

PILAS DE COMBUSTIBLE

Parte I: Conceptos y estado tecnológico

Máster en Energías Renovables y Mercado
Energético

Año 2014

PROFESOR/A
Jesús García Martín



Esta publicación está bajo licencia Creative Commons Reconocimiento, No comercial, Compartir igual, (by-nc-sa). Usted puede usar, copiar y difundir este documento o parte del mismo siempre y cuando se mencione su origen, no se use de forma comercial y no se modifique su licencia. Más información: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

Índice

1. HISTORIA	3
2. ¿QUÉ ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE?	6
3. COMPONENTES BÁSICOS DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE	7
4. COMPONENTES DE UN SISTEMA GENERADOR BASADO EN PILAS DE COMBUSTIBLE.....	9
4.1. PROCESADORES DE COMBUSTIBLE	10
4.2. ACONDICIONAMIENTO DE POTENCIA	17
4.3. SISTEMA DE CONTROL.....	18
5. TECNOLOGÍAS DE PILAS DE COMBUSTIBLE.....	19
5.1. PILAS DE BAJA TEMPERATURA	20
5.2. PILAS DE ALTA TEMPERATURA	26
6. VENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE.....	33
7. APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	37
8. SITUACIÓN TECNOLÓGICA ACTUAL	40
9. CONCLUSIONES	45
10. BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.....	46

1. HISTORIA

Sir William Grove puede ser considerado como el verdadero artífice de la tecnología propia de las pilas de combustible. La intuición de Grove fue avanzando a raíz de los experimentos desarrollados durante 1839 en relación a la electrólisis del agua. Grove razonó que sería posible invertir el proceso, haciendo reaccionar el oxígeno y el hidrógeno para producir electricidad e inventando la tecnología propia de las pilas de combustible. No fue sin embargo hasta 1889 cuando se fraguó el término comúnmente utilizado de Pila de Combustible. En este período Ludwig Mond y Charles Langer, aspiraron a construir el primer sistema práctico, utilizando para ello el aire y el gas industrial procedente de la hulla.

Los intentos llevados a cabo a principios del siglo XX en la operación de pilas de combustible que pudieran convertir hulla o carbón directamente en electricidad, fallaron estrepitosamente debido a la falta de conocimientos relacionados con los conceptos de materiales y cinética en los electrodos. Mientras tanto se iba desarrollando el motor de combustión interna, cuyo proceso estaba claramente definido y desarrollado. El descubrimiento del petróleo y su rápida explotación terminaron por perjudicar el desarrollo de las pilas de combustible; los vehículos eléctricos y otros avances electroquímicos hacia la producción eléctrica fueron pues rápidamente suplantados.

Los primeros prototipos relacionados con las pilas de combustible surgieron de los ensayos llevados a cabo en 1932 por el ingeniero Francis Bacon. Logró mejorar los costosos catalizadores de platino empleados por Mond y Langer con una pila de hidrógeno-oxígeno, usando para ello un electrolito alcalino de alta corrosión y unos económicos electrodos de níquel. Sin embargo no sería hasta 1959, más de un cuarto de siglo después, cuando se lograrían vencer los retos tecnológicos. Ese año Bacon y sus colaboradores lograrían demostrar un sistema de 5 kW capaz de proporcionar la energía necesaria a una máquina de soldar. Ese mismo año, Harry Karl Ihrig de Allis-Chalmers Manufacturing Company probó su famoso tractor de 20 C.V. alimentado por una pila de combustible.

A finales de los años 50, una entonces poco conocida agencia federal de los Estados Unidos, denominada National Aeronautics and Space Administration (NASA) comenzó la búsqueda de un generador compacto de electricidad que fuera capaz de proveer energía a una serie de futuras misiones espaciales humanas. Después de despreciar los reactores nucleares por considerarlos excesivamente arriesgados, las baterías por considerarlas pesadas y los paneles solares por ser demasiado engorrosos, la NASA decidió probar suerte con las pilas de combustible. Eventualmente subvencionó más de 200 proyectos de investigación relacionados con todos los aspectos comunes a las pilas de combustible y, hoy en día, después de haber suministrado eficientemente electricidad (y agua) al Apollo y a las distintas misiones espaciales, las pilas de combustible han demostrado su uso en el espacio.

Estos éxitos llevaron a predecir en los años 60 que las pilas de combustible serían la panacea para la resolución de los problemas energéticos en el mundo. Las mismas calidades que hacían a las pilas de combustible ideales para la exploración espacial - pequeño tamaño, alta eficiencia, bajas emisiones, mínimo consumo de agua o producción neta de agua- las hacen aptas para su uso en la producción estacionaria de energía. Sin embargo, la aplicación de la tecnología en la tierra, se ha complicado.

Se han dedicado casi 30 años y destinado más de 1000 millones de US\$ en investigación para afrontar las barreras del uso de pilas de combustible en aplicaciones estacionarias. Un electrolito alcalino como el usado en las aplicaciones espaciales requiere un hidrógeno ultra-puro, lo cual conlleva problemas en el uso de combustibles convencionales tales como el carbón ó el gas natural. Los combustibles más comunes también provocan ciertos inconvenientes, tales como la reducción de la expectativa de vida de los componentes electroquímicos de las pilas.

Afortunadamente, durante las décadas posteriores, distintas iniciativas de demostración han sido apoyadas por empresas e instituciones, y de igual forma las actividades de I+D en el campo de las aplicaciones estacionarias. En paralelo, se han llevado a cabo numerosos esfuerzos en Europa y en Japón relacionados con el desarrollo de esta prometedora tecnología y ahora suponen iniciativas fuertemente apoyadas por instituciones gubernamentales.

Han sido necesarios más de 150 años para desarrollar esta tecnología y para diseñar las mejoras necesarias para fabricar los materiales adecuados para las pilas de combustible, dando lugar a una realidad comercial. Parece ser que al fin las pilas de combustible están entrando en nuestras vidas.

2. ¿QUÉ ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE?

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente la energía química en energía eléctrica y calor, a través de un proceso electroquímico. Esta transformación electroquímica utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación y no está, por tanto, limitada por el ciclo de Carnot, permitiendo alcanzar rendimientos superiores a los hallados en los procesos convencionales de combustión.

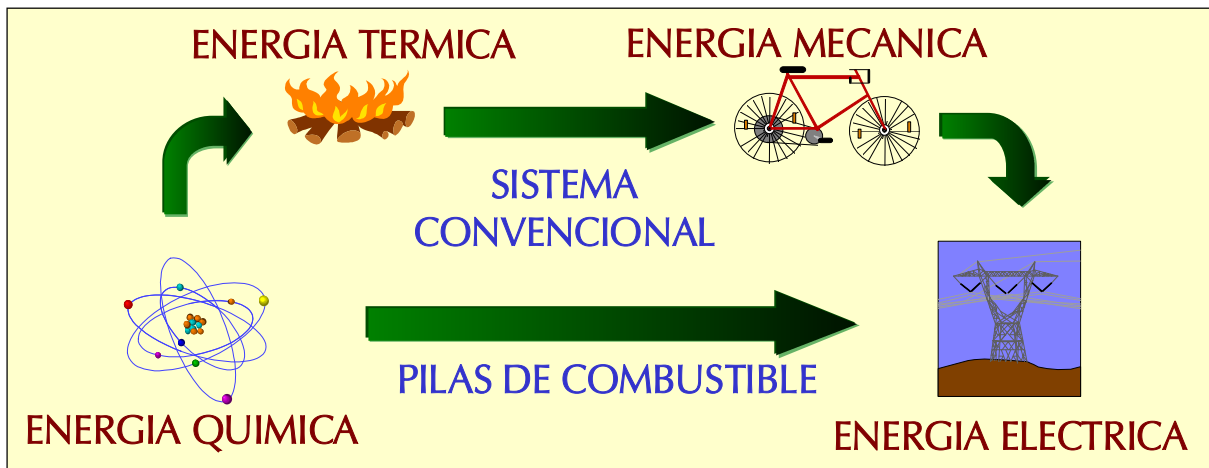


Figura 1. Proceso Electroquímico

Para que una planta de pilas de combustible pueda ser considerada un sistema viable como generador de energía, debe utilizar combustibles disponibles comercialmente y producir energía eléctrica alterna.

3. Componentes básicos de una Pila de Combustible

La pila de combustible se compone de un conjunto de celdas electroquímicas que esencialmente están constituidas por un ánodo, un cátodo y su correspondiente el electrolito.

Los electrodos (ánodo y cátodo) son inertes, es decir, no participan en la reacción química. El intercambio iónico se produce con el H₂ y el O₂ que se hacen llegar al ánodo y cátodo, respectivamente. Estos gases atraviesan la zona bañada por el electrolito donde se produce la oxidación electroquímica del H₂, y la correspondiente reducción del O₂.

