



# Keynotes

---

## Microelectrodepósitos de Pt-Ru sobre carbón. Ensayo en DMFC pasiva

P. Pérez<sup>1</sup>, F. Acción<sup>1</sup>, M.A. Raso<sup>1</sup>, T.J. Leo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dep. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, UCM, Pza. Ciencias 2, 28040-Madrid, España

<sup>2</sup>Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales, Avda. Memoria 4, 28040-Madrid, España.

---

**RESUMEN:** *Se presenta un procedimiento de fabricación de ánodos de Pt-Ru para DMFC por electrodeposición por pulsos, que permite obtener resultados apreciables para la oxidación de metanol en monocelda pasiva. La caracterización química, morfológica y electroquímica de estos electrodos indica que el procedimiento de electrodeposición por pulsos es muy prometedor para la preparación de catalizadores de alta eficiencia catalítica para pilas de combustible.*

**ABSTRACT:** *A process for the fabrication of Pt-Ru anodes for DMFC by pulsed electrodeposition is presented, which allows to obtain appreciable results for the oxidation of methanol in a passive single cell. The chemical, morphological and electrochemical characterization of these electrodes indicates that the pulsed electrodeposition process is very promising for the preparation of high efficiency catalysts for fuel cells.*

**Palabras clave:** *ánodo de Pt-Ru, electrosíntesis por pulsos, pila de combustible de metanol directo, pila pasiva*

**Keywords:** *Pt-Ru anode, pulse electrosynthesis, DMFC, passive cell.*

---

### 1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) son muy apropiadas para alimentar dispositivos portátiles que operan en el intervalo de 40–60°C. Sin embargo, es necesario superar una serie de desafíos técnicos para que los DMFC sean viables. Algunos de estos desafíos son reducir la carga de metal noble en el catalizador, reducir el “crossover” y abordar los problemas de gestión del agua [1].

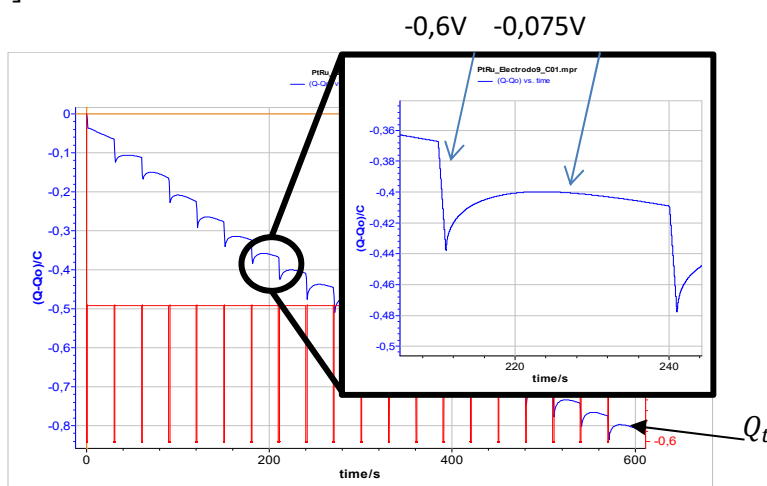
Las cargas de catalizador para DMFC son altas actualmente tanto para el ánodo como para el cátodo. En el caso del ánodo, se utilizan típicamente cargas elevadas de catalizador de Pt-Ru de 1–4 mg cm<sup>-2</sup> debido a la lentitud de la reacción de oxidación del metanol [2].

En este trabajo se presenta la fabricación de ánodos para DMFC con carga de catalizador muy baja, así como su caracterización morfológica, química, electroquímica y su comportamiento en pila de combustible.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo en una celda electroquímica con tres electrodos, utilizando un hilo de platino como contraelectrodo en atmósfera inerte de  $N_2$  a temperatura ambiente. Todos los potenciales de este trabajo se refieren a Ag/AgCl (3 M KCl).

Como soporte se ha utilizado papel de carbón Toray TGP-H-60, de la marca Alfa Aesar, código 45356, recomendada como capa de difusión de gas en aplicaciones de pilas de combustible. Sobre ella se ha depositado Pt y Ru potencioestáticamente por pulsos alternando el potencial aplicado entre  $-0,6$  y  $-0,075$  V, en una disolución de ácido hexacloroplatínico (IV) 6-hidrato ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) 1mM y cloruro de rutenio hidratado ( $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ) 3mM en  $H_2SO_4$  0,1 M. Se han realizado 20 ciclos (Fig. 1) [3].



