidrógeno, almacenamiento y su uso en una celda de combustible de tecnología PEM, según sus siglas en inglés, para generar energía eléctrica.

Este proyecto incorpora el almacenamiento de hidrógeno. Si bien el elemento hidrógeno es el combustible que tiene mayor capacidad energética por unidad de masa (33,3 kWh/kg), su baja densidad como gas molecular en condiciones normales (11 metros cúbicos por kg), representa un problema para su almacenamiento, especialmente para ser utilizado como combustible en vehículos. Entre las alternativas en estudio en el mundo se considera aquí el almacenamiento como absorción de hidrógeno en materiales metálicos. Esta consiste en llevar el hidrógeno almacenado en fase sólida en forma de hidruro metálico. Este modo de almacenamiento ya está siendo utilizado en vehículos prototipos, al mismo tiempo que en muchos centros de investigación se registra actividad encaminada al estudio y desarrollo de nuevos hidruros metálicos o a mejora de los ya existentes.

El desarrollo de la temática en la Argentina, ayer, hoy y mañana

La Figura 4 muestra un esquema de la actividad científica y tecnológica realizada en la República Argentina desde principios de la década de 1980 y las proyecciones a futuro en el ámbito de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Si bien las investigaciones sobre el uso del hidrógeno como vector de energía no han sido constantes a lo largo del tiempo y no han resultado como consecuencia de un plan orgánico institucional, los estudios se iniciaron tempranamente; entre mediados a fines de la década de 1980. Se comenzó con el estudio del almacenamiento de hidrógeno en materiales conocidos con el nombre de hidruros. Se estudiaron los métodos de fabricación y se midieron sus propiedades a los efectos de establecer los conceptos fundamentales del almacenamiento de hidrógeno. Posteriormente se estudió la liberación de hidrógeno de los hidruros con el objetivo de controlar su suministro en forma gradual a una celda de combustible. Las investigaciones en la materia se fueron extendiendo gradualmente a lo largo de los años a otras etapas de la tecnología del hidrógeno. En los últimos años CNEA ha destinado recursos al estudio de distintas etapas físicas y químicas involucradas en las tecnologías de celdas de combustible. Desde aquellas adecuadas para utilizar el hidrógeno como combustible en

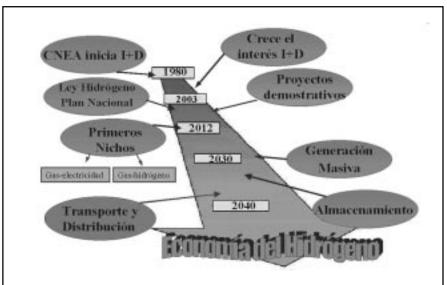


Figura 4. Hitos relevantes de las actividades de investigación y desarrollo (I+D) desde principios de 1980 y el papel de la Comisión Nacional de Energía Atómica en la temática.

automóviles y transporte a las consideradas óptimas para proveer calefacción y energía eléctrica a viviendas, hospitales, etc. Entre 1980 y la actualidad otras instituciones de ciencia y técnica del país, así como universidades y ONGs se interesaron en el tema e iniciaron estudios e investigaciones.

El desarrollo del hidrógeno como vector de energía es un tema de interés nacional, excediendo las capacidades instaladas en laboratorios y centros de estudio en nuestro país. Para desarrollar esta temática es importante disponer de una ley que promueva y regule la actividad y que impulse de una manera articulada las investigaciones y estudios hoy en curso en los organismos de ciencia y técnica y la utilización racional de los recursos económicos a los efectos de no repetir experiencias e impulsar otras, estimulando el uso de los recursos energéticos primarios de las diversas regiones.

El siguiente paso en el camino hacia una Economía de Hidrógeno es el desarrollo de proyectos demostrativos, como los que impulsa el IEDS, y como otros en curso en el país. Se estima que hacia los primeros años de la década siguiente se establecerán los primeros nichos comerciales del país. Entre ellos el uso de combustibles híbridos. Hacia 2030 el desarrollo tecnológico estará centrado en la producción masiva de hidrógeno para alimentar las demandas de las grandes ciudades, y a continuación los grandes temas a resolver serán sobre la tecnología y logística del transporte y almacenamiento en grandes volúmenes, y la distribución domiciliaria a través de estaciones de servicio.

Por lo que antecede, si queremos que esta imagen del futuro sea cierta y permita a la República Argentina contar con desarrollos y una industria propia, con capacidad de abastecer la demanda interna y exportar excedentes, es prioritario establecer un programa nacional articulado entre el sector de ciencia y técnica, las empresas y el poder legislativo.

ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

Juan C. Bolcich

Asociación Argentina del Hidrógeno. Lavalle 636 , 2º Piso, (1047) Buenos Aires, Argentina. E-mail: bolcich@speedy.com.ar

Resumen

La competitividad de una Economía del Hidrógeno está fuertemente condicionada por los costos de inversiones de capital necesarios, desde la fuente primaria energética hasta el servicio energético final. Razones de seguridad de abastecimiento, desarrollo social, aspectos ambientales, costos proyectados, preferencian el concepto de Gestión Distribuida de la Energía a partir de Fuentes Renovables. Mayor eficiencia de conversión, producción de componentes en escala industrial, seguridad de uso e intercambiabilidad garantizarán normas internacionales como ISO y IEC. A nivel internacional surgen costos alcanzables de producción de hidrógeno de u\$s 15 centavos / Nm³H₂. En mercados regionales adyacentes a la zona de producción, los usos por combustión se comparan con costos de u\$s 15 / millón BTU, valor hoy de mercado en algunos nichos comparados con GLP, gas de garrafa. Aplicaciones en el transporte, empleando pilas de combustible, indican para automóviles un requerimiento en tránsito urbano de 12 Nm³H₂ para recorrer 100 kilómetros, significando en términos de combustible hidrógeno sólo u\$s 1,80. Este monto resulta inferior al precio equivalente de derivados de petróleo, usados actualmente en transporte. Investigaciones de campo, análisis técnicos y económicos, capacitación, son los objetivos principales de la instalación Eólico-Hidrógeno en construcción en Pico Truncado, Santa Cruz, dando los primeros pasos hacia una industria argentina del hidrógeno.

Palabras clave: economía Hidrógeno; costos; Planta Experimental Pico Truncado.

Abstract

Hydrogen Economy competitiveness is highly affected by investment costs requirements, from primary energy till the final energy service. Reasons like safe supply, social development, environmental aspects, projected costs, tend to prefer the Distributed Energy Management concept from Renewable Energy. More efficient conversion, industrial scale components production, safety use and interchangeability are granted by international standards like ISO and IEC. It appears that a hydrogen production cost of u\$s 15 cents/Nm³H₂ can be achieved at an international level. In regional markets close to the production zone, combustion uses are comparable with costs of u\$s 15/millon BTU, which is the today market value for some niches, compared with LPG, gas bottles. Transport applications, employing fuel cells, indicate a requirement in urban transit for cars of 12 Nm³H₂ to run 100 kilometers, which in terms of hydrogen fuel means only u\$s 1,80. This amount is lower than the oil equivalent derived fuel prices used in transportation today. Field research, technical and economical analysis, teaching and training programmes, are the main objetives for the Wind-Hydrogen installation plant being built at Pico Truncado, Santa Cruz, giving the first steps towards a Hydrogen Industry in Argentina.

Keywords: hydrogen economy; costs; Experimental Plant Pico Truncado.

Introducción

El marco del análisis de una economía del hidrógeno, en términos de costos respectivos, se debe considerar la cadena completa de energía. Esto es, desde la fuente primaria de energía

utilizada para obtener hidrógeno libre, las tecnologías de producción posibles, los sistemas de almacenamiento, transporte y distribución, hasta el tipo de conversor y modalidad de uso final del servicio energético que mediante el hidrógeno se atienda.

Dentro de la evaluación de los costos, en el corto plazo debiera resultar mandatorio tener en cuenta las externalidades resultantes, involucrando todo el ciclo desde su inicio hasta el servicio final, y en el marco conceptual que se está elaborando en las normas respectivas sobre energía ISO/TC 203, y ambiental ISO/TC 207.

Entre las tecnologías de producción, el tipo de materia prima a partir de la cual se obtenga el hidrógeno tendrá gran influencia. A mediano y largo plazo se cree que el agua y la biomasa ocuparán la porción mayor, mientras que en el corto plazo es posible que los hidrocarburos sean la fuente de abastecimiento de hidrógeno. Las alternativas ocupan un amplio espectro, tanto en el campo de los electrolizadores clásicos con electrolito de KOH y modernos del tipo PEM, brindando alternativas de suministro a media presión. Algo similar ocurre con los reformadores, tamaño específico, tipo de catalizador, entre otros.

El tipo de hidrógeno, básicamente clasificado de acuerdo a su pureza y que tiene una primer definición en un documento IRAM-ISO [1], juega un papel muy importante. A ello hay que sumarle al menos aspectos como el estado del hidrógeno, por ejemplo, líquido o gaseoso o compuesto metaestable, hidruros o compuestos orgánicos, que lo contengan transitoriamente, su presión, cantidad y fundamentalmente la distancia entre el punto de producción y el de consumo.

Criterios como la seguridad en el abastecimiento de hidrógeno y las medidas adicionales a aplicar para garantizarla, brindarán alternativas de producción concentrada y distribuida interconectada, contribuyendo con la electricidad a crear una verdadera web "energética".

Para el uso del hidrógeno, existen nichos de oportunidades entre los sistemas de combustión y las pilas de combustible. Los desarrollos tecnológicos en cada tramo de las cadenas energéticas, la aplicación de las normativas específicas para el hidrógeno, como la ISO/TC 197, junto a la IEC/TC 105 para pilas de combustible, y otros estandares ligados, que permitan una aplicación segura del hidrógeno, suministrarán múltiples combinaciones energéticas, con costos asociados que habrá que analizar en cada caso [1].

En la Argentina, como contribución al desarrollo de esas tecnologías, se está instalando la Planta Experimental Eólico Hidrógeno en Pico Truncado, Provincia de Santa Cruz, que posibilitará la realización de pruebas y ensayos con criterio industrial-comercial, lo cual, conjuntamente con el correspondiente análisis científico-técnico-económico-social requerido, permitirá sentar las bases para una "industria argentina del hidrógeno".

En los secciones siguientes se brindan valores técnicos y de costos de componentes referidos a tecnologías del hidrógeno, presentes hoy en el mercado internacional. Se considera que suministrarán un aporte hacia un panorama más preciso en los costos de inversiones, resultando en general éstos los más relevantes en el costo final del hidrógeno.

Para evaluaciones de los aspectos económicos del hidrógeno hay que sumar los aspectos de operación, mantenimiento, amortizaciones, financiamiento, entre otros. Un minucioso análisis excede el presente trabajo. No obstante, se cree oportuno resaltar que dada las características del hidrógeno, las etapas de almacenamiento y transporte jugarán un rol de mayor peso relativo que el hoy aplicado con los combustibles fósiles. Una consecuencia importante será que los costos para uso en zona de producción aparecen como sustancialmente inferiores a los costos en zonas alejadas de la misma. Esta tendencia se aprecia hoy con el gas natural, respecto a los derivados del petróleo, especialmente para su uso en lugares donde debe emplearse el transporte en estado líquido.

Producción

Electrolizadores

Como ejemplo se presentan dos casos [2]:

Modelo de MTU, Alemania, capacidad de producción 540 – 660 Nm³H₂ / hora, 2,4 – 3 MW eléctricos, (2003).

Rango de operación: 10% a 150%, a tiempos cortos, de la carga nominal, especialmente adecuados para su interconexión con sistemas eólicos y solares, instalaciones de sitios aislados.

Baja energía: 4 kW / Nm³H₂.

Densidad de corriente: $8 - 10 \text{ kAmperios} / \text{m}^2$.

Alta pureza del hidrógeno.

Reducida superficie de instalación: 2,5 x 2,3 x 3 metros para una potencia de 2,5 MW.

Presión de operación: 30 atmósferas.

Costo (meta): 400 Euros / kW.

• Planta industrial de producción de hidrógeno por electrólisis.

Módulo tipo de 20 MW eléctricos, con los siguientes componentes:

- Transformación y rectificación electricidad
- Celdas de electrólisis
- Secado y almacenamiento baja presión
- Compresores y depósitos alta presión
- Dispositivos carga hidrógeno gaseoso en vehículos
- Sensores-equipos de seguridad
- Inversión M u\$s 14
- Producción diaria máxima.: 100.000 Nm³H₂

Reformadores

Al vapor, aplicado para gas natural [2].

Capacidad de tratamiento, 1224 toneladas / día, 2700 GJ / hora.

Capacidad de producción, 4,62 millones Nm³H₂ / día, 2422 GJ / hora.

Costos de instalación, inversiones en equipos: u\$s 188,30 millones.

Costos estimados de producción: u\$s 7,17 / GJ.

Oxidación parcial

• Es interesante destacar que para instalaciones de media y alta capacidad resulta conveniente el empleo de reformado por proceso de oxidación parcial, funcionando en tandem con el sistema de descomposición de agua por electrólisis [2].

El oxígeno obtenido de la descomposición de agua favorece el proceso, en lugar de usar directamente aire. De ese modo se puede mejorar la economía y costo final del hidrógeno.

Uso vehicular

 Para uso vehicular una comparación entre el hidrógeno obtenido por reformado al vapor del metano, con el hidrógeno electrolítico, muestra para costos en el lugar de producción y teniendo en cuenta una instalación para 100, 1000 y 10.000 vehículos con celdas de combustible, valores respectivos de 2,0; 1,5 y 1,2 u\$s/kilogramo de $\rm H_2$, del reformado [3].

 Mientras que para 10, 100 y 500 vehículos con celdas de combustible, resultan valores respectivos de 4,0; 3,0 y 2,5 u\$s / kilogramo de H₂, para el hidrógeno de origen electrolítico.

Almacenamiento

Se manejan las siguientes alternativas:

- Estado gaseoso (200-700 atmósferas).
- Líquido (– 253 °C).
- Hidruros.

A título ilustrativo se presentan los costos para almacenamiento en grandes sistemas [4]:

	Tipo	Costo en DM/kgH_2	Observaciones
•	Subterráneo	415 / A+0,83 (Es/Ea)+Ce	Económico para todas las aplicaciones
•	Alta presión en superficie	375 / A+166(Es/Ea)+Ce	Económico solamente para almacenamiento a tiempo corto
•	Almacenamiento de hidrógeno líquido	2100/A+6(Es/Ea)+25Ce°	Económico a largo plazo

A, denota utilización del sistema de almacenamiento (horas/año); Es/Ea indica la capacidad relativa de almacenamiento; Ce, costos de consumo específico de energía DM/kWhe; DM, marcos alemanes.