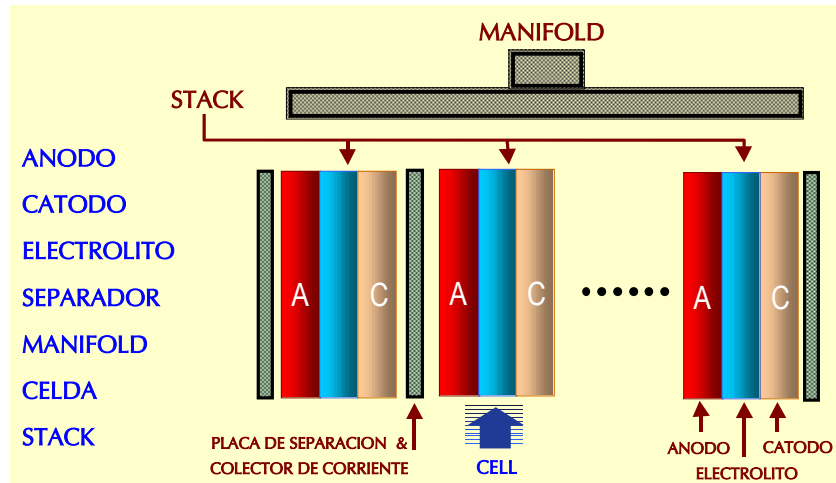


Figura 2. Componentes de una pila

La configuración monocelda es raramente utilizada salvo en los de los laboratorios o para la ejecución de test y ensayos de las pilas, así para conseguir un nivel de potencia (tensión e intensidad) adecuados a las necesidades de consumo habituales se recurre a composiciones de celdas en serie, esta configuración exige de la introducción de un componente adicional la “placa separadora y colectora” que realiza una doble función por un lado permite separar ánodo y cátodo de celdas consecutivas facilitando la distribución de los gases de entrada y salida de la celda y por otro realiza funciones de colector de corriente eléctrica de la reacción electroquímica acaecida en la celda.

Habitualmente el electrolito está embebido en una placa electrolítica o membrana que ofrece a su vez la ventaja de asegurar la plena separación galvánica entre los electrodos y por otro asegura la adecuada y uniforme distribución del electrolito.

En la literatura anglosajona la configuración multicelda suele recibir el nombre de “stack” y que en su traducción al castellano ha incorporado un significado en muchos casos equivoco pues muchos autores lo han dado en traducir como “pila” en vez de “apilamiento” con el consecuente posible malentendido con el nombre atribuido habitualmente a la propia tecnología de PILA de Combustible. No obstante lo anterior baste con recordar que la denominada monocelda como ya se indicó raramente es utilizada aislada, sino en forma de apilamiento o “stacks” al objeto de conseguir potencias (tensiones y/o intensidades) adecuadas a las necesidades energéticas que se pretenden solventar.

Finalmente indicar que las celdas en si mismo son componentes abiertos por sus cuatro costados por lo que resulta necesario a fin de asegurar la adecuada conducción de los flujos energéticos, dotar al sistema de un sistema de cierre. Estos cierres, que en la literatura anglosajona aparecen nombrados como “manifold”, son “colectores” se encargan por un lado de conducir los flujos de gases entrantes y salientes, y por otro de asegurar la adecuada estanqueidad del apilamiento, cuestión de alta importancia, especialmente cuando se trabaja a presión.

4. Componentes de un Sistema generador basado en Pilas de Combustible

Así, un sistema generador de pilas de combustible consta de cinco componentes básicos:

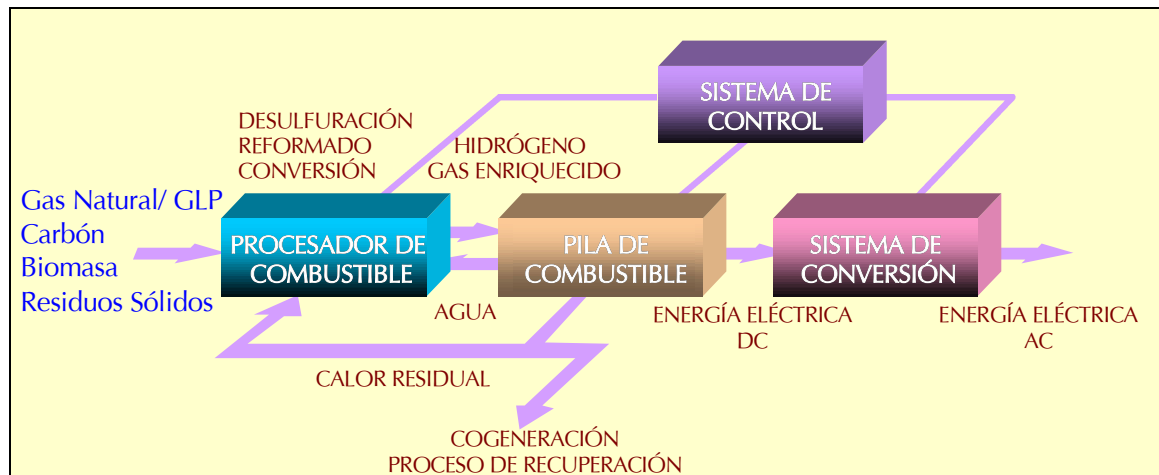


Figura 3. Componentes de un sistema

- El *procesador de combustible*, que convierte un combustible fósil en un gas rico en hidrógeno, que a su vez se alimenta a la pila de combustible para producir energía eléctrica en forma de corriente continua.
- La *pila de combustible* ó *convertidor de energía*, que transforma la energía química del combustible en energía eléctrica.
- El *acondicionador de potencia* ó *inversor*, que transforma la corriente continua suministrada por la Pila en corriente alterna, compatible con los requerimientos de los usuarios.
- El *sistema de recuperación de calor*, que recupera la energía térmica útil mediante un "ciclo de cola" o sistema de cogeneración, dependiendo de la aplicación.

- El *sistema de control*, que es el verdadero gestor global del sistema, y se encarga de asegurar el correcto control de los flujos energéticos del mismo.

4.1. Procesadores de Combustible

Las Pilas de Combustible se alimentan básicamente de Hidrógeno.

Por tanto sea cual sea el combustible de origen se deberán efectuar los tratamientos necesarios para convertirlo en una corriente rica en Hidrógeno y exenta de ciertos componentes, como por ejemplo el azufre, éste será el cometido del denominado genéricamente “Procesador de Combustible”.

Los procesadores de combustible podrían agruparse en función del tipo de combustible primario, a utilizar según se trate de gases, líquidos o sólidos.

Así a continuación se analizan los siguientes casos:

- Hidrógeno
- Gas Natural
- Gasolinas
- Fuel-oil
- Carbón
- Otros sólidos

4.1.1. Hidrógeno

Si se dispone de Hidrógeno, este será de uso directo en las pilas, no necesitando de ningún proceso específico de adaptación.

El Procesador de Combustible en este caso, será considerado como un simple sistema de alimentación, no necesitando de ningún otro proceso salvo el de control de flujo y concentración del mismo.

Este es el caso típico de las aplicaciones de automoción y/o transporte.

4.1.2. Gas Natural

En general el proceso a utilizar en caso de gases sigue siempre el mismo esquema:

- Depurador de combustible, donde se eliminan las impurezas y sólidos en suspensión.
- Pre-calentador del gas de entrada.
- Separador de azufre.
- Reformador de gases.

No obstante existen ciertos procesos específicos a utilizar en función de la composición específica del gas de partida.

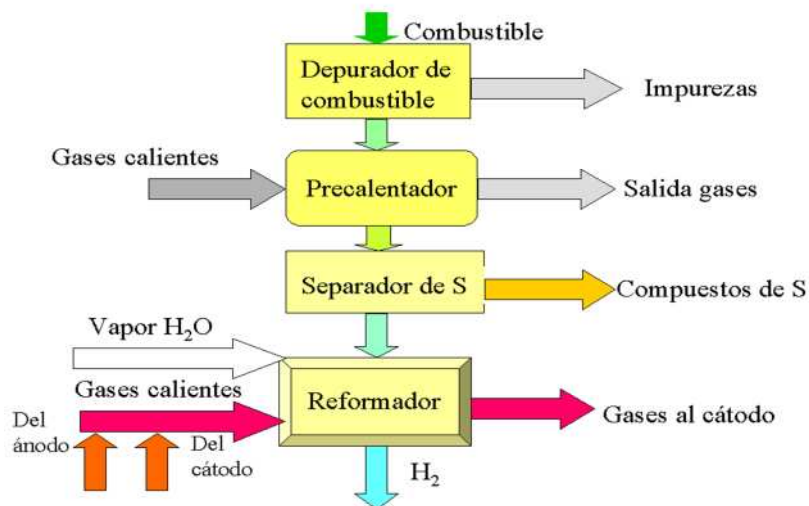


Figura 4. Esquema general de un procesador de gases

El gas natural de calidad “gasoducto” contiene productos odorizantes sulfurados para detectar fugas (mercaptanos, disulfuros u odorizantes comerciales), que deberán ser eliminados antes de su utilización en la Pila de Combustible, ya que ninguna pila acepta el azufre en su alimentación (es un veneno para la Pila).

Este proceso se suele acometer con un limpiador de oxido de zinc, aunque en ocasiones se requiere también la utilización de hidrosulfurador.

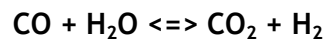
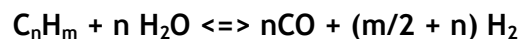
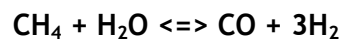
El limpiador de oxido de zinc elimina los mercaptanos y los disulfuros, aunque algunos odorizantes comerciales (tipo tiofanos) exigen la utilización previa de un

hidrodesulfurador (el tiofano es convertido en SH₂, que es fácilmente limpiado por el limpiador de oxido de zinc).

La temperatura de funcionamiento de estos equipos es de entre 350 y 400°C.

El gas natural se convierte a H₂ y CO en un reformador de vapor.

En general este sistema es usado para cualquier reformado tanto de metano como de hidrocarburos ligeros.

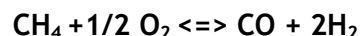


Estos reformadores con la adaptación de un catalizador adecuado pueden reformar también naftas pesadas.

Las reacciones químicas presentes en los reformadores de vapor (RV) son fuertemente endotérmicas por lo que estos reactores necesitan un aporte calórico muy importante. Existen múltiples alternativas que permiten optimizar el funcionamiento del reactor como por ejemplo utilizar el calor de recirculación de la Pila, utilizar el vapor procedente del generador de vapor de la planta, así como la utilización del propio combustible primario para alcanzar las necesidades energéticas del reactor.