**Fig. 1.** Electrodeposición de Pt y Ru sobre el soporte de carbón por pulsos de potencial.

Se ha determinado la cantidad de metal que se ha depositado realmente sobre el soporte por complejometría, realizando una digestión del electrodo preparado en agua regia y formando el complejo  $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$  con  $SnCl_2$ . La cantidad de complejo formada se determina mediante espectrofotometría VUV. [4]

Los electrodos obtenidos se han caracterizado electroquímicamente, en  $H_2SO_4$  0,5M y en  $H_2SO_4$  0,5M +  $CH_3OH$  1M por voltametría cíclica entre  $-0,2$  y  $0,8$  V a una velocidad de barrido de  $20$   $mV \cdot s^{-1}$ . El área del electrodo de trabajo es  $2,0$   $cm^2$ . Su morfología superficial se ha analizado en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-7600F a 15 kV, cuya resolución es de 1 nm. Este microscopio lleva incorporado un microanalizador EDS [3].

Los electrodos obtenidos se han ensayado en una pila DMFC pasiva diseñada para intercambiar fácilmente el ánodo, lo que permite comparar las prestaciones de los electrodos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Electrodeposición

Se han realizado tres depósitos de Pt-Ru sobre el soporte de carbón Toray, en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo protocolo.

#### 3.2. SEM

Se ha llevado a cabo microfotografías a tres ampliaciones distintas de los electrodos preparados (Fig. 2) observándose en todas ellas la formación de hemiesferas de metal de unos 100 nm de diámetro distribuidas homogéneamente sobre la superficie de las fibras del soporte. En todos los casos, el análisis EDS dio una relación atómica Pt/Ru de 1:2. No se observan diferencias apreciables entre los tres electrodos.

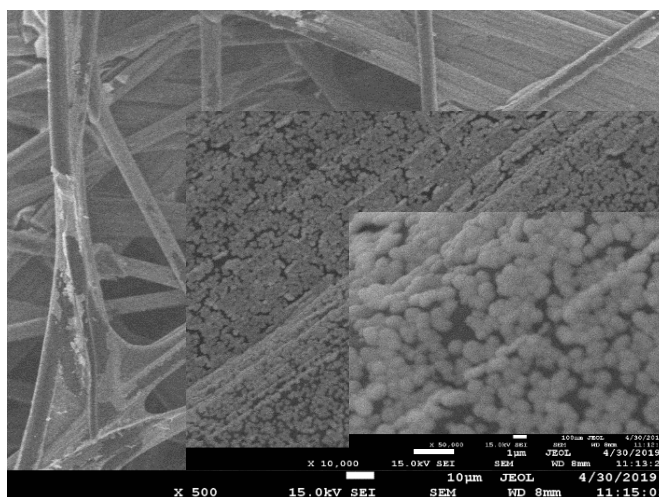


Fig. 2. Microfotografías SEM del electrodo nº 1.

#### 3.3. Análisis del contenido de Pt

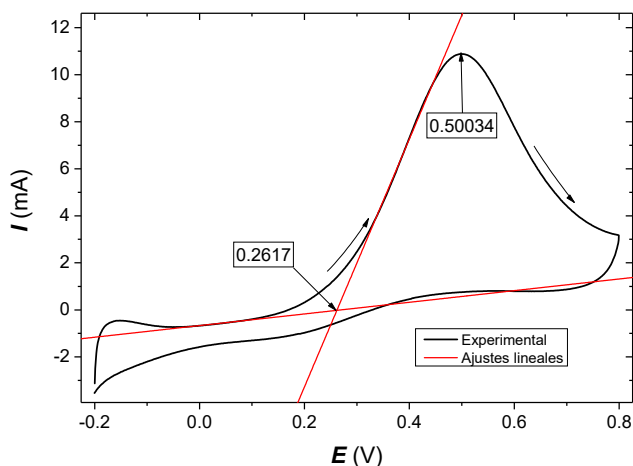
Se prepararon seis disoluciones del complejo de Pt-Sn preparadas por digestión de una lámina de Pt y complejación para obtener la curva de calibrado del análisis de los espectros VUV. Estos espectros presentan dos bandas de absorción que se separaron numéricamente, dando ambas líneas rectas Absorbancia-concentración. A continuación, se prepararon las disoluciones de los electrodos y se llegó a la conclusión de que la eficiencia faradaica del proceso de depósito fue de un 14%, obteniéndose unos valores de carga de catalizador que se muestran en la Tabla 1.