Transporte y distribución

Dependerá que el hidrógeno se maneje como:

- Gas a presión (– 200 a 700 atmósferas)
- Líquido criogénico (– 253,2 °C)
- Hidruros

se aplican los siguientes medios de transporte:

- Hidrógeno productos o tuberías, similar al gas natural
- Camiones trenes, para cualquiera de los tres estados físicos del hidrógeno
- Buques porta-contenedores, buques tanque, para hidrógeno líquido

A continuación se brinda un resúmen de los costos de transporte y distribución, para hidrógeno sobre una distancia L (en km)^a [4]:

Transporte, Distribución	Costos Específicos DM/kg $\rm H_2$
Transporte de hidrógeno interregional vía tubería de larga distancia	(1,3x10 ⁻⁴ - 3,4x10 ⁻⁴)L
Tubería de larga distancia submarina	$(5x10^{-4} - 30x10^{-4} L)$
Transporte de hidrógeno líquido por mar (transporte LH2)	$(2.5 \times 10^{-4} - 2.7 \times 10^{-4})L + 0.055$
Transporte de hidrógeno líquido y distribución por ferrocarril ^b	(8x10 ⁻⁴ - 20x10 ⁻⁴)L+0.075
Distribución de hidrógeno líquido por ruta (LH2 remolque de camión) ^b	$(16x10^{-4} - 21x10^{-4})L + 0.085$
Distribución de hidrógeno líquido mediante tubería de vacío aislado °	$(50x10^{-4} - 200x10^{-4})L + 0.025$
Transmisión regional de hidrógeno gaseoso	$(3x10^{-4} - 8x10^{-4})L$
Distribución de hidrógeno gaseoso por ferrocarril (tubos a presión) ^d	(80x10 ⁻⁴ -100x10 ⁻⁴)L+0.45
Distribución de hidrógeno gaseoso por ruta (tubos a presión) d	(110x10 ⁻⁴ - 200x10 ⁻⁴)L+0.45

^a "Los costos terminales" (independientemente de la distancia) están principalmente asignados a los métodos del transporte que no operan en el modo "flujo en firme".

Para grandes cantidades de hidrógeno a transportar por barco entre continentes, resulta ilustrativo el caso de una Planta de licuefacción y tanques de hidrógeno líquido para el transporte de hidrógeno a más de 8.000 km [4].

Cantidad de energía transportada:	180 TWh/año
Correspondiente a un uso de 8300 horas/año	22.8 GWH ₂
Potencia de licuefacción:	7,2 GWe(8300h/año)
Planta de licuefacción:	65 módulos, cada uno con
	250 T/d capacidad diaria.
Trabajo de licuefacción:	10kWhe/kgH ₂
Tamaño del tanque:	125000 y 350000m ³
Velocidad del buque tanque:	30 y 50 km/h

Inversiones y Costos Operativos:

Costos específicos para la planta de licuefacción:

Costos de electricidad:

Desembolso para operación y mantenimiento:

Amortización:

Costos específicos del tanque:

1000DM/kWe

0,10 y 0,15 DM/kWhe

3% del total de los costos

20 años

5300 y 7200DM/m³

Desembolso en mantenimiento, combustible, seguros:

4%/a de los costos totales

Amortización: 10 años Tasa de descuento: 8 %

Costos totales de acuerdo al tamaño del tanque y la velocidad: 29,2 a 52,2 billones DM

^b Cargados en un sola dirección.

^c Suponiendo una descarga intermitente vía una terminal de reservorios.

^d Costos independientes de la distancia ocurren primariamente debido a la ida y regreso de los tubos a presión, fuera de la ruta de transporte.

Usos

Podemos agruparlos por combustión por medio de quemadores, generadores de vapor, motores de combustión interna y externa. Otra formas de empleo del hidrógeno corresponden a la conversión electroquímica mediante pilas de combustible.

Combustión

Los quemadores empleados para gas natural no son suficientemente seguros para emplearlos con hidrógeno. Se conocen algunos desarrollos de quemadores catalíticos, en los cuales se usa el platino como catalizador. Otros elementos como Co, Ni, Mo se investigan como alternativa, con el fin de reducir costos.

Generadores de vapor compactos, con potencias de 40 a 156 kW para aplicar a miniturbinas son reportados por el Instituto de Altas Temperaturas (IVTAN) de Rusia [5]; mientras que el DLR de Alemania, junto con empresas de ese país, presentaron en la década pasada, aparatos similares para potencias de hasta 40 MW.

En motores de combustión interna continúa la evolución, especialmente en ciclo tipo "dieselgas" con eficiencias que superan el 40%, acercándose a la eficiencia de celdas de combustible en el rango de mayor potencia. La confiabilidad y duración es muy alta y los costos son menores a u\$s 50 /kW. Las tecnologías innovativos abarcan motores a pistón y rotativos tipo Wankel.

Pilas de combustible

Las pilas de combustible con mayor atención hoy son las del tipo PEM, para usos vehicular y estacionario y las del tipo "óxido sólido" para uso estacionario. Las metas en los costos indican para el uso estacionario valores de u\$s 1000 /kW; con una vida útil mínima de 40.000 horas. La ventaja reside en la generación distribuída combinada de calor y electricidad.

Para el uso vehicular, se busca que la vida útil con mantenimiento de las características de performance iniciales, llegue a las 5000 horas. Los costos proyectados buscan una reducción hacia u\$s (50-100) /kW para la pila.

Los costos se ven sensiblemente afectados por las etapas de acondicionamiento de combustible, en caso que no se use hidrógeno de origen electrolítico o de alta pureza, y por la electrónica de potencia. También influye significativamente el sistema de control, el cual, a su vez, junto con la calidad del hidrógeno empleado, incide en la confiabilidad, vida útil y performance.

Planta experimental eólico - hidrógeno

Está siendo construida a 2 km de la localidad de Pico Truncado (Provincia de Santa Cruz), bajo convenio entre el Gobierno Municipal y la Asociación Argentina del Hidrogeno (AAH). El objeto de esta Planta Experimental es la investigación, desarrollo y docencia sobre los usos del hidrógeno como combustible. Por ello definimos a este emprendimiento como una escuela-fábrica, destacando así el fuerte componente hacia la capacitación práctica de técnicos y profesionales en los usos del hidrógeno como combustible.

Si bien en una primera etapa se implementará un módulo de producción de hidrógeno por vía electrolítica, el concepto es operar en condiciones de planta durante las 24h del día a fin de lograr experiencia en las fases operativa, de diseño e integración de componentes, en lo posible de origen nacional, para aprendizaje y poder optimizar cada etapa de la cadena energética, desde el viento al hidrógeno y los más diversos servicios energéticos finales.

- La Planta tiene una superficie de 600m² y consta de 5 sectores:
- El sector Producción. Comprende el equipo de producción de hidrógeno por vía electrolítica y se contará con facilidades para el abastecimiento de agua de distintas fuentes, a modo de ensayo y de distintas procedencias de la región. La electricidad será abastecida desde el parque eólico existente de 1200kW, constituido actualmente por 2 maquinas ENERCON.
- El sector Capacitación. Comprende las aulas, biblioteca y oficinas. Allí se realizarán los cursos de capacitación téorico/práctica para egresados de colegios industriales e ingenieros que deseen especializarse. Al efecto se acuerdan los convenios necesarios con los colegios industriales y las universidades de la región a fin de establecer requisitos para el logro de las tecnicaturas y post-grados, respectivamente.
- El sector Laboratorio. Permitirá la realización de las experiencias con grupo electrógeno accionado por motor de combustión interna que funcione con hidrógeno, celda de combustible, quemadores de tipo catalítico para hidrógeno y almacenamiento en forma de hidruros. Todos esos equipos a nivel de prototipos y de elaboración nacional.
- El sector Taller. Se pondrán a punto y se ensayarán motores y vehículos que funcionen con hidrógeno como combustible.
- En la parte externa estarán ubicados los tanques y tubos para el almacenamiento del hidrógeno y oxígeno.
- Para la carga de los vehículos con hidrógeno, se instalará una hidrogenera con compresor para 200 atmósferas.
- Todas las normas de seguridad IRAM-ISO TC197 se tendrán especialmente en cuenta, así como también las relativas a ventilación y equipos de detección y seguridad para las instalaciones.
- El sector Cultivos Controlados. Una innovación que forma parte de la ingeniería de esta Planta, consiste en un conjunto de intercambiadores de calor que en forma de agua caliente, toman los calores del proceso y de uso no aplicable de la cadena energética electricidad-hidrógeno, y sirven como sustratos tibios para mejorar las condiciones de un "Modulo Invernadero", donde se buscará optimizar la producción de distintas especies vegetales alimenticias. En la Patagonia, donde en general las temperaturas son bajas, creemos que esa integración cumplirá con las pautas de uso más eficiente de la energía, al tiempo de encarar desarrollos que mejoren la producción en ambientes controlados de cultivos diversos, con el consiguiente beneficio en los ámbitos económico, social y laboral.

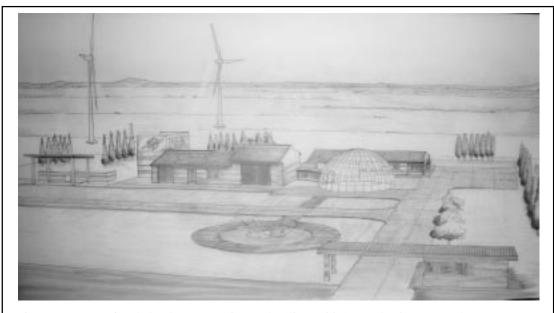


Figura 1. Perspectiva de la Planta Experimental Eólico—Hidrógeno de Pico Truncado, Santa Cruz, Argentina. De izquierda a derecha: Estación de Carga Vehicular, Sector Producción, Sector Capacitación, Cultivos Controlados, Guardia de Ingreso. Campo Turbinas Eólicas, Fuente de Agua.

Referencias

- [1] Comité Hidrógeno IRAM-ISO, ISO/TC 197, Documentos Grupos de Trabajo.
- [2] World Hydrogen Energy Conferences WHEC,, Proceedings, Buenos Aires 1998, Beijing 2000, Montreal 2002.
- [3] Thomas, C.E., International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000).
- [4] Winter, C.J., Nitsch, J., *Hydrogen as an Energy Carrier Technologies-Systems-Economy*, Springer-Verlag, 1988.
- [5] Marini, M. y Spazzafumo, G., *Hydrogen Power Teoretical and Engineering Solutions*, Proceedings of HYPOTHESIS V, Porto Conte (Italia), SGE Editoriali, Padova, setiembre 2003.

MESA REDONDA SOBRE "VISIÓN EMPRESARIA SOBRE EL CAMBIO TECNOLÓGICO EN COMBUSTIBLES"

Participantes

- Dr. Gustavo Bianchi, Licenciado en Química y Doctor en Ciencias de Materiales;
 Vicepresidente de Ingeniería y Tecnología de San Antonio Pride. Anteriormente se desempeñó en YPF como Director de Tecnología e ingresó en la Comisión de Energía Atómica como investigador de materiales.
- Ingeniero Guillermo Wolff Elósegui, Doctor Ingeniero Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid, profesor universitario y actualmente lidera en Repsol-YPF un proyecto corporativo de desarrollo del hidrógeno con un presupuesto de 9 millones de euros.
- Ingeniero Luis Trama, Ingeniero Químico, profesor universitario con una larga trayectoria en el sector siderúrgico; actualmente es jefe del Departamento de Energía y Asuntos Ambientales del IRAM.
- Señor Fausto Maranca, fundador y presidente actual de la Cámara Argentina de GNC. Es además presidente de la empresa GNC-Galileo Argentina S.A.
- Ingeniero Julio Varela, Ingeniero Mecánico, responsable del Área de Reglamentación, Homologación y Normas de PSA Peugeot Citröen Argentina y actual integrante del Subcomité Calidad de Gas IRAM-IAPG; Subcomité Calidad de Combustibles IRAM y Comisión de Emisiones Móviles del la Asociación Argentina de Ingeniería Sanitarias y Ciencias del Ambiente.
- Profesor Norberto Videla, profesor de Disciplinas Industriales, responsable del Área de Reglamentaciones Técnicas y Homologación de Volkswagen Argentina y actual representante ante organismos estatales tales como Secretaría de Industria; Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable; Secretaría de Transporte; Registro Nacional de la Propiedad del Automotor; Dirección General de Aduanas, RENAR y SACTA, y auditor de sistemas de gestión de Calidad VDA serie 6, ISO 9001:200.
 - El ingeniero Varela y el profesor Videla participan de la reunión en representación de la Asociación de Fabricantes de Automotores (ADEFA).
- Coordinador: Ing. René A. Dubois, Académico Titular de la Academia Nacional de Ingeniería.

Presentación del Dr. Gustavo Bianchi.

Aquí se ha hablado de todo tipo de energías alternativas: hidrógeno, eólica, solar y de la posibilidad futura de sus aplicaciones. Hablaré de lo que pasa hoy en el país en la parte energética y como podemos ver el futuro.

La realidad es que dentro de poco no vamos a tener energía disponible. Hay bastante gas, pero está en los reservorios. Para traerlo a la superficie hay que invertir. Por lo tanto, se podría utilizar alguna energía alternativa, como las que se mencionaron, para superar este gravísimo problema que se tendrá a corto plazo.

Para superar esta crisis, el gobierno debe tomar conciencia de ella y conseguir inversiones en el campo de la energía.

La primera etapa, a corto plazo, es considerar la energía eólica y, en menor escala, la energía geotermal. Ambas son importantes en el país y de aplicación mediata Si hoy empezáramos con estas técnicas, en dos o tres años alcanzaríamos unos 200 MW de potencia con estas dos energías.

La energía eólica, de la que se ha dado una muy buena presentación aquí, utiliza los vientos de la Patagonia de 11,5 a 12 metros por segundo, con flujos mucho mayores que los que hay en Europa y con un porcentaje de utilización de energía de cerca del 40%. En Europa se alcanza de un 25 a un 30%.

Nuestro país registra 65 sitios de energía geotermal de los cuales 34 son de alta entalpía. Alta entalpía significa temperaturas de 180 a 220°C. Se conocen los reservorios con esta energía renovable.

En Copahue un solo pozo está generando 730 kW de potencia; se puede aumentar por lo menos a 2 MW. Sin embargo, hoy está sin emplear por problemas políticos.

¿Qué diferencia existe entre la energía geotermal y la nuclear? La diferencia es que el vapor que va a la turbina, en vez de ser generado por una reacción nuclear que calienta agua, es la placa tectónica que produce ese calor.

Las energías geotermales de baja entalpía entre 60 a 40°C también son importantes, y sirven para hacer un método combinado, que consiste en introducir un hidrocarburo líquido de bajo peso molecular, que a los 60°C gasifica y mueve una turbina. Hay en el mercado dispositivos para esta energía renovable.

La crisis que tenemos es debida a falta de gas y a un problema hidráulico, por falta de agua debido a cambios climáticos.

Frente a esta situación es importante empezar la construcción de Atucha II que generará 790 MW.

A largo plazo es importante la energía mareomotriz. Toda la Patagonia tiene capacidad de conversión de energía aprovechando la energía mareomotriz. Esta depende únicamente de la posición de la Tierra y de la Luna con respecto al Sol.

Para que un sistema mareomotriz sea eficiente tiene que tener una cota de altura de 4 metros. Francia, ha sido el primer país que ha tenido muy buen resultado en este campo. Nuestra cota de altura es de 12 metros. Se pueden generar entre 1000 o 2000 MW o GW, o dependiendo de la cantidad de turbinas existen turbinas en el mercado de 50 MW .

En cuanto al tema del hidrógeno y a las energías renovables se deben mencionar los piezoeléctricos y su relación con el área del petróleo y gas. Esta tecnología se está aplicando aquí, trabajando en el tema nuestra gente con la de CITEFA.