También se pueden utilizar los reformadores de oxidación parcial (ROXP) aunque no llegan a producir tanto hidrógeno como los reformadores de vapor (75%).

Son típicamente utilizados con combustibles líquidos, que no son adecuados para los reformadores de vapor.



Debido a la baja tolerancia al CO el reformado se suele realizar en presencia de vapor. Se suele realizar en dos etapas una a alta (260-370°C) y otra a baja (200-260°C).

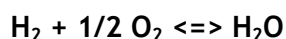
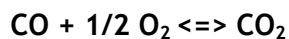
Un reactor de etapa única es capaz de convertir entre el 80 y el 90 % del CO.

La formación de H₂ es potenciada a baja Temperatura pero no es afectada por la presión.

Los reformadores ROXP son exotérmicos, por lo que tendencias actuales tienden a incorporar ambas tecnologías en reactores de tipo mixto que optimicen el consumo de

Energía del conjunto, manteniendo un resultado mejorado, este tipo de reformadores mixtos suele recibir el nombre de Reformador Económico o auto-abastecido .

Algunos tipos de pilas, como las de Polímeros (PEFC) tolera niveles de CO de solo 50 ppm, por lo que aún cuando se hubiera utilizado un reformador de vapor será necesario la utilización adicional un reformador catalítico selectivo:



Estos reformadores son relativamente complejos ya que en este punto la corriente es ya rica en hidrógeno y cualquier pérdida del mismo, redonda en una pérdida directa de eficiencia del Procesador de combustible.

4.1.3. Procesador de Combustibles líquidos

Líquidos tales como naftas, diesel y fuel oleos pueden ser tratados con reformadores de oxidación parcial.

Todos los reactores de oxidación parcial emplean un sistema no catalítico en la corriente de entrada en presencia de vapor con temperaturas de entre 1300 y 1500°C.

Por ejemplo: $\text{C}_2\text{H}_6 + 5/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 3\text{H}_2$

La reacción es exotérmica e independiente de la presión.

Se utilizan presiones de 20 a 40 atmósferas para reducir el tamaño de los equipos.

4.1.4. Procesador de Carbón

Los gasificadores de carbón se pueden dividir en tres grupos (Ref. 15):

- Los **gasificadores de lecho móvil** producen un gas a baja temperatura (400 - 650 °C) que contiene metano, etano y un subproducto líquido con naftas, alquitranes, aceites y fenoles.

- Los **gasificadores de lecho arrastrado** producen gas a alta temperatura (> 1260 °C) compuesto casi enteramente por H₂, CO y CO₂.
- Los **gasificadores de lecho fluido** producen un gas intermedio entre los dos anteriores en composición y a una temperatura de entre 925 y 1040 °C.

El calor requerido por la gasificación es enteramente suministrado por la oxidación parcial del carbón.

Los gasificadores de carbón producen típicamente una serie de contaminantes (H₂S, COS, NH₃, HCN, partículas y alquitranes, aceites y fenoles) que deben ser eliminados.

Los compuestos de azufre se eliminan fundamentalmente mediante sistemas clásicos de limpieza en frío y los alquitranes, aceites, fenoles y amoniaco son eliminados en un “quenching” seguido de un recalentamiento.

Un proceso típico de limpieza en un lecho arrastrado incluye los siguientes procesos : intercambiador de calor, eliminado de partículas (ciclones), un reactor hídrico de COS, un scrubber de amoniaco, un scrubber ácido (H₂S), un recuperador de azufre y un limpiador de azufre (óxido de zinc) (Ref. 11, Ref. 13 y Ref. 15) .

Tipo Gasificador	Lecho Móvil	Lecho Fluido	Lecho arrastrado			
			Fabricante	Lurgi	Winkler	Destec
Tipo carbón	Hulla americana	Lignito	Carbón bituminoso	Hulla americana	Hulla americana	Hulla americana
Ar	Traza	0,7	0,8	0,9	0,9	1,1
CH₄	3,3	4,6	0,6		0,1	
C₂H₄	0,1					
C₂H₆	0,2					
CO	5,8	33,1	45,2	43,8	39,6	63,1
CO₂	11,8	15,5	8,0	4,6	10,8	1,5
COS	Traza			0,1		0,1
H₂	16,1	28,3	33,9	21,1	30,3	26,7
H₂O	61,8	16,8	9,8	27,5	16,5	2,0
H₂S	0,5	0,2	0,9	1,1	1,0	1,3
N₂	0,1	0,6	0,6	0,9	0,7	4,1
NH₃ + HCN	0,3	0,1	0,2			
Total	100	100	100	100	100	100

Tabla 1 : Composición típica de un gas de carbón

4.1.5. Procesador de otros Combustibles sólidos.

Existen otros combustibles susceptibles de ser utilizados en las pilas de combustible, tales como la biomasa u otros combustibles alternativos.

Los procesadores de sólidos utilizados habitualmente son similares a los descritos anteriormente para la gasificación de carbón aunque será necesario adecuar la temperatura del proceso de gasificación y de limpieza de gases según el tipo de sólido a tratar.

4.1.6. Combustibles aceptables y sus características.

En la tabla 2 se resumen las ventajas y desventajas de los distintos tipos de combustibles susceptibles de ser utilizados en las pilas de combustible.

Tabla 2. Resumen características más relevantes de diferentes combustibles

COMBUSTIBLE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<i>Gas Natural</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible primario • Limpio • Fácil de transportar 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta temperatura de reformado • Difícil de almacenar
<i>Metanol</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de almacenar y de transportar • Limpio • Permite baja temperatura de 	<ul style="list-style-type: none"> • No es un combustible primario • Tóxico

COMBUSTIBLE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
	<p>reformado</p> <ul style="list-style-type: none"> Obtenido a partir de combustibles fósiles y biomasa. 	<ul style="list-style-type: none"> Hidrofílico
<i>Gasolina</i>	<ul style="list-style-type: none"> Combustible primario Fácil de almacenar y de transportar 	<ul style="list-style-type: none"> Componentes contaminantes Difícil de reformar
<i>Hidrógeno</i>	<ul style="list-style-type: none"> Libre de emisiones Combustible ideal para pilas de combustible de baja temperatura Se obtiene de una gran variedad de fuentes renovables (agua) y no renovables (gas natural) 	<ul style="list-style-type: none"> Difícil de almacenar y de transportar No es un combustible primario
<i>Keroseno</i>	<ul style="list-style-type: none"> Fácil de almacenar y de transportar Existe infraestructura 	<ul style="list-style-type: none"> Componentes contaminantes Difícil de reformar

COMBUSTIBLE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<i>Biomasa</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Disponible localmente a partir de fuentes primarias (desperdicios orgánicos) • Renovable • Potencial reducción de las emisiones causantes del efecto invernadero en comparación con los combustibles fósiles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Después del reformado necesita ser limpiado • Composición variable
<i>Diesel</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible primario • Fácil de almacenar y de transportar • Existe infraestructura 	<ul style="list-style-type: none"> • Componentes contaminantes • Difícil de reformar

4.2. Acondicionamiento de Potencia

Una vez obtenida una mezcla rica en hidrógeno se alimenta al ánodo de la pila de combustible, formada por celdas electroquímicas conectadas en serie, para generar el voltaje deseado. La Pila produce energía en corriente continua que debe ser

convertida a corriente alterna que cumpla con los requerimientos de la red, mediante un sistema acondicionador de potencia. Estos sistemas suelen tener altos rendimientos próximos al 95%, aunque según su configuración pueden tener algunos problemas con la generación de interferencias en la red (armónicos). En la figura adjunta se presenta una típica configuración de un acondicionador de Potencia trifásico.

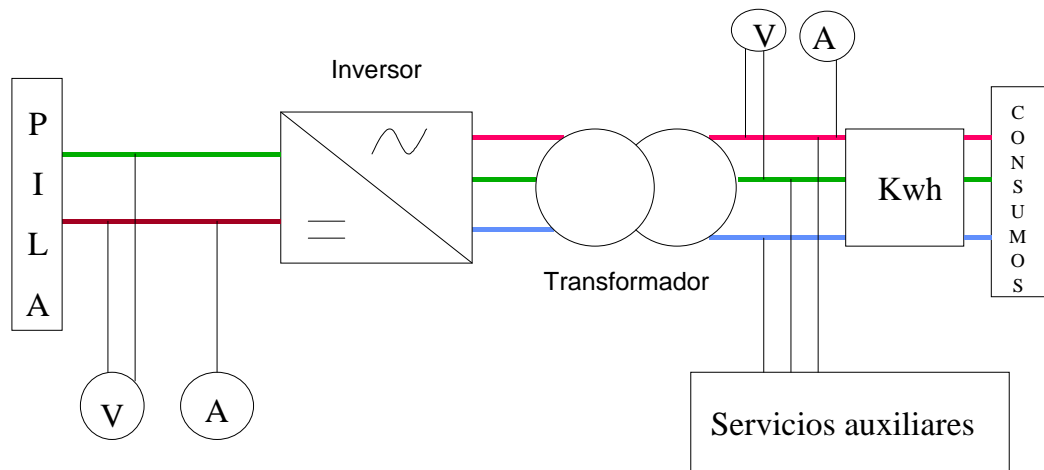


Figura 5 Esquema típico de un Acondicionador de Potencia

4.3. Sistema de Control

Por último, existe un sistema de control que debe responder a los diferentes modos de operación, parada, arranque, variaciones de demanda, etc., que a su vez garantiza la calidad final del producto (energía eléctrica), su fiabilidad de suministro (proceso) y la adecuada alimentación de energía primaria (rendimiento y eficiencia).