#### 3.4. Caracterización electroquímica

Los electrodos se caracterizaron electroquímicamente en medio  $H_2SO_4$  para determinar el área electroactiva (ECSA), cuyos valores se recogen en la Tabla 1. Se observa que el valor del electrodo 3 es inferior al de los otros dos.

Asimismo, se caracterizaron en una disolución de  $H_2SO_4/MeOH$  para medir el potencial de oxidación del metanol. En la Fig. 3 se presenta la curva característica de oxidación de metanol por un electrodo de Pt-Ru, en la que sólo aparece una

onda clara de oxidación, ya que el proceso de oxidación a CO<sub>2</sub> se realiza en un solo paso. Se determinó el potencial del máximo de la curva de oxidación y el potencial de inicio (“onset”) del proceso, tal como se aprecia en la misma figura. Los valores de los potenciales se incluyen en la Tabla 1.



**Fig. 3.** Ciclovoltamograma de caracterización del electrodo nº 1 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH. Se incluye el procedimiento de determinación del potencial “onset”.

**Tabla 1.** Carga de catalizador, ECSA y potenciales característicos de la oxidación de MeOH.

| Electrodo | m <sub>Pt</sub><br>(mg·cm <sup>-2</sup> ) | ECSA<br>(cm <sup>2</sup> ·mg <sup>-1</sup> ) | E <sub>Imax</sub> (V) | E <sub>onset</sub> (V) |
|-----------|---|--|-----------------------|------------------------|
| 1         | 0,024                                     | 929,5  | 0,50034               | 0,2617                 |
| 2         | 0,030                                     | 915,0  | 0,51154               | 0,2734                 |
| 3         | 0,027                                     | 618,7  | 0,62252               | 0,3064                 |

### 3.5. Curvas de polarización

Se obtuvieron las curvas de polarización en una pila de combustible pasiva, que se representan, como potencial frente a intensidad específica y las curvas de potencia como potencia específica frente a intensidad específica en la Fig. 4. Se observa que el electrodo 1, que tiene una menor carga catalítica pero mayor ECSA y valores de potencial más bajo, da un resultado comparablemente mejor en su comportamiento en pila de combustible.

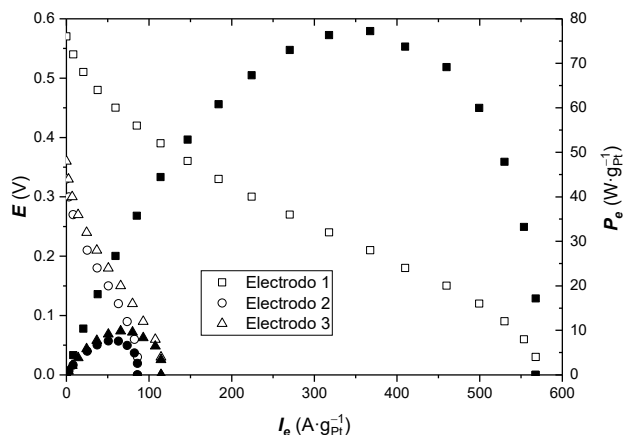


Fig. 4. Curvas de polarización y de potencia obtenidas en pila pasiva para los tres electrodos

#### 4. CONCLUSIONES

El procedimiento de electrodeposición por pulsos ha permitido fabricar ánodos de Pt-Ru para su uso en DMFC, pero la eficiencia faradaica del proceso es baja (14%).

Los electrodos preparados presentan una distribución de partículas de catalizador homogénea, que recubre las fibras del soporte, con un tamaño nanométrico. La relación atómica entre los metales Pt-Ru es 1:2.