El piezoeléctrico, con alta presión origina corriente eléctrica, y puede trabajar a temperatura variable lo que permite reemplazar las baterías de litio por pilas a base de hidrógeno.

El sistema de investigación y desarrollo relacionado con servicios petroleros, invierte cientos de millones de dólares. Sería muy bueno que se pudiera captar para este sistema el 0,5% de esa inversión. San Antonio Pride lo está haciendo en este momento en el país, invirtiendo 3 millones de dólares. Se imaginan ustedes que si cada una de estas empresas invirtiera 2 millones de dólares en I+D, a través del sistema científico-tecnológico argentino, por ejemplo, en celdas de combustible a base de hidrógeno, esto resultaría muy importante para el medio ambiente.

Para poder invertir como industriales en I+D, es útil este tipo de reuniones, donde convergen el industrial y el científico. Empiezan a interactuar, a entenderse en conceptos pequeños, como puede ser la generación aleatoria de baja intensidad.

Creo en la importancia de esta reunión. Para que nosotros, los industriales, entendamos esto e invirtamos en tecnología. La industria tiene que invertir en tecnología y el estado tiene que invertir en investigación básica. Este es un concepto que me gustaría que quedara plasmado en este resumen y llevar adelante juntamente con mis colegas aquí presentes.

Moderador Ing. Dubois:

Muchas gracias Ingeniero Bianchi, yo creo que van a ser tenidas muy en cuenta sus palabras, para las próximas reuniones, con mayor participación de empresarios, tratar de vincular un poco más la ciencia con la empresa.

Presentación del Ing. Guillermo Wolff Elósegui.

Deseo agradecer a los organizadores por la oportunidad que me dan de hacer esta presentación sobre lo que está haciendo Repsol YPF en el campo de los combustibles alternativos y, en especial, del hidrógeno, ya que la reunión trata este tema.

En primer lugar quisiera hacer una introducción, que posiblemente ya haya sido expresada sobre el panorama energético de cara al futuro.

Básicamente hay cuatro factores a tener en consideración que son el crecimiento demográfico y económico, la disponibilidad y seguridad de los recursos, la tecnología que puede existir y las prioridades sociales, todo ello en conjunto da lugar al panorama.

Sabemos que la población mundial crece continuamente y también se incrementa el crecimiento económico anual. La demanda de energía primaria, a su vez, también se incrementa continuamente.

Las reservas de petróleo irán reduciéndose ¿cuándo se agotarán? Esto es difícil de prever, aunque se llegará a un momento crítico en el cual el petróleo no será barato y su extracción tendrá un coste importante.

Toda nuestra economía está basada en la disponibilidad de energía: el 65% de las reservas de petróleo están concentradas en Arabia, Irak, Irán, Oriente Medio, zona muy inestable. El 72% del gas natural se concentra en la misma zona, ahora incluida Rusia. Entonces, el poder asegurar la disponibilidad de energía es muy importante.

La tecnología ha ido evolucionando desde la introducción de la máquina a vapor hasta los motores actuales. Hoy en día estamos considerando la pila de combustible. Las consecuencias del cambio climático generan una prioridad social cuya atención exige considerar la posibilidad de introducir urgentemente carburantes alternativos.

Pues la primera prioridad de todas no es atender la contaminación. El uso de los combustibles convencionales en el sector automotriz está reduciendo drásticamente la contaminación. En cambio, el tema de la diversificación energética, esto es, asegurar la disponibilidad de energía sí es prioritario. Tampoco hay que olvidar la emisión de gases que producen efecto invernadero, ya que en el sector automotriz hoy sólo se está contemplando el CO₂, que posiblemente en un futuro se podrían regular.

Podemos decir que la reducción de las emisiones contaminantes ha sido espectacular en el sector automotriz en los países desarrollados. Desde 1990 hasta 2020, la reducción es previsible, aunque el aumento del parque automovilístico hace difícil reducir las emisiones de CO₂. Europa está comprometida con el Protocolo de Kyoto; por lo tanto, sería más realista considerar que la curva ascendente alcance un "plateau", pero para eso se requiere un gran esfuerzo.

El libro verde de la Comunidad Europea sobre la seguridad del yacimiento energético ha establecido una estrategia, que será difícil de alcanzar, pero estimula para que los distintos gobiernos sigan esta línea.

Mediante incentivación fiscal y alta inversión se pretende que haya una introducción progresiva de carburantes alternativos: los biocarburantes (biodiesel, bioetanol), el gas natural y el hidrógeno, éste último en una fase posterior. Entre 2015-2020 se pretende alcanzar un 2 a un 5% de combustible hidrógeno. Si bien eso es inalcanzable en ese tiempo, debemos tender a ello. Eso supondría del orden del 23% de estos carburantes alternativos para satisfacer la demanda de combustibles en Europa en el año 2015.

En la Unión Europea, se ha constituido un grupo de alto nivel cuyo objetivo es llegar a la implantación de la economía del hidrógeno. De una manera optimista se considera que para el 2050 estaría establecida esta economía, con toda una serie de pasos previos, transitorios desde luego, hasta llegar a esa meta tanto en la producción de hidrógeno como en el desarrollo de las tecnologías correspondientes. Así, en el desarrollo de la pila o celda de combustible, por mucho que se diga hoy, todavía falta mucho para alcanzar las mismas prestaciones que un motor térmico que tiene más de 100 años de desarrollo.

En todo esto la Unión Europea considera que si bien es verdad que hay que tener en consideración a los carburantes alternativos, hay que medir muy bien el efecto que tienen en cuanto a la energía que se requiere para su uso y las emisiones de CO₂ que provocarían. Y aquí hay dos estadios; hay un estudio reciente que es el análisis del ciclo de vida "Well to Wheels" desde el pozo hasta la rueda de los vehículos, dividido en dos partes: desde el pozo al depósito del vehículo "Well to Tank" y luego desde el tanque del vehículo a la rueda, eso sería "Tank to Wheels"; digamos que nuestra industria en esta zona está ligada a la industria automotriz, en cuanto a eficiencia energética y emisiones de CO₂.

Para el caso del hidrógeno en cuanto a energía que se requiere para un comportamiento similar a la gasolina, la energía que hay desde la zona de "Well to Tank" es relativamente pequeña frente a la del tanque a la rueda. Además para el año 2010 se prevé una mejora considerable de los vehículos de gasolina. Los de última generación emiten menos al consumir menos combustible. Las pilas de combustible a hidrógeno, según que este provenga del GNC o del Gas Natural Líquido o producido por electrólisis con energía eólica o electrólisis con energía de la red, que en Europa es básicamente térmica, presentan diferencias muy grandes.

Así, el único sistema que no produce CO2 es, desde luego, la producción de hidrógeno mediante electrólisis y luego utilizar la celda de combustible en lugar del motor de combustión interna. En Europa lo tiene desarrollado la firma Volkswagen. Es verdad que no emite nada de óxidos de nitrógeno si se usa hidrógeno y oxígeno, pero si el oxígeno se toma del aire, ya que el aire es una mezcla de oxígeno y nitrógeno, se producen óxidos de nitrógeno y como la legislación medioambiental es cada vez más restrictiva, probablemente estos vehículos van a tener que usar un catalizador, lo que encarece al sistema.

Repsol YPF tiene un proyecto corporativo. Nos movemos por proyectos que financian las líneas de negocios y, actualmente, el hidrógeno no es negocio para ninguna de estas líneas. Cada línea como es normal tiene que defender su cuenta de resultados y la corporación de Repsol YPF pone dinero para proyectos de estas características. Nosotros disponemos del 2002 al 2008 de 9 millones de euros, suma importante para una empresa privada.

Para anticipar el futuro del hidrógeno a medio y largo plazo, nosotros lo estamos estudiando como combustible para el transporte. Vigilancia tecnológica y obtención de hidrógeno a partir del petróleo y gas natural, que son hoy nuestro negocio.

En el 2003 en Europa han comenzado dos proyectos de demostración, en el sector automotriz. Son el CUTE ECTOS y el City Bell; el primero promovido por EVO Bus la marca de autobuses de Mercedes Benz y el segundo, por Iris Bus, que es un proyecto iniciado por IVECO y Renault. Ellos estudian distintas tecnologías de vehículos. Participan diez ciudades en el CUTE ECTOS y dos en el City Bell, distintos escenarios climáticos europeos, perfiles de ciudad, suministro de hidrógeno por electrólisis y por reformado. Son proyectos considerados estratégicos por la Unión Europea. La empresa municipal de transporte de Madrid participa en los dos proyectos con tres autobuses EVO Bus y uno Iris Bus; el suministro de hidrógeno lo realiza Air Liquid de España. Hay 110 autobuses de gas natural diseñados desde las empresas. Eso también es muy importante pues son vehículos homologados con garantía ambiental..

EVO Bus, para asegurar el funcionamiento de estos autobuses por dos años sin problemas de servicio de mantenimiento de las pilas, nos ha exigido una calidad de hidrógeno extraordinaria. El día de mañana se deberán discutir las especificaciones del hidrógeno para este uso.

Como conclusión, es nuestra opinión que los combustibles para los motores del futuro seguirán siendo predominantemente gasolinas y gasóleos de alta calidad, que permitirán el desarrollo y uso de motores cada vez más eficientes, con consumos y contaminación menores. Coexistirán combustibles alternativos como los biocarburantes en cantidad limitada ya que no es fácil producirlos en cantidad como gas natural comprimido para algunas aplicaciones; el hidrógeno, a largo plazo, parece ofrecer las mejores oportunidades.

Un aspecto muy importante que en Europa se tiene en consideración es la necesidad de incentivos fiscales para los combustibles alternativos, ya que hoy en día y a mediano plazo no pueden competir en costes con los combustibles convencionales.

Moderador Ing. Dubois:

Muchas gracias, fue una muy interesante explicación de lo que están haciendo en Europa. Nosotros acá también estamos desarrollando biodiesel; esto no se puso hoy en la mesa de discusiones; sabemos que en Alemania el consumo de biodiesel ha llegado a un millón de toneladas por año y hay varios proyectos en Argentina en las provincias de La Pampa, Neuquén, Santa Fe y Buenos Aires, para comenzar también con su producción , pero esto se va a tener en cuenta la próxima vez que hagamos la reunión.

Presentación del Ing. Luis Trama.

En primer lugar, quiero agradecer a los organizadores de este evento. Creo que ha sido una brillante idea reunir en estos dos días a lo que creo que en la Argentina es la gente que más sabe de hidrógeno en nuestro medio. Mi contribución en este caso va a ser muy breve, complementando lo que ustedes hayan escuchado ayer de parte del secretario de nuestro Comité Nacional de Hidrógeno, el Ing. José Luis Aprea, y por supuesto, de nuestro presidente del Comité Nacional del IRAM de Hidrógeno, el Dr. Juan Carlos Bolcich. Si bien tuve durante muchos años la camiseta siderúrgica, ahora tengo la camiseta normalizadora, y en esta presentación voy a hacer una especie de relación o vinculación de la importancia que la normalización internacional tiene para el tema hidrógeno en el mundo de hoy, tomando algunos conceptos que no son solamente nuestros sino que también son derivados de la que llamamos el plan estratégico del comité ISO a nivel internacional, que es el Comité Técnico 197 de la ISO, del cual se habló ayer y creo que ha despertado bastante interés ver el amplio campo de desempeño que tiene.

Quiero recalcar algunos de los factores, que evidentemente van a tener impacto en el desarrollo de la tecnología del hidrógeno; ya se ha dicho acá que la demanda para aplicaciones

industriales va a ir incrementándose cada vez más, el tema del impacto en la industria petrolera y su eventual sustitución en algunos aspectos por el hidrógeno, la demanda energética mundial en aumento, sobre todo en áreas de infraestructura donde el uso de la tecnología de hidrógeno puede ser una solución a sectores con problemas de abastecimiento energético. Desde el punto de vista de los factores sociales, hay una creciente demanda pública de tecnologías verdes, no es nuevo esto; el hidrógeno tiene todo un tema que es congénito como el de ser aceptado como seguro, por lo cual se necesita educación, concientización, y también normalización. Como ya se ha dicho, casi todas las normas de la serie del Comité del Hidrógeno son normas de seguridad.

El tema de la disminución de la pobreza, es un tema que nos llega de cerca. Creemos que el vector energético hidrógeno tiene mucho para aportar, como también ha explicado y siempre lo mantiene el Dr. Bolcich.

Otros factores vinculados al desarrollo de la tecnología del hidrógeno, son obviamente los temas ambientales, mencionados recién por el representante de Repsol YPF, donde en el tema de cambio climático sabemos la ayuda que nos puede brindar la tecnología del hidrógeno.

El tema económico también es un factor muy importante, porque estas tecnologías están con costos que no son los más accesibles. Creo que para facilitar la economía de los desarrollos se hace muy necesaria la existencia y la participación en el proceso de normalización internacional.

Es muy importante, en un momento en que una tecnología como ésta se encuentra en plena etapa de desarrollo, lograr normas internacionales que después sean adoptadas por los diferentes países. Este es el momento más adecuado, porque eso va a evitar que si alguien ha desarrollado algo y después sale una norma internacional, ya sea de un producto o un proceso, tenga que desandar el camino para adaptarse a esa norma internacional y, más aún, si todavía esa persona o empresa perteneciente a ese país no ha participado en el proceso internacional de normalización. O sea, creo que el factor económico para el desarrollo de una tecnología, sobre todo en países no centrales como el nuestro, está muy atado a que estemos muy al tanto de lo que está pasando en el proceso de la normalización internacional sobre el hidrógeno.

Otros factores que podemos identificar son los factores de tipo político que tienen que ver, como se mencionó recién, con las zonas geopolíticas y con la ubicación del petróleo, y con la ayuda que se le puede dar a los países que se comprometieron a reducir emisiones de CO₂ dentro de los mecanismos de flexibilización que propone el Protocolo de Kyoto. Nuestro país entra solamente en el mecanismo de desarrollo limpio el día que el Protocolo de Kyoto sea ratificado. Los gobiernos pueden también tomar medidas para acelerar la introducción de tecnologías de hidrógeno como es el tema de leyes para promover la participación internacional. Si no podemos participar en esas reuniones internacionales va a ser muy difícil que podamos estar en sintonía y escuchar lo que está sucediendo en el campo de estas nuevas tecnologías.

Otro tema es lo que se refiere a innovaciones de productos. Si se han hecho desarrollos propios y, de golpe aparecen tecnologías nuevas de almacenamiento y producción, puede darse que no sean aceptados universalmente y se de lugar a problemas serios.

El tema de las barreras técnicas y de las medidas regulatorias: este es un tema muy importante, ya que todavía tenemos una carencia de regulaciones de leyes para tecnologías como ésta, que se encuentra en una etapa de desarrollo. Es bien sabido que el sector del hidrógeno está, y creo que es el objetivo de la próxima mesa, promoviendo marcos regulatorios y de incentivo para estas tecnologías a nivel de los organismos de gobierno y parlamentarios. También está el tema que, la Organización Mundial del Comercio favorece que no existan barreras técnicas al comercio promoviendo el desarrollo de normas internacionales, o sea, el mejor remedio que se encuentra para evitar las barreras técnicas al comercio que se pueden dar en la introducción

de un producto, sobre todo para el caso de países como el nuestro, es que existan normas internacionales que son logradas por el proceso de normalización tanto local como internacional, por el consenso de todas las partes interesadas. Obsérvese todas las partes interesadas que tenemos en el sector hidrógeno: los productores, los consumidores, las asociaciones de consumidores, los centros de investigación y desarrollo, los aspectos de seguridad, en fin, todos los que tienen algo que decir al respecto. En la medida que todos esos sectores estén representados en un proceso de normalización internacional, las normas, salen con el consenso adecuado, ya sea se trate de una especificación de producto o de una tecnología.