Si la pila de combustible está localizada “on site” (es decir, en el mismo lugar donde la energía eléctrica va a ser consumida), la eficiencia del sistema puede ser mejorada mediante la incorporación de un sistema de cogeneración.

5. TECNOLOGÍAS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Las Pilas de Combustible se suelen agrupar por el tipo de electrolito que utilizan. En la actualidad se diferencian cinco tipos de tecnologías correspondientes a pilas de combustible:

- PILAS DE BAJA TEMPERATURA
 - Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)
 - Pilas de Combustible de Polímeros Sólidos (PEMFC)
 - Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)
- PILAS DE ALTA TEMPERATURA
 - Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
 - Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)

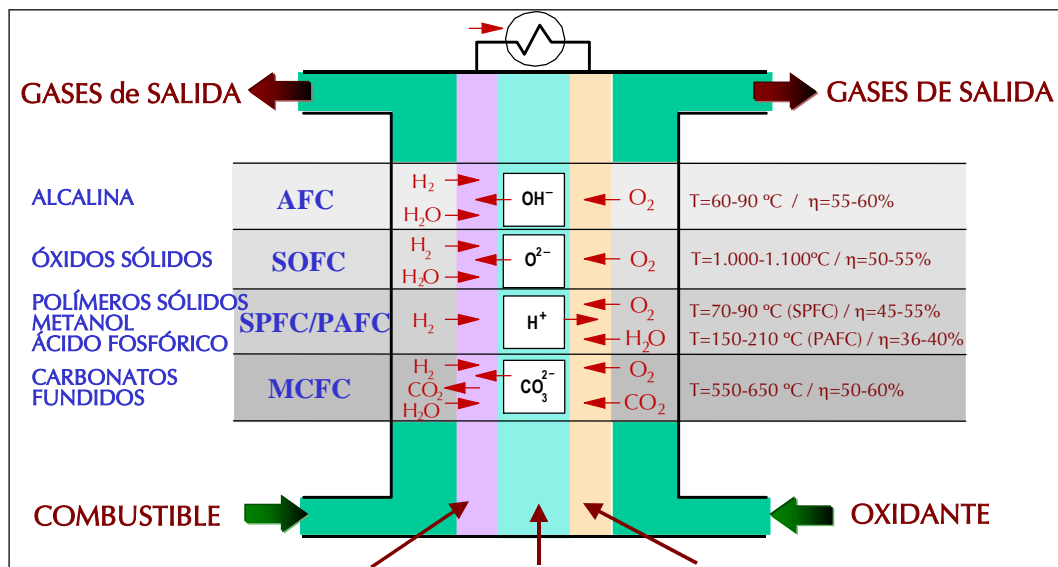


Figura 1. Operación de las tecnologías de pilas de combustible

En la Figura 1 se detallan de manera esquemática las principales características de las distintas tecnologías correspondientes a pilas de combustible. En ella se pueden apreciar las diferencias existentes entre las mismas, siendo a continuación definidas de una manera más detallada.

5.1. Pilas de baja temperatura

5.1.1. Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)

Los inicios de esta tecnología se sitúan en los años 50 del siglo XX, cuando el ingeniero Francis T. Bacon desarrolló un sistema de 5 kW que operaba a 200°C y por debajo de 5 bares de presión, con el fin de evitar la ebullición del electrolito. Evidentemente la tecnología ha evolucionado, y hoy en días se han desarrollado múltiples ensayos a temperaturas y presiones más bajas, siendo también posible utilizar aire como oxidante en lugar de oxígeno.

Esta tecnología fue utilizada en los programas Gemini y Apollo de la NASA en los años 60 y también en transbordadores especiales, donde actualmente sigue utilizándose. Más de treinta años contemplan su utilización, en los cuales únicamente una vez se obtuvo un fallo en su operación, aconteciendo en 1997 como consecuencia de la parada de uno de los módulos de 7 kW (probablemente debido a un sobrecalentamiento del gas a su paso por el separador), aunque este fallo únicamente supuso una reducción del tiempo destinado a la misión.

El electrolito consiste en una solución de un 35 % - 40 % en peso de hidróxido de potasio (KOH) en agua. Este puede a su vez encontrarse contenido en una matriz (aplicaciones espaciales) o bien en recirculación, actuando en este caso como refrigerante y transportando el agua fuera del sistema en el caso de funcionamiento inverso. Los electrodos están separados por una membrana de amianto en ambos casos, estando éste absorbido en las paredes en el caso de aplicaciones estáticas.

En relación a los electrodos de estas pilas, el ánodo y el cátodo están constituidos por diferentes materiales en función de la variante tecnológica utilizada, aunque ambas comprenden unos principios similares. El modelo actualmente utilizado por Zevco, por ejemplo, utiliza una mezcla de carbono activado y PTFE en sus electrodos, en donde una pequeña cantidad de platino actúa como catalizador. Estos electrodos están vinculados a una malla de níquel como colector de corriente, con un esqueleto de plástico moldeado actuando como manifold de gas, agua y electrolito. La limitada presencia de etapas a alta temperatura y los montajes en seco, permiten garantizar un proceso de producción relativamente económico en relación con otros tipos de pilas. A la par, el rango de catalizadores disponibles para estas aplicaciones también es superior al de otras tecnologías, destacando el níquel y la plata en sustitución de componentes tales como el platino.

Con respecto a su operación, la eficiencia de estas pilas (utilizando oxígeno e hidrógeno puros) se acerca al 63%. La utilización de aire en lugar de oxígeno puro reduce la eficiencia a valores cercanos al 50%, pero sin embargo esta variante introduce una mejora en los costes y da lugar a unas mejores consideraciones de seguridad. Actualmente funcionan en un rango de temperaturas entre los 60°C y los 90°C, aunque en un principio las temperaturas de operación eran bastante más elevadas.

Con respecto a la eficiencia, los aumentos de concentración de KOH suponen una mejora en los rendimientos a temperaturas más elevadas y la operación a presión da lugar a una densidad de potencia más alta y a una reducción en volumen, aunque esto se ha de realizar a costa de un incremento de la complejidad.

5.1.2. Pilas de Combustible de Polímeros Sólidos (PEMFC)

Esta tecnología es la causante del impulso de las pilas de combustible, tanto en consideraciones de producción de energía como en las aplicaciones de automoción. No resulta la más eficiente de las pilas de combustible, pero indudablemente aporta una ventaja frente a otras tecnologías: contiene un electrolito sólido y opera a bajas temperaturas. También confiere una alta densidad de potencia al sistema, lo

cual las hace ideales para aplicaciones de automoción, donde el espacio y el peso son fuertes condicionantes. Surgen por una iniciativa del gobierno canadiense a fin de dotar a sus submarinos de una energía generada por pilas de combustible. Con esta intención, firma un convenio con la empresa Ballard Power Systems, acelerando el resurgimiento de estas aplicaciones en sistemas de automoción.

La temperatura de operación de estas pilas ronda los 80°C, algo parecido a la operación de las pilas de ácido fosfórico. Esto las dota de un arranque rápido y de un enfriamiento también rápido, a la vez que una respuesta adecuada ante los cambios de demanda de potencia. Todo esto, junto con el estado sólido del electrolito, las hace sumamente adecuadas para su uso en la automoción. El progreso que han experimentado estas pilas en relación a la densidad de potencia y a la transmisión de potencia específica en estos últimos cinco años ha sido espectacular, pasando de valores cercanos a los 100 W/kg (y similares en volumen) hasta los actuales valores de 1000 W/kg y 1000 W/l. Su eficiencia ronda el 55% en el uso de hidrógeno puro, mientras que una que opere con gas reformado se acercará a valores entre el 45% y el 50%, debido a la presencia de diluyentes no reactivos en la corriente de combustible. El uso de oxígeno en estado puro también mejorará el rendimiento de la pila, aunque su uso en aplicaciones de automoción no parece demasiado adecuado.

Las pilas de combustible de polímeros sólidos utilizan una membrana de polímeros con un componente ácido como electrolito. Esta membrana permite el paso de iones hidrógeno a través de ella, impidiendo el paso de electrones, pero también separa el combustible y los gases oxidantes. Requiere una hidratación con el fin de operar adecuadamente, y por ello se ha de situar un humidificador externo cercano, aunque actualmente se están desarrollando sistemas de auto-humidificación para paliar este problema. El material básico usado para la membrana es un polímero fluorocarbonado similar al Teflón, que contiene grupos de ácidos con protones libres que pueden migrar a través del material.

El electrolito se sitúa entre los dos electrodos - normalmente compuestos por un paño de base carbono, con un revestimiento hidrófobo y una pequeña cantidad de platino que actúa como catalizador tanto para las reacciones anódicas como

catiónicas. En un principio la cantidad de platino presente en el revestimiento era bastante elevada (4-5 mg/cm²), aunque se ha logrado reducir hasta niveles cercanos a los 0.2 mg/cm². Los electrodos están sujetos a unas hojas de placas bipolares - comúnmente grafito- que actúan como colectores además de cómo conductores de gas y que son resistentes a la corrosión. Estas placas han resultado costosas y difíciles de fabricar hasta la fecha, aunque desarrollos recientes han permitido obtener **placas bipolares de metal** con revestimiento delgado resistente al electrolito ácido, a unos costes bastante más atractivos. En un futuro también puede ser posible el desarrollo de polímeros conductores.