Los electrodos presentan una actividad catalítica considerable, con valores de ECSA cercanos a 1000 cm<sup>2</sup>/g de catalizador. La oxidación de metanol en medio ácido es muy eficiente, eliminando casi por completo la onda de oxidación que el platino presenta en el semiciclo catódico, lo que los hace muy resistentes al envenenamiento por CO.

El comportamiento en pila de combustible es especialmente bueno para el electrodo con menor carga de catalizador, que es el que presenta una respuesta electroquímica más favorable, tanto en el valor de ECSA como en los potenciales característicos de la oxidación.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayudas concedidas por el Ministerio de Ciencia y Competitividad a través del proyecto ENE2017-86711-C3-2-R y el Proyecto ENE2017-90932-REDT.

### **Bibliografía.**

- [1] P. Ferreira y A. M. Chaparro, *Portable Hydrogen Energy Systems: Fuel Cells and Storage Fundamentals and Applications*, Academic Press, 2018.
- [2] T. Maiyalagan, V.S. Saji, eds. *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells*, Wiley-VCH, 2017.
- [3] I. Carrillo, T. J. Leo, O. Santiago, F. Acción, E. M. Gordaliza y M. A. Raso, «Polypyrrole and platinum deposited onto carbon substrate to enhance direct methanol fuel cell electrodes behaviour,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, nº 35, pp. 16913-16921, 2018.
- [4] M. Balcerzak, E. Swiecicka y E. Balukiewicz, «Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt-Ru catalysts with carbon support by direct and derivative spectrophotometry,» *Talanta*, vol. 48, pp. 39-47, 1999

## Electrical conductivity behaviour of ferritic steel interconnect in function of spinel composition, electrode material and thermal cycles

P. Coquoz, N. Coton, F. Morand, S. Frund and R. Ihringer

Fiaxell Sàrl, EPFL Science Parc, PSE A, 1015 Lausanne, Switzerland

---

**ABSTRACT:** Conductivity of interconnects has been measured in function of different parameters. Two ferritic stainless steel grades were used, Crofer 22H and 22APU. Two different spinels composition were deposited,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cu}_{1.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$ . Their thicknesses were varied from 4 to 16  $\mu\text{m}$  to observe the influence on conductivity and its evolution over time. Measurements were done with direct contact between spinel coatings or by interposing an electrode material. For this purpose, LSC ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ) or LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) were directly screen printed on the spinel layer. All these different layers ( $\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ , LSC, LSCF) were deposited on small Crofer coupons (40x20x0.3 mm) and M\_grid™. Experiments were performed under oxidizing atmosphere at 800°C under air flow during hundreds of hours. Several thermal cycles were done to assess the stability of the coatings.

**Keywords:** SOFC, short stack, Crofer 22APU, M\_Grid,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

---

### 1. INTRODUCTION

Active since 2008 in SOFC research Fiaxell has developed components for high temperature fuel cell, such as the redox resistant anode supported cell, the 2R-Cell™, current collectors (M\_Grid™) and micro structured interconnects (Cell-Connex™) and testing rigs for single cell and short stack. For electrolysis, Fiaxell proposes an integrated steamer allowing to readily switch between SOFC and SOEC mode during the same experiment. This steamer also allows for liquid fuel injection (ammonia, ethanol, etc) and in situ gas processing thanks to integrated catalyst.

Since 2017 Fiaxell is proposing the short stack kit for the Open Flanges Set-up [1]. This kit uses Crofer interconnects with selected flow pattern designs for 50 X 50 mm and 80 X 60 mm cells. Custom made design can be made on demand. For sealing easily removable soft mica is used, but the short stack can also be made gas tight with any glass paste or other sealants.

In the SOFC/SOEC industry, interconnects and their protective layer are a critical factor in the long term stack performances. The use of conductive and robust material is a necessity for stack performance and durability, which brought the development of alloys such as Crofer 22 APU and 22H. However due these alloys composition, chromium poisoning of the cathode causes a significant decrease of the cells performances. A coating is then essential to prevent chromium evaporation on the air electrode of the cells. In this article copper-manganese spinel coatings were studied, the influence on the conductivity of



parameters such as layer thickness, temperature and contact material were investigated.