¿Qué pasa si los que elaboraron esa norma son los países más poderosos, o bien no han tenido participación países como el nuestro que tienen la mayor potencialidad o recursos naturales? Nos encontramos de golpe con una norma internacional que, con toda seguridad será una norma certificable lo cual implica cumplir con los requisitos de esa norma. Nos podemos encontrar con que eso sea para nosotros una barrera paraarancelaria, una barrera donde no podamos acceder a mercados, un problema serio de competitividad. Quedemos fuera de un mercado donde paradójicamente tenemos una gran potencialidad y por problemas de desarrollo tecnológicos no totalmente adecuados a nuestra realidad. Por eso quiero focalizar la atención en ese aspecto porque justamente esto pasa en general, no es nuevo, y seguramente muchos lo conocen y pasa en todos los campos de la normalización, pero me parece todavía más significativo y de mayor peso para una situación como ésta, por dos motivos, por tener nosotros los recursos potenciales para esta tecnología y porque además en el mundo entero es una tecnología que aún está en etapa de desarrollo y de experimentación, y creciendo cada vez más, pero de todas las normas que se están estudiando solamente dos o tres son normas internacionales.

Todos estos temas que hemos mencionado son los beneficios que se esperan del trabajo del Comité Técnico 197 de la ISO, referente al hidrógeno.

Simplemente para concluir, alguna frase tomada del Presidente del Comité de Normalización Internacional y que dice que el lenguaje del comercio internacional es hoy el lenguaje del consenso internacional a través de las normas internacionales. Por otro lado, la palabra certificación va unida a algo que se debe fortalecer en nuestro país, no solamente para el hidrógeno sino para muchas otras cosas, esta es la acreditación. En nuestro país tiene que estar fortalecido el sistema de calidad, normas, acreditación y certificación; si bien esto fue creado en 1994 por el Decreto 1474, desgraciadamente me toca muchas veces participar en foros empresariales donde no se conocen las funciones de los distintos actores de ese sistema nacional de calidad.

Resumiendo, yo creo que más allá de los aspectos tecnológicos y técnicos que han sido brillantemente expuestos, el de la normalización es fundamental en esta etapa, y es necesario para que la economía del hidrógeno pase a ser una realidad en un futuro lo más cercano posible.

Presentación del Sr. Fausto Maranca.

Voy a traer un argumento algo distinto que el técnico, ya que la Cámara tiene el "know how" de introducir un combustible nuevo dentro de un país; ese país es Argentina, y Argentina tiene hoy día el proyecto más grande del mundo en GNC. Hay paralelismo con el hidrógeno, pasamos de combustible líquido a gaseoso, rompimos con una tradición, lo cual no es fácil, tuvimos que entrar en la mentalidad del consumidor. Hemos visto en estas reuniones la búsqueda de las tecnologías, de los costos, de la seguridad, después empiezan los problemas fácticos. ¿Quién quiere esto? Y bueno, los negocios establecidos no quieren cambios, ¿qué gobierno nos apoya? Y tenemos que dar garantías de que realmente apoyen un proyecto con éxito.

Siempre para lanzar una modalidad, debe haber un motivo preponderante, en Italia, la guerra, ahí se empezó a usar el gas.

En Argentina en 1982/83 empezamos a pensar en el gas, porque teníamos un mayor horizonte de reserva, éramos importadores de gasoil, por lo tanto, era bueno empezar a utilizar el gas.

Hoy día, Argentina está en una situación privilegiada con respecto al hidrógeno ¿por qué? Porque hemos escuchado a los investigadores lo avanzado que están, estamos en las normas y quiero comentar que nuestra Cámara está muy conciente de esto, tiene representantes de la Cámara en el Comité del IRAM y nosotros estamos totalmente abiertos. Si antes inventamos todo esto, ¿qué vamos a inventar mañana?, ¿qué queremos producir desde la Argentina y con el prestigio ganado a través del GNC? ¿queremos tratar de enaltecer también al hidrógeno ¿Cuándo?.

Así comenzamos en el año 1984, esas eran las motivaciones para comenzar este proyecto. ¿Qué hubo que inventar? ¿Qué había que hacer en el país? Los productos básicos de esta industria, estaciones de servicios con compresores, distribuidores, plantas, mediciones, etc.; ídem con planta reguladora para la distribución de gas, todos estos son productos argentinos surgidos de este proyecto.

También cilindros de alta presión que va a ser uno de los temas en la tecnología del hidrógeno. Para almacenar el hidrógeno va a hacer falta cilindros de alta presión, y Argentina hoy día es uno de los grandes del mundo en producción de cilindros. En estos días se van a inaugurar 3 fábricas más de cilindros en Argentina, gracias a este proyecto. Y ya se está viendo anotarnos en la fabricación de cilindros de alta presión como los requeridos para el hidrógeno.

Los sistemas para la conversión de autos: evidentemente estas tecnologías son más sencillas que las que vamos a tener que utilizar para el hidrógeno, pero todo esto comenzó hace 20 años cuando todo era más difícil y en el mundo no había un proyecto tan grande con el de Argentina que demostrara que podíamos ir pasando de los combustibles líquidos a los gaseosos, venciendo muchas resistencias, que precisamente en estos días, estamos teniendo una enorme resistencia al progreso del proyecto.

Ahora una cronología, dimos participación al estado, empezando de abajo hacia arriba; la participación empresaria dio lugar a la creación de una Cámara. Hoy día existen cinco Cámaras grandes. Hay Cámaras en el interior con la participación activa de los empresarios.

Personal ocupado: empezamos con 136, después vamos a ver donde llegamos hoy día. La inversión, agregamos la cadena de valor, hoy día somos los número uno en tecnologías y cuando realmente se quiere lo último se viene a comprar a la Argentina.

Hecho positivo y realmente brillante, las proyecciones porcentuales año por año ya sea en estaciones, en vehículos, son números bastante positivos, porcentajes de 100 a 200 año tras año, ya en 1990 se hizo la gran exposición internacional, todo el mundo ha venido a Buenos Aires para empezar a conocer lo que era el GNC.

Después se desreguló, se creó el ENERGAS, hubo también una gran participación por el lado del estado para controlar todo el sistema vehicular, de estaciones, etc.; hoy día podemos decir, después de 19 años, que no hemos tenido accidentes de significación manejando tanta energía como lo estamos haciendo. Y ustedes ven como han seguido progresando los números.

A este punto ya hay grandes innovaciones, por ejemplo, bandera blancas a estaciones de GNC, hasta ese momento los combustibles sólo podían ser vendidos por las petroleras; se desreguló, entonces, hoy día el GNC es una alternativa como lo será, esperemos el hidrógeno, una alternativa totalmente de Pymes, de mediana, de microempresas donde las estaciones son pequeños consorcios de gente que se juntó e invirtió, todo ese renglón de inversión acumulada, que ya vamos por 2000 millones, eso no fue gracias al Fondo Monetario, ni al BID ni al Banco Mundial, todo eso fue ahorro del taxista que entonces compró y de pequeños consorcios que hicieron las estaciones, o sea fue el circulante propio que dejaba libre por utilizarse el combustible

más económico en Argentina, y más económico en el mundo, y que así va a ser a través del tiempo, y esa economía ha dado fruto al ir invirtiendo y creando estructura.

Ya en 1995 se desarrollaron estaciones rurales, o sea un sistema donde llega un camión; baja un módulo y toda la estación está incluida en ese módulo, lo cual sirvió muchísimo para después incentivar fuertemente las exportaciones de tecnologías. Para aquel entonces en la Unión Industrial, se organizaron jornadas para tener apoyo masivo en todo esto.

En 1998 empieza la exportación de nuestra tecnología; para ello la Cámara ha hecho un proyecto que fue tomado por Cancillería y por la Cámara de Exportadores como modelo. Ya pasa a ser un proyecto nacional no de un sector, donde Cancillería hace su promoción en el exterior, Industria lo toma y hace un proyecto donde quisimos a través de esto arrastrar la industria automotor para que realmente hubiera una industria automotriz sólida en nuestro país de vehículos a GNC, para explotar los canales de exportación que tenemos hoy día, tales como China, India, Corea, España, Portugal, etc.; todos antecedentes, que el día de mañana cuando nuestra actividad empresaria o la de mis hijos esté en el hidrógeno, son ya canales y tradición de Argentina, que vamos a poder utilizar para imponer otras tecnologías.

Ya en el 2000-2001, para este combustible que era sólo para uso automotor, se crean tecnologías, tarifas y sistemas para distribuirlo a pueblos, que es el transporte de gas por carreteras . En el 2001 la Cámara presentó un proyecto exportador, y se concurrió a la Exposición de Washington; esa es una Exposición Internacional, que este año se hace aquí en Buenos Aires, por segunda vez, y tengan presente un hecho, la sede de esta gran Exposición Internacional en Buenos aires, se ganó en pleno default. Tuvimos que ganarle a una imagen de país totalmente desahuciado para lograr la sede de esta Exposición. Espero que este tipo de Exposiciones las promovamos dentro de cierto tiempo a favor del hidrógeno o de otro combustible que sepamos introducir en nuestros mercados.

Proyecto exportador: se produjo la aceleración de exportación desde que empezamos a decir este mercado es chico, debemos ir hacia el exterior, hay una buena proyección.

Para exportar más hicimos un compendio de normas argentinas, pero unas normas muy completas; es el único país que tiene normas tan completas, se hizo una versión en inglés, en CD, con el aval del Enargas, para ir a países y decir, "Argentina les da todo, les da tecnología, les da normas, les da todo como para que usted comience o perfeccione su proyecto de GNC".

Sistema de distribución: el gas en vez de ir a través de gasoductos, y esto es totalmente aplicable en el futuro para el hidrógeno, se carga en estaciones en módulos, el camión lleva módulos, cada módulo tiene 1500 m³ de gas, se descarga en lugares poblados a los cuales no es conveniente hacer gasoductos por la inversión y se puede usar para el sistema vehicular, para la industria, para uso residencial y todo se controlo con un sistema a escala, esto no es virtual sino que en Córdoba ya está funcionando y hay varios proyectos en el país en marcha y también para exportar, y esto es toda logística que el día de mañana puede ser aplicada al hidrógeno.

Sistema de carga para flota cautiva: tiene todos sus elementos, hasta la manguera de despacho para cualquier garaje, para facilitar totalmente el sistema de carga de combustible para ómnibus o para cargas menores.

El proyecto de ley que hemos presentado nos debería dar la base para entrar en el transporte pesado. Hoy día, por avatares que trataremos de resolver, está paralizada la ley, pero ésta es para asegurarnos que no se ponga de un día para otro el GNC a 2 pesos como salió en estos días en los diarios, locura que sólo puede pasar en Argentina porque no entendemos como un gobierno dice, que tiene que vender ahora lo suyo a cuatro veces más de precio. Hoy día pensamos que tener fletes a 15 centavos de dólar por litro equivalente de gasoil nos da una ventaja relativa frente a todo el resto del mundo. Se usa el gas que tenemos

en el país, y ¿con qué tecnología? Con la tecnología que hemos ideado y desarrollado aquí y que estamos exportando.

En suma, sólo queremos asegurarnos de que no nos cambien las tarifas así caprichosamente, no sobre la base de costos. El GNC tiene el 180% de impuestos, y, sin embargo, sale en los medios que está subvencionado.

Este es un gran proyecto de la Cámara, queremos arrastrar a la industria automotriz. Hoy día si exportamos un kit completo para auto, exportaremos 200 dólares, si la industria automotriz que ya lo está haciendo, hace un buen taxi, exportaríamos 6000 dólares, un factor de multiplicación de 30. Casi todas las estaciones de gas para camiones en el mundo son de tecnología argentina. Son todos equipamientos de 250.000 dólares, si exportásemos los buses serían 10 millones de dólares, factor de multiplicación 40, si nos ponemos de acuerdo, si tuviéramos una Secretaría de Industria que empuje esta idea, creo que daríamos mucho más trabajo a la gente.

Actualmente tenemos 1300 estaciones, 1.300.000 vehículos, tenemos toda la tecnología, un proyecto de exportación y un proyecto de transporte público y transporte pesado. Además el proyecto se completa con una negociación con Bolivia, Chile y Uruguay que es el Corredor Azul, que así llamamos al trazado de un corredor comercial de transporte con estaciones de carga rápida para camiones y donde el proyecto está dentro del MERCOSUR, presentado por Argentina, y que está en realización. Bien, todo esto es un avance, Argentina hoy día está con el hidrógeno, esta Cámara está muy cerca de todos los que piensan en el hidrógeno. Creemos que en el día de mañana podemos producir insumos y equipamientos y estamos abiertos a toda innovación que traiga un mejor vivir para los argentinos, y para el mundo.

Presentación del Ing. Julio Varela.

En primer lugar, quiero agradecer a los organizadores por habernos hecho partícipes de este evento, voy a ser los más breve posible porque estamos ya fuera de tiempo.

Hoy en día, desde el punto de vista automotriz estamos transitando con el combustible de uso cotidiano que ya conocemos, el fósil, el cual, por ciertas condiciones, a futuro va a tener que ser reemplazado; una de ellas es que no es un combustible sustentable en el tiempo, no es un combustible renovable y, la segunda, que creo es la más importante, es que se trata de un combustible que ayuda mucho al efecto invernadero.

Como toda energía alternativa, tiene su tiempo de desarrollo, son energías que no se pueden desarrollar de un día para el otro; las empresas automotrices en sus casas matrices ya lo están haciendo, pero ¿qué pasa de aquí hasta que esa tecnología pueda ser aplicable? Tenemos que ver la manera de poder llegar a ese punto de comienzo a través de lo que nosotros llamamos un puente alternativo; en el caso de Argentina, es un país con una cierta ventaja con respecto a otros, debido a que en nuestro país está muy desarrollado, como decía el Sr. Maranca, el GNC; creo de desde el punto de vista automotriz sería un buen nexo para poder llegar al uso de esas energías alternativas en tiempo y forma.

Hoy podemos decir también que todo desarrollo de energía alternativa tiene que tener en cuenta varios puntos al momento de desarrollarse: la industria automotriz en el mundo está tendiendo al desarrollo de vehículos pequeños debido a que el gran crecimiento del parque automotriz así lo está demandando, es decir, que ya no podemos pensar en esos autos de 5 metros de largo como era en la década del '60 o del '70, sino que estamos pensando en vehículos pequeños. Con esto ¿a qué me quiero referir? Que cuando se desarrolla una tecnología, se tiene que pensar que no debe poner un acoplado al vehículo para llevar el medio de almacenaje; un desarrollo de tecnología alternativa, no tiene que ver sólo con el aspecto ambiental, sino también

con el aspecto práctico y otro punto que se tiene que tener en cuenta es que al momento de finalizar su vida útil, el sistema no provoque que los desechos sean más contaminantes que los beneficios que trajo su uso en vehículos.