Estas pilas se pueden contaminar con la presencia de pequeñas impurezas en el gas de alimentación, causando un envenenamiento del platino del catalizador. El azufre constituye un importante problema, al igual que el CO en pequeñas cantidades (10 ppm). El efecto de este último, sin embargo, ha logrado reducirse hasta llegar a afirmar que cantidades inferiores a 100 ppm pudieran no dar lugar al envenenamiento del catalizador. El aumento de temperatura hasta los 130°C también podría ayudar en este sentido, aunque esto provocaría una evaporación del agua encargada de humedecer la membrana. Por otra parte, un alto contenido en CO₂ puede llegar a ser un problema, no ya por el envenenamiento del catalizador sino por el impedimento a la difusión del hidrógeno a través del ánodo. Resulta pues de vital importancia optimizar la composición del gas de entrada en este punto.

Al igual que en las anteriores, la operación de la pila con gas a presión mejora su eficiencia, pero en detrimento de la complejidad asociada, el peso y el coste de los sistemas secundarios. Esta tecnología se ha usado en muchas aplicaciones que pretenden incrementar la densidad de potencia, pero en cambio se están llevando actualmente a cabo desarrollos evaluando la posibilidad de operar a presión ambiental. Aparentemente, considerando los costes, el mantenimiento, la complejidad y el peso, tanto la presurización como el aire del ambiente producirían el mismo resultado, aunque probablemente por simplicidad, sería más conveniente la aplicación de esta última opción.

5.1.3. Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)

Es una variante de la anterior y se caracteriza básicamente por utilizar metanol como combustible de alimentación. Concretamente suele utilizar una mezcla de un 3% de metanol en agua como combustible y aire u oxígeno como oxidante. Su desarrollo permitiría utilizar este combustible directamente sin implementar el reformador en el sistema.

No son muchos los desarrollos mostrados en esta tecnología, aunque algunos de ellos muestran un funcionamiento similar al de las pilas de polímeros sólidos con una membrana de intercambio iónico, electrodos de carbono, y una mezcla de platino y rutenio como catalizador en el cátodo y platino en el ánodo. Se habla de rendimientos cercanos al 20% a 90°C, aunque se esperan alcanzar eficiencias del 40% en un breve plazo de tiempo.

Su desarrollo significaría un considerable avance en las consideraciones de complejidad, coste y peso debido a la ausencia de reformador, aunque esta tecnología aún está por explotar.

5.1.4. Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Las pilas de ácido fosfórico han estado en desarrollo como tecnología pre-comercial desde hace más de veinte años y actualmente se pueden considerar como las únicas pilas en estado comercial puro. Su desarrollo comenzó en los años 60 en los Estados Unidos y desde entonces se ha prestado un fuerte apoyo institucional para su desarrollo, siendo actualmente comercializadas por la empresa ONSI en una variante de 200 kW.

Las pilas de combustible de ácido fosfórico suelen trabajar a temperaturas comprendidas entre los 180°C y los 210°C, y para temperaturas por encima de los 190°C resiste corrientes de entrada de combustible con contenidos de hasta un 1% en CO. A pesar de que contenidos superiores pueden provocar el envenenamiento del catalizador, el uso de tecnologías de reformado previene estas situaciones.

La eficiencia de estas pilas suele rondar el 40%, sin embargo debido a la temperatura de operación (la cual permite la obtención de vapor) la eficiencia puede alcanzar el 80% o incluso más. Las aplicaciones más típicas suelen pues destinarse al mercado de cogeneración donde tanto calor como potencia son requeridos - hospitales, hoteles o lugares de ocio.

Utilizan un electrolito ácido, hecho que le confiere una tolerancia moderada ante la presencia de CO₂ en la corriente de entrada de gas (niveles del 20%). Aún a pesar de ser un componente ácido, es más fácil de manejar que muchos de los ácidos inorgánicos tales como el sulfúrico ó el clorhídrico, y demuestra buena estabilidad térmica, química y mecánica, manteniendo estas propiedades por encima de los 150°C. Como desventaja asociada, y al igual que todos los electrolitos ácidos, requiere un catalizador para mejorar las reacciones cinéticas del proceso electroquímico, siendo adecuado en este caso el empleo de metales nobles. El electrolito se sustenta en un substrato de carburo de silicio soportado con PTFE.

El gas con el que se alimenta la pila suele ser gas de síntesis producido por medio de un reformado de gas natural, y suele contener aproximadamente un 80% de hidrógeno y un 20% de CO₂. El hidrógeno se disocia en el ánodo y los iones viajan a través del electrolito de la misma manera que en las otras pilas de baja temperatura. La recombinación en el cátodo da lugar a agua.

Los electrodos de las pilas de ácido fosfórico adoptan los mismos principios que los establecidos en la tecnología de pilas alcalinas: carbono activado para la reacción y como soporte, PTFE como capa **hidrófoba** para separar los reactivos y algo de platino actuando como catalizador de la reacción. Lógicamente la cantidad de platino ha disminuido drásticamente durante los años de desarrollo, pasando de valores cercanos a los 9 mg/cm² hasta los actuales valores de 0.1-0.5 mg/cm². Los electrodos se separan unos de otros por medio de una placa de carbón vítreo que permite la conducción eléctrica pero restringe la mezcla de los gases de la reacción, y un manifold externo suministra los gases al cátodo y ánodo.

Con respecto a la operación de estas pilas a presión, el hecho de aumentar la presión incrementará su rendimiento debido al fortalecimiento de las reacciones

que tienen lugar en el cátodo (mayores concentraciones de oxígeno). Sin embargo, al igual que en el caso anterior, esto provocará un incremento de la complejidad y también del coste, dejando en manos del fabricante la opción.

5.2. Pilas de Alta Temperatura

Hasta ahora se ha hablado de tecnologías correspondientes a pilas de combustible de baja temperatura. En estas se pueden considerar cortos tiempos de arranque y adecuación a tiempos de arranque-parada, en contraste con las pilas operando a altas temperaturas y también un requerimiento de alimentación con hidrógeno de gran pureza. Estas pilas, aunque similares en concepto, difieren de las de alta temperatura en distintas variantes. Entre las ventajas que se pueden encontrar en estas últimas, se puede destacar la posibilidad de un alto rendimiento considerando la cogeneración y también una alimentación de combustible mucho menos estricta.

Tanto las pilas de combustible de carbonatos fundidos como las correspondientes a óxidos sólidos corresponden a tecnologías que operan a altas temperaturas. Las primeras suponen un funcionamiento en el rango de los 550°C a los 650°C y las correspondientes a óxidos sólidos se espera operen entre los 450°C y los 1000°C, aunque hasta la fecha han operado en este último rango de temperaturas. Ambas son menos sensibles a la utilización de combustibles con cierto contenido en “impurezas”, siempre y cuando puedan ser reformadas en el ánodo, y son aptas para la cogeneración y para la optimización de los ciclos de turbinas.

Los sistemas descentralizados y los sistemas de generación de energía a gran escala pueden beneficiarse de sus desarrollos y a una escala de temperatura intermedia, podrían también ser útiles para aplicaciones móviles y de transporte.

5.2.1. Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Estas pilas de combustible operan a temperaturas tan elevadas que mantienen el electrolito en un estado líquido durante la operación. Opera a unos 550-650 °C con

unos rendimientos netos del 50-60 %. Realmente su funcionamiento óptimo parece estar en temperaturas cercanas a los 800°C ó 900°C, sin embargo a estas temperaturas resultaría inviable utilizar materiales convencionales de acero inoxidable en los componentes del BoP, lo cual incrementaría el coste de los equipos hasta límites insospechados.

Esta temperatura de operación es lo suficientemente alta como para permitir la transformación de combustibles ricos en hidrógeno directamente en el ánodo de la pila de combustible, sin necesidad de utilizar costosos catalizadores adicionales. Estos combustibles incluyen gas natural, gas de refinería, biogás procedente de la degradación biológica de residuos y otros combustibles gaseosos procedentes de la gasificación de la materia derivada del carbón. La temperatura de operación también es lo suficientemente elevada como para suministrar un apreciable calor a las aplicaciones de cogeneración y posiblemente para optimizar el rendimiento en los ciclos de turbinas de vapor, y a la vez permite el uso de materiales metálicos convencionales en el sistema. En aplicaciones alternativas, el calor podría ser utilizado en una turbina para incrementar la presión de operación de la celda, aumentando así su rendimiento.

Estas características operativas de la pila de combustible de carbonatos fundidos hacen que esta tecnología sea adecuada para un uso en sistemas de generación de energía de gran tamaño, sistemas descentralizados o aplicaciones remotas y también para aplicaciones de cogeneración a escala comercial e industrial.

Debido a las altas temperaturas de trabajo, el combustible se alimenta directamente al ánodo donde se reforma por medio de estas altas temperaturas y de la capa de catalizador existente. Por otra parte el agente oxidante (oxígeno en el aire) se alimenta al cátodo donde se mezcla con CO₂. Una vez alimentados ánodo y cátodo, la pila procede de la siguiente manera: el oxígeno del cátodo reacciona con el CO₂, dando lugar a cationes CO₃²⁻ que migran hacia el ánodo de la pila, produciendo una corriente iónica. En el ánodo los iones reaccionan con el hidrógeno del combustible (y en menor medida con el CO) para producir agua, CO₂ y electrones. Estos electrones por su parte migran por el exterior hacia el ánodo, generando una corriente eléctrica. El uso del CO₂ en el ánodo es propio de este

desarrollo y su único problema reside en la recirculación del CO₂ del ánodo al cátodo, cuestión que debe ser ampliamente investigada con el fin de mejorar el proceso y optimizar el coste del mismo. Por otra parte, destacar que esta cuestión añade una complicación en relación a la tecnología propia de las pilas de óxidos sólidos.