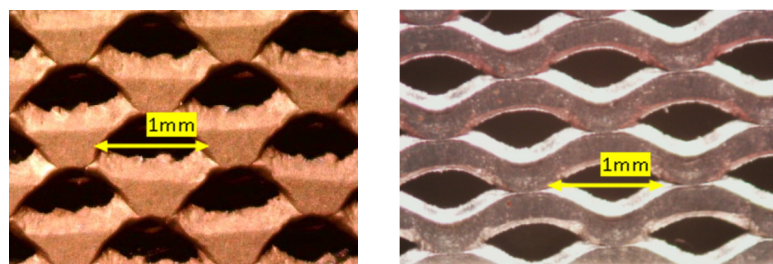
## 2. EXPERIMENTAL PART

Two ferritic stainless steel grades were used, Crofer 22H and 22APU. The copper-manganese coatings were tested on small coupons (4x2 cm, 0.3 or 2 mm thickness) and the on the new generation of 22APU M\_Grid™ (Figure 1). Two different spinel compositions were tested,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cu}_{1.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$  in regards of the studied literature [2]. The thickness of the coating, measured with optical microscope varied from 4 to 16  $\mu\text{m}$ .

The coatings were deposited on the samples by spraying, the former were then heat treated at 850°C for 3 hours under air. Some of the samples were treated under reducing atmosphere (92%  $\text{N}_2$ , 8%  $\text{H}_2$ ) at 900 °C for 4 hours, as treatment under reducing atmosphere has shown to achieve higher coating density than under air [2]. These are noted  $\text{N}_2/\text{H}_2$  on the graphs.

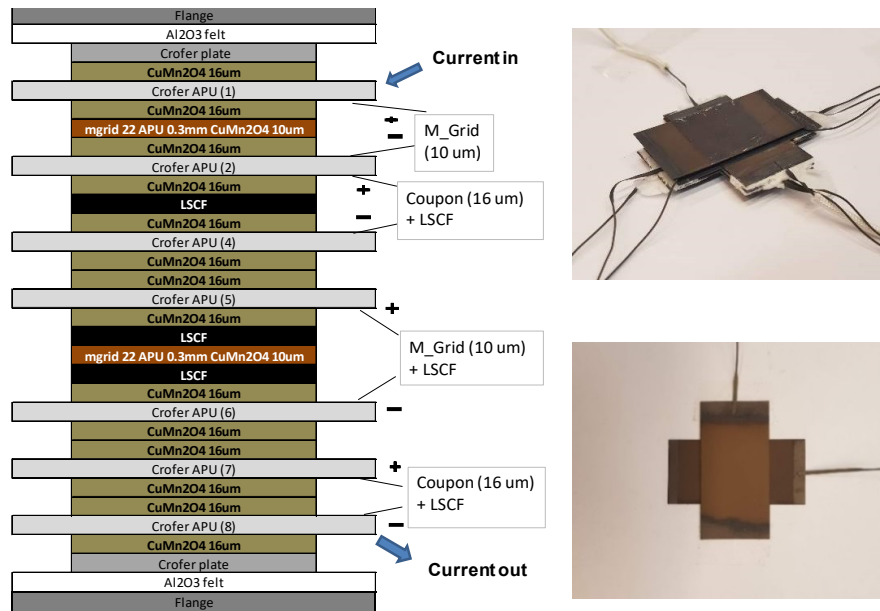
Measurements were done with direct contact between coated coupon (or M\_Grid™) in a stack described in figure 3. For additional contact layers testing, LSC ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ) or LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) were directly screen printed ( $\sim 20 \mu\text{m}$  thickness) on the Cu-Mn- $\text{O}_4$  coated coupon.

Tested samples and current collector were stacked and mounted in the Open Flanges Set-Up™ with a defined mechanical pressure (5 kg/cm<sup>2</sup>) to ensure homogeneous experimental conditions and optimal electrical contact. Experiments were performed under oxidizing atmosphere at 800°C under air flow. Several thermal cycles were done to assess the stability of the coatings. All tests were performed in the range of 1000 hours.



**Fig. 1.** Left: First generation of Crofer 22H M\_Grid™ with  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  coating (25% of contact surface area). Right: New generation of Crofer 22 APU M\_Grid™, more flexible and with up to 44 % of contact surface area.