Desde el punto de vista de ADEFA, nosotros somos pro-tecnología; lo que también a veces pedimos es que haya una política energética a nivel país como hay en países del primer mundo, los cuales trabajan en conjunto con las empresas privadas, llámense empresas petroleras, que hoy por hoy son las pioneras en el desarrollo de combustible alternativos, y, con las automotrices, para poder llegar a buen puerto a futuro.

Siempre estamos hablando de la normativa que tiene que regir y de las normativas internacionales, como expuso alguno de los panelistas, a las cuales nos tenemos que acoplar si queremos el día de mañana poder exportar vehículos que sean compatibles con el transporte del mundo. De mi parte, no quiero agregar más, pero este es el punto de vista que tiene ADEFA, que tiene PSA, de la cual soy representante; creo que estamos en buen camino, simplemente hay que tratar de vencer esa inercia a veces de parte del Estado. En nuestro país no vemos un impulso para que tanto las automotrices como las petroleras, hagan más desarrollo; capacidad tenemos, materiales también. Está el ejemplo de la materia prima y materia gris que exportamos al mundo, como dijo el Sr. Maranca, lo que tenemos que tratar de desarrollar son productos finales para la exportación, no materia prima, porque la materia prima no trae beneficios a nivel país. De mi parte es todo, dejo la palabra a mi colega de Volskwagen, Prof. Videla.

Presentación del Prof. Norberto Videla.

Otra de las cosas que nosotros como representantes de la industria automotriz pedimos, es saber siempre a qué reglas atenernos, dentro de lo que es la normativa y legislación; hoy en día los vehículos para poder ser liberados al tránsito deben cumplir una serie de requisitos legales. Los que aquí nos interesan son tres, uno es el tema de las emisiones contaminantes que se dividen en gaseosas y sonoras; sobre el tema gaseoso ya se ha hablado mucho y de las emisiones sonoras también, estos son los requisitos a los cuales debemos ajustarnos, y los otros son los ítems de seguridad activa y pasiva, en que la parte de desarrollo del vehículo tienen mucha importancia, desarrollar productos que sean seguros y que se adapten a normas tanto nacionales como internacionales, para no crear barreras técnicas al comercio, como fue sintetizado anteriormente. Por lo tanto, nosotros pedimos también que al momento que la legislación se vaya confeccionando, se tomen las experiencias anteriores de otros mercados, y en lo posible, además de tener nuestras propias normas, tratar de ir hacia normas que ya están establecidas; generalmente se suele tomar como referencia los documentos que se emiten en las Naciones Unidas, en los documentos de trabajo WP29.

Eso hace que la amortización globalice, además de las tecnologías, los requisitos legales a los que debemos atenernos. Estamos seguros que la tecnología nos va a llevar al hidrógeno como energía del futuro; ya se han hecho experiencias con motores eléctricos y no han dado buen resultado; como dato de color podemos decir que en Estados Unidos sólo se comercializaron 66 vehículos con motores eléctricos, de ahí el énfasis en la producción de vehículos híbridos, y también el interés de lograr ese puente que pensamos se logrará a través del GNC, para llegar finalmente, de aquí a un cierto tiempo a utilizar hidrógeno como propulsión para nuestros vehículos.

Preguntas del público asistente

Pregunta para el Ing. Wolf Elósegui:

Aquí tengo una pregunta que no puedo contestar que es ¿cuál es la inversión en I+D de Repsol en Argentina?.

Desde luego el centro de tecnología en Argentina ha encarado desde hace muchos años gran cantidad de proyectos de desarrollo de productos, lo que yo no sé es el montante anual que tiene exactamente; no sé si hay alguien de la casa que tiene estos números, pero si sé que es una cantidad importante.

Pregunta para el Sr. Maranca:

La pregunta es si se necesitan muchas modificaciones de los compresores de gas para que sean utilizados con hidrógeno.

El hidrógeno para tener una autonomía, digamos equivalente al GNC, que es pobre, que es una de las limitaciones de nuestro sistema, requiere presiones mayores, pero eso no es problema, porque los compresores son por etapas, o sea cada etapa prácticamente triplica la presión de entrada respecto a la de salida, por lo tanto, se puede lograr; después habrá que ver la composición del acero, etc., para que no tenga problemas con el hidrógeno, pero pensamos que, con el gran mercado que se desarrolló hoy día gracias al GNC, ya sea en Argentina o en el mundo, es una tecnología fácilmente alcanzable.

Pregunta para el Ing. Wolf Elósegui:

¿En las demostraciones de pilas incluyen recuperación térmica, o servicio dual, calor, etc.?

No, aquí hay que ir paso a paso. Tenemos que ganar experiencia poco a poco, este modelo de demostración en el que intervenimos para nosotros era de gran importancia, 10 ciudades que están involucradas en este proyecto europeo, básicamente el 80% está entre dos compañías muy potentes en el sector petrolífero y luego está Repsol YPF y otra más; para nosotros era importante entrar en el proyecto para ganar experiencia, sencillamente porque si no participas de ello no la ganas, nadie tiene idea a un grado fiable de todas estas cosas; las pilas de combustible funcionan a nivel de laboratorio, esto es como la electrónica, cuando yo era estudiante empezaba el transistor y en el laboratorio de la escuela donde yo estudiaba funcionaba todo pero con algodones, meterlo en un vehículo con vibraciones, a altas temperaturas, etc., era otra cosa.

Moderador Ing. Dubois:

Nuevamente muchas gracias a los panelistas que han concurrido, principalmente los que vienen de afuera y damos por concluido el debate si no hay más preguntas.

MESA REDONDA SOBRE "POLÍTICAS Y LEGISLACIÓN SOBRE EL HIDRÓGENO"

Participantes

- Dr. José Abriata, Doctor en Física, Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica.; Presidente del Directorio de la Empresa Neuquina de Servicios de Ingeniería y miembro del Directorio de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva y del Consejo de Administración de la Fundación Escuela de Medicina Nuclear de Mendoza. Es además representante argentino ante la Comisión Internacional de Diagrama de Fases.
- Ingeniera Alicia Baragatti. Directora Nacional de Promoción de la Secretaría de Energía. Anteriormente se desempeñó en la Secretaría de Agua y Energía Eléctrica.
- Licenciado Oscar Cretini, Asesor del Senador Marcelo Guinle, Presidente Provisional del Senado de la Nación.
- Senadora Nacional Mabel Müller, Abogada, Senadora de la Nación, Vicepresidente de la Comisión de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Vicepresidente del Bloque del Partido Justicialista, y actual integrante de las Comisiones de Asuntos Constitucionales, Relaciones Exteriores, Legislación Nacional y Defensa Nacional. Anteriormente fue Diputada de la Nación y Presidente de la Comisión de Recursos Naturales y Conservación del Ambiente Humano y Diputada Provincial.
- Senador Nacional Carlos A. Prades, Abogado, Senador de la Nación y actual Presidente de la Comisión de Trabajo y Previsión Social del Honorable Senado de la Nación y Presidente de la Comisión de Disciplina del Consejo de la Magistratura. Fue Convencional Constituyente para la Reforma de la Constitución Nacional, Presidente del bloque Unión Cívica Radical y Convencional Constituyente para la Reforma de la Constitución Provincial.
- Ingeniero Ernesto J. Quiles. Ingeniero Electromecánico y Analista Programador Cobol, Sub coordinador de Energía de la Dirección de Programas y Proyectos Especiales, Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Fue asesor del Programa de Electricidad Rural con Energías Renovables (PERMER), Secretaría de Energía, y delegado oficial en la "Fuell Cells Review Meeting" EE.UU., Centro Tecnológico de Energías de Morgantown (DOE). Se desempeñó además, en la Comisión Nacional de Energía Atómica, en la Empresa Essys-Montenay S.A. y fue Director de ENERGECO Ingeniería.
- Coordinador: Dr. Roberto P.J. Perazzo, Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Presentación del Dr. José Abriata, Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

La Comisión Nacional de Energía Atómica quiere agradecer a la Academia Nacional de Ingeniería y a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales la invitación

para participar en esta reunión, y en este panel sobre políticas y legislación en el uso del hidrógeno.

En esta reunión se han cubierto los múltiples aspectos del problema del hidrógeno. Se trata de una temática extremadamente amplia y el tema que se va a tocar en este panel de políticas y legislaciones es, sin duda alguna, un punto crucial.

El punto de vista que voy a exponer es el de la Comisión Nacional de Energía Atómica y se va a circunscribir exclusivamente al tema de políticas y legislación.

El uso generalizado del hidrógeno como vector de energía, va a tener un fuerte impacto en la sociedad en general. Este impacto va a producir cambios profundos en criterios relativos al uso de la energía.

Uno, que vale la pena mencionar, es sobre el ahorro y uso racional de la energía. Argentina se esta enfrentando con este problema justamente en este momento. El uso del hidrógeno nos enfrentará con el problema de la optimización de máquinas, dispositivos y procesos, que es un problema de ingeniería muy delicado y que deberá ser llevado a cabo inevitablemente.

Otro impacto importante será la reconversión tecnológica, industrial y comercial del sistema. Los cambios tecnológicos comprenden el rediseño de los componentes del sistema energético que tienen que ser adaptados a este nuevo combustible.

Hay una gran variedad de escalas en la generación de energía asociada con el hidrógeno. Estas abarcan desde la producción aislada de energía, hasta la producción distribuida y masiva. También se deben considerar la comercialización, la participación privada de inversiones nacionales y extranjeras, y la exportación de energía.

Las necesidades asociadas con estos puntos nos obliga a considerar en primer plano el desarrollo científico y tecnológico y la formación de recursos humanos especializados.

El trabajo en el área de hidrógeno va a requerir el uso de las reservas en ciencia y tecnología que tenemos en el país y la participación del sistema académico universitario.

Este resumen del impacto del uso del hidrógeno como vector de energía es incompleto. Seguramente se pueden añadir varios más. También llama la atención, tal como fue remarcado anteriormente, que el uso del hidrógeno como vector de energía, esté vigente en el área científica, al menos, desde mediados del siglo XIX. Desde ese momento, los científicos y los tecnólogos han buscado diferentes medios de utilizar este nuevo vector energético.

Fue obvio desde un primer momento que se trata de un excelente combustible, pero se chocó con una serie de dificultades tecnológicas importantes que demoraron su aplicación práctica y su viabilidad económica y comercial. Esta sigue siendo la barrera, por lo que no cabe duda sobre la necesidad de intensificar los trabajos en este campo en una forma racional, ordenada y teniendo muy claro las metas que uno quiere alcanzar.

Lo que describí anteriormente indica claramente que el problema del uso del hidrógeno debe ser una cuestión de Estado, ya que la única forma de garantizar adecuadamente su implementación es a través de una legislación adecuada.

Es mi opinión que la Nación no debe perder el control de los hilos conductores del desarrollo de este importantísimo combustible. Si bien es obvio que se necesita efectuar un adecuado planeamiento estratégico que contemple el desarrollo de la actividad privada, es también necesario conservar la autonomía nacional en el manejo de esta importante tecnología, establecer regímenes fiscales para su promoción, dar garantías de prestación de servicios a los usuarios, reducir los costos relativos, educar al público sobre la conveniencia de usar hidrógeno y mantener los niveles del liderazgo internacional que ya tiene Argentina.

Se debe además cuidar la dimensión federal de las iniciativas que se tomen en este campo, ya que el país debe llevar adelante la integración regional y provincial explotando los usos energéticos que regionalmente estén disponibles en cada parte del país.

En el fondo, el problema de llevar adelante y concretar el uso del hidrógeno como vector de energía es un desafío a la ciencia y la ingeniería argentina en el cual, vuelvo a decir, el estado juega un rol fundamental en guiar, solventar adecuadamente e incentivar su uso en la población.

Voy a dar ahora un rápido resumen de lo que la Comisión Nacional de Energía Atómica tiene que ver con el hidrógeno. La razón por la cual el hidrógeno es un elemento importante para la CNEA es que la industria nuclear usa ciertos materiales, en particular, el zirconio, que tienen la propiedad de absorber hidrógeno en grandes cantidades. Así es que desde el comienzo, la industria nuclear se enfrentó con el problema central de entender la interacción entre el hidrógeno y diversos materiales, en particular, con los metales que absorben grandes cantidades de hidrógeno.

Para la industria nuclear el hidrógeno no es un elemento agradable ya que su absorción produce corrosión por formación de hidruros. Por otra parte, la formación de hidruros también implica almacenar hidrógeno y eso llevó a que la CNEA, desde hace ya mucho tiempo, se haya ocupado del almacenamiento del hidrógeno. Lo estudia no solamente con papel y lápiz, en un escritorio, sino también con instalaciones experimentales, por lo que en los laboratorios de la Comisión se han hecho mediciones sumamente finas y delicadas de la absorción del hidrógeno por diversos materiales.

Es interesante remarcar en este punto que esta problemática que hay con el hidrógeno, su alta actividad química y las consecuencias tecnológicas de esto, se deben a que el hidrógeno es un átomo de diámetro pequeño, capaz de penetrar cualquier fisura y de difundir con facilidad aún a temperaturas que están en el rango de los 100° Kelvin. Esto hace del hidrógeno, un elemento distintivo en la tabla periódica, totalmente singular en su comportamiento y con consecuencias tecnológicas que todos los que estamos en esta conferencia conocemos y hemos enfrentado alguna vez.

Hay distintos grupos en la CNEA que se dedican al hidrógeno. En primer lugar, debo mencionar el Instituto de la Energía y el Desarrollo Sustentable. Este es un Instituto que fue creado a instancias de la Secretaría de Energía y mantiene la interacción entre la Secretaria de Energía y la Comisión. Su principal tema de interés es la ingeniería de prototipos y plantas demostrativas.

En segundo lugar, la CNEA se enfrenta con el problema de hidrógeno en la producción de agua pesada. En nuestra planta industrial en Arroyito, Provincia de Neuquén, hemos tratado con los problemas de normativa, seguridad y patrones en el área de hidrógeno. El agua pesada no contiene hidrógeno sino deuterio, un isótopo pesado del hidrógeno. Por ello, es que la CNEA no solamente trabaja con hidrógeno sino que lo hace con los isótopos de hidrógeno, el deuterio, y el tritio.

El otro lugar donde se han llevado a cabo trabajos muy extensos es en el Centro Atómico Bariloche, en el Instituto Balseiro. Allí los investigadores se han concentrado en el estudio del almacenamiento y en la físico-química de la interacción del hidrógeno con la materia. El grado de desarrollo científico en este campo es muy importante y está a nivel internacional.

En el Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche se organizan anualmente reuniones que duran un mes, en áreas de física de la materia condensada, y en temas en los cuales hay expertos en el Centro. En el año 2005, el tema va a ser el almacenamiento de hidrógeno ya que ese tema ha alcanzado un grado de desarrollo muy importante en ese Centro.

Otro lugar de importancia es el Centro Atómico Constituyentes, donde uno de los temas principales a los que se dedican es el de celdas de combustible. Se puede decir que la CNEA es

una institución que es referente nacional en el tema del hidrógeno. Tiene adecuados recursos humanos e infraestructura de instalaciones, prototipos, patrones, laboratorios para experimentación y mediciones, etc.