El electrolito de carbonato se encuentra en forma de **teja** o matriz. Consiste en una mezcla de polvos cerámicos y garantiza una estructura sólida, aunque no realiza ninguna función eléctrica o electroquímica en las reacciones que tienen lugar dentro de la pila. La plasticidad de la teja a altas **temperaturas** provee a la pila de un sellado robusto para el gas, hecho que supone uno de los mayores retos para las pilas de alta temperatura. El electrolito consiste en una mezcla de carbonatos de metales alcalinos fundidos (litio-sodio o litio-potasio) que se inmoviliza en el polvo cerámico. La distribución del electrolito en la matriz debe ser homogénea y no debe caer por debajo de un determinado nivel, con el fin de evitar que el gas se desplace hacia otros lugares, provocando un rápido deterioro en la pila. La gestión del electrolito - distribución optimizada sobre los componentes de las distintas celdas- constituye pues un aspecto fundamental en los sistemas de pilas de carbonatos fundidos, con el fin de optimizar el rendimiento y mejorar el tiempo de vida del propio sistema. Esta gestión también requiere mejorar los procesos de pérdidas que tienen lugar en el apilamiento, debidos a la volatilización, corrosión y **migración del electrolito**. Actualmente los desarrollos y procesos acontecidos en el electrolito no se encuentran en una fase avanzada y se deben realizar fuertes investigaciones en este aspecto para mejorar la eficiencia de la pila.

En relación a los electrodos, el cátodo está compuesto por óxido de níquel y el ánodo por una aleación de níquel-cromo, alcanzando un 10% de cromo en peso. Este último constituye un importante componente, al contribuir a mantener unidos los compuestos sin tener que utilizar un proceso de sinterización a alta temperatura. La disolución del óxido de níquel en el cátodo durante la operación constituye un problema importante, pues este puede depositarse en el electrolito y en el ánodo y puede provocar un cortocircuito en la pila. Se están investigando materiales alternativos para el cátodo, los cuales podrían permitir la disminución de la temperatura de operación y con ello permitir solventar los problemas de

corrosión y disolución del óxido de níquel. Los posibles materiales alternativos están constituidos por sales de litio, aunque la conductividad de estos materiales necesita ser mejorada mediante el dopaje con elementos tales como el cobalto, el cobre o el manganeso. El deslizamiento del ánodo puede constituir otro posible problema, que tiende a acontecer durante la construcción de la pila, debido a las fuerzas de compresión. En este caso también se están estudiando alternativas en los materiales con el fin de combatir estos efectos, y los ensayados hasta la fecha son las sales de litio y las aleaciones de níquel-aluminio.

A pesar de que los materiales utilizados en esta tecnología no han variado sustancialmente durante los últimos veinte años, la tecnología de pilas de combustible en sí misma sí ha progresado considerablemente en este periodo, al igual que su operación. Se han resuelto muchos problemas tales como el deslizamiento, la humedad, la corrosión o la disolución de los materiales del cátodo y la gestión del electrolito, dando lugar a productos posiblemente comercializables. Sin embargo, se necesitan mayores tiempos de demostración para conseguir un funcionamiento fiable de estos sistemas.

5.2.2. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)

Esta tecnología ha sufrido un fuerte desarrollo en los últimos tiempos dada su capacidad para generar energía en combinación con turbinas de gas. Hasta la fecha se había considerado a esta tecnología como propia de una tercera generación, detrás de las anteriores, aunque esta perspectiva ha cambiado radicalmente en los últimos tiempos.

La naturaleza sólida de todos los componentes produce una menor corrosión y elimina los problemas inherentes al manejo de electrolitos líquidos. Sus eficiencias no resultan tan elevadas como las correspondientes a pilas de carbonatos fundidos, debido a las caídas de tensión a lo largo de la celda. Por ello, se les suponen unos rendimientos del 50-55 % en comparación con el 50-60 % de las pilas de carbonatos fundidos, aunque la adición de una turbina mejora considerablemente sus posibilidades. La operación a altas temperaturas, provoca unas temperaturas muy

altas de salida de los gases y este calor residual puede dirigirse hacia la mejora de eficiencia en los ciclos térmicos, dando lugar a altísimos rendimientos en el proceso. Se espera que estos rendimientos alcancen un 70% en pilas de combustible combinadas con turbinas de gas y alrededor de un 80% para la integración conjunta con ciclos combinados.

Todo esto las hace particularmente interesantes para su uso en generación a gran escala y también en generación distribuida, por la capacidad de integración en ciclos con turbinas, siendo este último el campo de aplicación más inmediato.

Esta tecnología sin embargo acaba de empezar su desarrollo en tamaños interesantes para su aplicación, y evidentemente todavía se necesitan conocer muchos datos correspondientes a la durabilidad, comportamiento y operación de estos sistemas. Los costes constituyen también un elemento a mejorar, pues resultan mucho más elevados que los correspondientes a otras tecnologías, aunque este es un factor en el cual se están realizando fuertes inversiones en investigación.

El principio de operación es muy similar para todas las pilas de combustible de óxidos sólidos. Los iones O^{2-} migran del cátodo al ánodo a través del electrolito donde se recombinan con el hidrógeno para formar agua (o en menor medida con el CO para formar CO_2). Los electrones liberados en el proceso pasan a través de un circuito exterior al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para formar iones O^{2-} .

Las pilas de óxidos sólidos trabajan con hidrógeno seco o humedecido y con CO como combustible. Las altas temperaturas permiten un reformado interno (in situ) y también permiten la utilización de combustibles con relativamente grandes niveles de impurezas, tales como gasóleo ó gas de carbón (aunque estos necesitarán un pre-reformado). Al igual que con las pilas de carbonatos fundidos, permite considerar el CO como un combustible en lugar de un contaminante y también reduce la necesidad de reformado con vapor previa a su introducción. Por ello, los contenidos en azufre permitidos son muy superiores a los de las otras tecnologías, aunque se necesita profundizar en otros temas tales como los efectos producidos por metales pesados. Por otra parte el reciclado del CO_2 no necesita ser llevado a

cabo, lo cual introduce evidentes ventajas con respecto a las pilas de carbonato fundidos.

Las pilas de combustible de óxidos sólidos operan normalmente a 1000°C, la temperatura más alta alcanzada por esta innovadora tecnología. Sin embargo, a estas temperaturas los materiales deben ser cuidadosamente estudiados, impidiendo el uso de materiales convencionales como el acero inoxidable en la pila y en los equipos auxiliares. Esto ha provocado un resurgimiento del interés en pilas que trabajen a temperaturas por debajo de los 450°C, lo cual puede mejorar los costes de la celda y de la planta en sí misma, además de reducir los problemas estructurales, aumentar el tiempo estimado de vida y suponer la captación de nuevos mercados. En este caso, se podría utilizar el acero inoxidable para construir placas bipolares que unieran los electrodos a temperaturas inferiores a los 750°C, en lugar de los costosos materiales cerámicos actualmente demandados.

El electrolito utilizado en estas pilas se corresponde generalmente con el desarrollo de materiales cerámicos, disponibles para un rango de temperatura entre los 450°C y los 1000°C. El más comúnmente utilizado es el circonio, aunque otros materiales están siendo investigados para su aplicación a temperaturas más bajas. Realmente la posibilidad de reducir la temperatura de operación pasa por dos vías: una consistiría en reducir el espesor del electrolito y la otra en usar electrolitos con menores energías de activación.

El cátodo actúa en un ambiente oxidante y a él se alimenta bien oxígeno, bien aire. A altas temperaturas resulta un oxidante muy potente y esto impide el uso de metales de bajo coste en lugar de metales nobles, óxidos semiconductores u óxidos conductores. El ánodo actúa en un ambiente reductor del gas combustible y permite el uso de un gran rango de metales, de los cuales el níquel poroso ha sido el más utilizado hasta la fecha. La resistencia de estos electrodos constituye la mayor fuente de pérdidas y caída de tensión en estas pilas, y sobre todo en los casos en los que disminuye la temperatura de operación. Por ello los desarrollos de pilas de media y baja temperatura pasan por investigar electrodos caracterizados con menores pérdidas resistivas.

Para la conexión de ánodo y cátodo se utilizan materiales que pueden ir desde los costosos materiales cerámicos hasta el acero inoxidable de bajo coste, todo ello dependiendo de la temperatura de operación.

Basándonos en las propiedades de estos últimos y en el comportamiento del material cerámico componente del electrolito, se distinguen tres regímenes de operación en función de la temperatura de operación: alta temperatura ($>900^{\circ}\text{C}$), temperatura intermedia ($700-900^{\circ}\text{C}$) y baja temperatura ($450-700^{\circ}\text{C}$). Estas temperaturas de operación evidentemente condicionarán aspectos tales como el tipo de reformado, la operación conjunta con ciclos turbinados o el tipo de equipo requerido en el BoP.

6. VENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las ventajas más destacables de las Pilas de combustible se destacan a continuación:

Bajo impacto ambiental

Al no haber combustión a alta temperatura, en los gases residuales no se producen ni hidrocarburos sin oxidar ni óxidos de nitrógeno. Tampoco se produce SO_x debido a que el sistema exige y realiza la depuración previa del azufre contenido en el combustible para obtener una larga vida de las celdas electroquímicas. Se puede, por tanto, decir que la tecnología de las pilas de combustible origina niveles de contaminación inferiores al resto de los sistemas de producción basados en combustibles fósiles. El factor de reducción de estos contaminantes químicos varía entre el 99 y el 99,5%. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de CO_2 por kWh se reducen drásticamente.

El bajo nivel de contaminación acústica de las pilas de combustible, debido a la inexistencia de partes móviles, permite su utilización en lugares densamente poblados. Un valor característico es el de ≤ 45 db a 10 m.

El bajo impacto medioambiental y la flexibilidad de emplazamiento permiten a los sistemas de pilas de combustible ser destinados a la generación distribuida de energía a base de sistemas de baja y media potencia cercanos a los puntos de consumo, eliminando así los costes de transporte y distribución.