## 2.1. Testing method



**Fig. 2.** Left: Schematic of stack of coated Crofer coupons (here showing the configuration for test 5). Top right: Stack of coated Crofer coupons after testing. Bottom right: Superposition of two Crofer APU coupons coated with  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  before testing. The coupon dimensions are 20 X 40 X 0.3 mm.

In order to test several coatings at the same time, coated coupons of Crofer were mounted in stack configuration. Each coupon has a welded wire to read the potential, 2 additional wires are welded at the extremities for current. The thickness of the coupons was 0.3 mm unless specified otherwise. The same current flow through each coupons and coatings, alumina felt prevents short circuit. The coupons are arranged in a cross like pattern, the contact area is  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Figure 3 shows a schematic of stack mounting (used for test N°5 with results on Figure 10) and the disposition of the coupons before and after testing. Alumino-silica felt is used to avoid short circuits.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Tested parameters

Five comparative measurements were first performed using stack of coated coupons to study the evolution of conductivity with different parameters. The first test was mounted with coated 22APU and 22H. The two coated alloys showed similar resistance at the beginning, but the resistance of the 22H started to steadily increase after 200 hours. The 22APU resistance stabilized at about  $1.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  after 1000 hours, while the 22H was 5 times higher. Therefore subsequent tests were only performed on 22APU coupons. Thermal cycles performed during the experiment had no influence on the resistance.

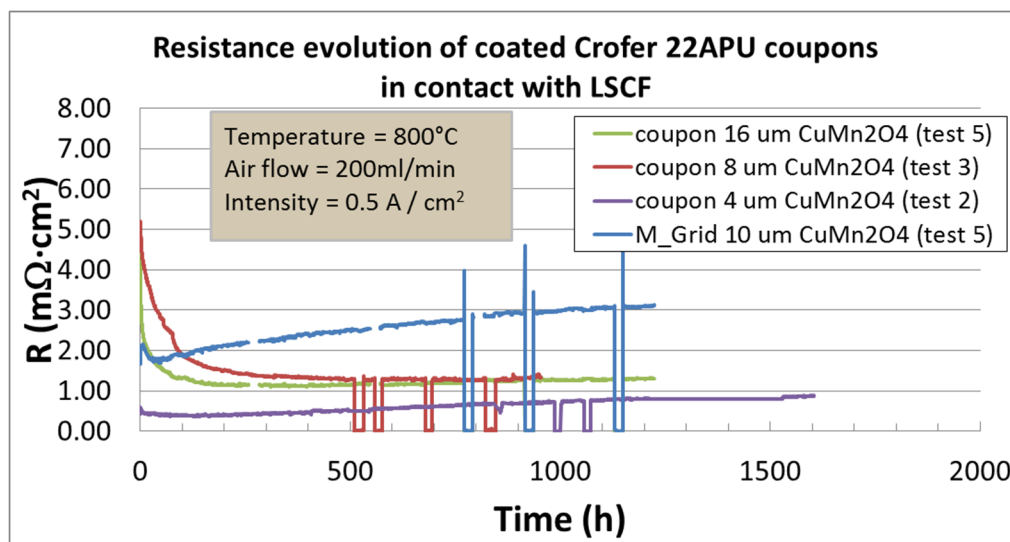
The 2nd and 3rd tests focused on contact layer, coating thickness and heat treatment atmosphere. The results showed a lower resistance for a thicker coated

layer (max. 8  $\mu\text{m}$  for test 2 and 16  $\mu\text{m}$  for test 3, see Table 1). The samples with LSCF contact layer presented lower resistance and more stability after 900 hours.

A different powder stoichiometry was studied for the 4th test ( $\text{Cu}_{1.35}\text{Mn}_{1.65}\text{O}_4$ ), which has been used by other research groups [2]. The coupons coated with this powder showed significantly higher resistance (2-12  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) than coupons coated with  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (0-3  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). As in previous test the thicker coating (16  $\mu\text{m}$ ) had less resistance than the thinner one (4  $\mu\text{m}$ ). The coating treated under showed a steady increase of resistance after 200 hours, contrary to air treated samples (see Table 1). Among these the coating with LSCF contact material showed higher resistance than the raw ones (about 7  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), but all three presented the same overall stability over time.