Todos los que hemos trabajado en laboratorios sabemos que alcanzar este desarrollo toma mucho tiempo y requiere mucha experiencia y una vez que se lo consigue no se lo debe perder bajo ningún pretexto. Las acciones que se piensen para el futuro deben tratar de aprovechar esta situación.

La CNEA también tiene mucha colaboración dentro del país con otros institutos, en particular, con el INIFTA. Gracias a la cooperación existente en el MERCOSUR, también tenemos una fuerte ligazón con la Universidad Federal de Río de Janeiro en el área de almacenamiento de hidrógeno.

Finalmente, también dentro de la Comisión Nacional de Energía Atómica, deseo mencionar que se han diseñado reactores especiales de alta temperatura para la producción masiva de hidrógeno por disociación térmica. Se trata de uno de los métodos de energía primaria con los cuales se pueden obtener cantidades masivas de hidrógeno.

Como dije va a haber un impacto muy importante con el uso del hidrógeno como vector de energía. Pienso que ha llegado el momento que la Argentina se organice con este tema *in mente*, ya que se trata de una cuestión de Estado. Por esto, y ya que contamos con la presencia de legisladores nacionales, quiero proponer la creación de un Programa Nacional del Hidrógeno. Estimo que es muy importante coordinar los esfuerzos con otros institutos, coordinar acciones, fijar metas precisas y bien definidas y subvencionarlas para ir progresando.

Presentación del Licenciado Oscar Cretini, Asesor del Senador Marcelo Guinle, Presidente Provisional del Senado de la Nación.

Buenas tardes, ante todo quiero agradecer en nombre mío y del senador Marcelo Guinle la invitación que la Academia Nacional de Ciencias y la de Ingeniería nos hicieran para poder estar aquí y difundir la necesidad de contar con un marco legal que haga viable una política de estado sectorial.

Cuando promediaban los '90, a través de una iniciativa legislativa, el país pasó a contar con una legislación que fue de sumo valor para dar un marco legislativo para la promoción y el desarrollo tanto de la energía eólica como de la solar.

La historia nos muestra que los tiempos se aceleran. En el país se ha desarrollado una amplia experiencia en el desarrollo tecnológico energético de fuentes múltiples, tanto de combustibles fósiles como de otros tipos de energías renovables, tal como la hídrica. Sin embargo, para no perder el rumbo y estar acorde con los avances producidos en el ámbito internacional, el senador Guinle tuvo la iniciativa de encomendar la elaboración de un paquete de leyes que permitieran fijar una política de Estado para estimular el desarrollo de las energías limpias. Entre éstas, se cuenta, desde luego, el desarrollo y uso del hidrógeno.

Las leyes consideran primero la existencia de nuevos formas de energía denominadas limpias, lo que hace posible contar en el corto y en el mediano plazo con una matriz energética equilibrada, más armónica que la que hoy contamos y que permitirá la diversificación energética. De este modo, se permite el ingreso en condiciones competitivas de la generación de energía a partir de insumos renovables, con lo que se apunta a una racionalidad y sustentabilidad no sólo en el uso de los recursos sino para el período de transición.

Se tiene en cuenta la sustentabilidad de la transición frente a la inclusión de energías renovables de modo de acceder a una nueva matriz de producción energética sin perder continuidad en materia de generación, competitividad y de desarrollo armónico desde un punto de vista geográfico.

La sustentabilidad está relacionada con lo que expresó el Dr. Abriata, en el sentido de utilizar de manera activa, en esta nueva etapa que el país merece, los recursos tanto humanos como naturales, que poseen las regiones.

Se trata de no transitar nuevamente una experiencia en la que se desarrolló la explotación del petróleo y el gas en zonas periféricas, que luego no siempre experimentaron el mismo grado de desarrollo que las regiones centrales que recibieron y se beneficiaron con el uso de aquella explotación.

Se procura racionalidad y sustentabilidad, para mantener en el tiempo una política que sea previsible y estable. Previsibilidad y estabilidad, en el sentido que, tal como fuera destacado en el panel anterior, requiere cuantiosas inversiones de alto riesgo. La meta es llegar a una participación de la energía limpia en la matriz energética como la que exhibe la Unión Europea, de un 8%. Este objetivo demandará una cuantiosa inversión anual, constante a lo largo de los próximos 20 años, por lo que se necesita previsibilidad y estabilidad política preservando los mismos principios de independencia tecnológica.

Cuando se habla de independencia se quiere apuntar a que el mayor valor agregado o el mayor beneficio queden dentro de la región o el país en el que se genera la tecnología y el insumo energético, por tímidos e incipientes que sean los desarrollos en un comienzo. Un ejemplo de coherencia fue dada en la exposición del representante de la Cámara Argentina de Gas Natural Comprimido. Esa fue un área en la que se intentó revertir una tendencia histórica y los resultados están a la vista: hoy nuestro país es el primer exportador de desarrollos tecnológicos en esa área.

Esto está íntimamente asociado con el principio de seguridad y resguardo de la propiedad intelectual. Muchos desarrollos tecnológicos que hoy se utilizan, y con los que las empresas se benefician generando buenos ingresos, fueron desarrollados por mentes argentinas. Ese conocimiento fue tomado por las empresas, sin que muchos recibieran el premio que les correspondía. Con este proceso, el país en su conjunto ha perdido. Ese bagaje de conocimiento tiene sólo un camino de ida, ya que no queda ni registrado ni protegido.

La seguridad y resguardo de la propiedad intelectual es contar regionalmente con un registro nacional de quiénes son los que la desarrollan, que región es la que lo esta haciendo y que beneficios está generando. Este principio se aplica en cada uno de los desarrollos que se hagan tanto en materia de hidrógeno como de cualquier insumo energético limpio.

Por último, se trata de sustentar el principio de preservación del patrimonio ambiental. Lo que nos reúne hoy es el anhelo que en un futuro sea posible generar energía sin dañar al medio ambiente y sin aportar elementos contaminantes. Esto está también relacionado con el respeto que el país debe dar a los compromisos que en materia de política exterior ha venido firmando.

Este paquete de leyes está siendo presentado formalmente para que se lo incorpore a las exposiciones de la próxima Reunión de Bonn 2004 de Energías Renovables. En este sentido se debe recordar que en diciembre el país es receptor de la COP 10, donde se busca impulsar que los países que aún no han firmado el Protocolo de Kyoto así lo hagan, de modo de acelerar los mecanismos de financiamiento blando para la incorporación de tecnología y compartir con el resto del mundo el desarrollo de energías limpias.

Dejo en esta conferencia el documento con las leyes de las que hemos estado hablando. Tengo entendido que va a ser difundido después para que pueda ser leído de manera completa.

El proyecto 34/03 es la ley de uso eficiente de la energía, de corte genérico, que involucra los distintos aspectos de la normativa y da un marco de funcionamiento para todo el ámbito energético.

El 102/03 es el que declara de interés nacional el desarrollo y la tecnología en el uso del hidrógeno. Tanto en este proyecto, como en los proyectos de los senadores que van a continuar

con la palabra, se incorpora el deseo expresado por el Dr. Abriata de instalar un programa nacional en la materia.

Queda además un proyecto que se complementa con otro del Senador Salvatori, que es el del Plan Federal de Infraestructura de Generación Aislada. Esto es para beneficiar, a través de la promoción fiscal, la instalación y radicación de formas de generación limpia de energía tanto para localidades aisladas como para aquellas que el mercado no puede atender por razones económicas.

Finalizo agradeciendo la atención a toda la audiencia y muy especialmente a los organizadores.

Presentación de la Senadora Nacional Mabel Müller

Quiero en primer término agradecer la invitación que me realizara la Academia Nacional de Ingeniería y la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, para exponer sobre los alcances del proyecto de ley que presenté el año pasado, para su tratamiento legislativo, referido a la creación del Programa Nacional del Hidrógeno.

Respecto del mismo es importante destacar que los conceptos que sustancian este proyecto, determinan la implementación de un primer paso en el complejo camino que, con seguridad, debemos transitar para tener un sistema productivo y tecnológico basado en el hidrógeno.

Considero que la generación de energía a partir de este elemento químico debe convertirse en una verdadera política de estado en la que participen diversos sectores sociales, porque su desarrollo es estratégico para cumplir el objetivo de eficiencia que tanto nos debemos, definiendo un modelo de país competitivo, inserto en el contexto internacional pero con justicia social.

Otro aspecto de suma importancia, está referido a la sustentabilidad, concepto que es aplicable a todos los ordenes de la vida, pues es un desafío nuevo para pensar la realidad, interpretarla y modificarla en forma positiva.

La implementación de esta modalidad de desarrollo requiere una visión amplia y superadora de la realidad, líderes responsables y transparentes, organizaciones dinámicas convencidas de los valores que en esa modalidad están implícitos y ser además potenciadoras de iniciativas productivas.

Desde 1992, nuestro país ha realizado una serie de acciones tendientes a darle un nuevo marco jurídico y político al desarrollo sustentable, como, por ejemplo, la incorporación del artículo 41 en la Constitución Nacional, y la sanción de la ley general del ambiente número 25675. Así también en el contexto internacional ha propuesto una política particular en procura de disminuir los gases que generan el denominado efecto invernadero. En este sentido ha adherido y ratificado la Convención de Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto. Precisamente como miembro de la delegación argentina tuve la oportunidad de asistir en 1997 al proceso de negociación que se llevó a cabo en esa ciudad del Japón y así pude conocer los pormenores de los debates que sostenían los diferentes bloques de países que integraban la reunión de las partes. Sin duda, la generación de energía a partir del uso de combustibles fósiles es la causante de este problema global, por lo tanto debemos avanzar decididamente en el desarrollo de fuentes energéticas no contaminantes.

Se ha pronosticado que al ritmo actual de uso de combustibles fósiles, las emisiones globales de dióxido de carbono se duplicarán en la siguiente década, por lo que el panorama futuro se observa por demás complicado. El hidrógeno, sustancia elemental, ampliamente distribuida en la naturaleza, es un combustible completamente limpio, ya que genera vapor de agua al quemarse y su utilización con fines energéticos brinda la posibilidad de disponer de un

recurso abundante, renovable y ampliamente distribuido en el mundo, a diferencia de los combustibles convencionales, que sólo se encuentran concentrados en sitios particulares de la corteza terrestre, lo que a su vez genera en diferentes regiones del planeta situaciones de extrema conflictividad geopolítica.

No es novedad que los países más desarrollados hayan realizado inversiones millonarias para desarrollar prototipos de vehículos de transporte como navíos y automóviles, o también para la generación de energía eléctrica a partir de celdas de combustible que emplean hidrógeno para calefacción, comunicaciones, telefonía o aplicaciones aeroespaciales.

En el proyecto de ley propuesto se plantean tres puntos principales para ser evaluados y que deseo destacar.

A través del objeto de la misma declaramos de interés nacional el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible y fuente de energía sustentable. Esta decisión tiene un valor político singular, signado por la decisión de los poderes del estado de encaminarse hacia un objetivo estratégico y de alto significado para el futuro productivo del país y además con incidencia directa en la calidad de vida de la gente.

El segundo tema para comentarles de este proyecto está referido a la creación del Programa Nacional del Hidrógeno, que tendrá como misión alcanzar el desarrollo tecnológico propuesto a través de la investigación, la formación de recursos humanos especializados y la producción de componentes, servicios y aplicaciones comerciales. Este aspecto marca el compromiso que se deberá asumir si se toma la decisión política, y entonces se debe establecer el marco normativo y operativo y crear una estructura administrativa, dotarla de presupuesto y asignarle recursos humanos suficientes para que esa decisión se haga realidad.

El tercer tema se refiere a la autoridad de aplicación, en este sentido se reconoce la trayectoria, el prestigio y la experiencia acumulada que ha lograda la Comisión Nacional de Energía Atómica, por lo que ante una necesidad estratégica se da respuesta con una medida de racionalidad, haciendo recaer las responsabilidades administrativas y legales sobre un organismo existente que presenta suficiente infraestructura y recursos humanos para el logro de las metas propuestas.

Asimismo, existen dos temas complementarios para destacar: uno respecto a la posibilidad que el Poder Ejecutivo pueda establecer exenciones impositivas para aquellos proyectos de inversión destinadas a la tecnología o producción del hidrógeno, pero que fundamentalmente aseguren la generación significativa de nuevos puestos de trabajo.

El otro tema es la incorporación en el artículo 189 bis del Código Penal de un párrafo específico. Recordemos que este artículo trata sobre delitos contra la seguridad común, a partir de la fabricación, suministro, adquisición, sustracción o tenencia de bombas, materias o aparatos capaces de liberar energía nuclear, materias explosivas inflamables, asfixiantes o tóxicas, o sustancias o materiales destinados a su preparación. El párrafo propuesto específico dice: el que por dolo o culpa causare daños, careciere de la correspondiente habilitación o hiciere uso indebido del hidrógeno, será sancionado con pena o reclusión según lo previsto en el párrafo primero, por el cual podrá reprimirse con reclusión o prisión de 5 a 15 años. En síntesis, se trata de una ley de simple e inmediata aplicación, y como decía anteriormente, sienta las bases jurídicas y políticas necesarias para comenzar a recorrer el camino que nos direccionará hacia una tecnología sustentable de uso y producción, como es la del hidrógeno.

Considero que sin mayores demoras debemos emprender este camino porque nos posibilitará en el mediano plazo, no ser espectadores o consumidores de tecnología de punta gestada en otros países, sino posicionarnos como líderes o referentes en el desarrollo y provisión de esta nueva tecnología. Tomemos la decisión y seamos protagonistas en un mundo que crece y se expande por el conocimiento. Muchas gracias.

Presentación del Senador Nacional Alfonso Prades.

Buenas tardes, quiero en primer lugar agradecer a los organizadores y a todos los presentes que se disponen a escucharnos. En mi calidad de abogado me preocupa darle un marco jurídico político a mi exposición, sin perjuicio de hacer mención a la inestimable colaboración de dos personas a quienes tengo un gran respeto y aprecio en lo personal y profesional que son el Dr. Juan Carlos Bolcich, presidente de la Asociación Argentina del Hidrógeno y el Dr. Erico Spinadel, presidente de la Asociación Argentina de Energía Eólica. Estos profesionales han colaborado y colaboran ad-honorem con el suscripto.

Ya se han mencionado los factores contaminantes de los combustibles fósiles. El mundo exige inmediatamente un cambio y está trabajando en ese sentido. La Argentina que quiere y necesita formar parte de ese mundo no debe quedarse atrás.

Para canalizar el tema del hidrógeno en la Argentina tenemos que analizar en primer lugar el marco jurídico en el que nos encontramos. A partir de la reforma constitucional de 1994, se incorporó un artículo, el 124, que claramente establece cómo es la propiedad de la energía en la República Argentina. A partir de la reforma de la Constitución la propiedad de los recursos naturales y energéticos en la Argentina es claramente federal; estos pertenecen de manera exclusiva y excluyente a las provincias. Esto ha constituido un hito fundamental que ha fortalecido la participación de las provincias en decisiones trascendentales para la República.