Flexibilidad de operación

Una sola celda de combustible normalmente genera una tensión de aproximadamente 0,5 V a 1 V y puede ser conectada en serie con otras celdas para obtener la tensión deseada (son elementos de bajas tensiones y altas intensidades). La corriente producida es una función del área de la celda.

La eficiencia es relativamente constante en un amplio rango de carga (del 30 % al 100%). En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, ya que para optimizar su eficiencia ha de mantenerse la carga por encima del 80%, utilizándose en producción todo-nada. Como consecuencia, algunas unidades de punta operan únicamente durante cortos períodos al año.

Carácter modular

La disponibilidad de las pilas de combustible como módulos independientes incorpora ventajas adicionales. Un cambio de escala a potencias más elevadas se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos, proporcionando así una gran adaptación a la demanda. Se reduce así el coste del kW instalado y requerido en cada momento. La construcción en forma modular implica una producción automatizada, consiguientemente más rápida y de costes reducidos.

Además, permite aunar las ventajas del escalonamiento o fraccionamiento de potencia necesario para optimizar el ahorro de energía con el de una mayor garantía de funcionamiento en caso de paro por avería o por tareas de mantenimiento de una o varias unidades del conjunto.

El rango de tamaños, la modularidad y la capacidad de seguimiento de la carga hacen de las pilas de combustible un atractivo candidato para la generación de energía en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo plantas on site y centrales para usos comerciales, industriales y residenciales. Con un diseño modular y debido a que la eficiencia de las pilas de combustible es independiente del tamaño, pequeñas unidades pueden operar tan eficientemente como las grandes.

Eficiencia

Las pilas de combustible son inherentemente más eficientes que cualquier sistema convencional de generación de energía; esto es debido a que no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot.

La eficiencia, E, de las máquinas de combustión interna o de las máquinas de vapor, dos de los métodos más ampliamente utilizados en la generación de energía eléctrica, está limitada por las temperaturas a las cuales el calor es suministrado (T_{2c}) y evacuado (T_{1c}), de acuerdo con el ciclo de Carnot:

$$E = \frac{T_{2c} - T_{1c}}{T_{2c}}$$

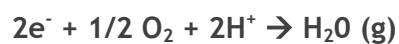
La eficiencia teórica máxima para las máquinas térmicas está entre el 40% y el 50%.

En las pilas de combustible, la máxima cantidad de energía calorífica que se puede producir isotérmicamente e isostáticamente mediante la reacción global es el cambio de entalpía, ΔH , pero la pila solamente puede convertir en electricidad una cantidad equivalente a la energía libre de Gibbs ΔG . La diferencia, $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$, es la cantidad mínima de calor que se produce en un proceso isotermo e isostático. Por ejemplo, en una pila de combustible hidrógeno-oxígeno, tienen lugar las siguientes reacciones:

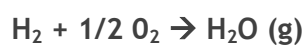
Reacción del ánodo:



Reacción del cátodo:



Reacción global:



Para la reacción global a 298 °K, basada en el poder calorífico inferior:

$$\Delta G = -54,6 \text{ kcal/g-mol}$$

$$\Delta H = -57,8 \text{ kcal/g-mol}$$

Por lo tanto, la eficiencia máxima de una pila de combustible hidrógeno-oxígeno a 298 °K es:

$$E_{\text{max}} = (\Delta G / \Delta H) \cdot 100 = (-54,6 / -57,8) \cdot 100 = 94,5\%$$

Cualquier sistema de generación eléctrica que cumpla estas condiciones es en principio interesante; si además es distribuido y modular, el atractivo crece; y si puede utilizarse en centrales estacionarias o en soluciones de automoción, entonces debería despertar nuestro interés significativamente.

Este es el caso de las pilas de combustible puesto que son limpias, silenciosas, eficientes, modulares y con diversas aplicaciones.

7. APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las aplicaciones de las pilas de combustible en sus distintas variantes pueden tomar formas muy diferentes.

Por un lado, las pilas de combustible que trabajan a bajas temperaturas parecen estar destinadas a aplicaciones de pequeña y media potencia, abarcando potencias que oscilan entre 1 kW (e incluso menores) y 500 kW. Sus objetivos parecen estar en el ámbito de las aplicaciones móviles, aplicaciones residenciales, aplicaciones remotas, en la automoción, en aplicaciones industriales y en aplicaciones de seguridad de suministro. Realmente el ámbito de aplicación es inmenso; únicamente con el desarrollo adecuado y la investigación necesaria, este rango de aplicaciones podría aumentar hasta límites insospechados, dando lugar a una generación limpia y fácilmente alimentada por medio de recursos tan ampliamente disponibles como los correspondientes a las fuentes naturales.

Las tecnologías que operan a altas temperaturas, parecerían en un primer momento destinadas a aplicaciones de gran potencia, en las cuales la conjunción de generación eléctrica y la obtención de calor darían lugar a un rango de potencias variando entre los 100 kW y los 50 MW ó incluso más. Esto implicaría la cobertura de las funciones correspondientes a la generación de energía a gran escala, el apoyo a centros de distribución ó la regulación de tensión, entre otras muchas. Evidentemente esto está sujeto a desarrollos a futuro. Estos a su vez, como por ejemplo el desarrollo en el campo de los materiales, podrían dar lugar a aplicaciones a menor escala en las cuales se cubrieran también pequeñas, medianas y grandes potencias.

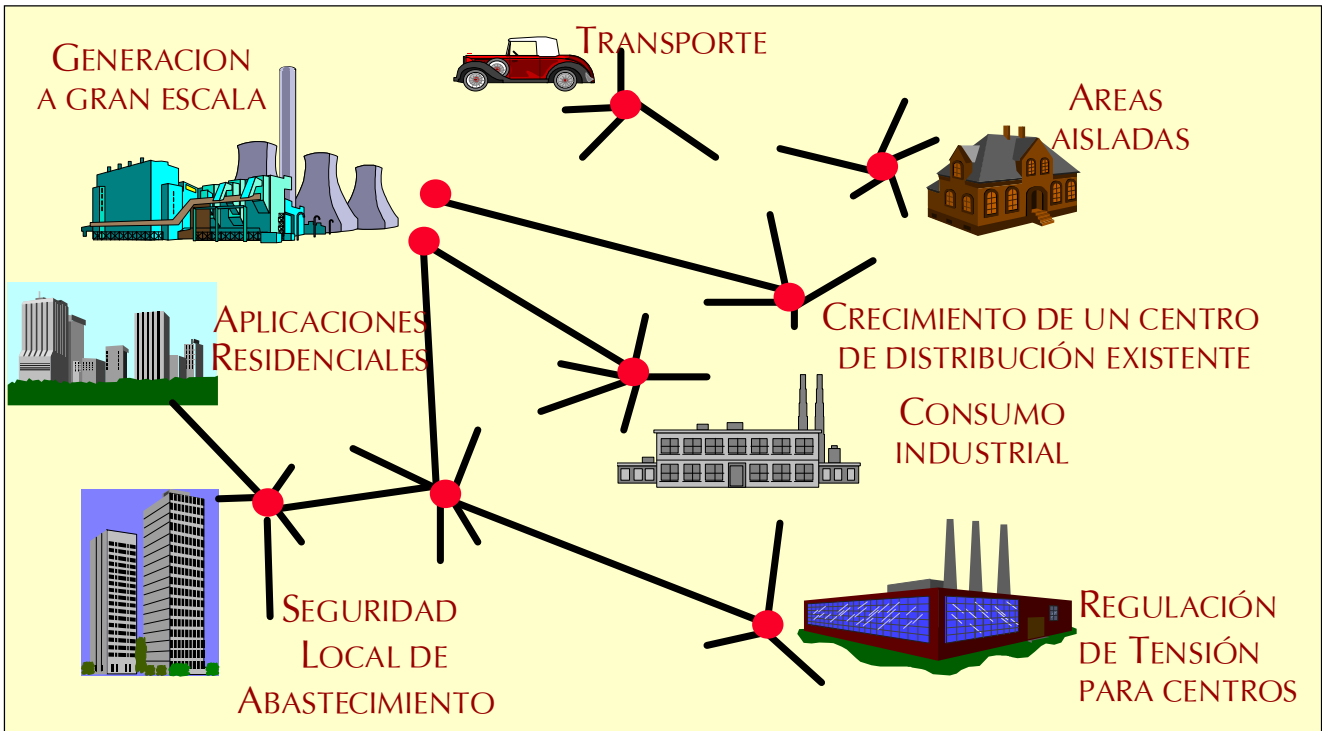


Figura 2. Nichos de aplicación de las pilas de combustible

A continuación se muestra una tabla esquemática de las aplicaciones que podrían cubrir las pilas de combustible y de algunas de sus características. No están enunciadas todas las posibles, pero si puede dar una idea bastante precisa de su capacidad de utilización:

Tabla 3 . Areas de aplicación de las pilas de combustible

Aplicación	Características
Aplicaciones remotas	Potencias inferiores a 100 kW, sistema portátil, necesidad de un sistema de almacenamiento, sistema sencillo, integración total, sistema aislado.
Aplicaciones residenciales	Potencias entre 2 kW y 20 kW, paquete integrado, uso directo de gas, sistema seguro, capacidad de funcionamiento en modo autónomo ó en conexión a red.