The new generation of 22APU M\_Grid™ (see Fig. 1) developed by Fiaxell was studied for the 5th test. It was coated with  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  on both side and was tested in a stack between coated Crofer 22APU coupons, with and without LSCF ink (see Table 1 for results). The M\_Grid resistance was determined by subtracting the contribution from the coupons. The results show coherent behavior between the M\_Grid™ and the coupon, at 900 hours ratio of the resistance corresponds to the ratio of the contact surface area (ratio =  $1/0.44=2.27$ ). Thermal cycles performed during the experiments had no measurable effect on the resistance.

The graph below (Figure 3) presents the results obtained with  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  coated coupons and M\_Grid with an additional contact layer of LSCF. This combination of materials attempts to simulate real interaction between air electrode and spinel protective layer in a SOFC stack. Samples with LSCF contact layer were more stable than the ones without (see table 1).



**Fig. 3.** Evolution of electric resistance over 1000 hours of coated 22APU coupons (0.3 mm) and M\_Grid™ (0.24 mm). All coatings were heat treated under air. This graph presents all the coupons and M\_Grid™ from the previous tests that were in contact with LSCF additional layer and which simulate a real couple of material in SOFC stack ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  spinel protective layer against  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  SOFC air electrode). This shows the low increase of the resistance over time of the coatings in contact with LSCF ink.

### 3.2. Summary of results

Table I shows the summary of the five tests performed. The material describes the type of sample tested, "c" for coupon and "m" for M\_Grid™. The table also reports the stoichiometry of the Cu-Mn-O<sub>4</sub> coating, their thickness, the resistance after 900 hours of test and the resistance increase calculated between 500 and 900 hours. All the tests have been run at 800 °C.

**Table 1.** Summary of copper-manganese coating resistance experiments.

| Test n° | Crofer type (material, thickness [mm]) | Coating (treatment, contact layer)   | Coating Thickness [μm] | R after 900 hours [mΩ*cm <sup>2</sup> ] | R increase [mΩ*cm <sup>2</sup> /kh] |
|---------|--|--|------------------------|---|-------------------------------------|
| 1       | 22H (c,2)                              | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 15                     | 5.8                                     | 4.00                                |
| 1       | 22APU (c,2)                            | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 15                     | 1.2                                     | -0.38                               |
| 2       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air, LSC)  | 4                      | 1.934                                   | 0.77                                |
| 2       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 4                      | 1.546                                   | 0.62                                |
| 2       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air, LSCF)   | 4                      | 0.692                                   | 0.44                                |
| 2       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 8                      | 0.327                                   | 0.04                                |
| 3       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )                     | 8                      | 2.11                                    | 0.40                                |
| 3       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air, LSCF)   | 8                      | 1.31                                    | 0.10                                |
| 3       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 4                      | 1.91                                    | 0.90                                |
| 3       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 16                     | 1.36                                    | 0.38                                |
| 4       | 22APU (c,0.3)                          | Cu <sub>1.35</sub> Mn <sub>1.65</sub> O <sub>4</sub> (air, LSCF)                       | 8                      | 6.73                                    | 1.35                                |
| 4       | 22APU (c,0.3)                          | Cu <sub>1.35</sub> Mn <sub>1.65</sub> O <sub>4</sub> (air)                             | 4                      | 3.49                                    | -0.15                               |
| 4       | 22APU (c,0.3)                          | Cu <sub>1.35</sub> Mn <sub>1.65</sub> O <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) | 8                      | 9.93                                    | 8.10                                |
| 4       | 22APU (c,0.3)                          | Cu <sub>1.35</sub> Mn <sub>1.65</sub> O <sub>4</sub> (air)                             | 16                     | 2.44                                    | -0.08                               |
| 5       | 22APU (m,0.24)                         | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air, LSCF)   | 10                     | 2.93                                    | 1.10                                |
| 5       | 22APU (m,0.24)                         | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 10                     | 2.29                                    | 0.38                                |
| 5       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air, LSCF)   | 16                     | 1.26                                    | 0.25                                |
| 5       | 22APU (c,0.3)                          | CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (air)   | 16                     | 1.1                                     | 1.58                                |