Yo he presentado sendos proyectos en la Cámara de Senadores, uno ya aprobado, declarando de interés estratégico nacional la producción de hidrógeno en la Argentina, y otro que fue presentado el día 2 de agosto del año 2002. Este proyecto va a cumplir dos años. Han presentado otros dos proyectos la Sra. Senadora, aquí presente, por la Provincia de Buenos aires, Dra. Müller, y otro el Senador Guinle por la Provincia del Chubut. Estas iniciativas se están discutiendo en las comisiones respectivas y creo que prontamente con la prudencia, la responsabilidad y la seriedad que el análisis de la cuestión nos exige va a salir un proyecto para la Argentina.

Partiendo del análisis del marco jurídico señalado deseo destacar dos cuestiones esenciales y fundamentales: en primer lugar ¿qué constituye el hidrógeno para los argentinos? o ¿qué debe constituir? La respuesta es: una cuestión de Estado. Creo que la mayoría de los que estamos aquí así lo entendemos y lo sostenemos a través de la presentación de los proyectos que he señalado y que se encuentran en discusión en el Senado de la Nación.

La Argentina está pasando por uno de sus peores momentos, y necesita de mentes lúcidas que entiendan que no se puede vivir en este mundo sin insertarse en el mismo. También deben entender que para formar parte de este mundo, hay que estar fuertes y defender el interés nacional. Ningún país se inserta en el mundo cediendo su soberanía, su capacidad tecnológica, sus recursos naturales y, mucho menos, cediendo sus recursos humanos que son intransferibles e indelegables de la Nación Argentina.

Nosotros tenemos extraordinarios científicos e investigadores; yo escuchaba con mucha atención al Sr. Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica. La Argentina falla en muchos aspectos, porque no tenemos políticas de estado, porque no nos ponemos de acuerdo en hechos que hacen a la esencia del ser nacional, y porque pensamos más en la discusión, que en la construcción de un país diferente que nos convenga a todos en el sentido plural de la democracia y en el respeto de la libertad de pensamiento de todos y de cada uno de los argentinos.

No hay duda, que el hidrógeno es el combustible de hoy, y hoy un país serio debe comenzar a fijar políticas al respecto, planificando, acordando, estudiando, investigando y profundizando la normativa que lo debe contener desde el campo de la ciencia jurídica. Eso es lo que hemos hecho, hemos comenzado, y vamos a trabajar fuertemente en esto para lograrlo,

para que Argentina se convierta en uno de los países fundamentales en el desarrollo de esta energía o este combustible en el mundo.

He venido estudiando la energía eólica por razones obvias ya que pertenezco a la Patagonia y en mi provincia existen fuertes vientos, creo, los más fuertes del mundo en promedio anual. Su aprovechamiento permite la generación de hidrógeno por medio del proceso de electrólisis. Hemos investigado este punto con quienes he señalado como mis colaboradores en el campo técnico.

También hemos podido trabajar en un sentido plural, ya que yo provengo del radicalismo pero en el municipio de Pico Truncado su intendente es justicialista. Hemos trabajado juntos en torno de una política de Estado, dejando de lado las cuestiones partidarias o ideológicas, para entender que la investigación y el desarrollo de un país no tiene partido. El único partido que tiene es la bandera celeste y blanca. Hemos logrado trabajar en la planta experimental de hidrógeno sita en Pico Truncado, Provincia de Santa Cruz, que prontamente se inaugurará y constituirá el primer antecedente original no sólo en nuestro país, sino en América y en el contexto internacional.

Siguiendo la obra "Economía del hidrógeno", he rescatado cuestiones esenciales que hacen a la globalización en que vivimos, de la que no podemos escapar, pero en la que tampoco podemos integrarnos sin descuidar la defensa del interés nacional. Es cierto que el hidrógeno va a ser un combustible descentralizado, democrático, pero que a su vez va a dar lugar a un cambio geopolítico muy significativo. En ese cambio, la Argentina, si trabaja firmemente desde ahora, puede ocupar un lugar de privilegio.

Retomo el tema de mi proyecto y vuelvo al campo de lo jurídico político. Presenté un proyecto donde además de resaltar los valores estratégicos, económicos, políticos y geopolíticos que tiene la posibilidad del hidrógeno en la Argentina, en su articulo primero se establece la creación de la Comisión Nacional del Hidrógeno Argentina (CONHIA) que dependerá directamente del Presidente de la Nación.

Soy conciente que esta propuesta dará lugar a discusiones. Seguramente será posible encontrar un entendimiento para lograr que esta ley salga y lo que más nos importa es que el hidrógeno se desarrolle y que tomemos la delantera por lo menos en América Latina para discutirle al mundo realmente desde este campo.

Pensaba desarrollar mi proyecto de ley sintéticamente, pero no tengo tiempo en este panel. Estoy a disposición de todos los que quieran intercambiar opiniones.

El proyecto tiene objetivos generales y específicos que explican porque la Argentina tiene una gran oportunidad con el hidrógeno. Los argentinos no podemos perder esa oportunidad. La dirigencia política de la Argentina tiene que entender esto como una política de Estado y trabajar en ese sentido fuerte y firmemente.

Se explica cómo estaría constituida la CONHIA, los aspectos jurídicos, técnicos y constitucionales, las atribuciones, las facultades, el régimen financiero, su contabilidad, y disposiciones generales. Creo que las políticas de Estado, y más en un mundo globalizado como el que vivimos, deben depender exclusivamente del Presidente de la Nación, para que tengan efectividad y la celeridad necesaria.

Vamos a discutir nuestro proyecto, tenemos muy buena relación con los amigos del justicialismo, y estoy seguro que prontamente la Argentina contará con un dispositivo legal, firme y racional, fuertemente defensor de los intereses nacionales que le permita a la Argentina insertarse en el mundo.

Muchas gracias y disculpen por el tiempo que me he excedido.

Presentación del Ing. Augusto Joaquín Quiles, Dirección del Programa de Proyectos Especiales de la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.

Antes que nada quiero agradecer a las Academias organizadoras en nombre del Ing. Tulio del Bono que me delegó para esta exposición y yo agradezco a los presentes esta oportunidad para conversar sobre el tema del hidrógeno.

Quiero presentar un esquema general de la energía primaria total en el mundo. Prácticamente, el 80% es fósil, el 7% nuclear y las energías renovables son el 13%. Hay que remarcar que las energías renovables crecieron del '91 al 2000 en un porcentaje muy importante: 19% la solar, eólica y oceánica, 9% la bioenergía, 3% la geotérmica y 2% la hidráulica.

Para ver qué contexto internacional tiene lo que nosotros estamos tratando de impulsar, trataré de hacer una presentación de cuáles son las estrategias que se están dando tanto en Estados Unidos como en la Unión Europea.

La estructura del consumo en Estados Unidos tiene una gran componente de carbón e hidrocarburos. El petróleo, gas y carbón representa el 80% o 90%. Las fuentes renovables tienen el 5% y la nuclear el 8%. De ese total, el 55% es importado. El tema de la seguridad de abastecimiento es, por consiguiente muy grande. Se proyecta que si en los 30 próximos años se siguiera con la misma estructura de consumo, se llegaría a importar el 70%.

En el nuevo plan se contempla la iniciativa del hidrógeno como combustible. Prácticamente se vuelca todo a este combustible. Se tiene previsto invertir 1200 millones en 5 años - alrededor de 250 millones de dólares por año – y, en paralelo, dar una prioridad a los vehículos híbridos livianos. Estos vehículos tienen motores que no necesariamente consumen hidrógeno sino que utilizan distintos tipos de gases. Bajan de ese modo la potencia, las emisiones, y usan baterías como almacenamiento con motores de corriente continua en las ruedas.

La proyección que hace Estados Unidos se basa en el documento "Hydrogen Posture Plan" de febrero de 2004. La investigación y desarrollo se programan por 15 años y cada una de las otras etapas se van desarrollando cada 15 años. En el texto del documento, sin decirlo en forma explícita, le dan una gran prioridad a los hidrocarburos para obtener hidrógeno, sean estos gaseosos o líquidos. En particular, prestan mucha atención al carbón porque tienen grandes reservas y de las cuales piensan obtener hidrógeno a través de su gasificación.

En segundo lugar, se prevé la producción de energía nuclear; en tercer lugar, las energías renovables y con destino a una utilización final en el transporte con celdas de combustible.

También se plantean incertidumbres para las inversiones. Estas no están garantizadas si no se llega a acertar en lo que se invierta en investigación, desarrollo y demostración. Estos estudios podrían presentar mejores opciones para tratar el problema de la dependencia externa del combustible. La principal preocupación es cómo asegurar el abastecimiento de los elementos claves.

La Unión Europea, en el documento "Green Paper" del año 2001, habla de la seguridad en el abastecimiento energético. Se trata de un documento muy completo. La matriz de producción tiene una estructura también basada en el petróleo, en combustibles sólidos y en gas natural, que representan prácticamente el 80%. El 14% es nuclear y el 6% son energías renovables. Las importaciones son hoy día en Europa el 30%, tienen el alto nivel de contaminación que ya conocemos y también se prevé que si no hay cambios, esa dependencia externa llegará al 70%.

La inversión para las energías renovables en Europa ha crecido a una tasa muy superior al promedio mundial. Es del 30%, en general para las renovables, y la eólica el 2000% en el lapso de 10 años. El objetivo fundamental es lograr un desarrollo sustentable combatiendo el cambio climático. Se trata de alcanzarlo eliminando obstáculos para las fuentes de energías renovables mediante asistencia financiera y fiscal y no continuar subvencionando a las energías

fósiles y nuclear. Esto es lo que se plantean en la Unión Europea. Han evaluado que ya han tenido una inversión de 300.000 millones de euros y ponen una contribución a las fuentes más rentables para el desarrollo de las fuentes de energías renovables. Le dan prioridad fundamental a las energías renovables.

Se pretende duplicar la participación de la energía eléctrica y las renovables en el lapso de estos 10 años; las renovables llevarlas del 6% al 12% y la eléctrica del 14% al 28%, los biocombustibles del 7% al 20%. Las cifras que se están estimando son 165.000 millones de euros desde 1997 al 2010. Ya hay parte que se ha invertido en una etapa, que es como la que estamos transcurriendo nosotros ahora, pero con montos 20 veces mayores que los que ya invirtieron. En lo que hace al Programa Hidrógeno se trata de 2800 millones de euros.

El uso del hidrógeno como vector conlleva una cadena de valor energético muy compleja que va desde la producción hasta las aplicaciones por distintas vías. Además hay que analizar la contaminación en esas cadenas. También hay pérdidas de rendimiento que se van sumando y que hacen que alguna de las soluciones tengan rendimientos mucho más bajos que los esperados cuando se mide desde el pozo hasta la rueda del equipo final que lo va a usar. En competencia con las energías y tecnologías existentes, hay que analizar bien esos balances. Allí se han efectuado estudios muy detallados.

En un documento sobre la Economía del hidrógeno ("Sueños y Realidades") se hace una exposición muy positiva pero crítica. Se llega a decir que no hay que creer que se trata de una nueva panacea que va a venir a resolverlo todo. Tiene en verdad sus graves problemas, y ellos son parte de la solución tecnológica. Hay que realizar una lista muy detallada de trabajos, muchos de los cuales ya han sido enumerados acá y que tiene que ver con la reducción de costos, el aumento de confiabilidad y eficiencia, el desarrollo de tecnologías, solicitar experiencia operativa y demostrativa antes de que esto sea comercial. Justamente se plantea bajar los costos de las energías renovables para que sea posible poner en marcha la Economía de Hidrógeno.

Entrando en el tema de las energías primarias en Argentina, nuestras energías renovables ocupan hoy un 10%, con hidráulica un 5%, bagazo (que es muy utilizado) el 1,4% y las otras el 2,3%, donde están la energía eólica, la solar, etc.

Entre gas natural y petróleo tenemos un 88,5% de combustibles fósiles. Esta proporción no es menor, teniendo en cuenta las referencias internacionales. Nosotros tenemos recursos tanto renovables como no renovables. Prácticamente los tenemos todos, no están disponibles por cuestiones de inversión, no han habido inversiones suficientes. En tecnologías sólo tenemos la hidráulica. La nuclear se ha desarrollado apreciablemente y hay proyectos de reactores pero, sin embargo, sólo se controla plenamente la tecnología hidráulica.

La demanda de energía eléctrica está creciendo de 1000 a 1500 MWanuales, y no hay en este momento garantizadas inversiones para los próximos años. Las excepciones son la continuación de Atucha II, de Yaciretá y una cartera importante de miniproyectos hidráulicos. Hay otros proyectos hidráulicos grandes, pero necesitan decisiones e inversiones muy importantes.

En el Programa de Proyectos Especiales de la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva hemos tomado una serie de orientaciones hacia las cuales encaminar las promociones de inversión y desarrollo. Tienen en cuenta la mayor penetración de las fuentes de energía renovables, mejor uso de las reservas energéticas, mayor eficiencia en el uso final de la energía y disminución de los niveles de contaminación ambiental.

Si se quiere planificar la inversión de Ciencia y Tecnología se necesita de un contexto y de un plan económico nacional y de un plan energético como marco global. Mientras eso no se

da, la promoción se decide en función de las carencias sociales, la estructura económica o los temas de tipo estratégico.

En el caso de la electricidad, tenemos una alta dependencia tecnológica y financiera en su generación. No ha habido inversión, no va a haber y pensamos promocionar todo lo que sea tecnología con fuentes renovables (biomasa, eólica, solar, termoeléctrica y oceánica) para turbinas de generación en red y distribuida.

Por la mayoría de las plantas de ciclo combinado instaladas, que son de muy alta eficiencia y moderna tecnología, hoy en día se están pagando muchas regalías al extranjero. Inclusive el mantenimiento de esas plantas está cotizado en moneda extranjera, porque no se tiene capacidad doméstica para realizar esa atención.

Casi el 30% de la matriz energética asociada a los biocombustibles, está ligada al transporte. En este campo vamos a promocionar el recambio de las tecnologías de bajo rendimiento. Vamos a promocionar todo lo que sea inversión en el cambio del diesel al biocombustible como primera etapa, y con todos los gases que se conocen, y que están en vías de ser legisladas.

En GNC tenemos que avanzar en su aplicación al transporte de carga y de pasajeros y creemos que es un déficit en el cual hay que hacer investigación y desarrollo.

Se abastece de electricidad a 10 millones de hogares. En la parte residencial con gas por redes hay una muy alta ineficiencia. Casi el 70% de la energía consumida en gas natural por redes se va por las chimeneas. Los equipos y las casas en las cuales habitamos no tienen ningún grado de eficiencia. Ese es un objetivo que nos hemos fijado.

Por el gas licuado, 4,5 millones de hogares están pagando precios exorbitantes y no pueden satisfacer sus necesidades de calentamiento y de cocina. Hemos promocionado la fabricación de calentadores de agua, hornos, cocinas, estufas y potabilizadores de agua en base a energías renovables que ya se han presentado a empresas. El objetivo es fabricar calefones de bajo costo, y promocionar la eficiencia del hábitat a través de la arquitectura bioclimática con equipamiento térmico de alta eficiencia para uso en los hogares.

El desafío de largo plazo es la definición de un marco más global que nos contenga. Vamos a incentivar la investigación y el desarrollo dentro de un perspectiva tecnológica nacional; creemos que todas las tecnologías que hacen al área energética, son muchas y muy complejas. En todos los órdenes, tenemos que tener una referencia de dónde estamos y dónde están la región y el mundo. Creo que los institutos y laboratorios de nuestro país están en condiciones de realizar ese estudio y ofrecerlo a la Secretaria de Energía para que haga planes y programas de mediano y largo plazo.