Aplicación	Características
Ampliación de centros	Potencias entre los 250 kW y los 10 MW, sistema portátil, integración de la pila de combustible, , control remoto, conexión a red.
Aplicaciones industriales	Potencias entre 1 y 10 MW, distribución de gas centralizada, sistema automático, conexión a red.
Regulación de tensión	Potencias entre 5 y 20 MW, alta fiabilidad, sistema centralizado, control remoto, sistema de control de tensión.
Seguridad local de abastecimiento	Potencias superiores a 10 MW, sistema integrado, integración de procesador en la pila de combustible, conexión a red, alta calidad de suministro.
Aplicaciones de generación a gran escala	Potencias superiores a 50 MW, alto rendimiento en su combinación con pilas de combustible, despachable, sistema modular.

8. SITUACIÓN TECNOLÓGICA ACTUAL

La situación actual de las pilas de combustible es muy variada, teniendo en cuenta las distintas variantes de las mismas. Por una parte existen desde hace años, desarrollos comerciales relacionados con las pilas de ácido fosfórico, estando estas actualmente en comercialización y en un buen estado de demostración (habiendo alcanzado más de 200.000 h de funcionamiento).

Las pilas de polímeros se encuentran en un avanzado estado de desarrollo, habida cuenta de la inversión realizada por las empresas de automoción en este sentido. Sin embargo, aún cuando la etapa de demostración ha demostrado su viabilidad técnica, su coste sigue siendo considerablemente elevado.

Las pilas alcalinas han demostrado su fiabilidad en numerosas aplicaciones aeronáuticas, aunque el precio de las mismas realmente no permite una adecuada introducción en el mercado.

Y por último las pilas en operación a altas temperaturas (carbonatos fundidos y óxidos sólidos) siguen necesitando mejorar sus características técnicas para alcanzar un status en el que puedan considerarse comerciales. Realmente son prometedoras, aunque son necesarios algunos avances en lo que respecta a su durabilidad y coste. Las investigaciones en estas tecnologías de hecho se dirigen entre otros a la mejora de sus materiales a la implementación de sistemas auxiliares más fiables, compactos y económicos.

No obstante todas ellas forman parte de una de las tecnologías de futuro más prometedoras, y aunque se han de realizar fuertes inversiones, éstas han alcanzado en algunos casos desarrollos muy importantes. A continuación se detallan las situaciones de evolución de las mismas:

Pilas de combustible de polímeros sólidos

Eficiencia

Rendimientos en el entorno del 40% en producción de electricidad.

Rendimientos superiores al 80% en eficiencia global.

Costes

Actual: 3.000 -5.000 €/kW (stack)

Futuro (2020): 100 €/kW (en automoción) y 1000 €/kW (en sistemas estacionarios)

Operación

Actual: 8.000 horas - 12.000 horas

Objetivo (2020): 7.000 h (transporte); 40.000 horas (aplicaciones estacionarias)

Situación:

Facilidad en el diseño y en la fabricación del stack.

Alto grado de desarrollo en aplicaciones de transporte.

Bajo coste de material.

Obtención de altas densidades de corriente: 1A/cm².

Métodos de fabricación en masa económicos.

Requieren una reducción de costes para demostrar su viabilidad (I+D en la producción a gran escala y reducción de los contenidos de platino).

Pilas de combustible de ácido fosfórico

Eficiencia

Rendimientos en el entorno del 40-45% en producción de electricidad.

Costes

Actual: 2.200 - 2.500 €/kW (en sistemas)

Futuro (2020): <300 €/kW (en el stack) y 1000 €/kW (en los sistemas)

Operación

Actual: 15.000 - 17000 horas

Objetivo (2020): 40.000 horas

Situación:

Disponibilidad actual en el mercado.

Numerosos desarrollos por parte de empresas americanas, japonesas y europeas.

Presencia de numerosas plantas de demostración, cubriendo rangos desde los 5 kW hasta los 11 MW.

Se están aplicando en nichos de mercado donde se requieren aplicaciones basadas en seguridad y por tanto el coste no es elemento decisivo su utilización en otras aplicaciones sigue requiriendo una reducción de costes que demostre su viabilidad.

Pilas de combustible de carbonatos fundidos

Eficiencia

Rendimientos en torno al 50-70% en producción de electricidad.

Costes

Actual: ~15.000 €/kW (en sistemas)

Futuro (2020): 500 €/kW (en el stack) y 1.000 - 1.500 €/kW (sistemas)

BoP: 1.600 €/kW

Operación

Actual: 17.500 horas (Reformado Directo)

Objetivo (2020): 40.000 horas

Situación:

Hay versiones comerciales (fabricación bajo pedido).

Costes muy elevados, debido a:

Alta temperatura de operación (componentes auxiliares).

Electrolito muy corrosivo / problema materiales.

Baja densidad de corriente (0.15 - 0.20 A/cm²).

Baja tolerancia al azufre (<<1 ppm)

Transferencia de CO₂ del ánodo al cátodo.

Pilas de combustible de óxidos sólidos

Eficiencia

Rendimientos en el entorno del 50% - 60% en producción de electricidad.

Rendimientos en torno al 70% en combinación con turbinas de gas.

Costes

Actual: 20.000 - 30.000 €/kW (en sistemas)

Futuro (2020): 500 €/kW (en el stack) y 1.000 - 1.500 €/kW (sistemas)

Operación

Actual: 15.000 horas

Objetivo (2020): 40.000 horas

Situación:

Hay versiones comerciales (fabricación bajo pedido).

No presentan serios problemas de corrosión.

Altas densidades de corriente (2-4 veces las de las MCFC).

Tendencia a investigaciones en el desarrollo de SOFC de configuración plana y temperaturas intermedias (700 - 850 °C).

A pesar de su temperatura hay alguna versión para uso doméstico.

Dada la evolución permanente de las tecnologías, se recomienda revisar también las notas prácticas ofrecidas por el profesor, como complemento al breve resumen presentado en este apartado.

9. CONCLUSIONES

Las Pilas de Combustible se presentan como elemento realmente revolucionario en su concepto de aprovechamiento energético comparativamente con los rendimientos de los ciclos energéticos convencionales. Por otro lado su aplicabilidad no se ciñe únicamente a unos nichos energéticos establecidos, sino que adquiere una gran importancia en infinidad de aplicaciones de la más variada índole y alcance en la vida cotidiana.

La versatilidad de su operación hace de las mismas un instrumento de alta capacidad de adaptación a distintos y variados servicios, comprendiendo destinos tan dispares como los correspondientes a equipos portátiles ó a grandes plantas de generación.

Resulta , no obstante, imprescindible un apoyo por parte de diversas instituciones a la hora de llevar a cabo su adecuado desarrollo e introducción en el mercado. Un ejemplo claro se puede apreciar en las pilas de polímeros sólidos. Estas, aún siendo consideradas no hace demasiado tiempo (5 años) como las de menor proyección futura, han sufrido un vuelco en su evolución, convirtiéndose en las pilas de mayor desarrollo, y situándose a la cabeza del desarrollo de la tecnología e introducción en el mercado de la mano de una aplicación “estrella” como es la automoción. De hecho este puede ser el verdadero motor de introducción de las Pilas de Combustible en otros mercados.

La gran potencialidad de las Pilas de Combustible debido a las importantes ventajas ya comentadas (bajo impacto ambiental, eficiencia, flexibilidad y modularidad) unido al importante impulso que se está produciendo en la tecnología en estos últimos años pueden dar lugar , en un breve espacio de tiempo , a la introducción de una nueva forma de generación limpia, flexible y eficiente de energía que constituiría una pieza clave para la consecución del *crecimiento y desarrollo sostenible* de nuestro planeta.

10. BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

- Ref. 1. Practical Strategies to reduce the complexity and cost of fuel cell to facilitate early and succesfull implementation with electricity storage. Comercially viable electricity storage. J.García Martín. IIR ENERGY SERIES.
- Ref. 2. Integración de las pilas de combustible en los procesos Industriales y Comerciales. IBERDROLA. Javier Bonilla, J.García Martín, J.Tagle.
- Ref. 3. Integración de pilas de combustible en viviendas. IBERDROLA. Javier Bonilla, J.García Martín, J.Tagle.
- Ref. 4. Fuel Cells. Green Power. Office of Advanced Automotives Technologies. U.S.Department of Energy. Joann Milliken.
- Ref. 5. Energy technologies for the 21st century. IEA.OECD.
- Ref. 6. Engineering evaluation of enrgy systems. Arthur P. Fraas. Mc Graw Hill.
- Ref. 7. Fuel cells. Clean power, clean transport, clean future. David Hart & Ausilio Bauen. FT Energy.
- Ref. 8. European Fuel Cell projects 1995 - 2000. European Commission.
- Ref. 9. Manual de Pilas de Combustible. IBERDROLA.
- Ref. 10. Tolerance for PEMFC. David P. Wilkinson (Ballard Power Systems). Symposium on new materials for fuel cells. Montreal-1997.
- Ref. 11. Fuel cell handbook. J.H.Hirschenhofer, D.B.Stauffer, R.R.Engleman & M.G.Klett. Parsons corporation.
- Ref. 12. Analysis of distributed energy resources. EPRI.
- Ref. 13. Fuel Cell Handbook . Appleby,A.J., Van Nostrand Reinhold.
- Ref. 14. SOFC Demonstration Plant in Norway by Siemens Westinghouse and Norske Shell. Siemens-Westinghouse.
- Ref. 15. Gasification. The key to a cleaner future. David J.White. FT Energy.
- Ref. 16 Solid Oxide Fuel Cell Combined Cycles. F.P.Bevc, W.L.Lundberg & D.M.Bachovchin. International Gas Turbine aeroengine Congress. Birmingham. UK.
- Ref. 17. Parsons Energy, work for U.S. DOE.

Ref. 18. Different options for integrated coal gasification fuel cell power generation plants and their potential to reduced Co2 emissions. D.Jansen, A.B.J.Oudhuis, J.S.Ribberink. Conference on gasification power plants. San Francisco. USA.