Se trata también de fijar las bases, ya que ese ha sido un reclamo de todos los sectores. Se debe impulsar un sistema nacional y regional de acreditación, de ensayos, de homologación y de certificación del equipamiento energético. Hoy el país compra en el exterior equipamiento que no tiene todo lo que debería en materia de calidad, con lo que se malogran proyectos Todos esos equipos son certificados afuera. Si bien existe el IRAM, no existe una organización que contenga a los laboratorios nacionales. Creemos que ese es otro objetivo al que, estratégicamente, tendríamos que ir apuntando.

Para el tema que hoy nos convoca queremos colaborar en el debate. Creemos que, viendo lo que está invirtiendo el resto del mundo, no está claro si la Argentina tiene recursos para desarrollar todo el ciclo del hidrógeno.

Quizá tengamos que continuar debatiendo cuáles son esos eslabones de la cadena de valor energético en la que nosotros podemos ser competitivos para poder avanzar. El monto que va a significar el desarrollo completo es muy abultado. Si bien no tenemos que quedarnos afuera,

tampoco pensamos que podemos cubrir todo con eficiencia, más teniendo en cuenta la incertidumbre que se está planteando en los países del hemisferio norte.

Hasta ahora la Secretaria de Ciencia, Tecnología, e Innovación Productiva ha venido colaborando con todos estos desarrollos, tanto en el GNC como en los biocombustibles, con la CNEA. Desde el FONCYT y desde el FONTAR vamos a seguir apoyando las investigaciones y desarrollos tecnológicos que están en curso.

Presentación de la Ing. Alicia Baragatti, Secretaría de Energía.

La Secretaria de Energía ha solicitado un Anexo al acuerdo de colaboración en tecnologías energéticas con el Departamento de Estado del Gobierno de Estados Unidos de América, con el objeto de conseguir una celda de combustible para ser explorada y puesta en marcha, a fines de ir formando nuestra gente y nuestro personal.

Muchos hablamos de la calidad y de la seguridad. Creo que todos hemos visto hace pocos meses que han ocurrido situaciones de oscurecimiento en los sistemas de los países más poderosos. Esto hace también a que de alguna manera estemos empezando a recorrer el sendero de lo que se llama la "generación distribuida". Esta va a poder ser abastecida a gas o con fuentes renovables. En ambos temas estamos investigando en este momento.

El primero es el que les acabo de comentar: estamos en gestiones a través de Cancillería. El segundo, es que estamos definiendo la contratación de un estudio de oportunidades de celdas con el desarrollo de una propuesta de regulación. Con respecto a las energías renovables obviamente toda la sociedad se siente sumamente beneficiada cuando en la matriz energética de un país, éstas tienen la participación que les corresponde.

Distintas situaciones por las que hemos pasado han demorado algunos desarrollos. Me refiero principalmente a los pequeños aprovechamientos hidroeléctricos. En Argentina, de acuerdo con un catálogo de la Secretaria de Energía, se cuenta con 200 aprovechamientos posibles. El potencial y el conocimiento de los mismos es de suma importancia.

Con respecto al resto de las energías renovables, creo que mis antecesores ya les han contado las leyes que estamos propiciando, compartiéndolas desde el Poder Ejecutivo y creo que no puedo agregar nada novedoso a todo lo que ellos han dicho, simplemente creo que son desafíos suficientemente importantes para que el esfuerzo sea mancomunado.

Preguntas del público asistente

Pregunta para el Ing. Quiles:

¿Se piensa incluir a la temática del hidrógeno en los Proyectos de Áreas de Vacancia en la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica o en el CONICET?

Estamos estudiando las áreas de vacancias, todavía no las tenemos definidas. Las dos áreas más importantes son las que presenté o sea un Sistema Nacional de Acreditación y Certificación de Tecnologías y la prospectiva tecnológica nacional en función del contexto internacional.

Nosotros estamos dispuestos a escuchar. Sucede que los recursos son finitos: el presupuesto que nosotros tenemos no puede abarcar todo. Las prioridades van a ser definidas por la Secretaría de Ciencia, Tecnología, e Innovación Productiva. También quedará abierta la presentación de proyectos que escapen a las prioridades fijadas. No se ha preestablecido que solamente se ejecuten las prioridades que nosotros fijemos.

Comentario de la Dra. Cristina Cambiaggio, Gerente de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Es muy importante generar políticas de Estado en ciencia y técnica, pero es imprescindible tener en cuenta que dichas políticas son llevadas a cabo por recursos humanos especializados, por lo tanto, para que los esfuerzos por generar esas políticas no caigan en el vacío, debe apoyarse la incorporación de gente joven en los organismos de ciencia y técnica, tal como se hizo recientemente con el CONICET. Si esto no sucede, varios de estos organismos, en particular, la CNEA, morirán en el corto plazo.

Pregunta para el Dr. Abriata:

En los países del primer mundo las agencias de promoción del hidrógeno fueron creadas separadas de las agencias de energía atómica. ¿Cuáles son los motivos para ir en la Argentina en contra de esta tendencia mundial?

En realidad, lo que puedo y me corresponde contestar es que la CNEA tiene una vastísima experiencia en hidrógeno desde hace muchos años y que, en ese sentido, la acredita como institución de primer nivel para llevar adelante el tema.

Con respecto a la pregunta específica, creo que no me corresponde a mí dar una respuesta. Solamente explico esa cualidad de la CNEA, y aclaro un poco más: las actividades de hidrógeno en la Argentina se han centrado desde el inicio en INIFTA y en la CNEA. Esos son los dos grandes polos que yo conozco de desarrollo de esta tecnología y son viejos colegas y colaboradores. No conozco otros laboratorios. Esa es la única contestación que yo puedo dar.

La tecnología de hidrógeno se lleva adelante con el trabajo en el laboratorio. En eso yo hablo con cierto conocimiento de causa porque he trabajado en ese tema durante muchos años y puedo asegurar que el trabajo en el laboratorio con hidrógeno no es una cuestión trivial. Está lleno de conocimiento especializado, de pequeños trucos experimentales que, si no se conocen y no se descubren con el tiempo, no se pueden llevar adelante.

Ese capital que tiene la CNEA es de un valor incalculable, y como dijo muy bien acá la Dra. Cambiaggio, a lo que adhiero totalmente, la incorporación de recursos humanos jóvenes es un problema importante, ya que no quiero utilizar la palabra grave. Necesitamos incorporar gente joven para trasmitir estos conocimientos. Sobre todo lo que corresponde al área experimental. Sé que el INIFTA tiene una situación similar.

La posición de la CNEA es participar en el esfuerzo del país, a través de lo que el país decida en su Congreso Nacional, yo no tengo ninguna posición personal de ningún tipo, solamente pongo las instituciones por delante.

La pregunta iba también dirigida a la Senadora Müller

Ya ha contestado el Dr. Abriata. El es uno de los que trabaja con otros asesores de la CNEA, junto con mis asesores en el Senado para la presentación del proyecto.

En cada proyecto de ley que presentamos nosotros tratamos de abrir las puertas para que todos aquellos que serán actores luego de la promulgación de la ley, sean quienes nos aconsejen lo que debemos poner en ella, así que precisamente lo mismo que dijo el Dr. Abriata son las palabras que tomamos nosotros.

Pregunta dirigida a los senadores:

En la ley del hidrógeno ¿Porqué no promover una alícuota al precio de exportación de petróleo y gas para desarrollar la ley del hidrógeno y de energías limpias?;

¿De los 20 gigawatts a instalarse en los próximos años se debería definir un porcentaje por las energías limpias, por ejemplo, 5, 7 o 10 %?; ¿Porqué no se puede generar una alícuota como existe en el Brasil del precio de la energía eléctrica para destinarla a investigación y desarrollo en estas áreas, particularmente en energías limpias?

Asesor Lic. Cretini:

Respecto de los porcentuales para participar en la matriz energética futura, los proyectos proponen una participación de energía renovable similar a los de la UE. En este caso el proyecto habla de 8% de participación. Estaría incluyendo el mismo periodo de beneficio fiscal, ya que las legislaciones incorporan un programa de promoción fiscal para la inversión que es del orden de los 15 años.

En cuanto a la segunda pregunta, si me permiten sobre todo los senadores presentes, será una decisión de esta política de Estado que estamos definiendo. Como parte de la misma va a haber un sinnúmero de acciones dentro de un programa a seguir, esas acciones incorporarán las decisiones políticas de aplicar fondos para investigación y desarrollo o destinar fondos para lo que pudiera llegar a ser mayor participación de energías limpias dentro de la matriz energética.

Senador Prades:

Yo quería señalar que todo lo que se proponga va a ser objeto de análisis. La pregunta o sugerencia está muy bien, pero quiero indicar dos cuestiones: una es que hoy la Argentina le establece a la exportación de petróleo un 20 % de derechos de retención. Seguramente si la economía de nuestro país mejora, ese porcentaje se va a ir reduciendo. A lo mejor podremos aprovechar una parte de la reducción en investigación y desarrollo. Creo que tampoco las empresas se pueden oponer porque contribuirían con su propio desarrollo económico.

En el caso de la Provincia de Santa Cruz, hay una ley que es la 23681, por la que cada contribuyente del país paga un 6 por mil a los efectos de generar un fondo de desarrollo energético. Por razones económicas u otras, que no son objeto de tratamiento en esta reunión, no se logra el objetivo específico que perseguía la ley. Pero puede ser una buena medida para hacer a nivel nacional con una ley que sea abarcativa, no solamente para una o algunas provincias, sino para todo el contexto nacional.

Debemos ser muy cuidadosos en la ley de hidrógeno, como les señalé, con el artículo 124, porque las que van a tener facultades de decisión sobre el aprovechamiento de sus recursos para la producción de hidrógeno son las provincias; el estado nacional solamente va a tener facultades de promoción, de coordinación y de desarrollo de este combustible, pero la decisión como ahora también en materia de combustibles fósiles, ya pasó a las provincias y las nuevas concesiones petrolíferas y gasíferas van a estar a cargo de las provincias argentinas y no más del estado nacional, por eso mi proyecto apuntaba a la creación de un organismo específico, pero será objeto de discusión.

Ing. Baragatti:

La eficiencia energética es un caso a considerar. Nuestro país comienza en 1985 tratando de incorporar eficiencia energética pero con tanta dependencia de la financiación externa que cada vez que termina la financiación externa, termina también la eficiencia energética.

Lamentablemente yo no traje los gráficos, pero en Europa en los primeros 20 años posteriores a la primera crisis del petróleo, cuando el producto bruto creció el 60%, la energía creció el 10%. Eso mide los réditos que se obtienen de la eficiencia energética, pero nosotros

estamos siempre buscando financiación para hacer eficiencia energética porque no tenemos como financiarla, y este es un tema que hoy es clave.

Ing. Quiles:

Yo quería aclarar que hay una iniciativa desde el Ministerio de Economía. Se solicitó a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva que elaboremos cuáles podían ser los campos de aplicación para crear fondos sectoriales, que es lo que ha hecho Brasil con respecto a la investigación y desarrollo. Nosotros hemos incluido todo lo que es eficiencia energética, energía limpia y el cambio a biocombustibles, al hidrógeno, etc.

Pregunta dirigida a la Senadora Müller o al Senador Prades:

¿Está cerrado el debate de la asignación de la autoridad de aplicación en hidrógeno? ¿Por qué crear un organismo dedicado al hidrógeno separado de la CNEA?, ¿No debería ser la Secretaria de Energía la autoridad de aplicación?

Senadora Müller:

No es un tema cerrado. Lo que hemos presentado acá son proyectos, tanto el del Senador Guinle, como el del Senador Prades y el de quien les habla. Son proyectos que se encuentran en discusión en las comisiones de trabajo del Senado de la Nación

Acostumbramos a tener invitados que nos aclaren cada uno de los temas, tal como cuál es la autoridad de aplicación o dónde, como en este caso, va a estar insertada una política sobre el hidrógeno. No es un tema cerrado, está todo para discutir, y es muy bueno asistir a estas reuniones donde ustedes que son especialistas en el tema nos dan a nosotros su parecer, porque creo que es la mejor manera de poder legislar.

Moderador Dr. Perazzo:

Se solicita a los señores legisladores que presenten proyectos de ley que tengan afinidad con la ciencia y la técnica que los envíen a la Academia para tomar conocimiento de ellos.

Pregunta destinada al Ing. Quiles:

La Argentina tiene los recursos naturales necesarios, pero ¿cómo se llevará a cabo el desarrollo de las tecnologías para la utilización del hidrógeno como vector energético? ¿Se ha desarrollado alguna política que aplique un incentivo en este sentido?

Ing. Quiles:

No hay políticas enfocadas al hidrógeno como vector, porque, como explique recién, las cadenas de valor energético del hidrógeno superan ampliamente la capacidad de financiamiento que nosotros tenemos otorgada hoy.

En este caso concreto estamos estudiando si es factible producir molinos de potencia. Esa sería una de las bases. Hoy en día no se pueden importar molinos o, si se importan, se lo hace a un precio totalmente inaccesible. Hay un déficit que conocemos perfectamente del sistema energético. Estamos viendo como podemos nosotros enfocar los pocos recursos que tenemos hacia la solución de los problemas que van a aparecer en los próximos dos o tres años. No creemos que sea una cosa de estricta urgencia frente a las necesidades que hay de tipo

social y económico del sistema energético argentino. Podemos equivocarnos y por eso estamos abiertos a la discusión.

El problema es de donde sale el dinero para financiar todas esas cosas. El Programa de Proyectos Especiales no tiene asignado presupuesto todavía. Estamos canalizando a través de las convocatorias del FONCyT y FONTAR y fijando orientaciones porque consideramos que hay cosas que resolver. Hasta ahora no se habían fijado orientaciones. Lo que estamos haciendo ahora es ordenar en función de las carencias de tipo estructural que la Argentina está sufriendo por la crisis de la que acaba de salir. Creemos que vamos a aportar al vector hidrógeno con la complejidad que tiene, en la medida que el sistema tenga los fondos que ha solicitado y que aún no han sido provistos.

Senador Prades:

Yo creo que esta es la gran discusión, que la Argentina tiene una serie de dificultades económicas; la devaluación en alguna medida, que fue obligada y necesaria, nos ha puesto en el plano competitivo.

Nuestra inteligencia está en encontrar, dentro de un marco global, figuras asociativas con países de tecnología avanzada que, sin perder nuestra soberanía, defensa e interés nacional nos permita no quedar rezagados. Creo que hay que agudizar el ingenio, ser inteligentes, aprovechar lo que nos ha pasado con los recursos energéticos. Que por una cuestión económica no quedemos rezagados habiendo figuras asociativas que, insisto, podemos aprovechar defendiendo la soberanía nacional y el interés nacional no nos hagan mella en nuestros objetivos.

Moderador Dr. Perazzo:

Quiero agradecer en nombre de las Academias a los Senadores de la Nación su concurrencia y sus exposiciones. En el debate que se inicia para conciliar los proyectos que hemos escuchado, queremos dejar desde ya sentada nuestra más amplia oferta de colaboración.