### 4. CONCLUSION

In this work the resistances of copper-manganese oxide coatings on Crofer steel were studied. Most tested coated coupon and M\_Grid™ presented a low and stable electrical resistance after 900 hours (and up to 1600 hours for some experiments) to be used with SOFC systems. Figure 11 presents some of the results obtained with additional contact layer of LSCF in order to simulate real interaction of material that are used in SOFC stacks. In this graph (fig. 11), all resistances are below 4 mΩ\*cm<sup>2</sup> and the resistance increase is below 0.5 mΩ\*cm<sup>2</sup>/1000\*hours for all the coupon and below 1.2 mΩ\*cm<sup>2</sup>/1000\*hours for the M\_Grid™. The 22H coupon and the Cu<sub>1.35</sub>Mn<sub>1.65</sub>O<sub>4</sub> coating showed however a significantly higher resistance (4 to 6 times the resistance with 22APU and CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). A thicker coating (up to 16 μm) showed less resistance and more

stability, with some contradictory behavior on test N°5 that will be investigated at the end of the test. LSC additional layer as a contact material presented less stability than LSCF, though only one coating with LSC was tested. Thermo-cycles have been imposed to all tested material and did not show any significant influence on the behavior of the resistance. Further testing will be performed on coupons, M\_Grid™ and interconnect pattern, the Cell-Connex™, proposed by Fiaxell.

### References

- [1] P. Coquoz, N. Coton, F. Cottier, A. Pappas, H. Middleton and R. Ihringer, ECS Trans. 2017 volume 78, issue 1, 2171-2179.
- [2] R. Wang, Z. Sun, Y. Lu, U. B. Pal, S. N. Basu, and S. Gopalan, ECS Trans. 2017 volume 78, issue 1, 1665-1674

## High-purity hydrogen recovery from ammonia purge gas waste streams by PSA technology

M. Yáñez<sup>1</sup>, F. Relvas<sup>2</sup>, A. Ortiz<sup>1</sup>, D. Gorri<sup>1</sup>, A. Mendes<sup>2</sup>, I. Ortiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemical and Biomolecular Engineering Department, ETSIIyT, University of Cantabria, Av. los Castros s/n, 39005, Santander, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Porto University, Portugal

---

**RESUMEN:** Este trabajo evalúa una unidad de adsorción mediante oscilación de presión (PSA) de cuatro columnas para producir hidrógeno de alta pureza para su aplicación en pilas de combustible a partir de una mezcla sintética de gases con una composición molar de: 58 % H<sub>2</sub>, 25 % N<sub>2</sub>, 15 % CH<sub>4</sub> and 2 % Ar, basada en los gases de purga del proceso de síntesis del amoniaco (APG). En primer lugar, se ha realizado un análisis comparativo de rendimiento de cuatro adsorbentes comerciales, obteniendo la capacidad de adsorción de los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and Ar. En base a los resultados, se selecciona la zeolita 5A como el mejor material para purificar H<sub>2</sub> a partir de APG. Asimismo, el comportamiento dinámico de una columna empacada con la zeolita seleccionada se estudia mediante experimentos de curvas de ruptura mono y multicomponente, y se simula usando el programa Aspen Adsorption®. Los resultados, simulados y experimentales, indican que la primera impureza en escapar por la parte superior de la columna es Ar, seguido de N<sub>2</sub> y finalmente CH<sub>4</sub>. Finalmente, se ha usado la metodología de diseño de experimentos (DoE) para seleccionar las condiciones de operación de la unidad experimental cíclica de PSA para purificar una corriente gaseosa de alimentación que contiene hidrógeno, con el fin de obtener diferentes requisitos de calidad de hidrógeno. El rendimiento global del proceso de PSA fue evaluado en términos de pureza y recuperación de hidrógeno. De acuerdo con los resultados, el proceso de cuatro columnas de PSA a 9 bar tiene una capacidad de producir una pureza 99.25 - +99.97% H<sub>2</sub>, con una recuperación de hidrógeno de 55.50 - 75.30%, conteniendo como impurezas los gases inertes Ar and N<sub>2</sub>.

**ABSTRACT:** In the current work, a four-column PSA unit has been designed to produce a high-purity hydrogen stream for fuel cells applications from a synthetic mixture with a molar composition of 58 % H<sub>2</sub>, 25 % N<sub>2</sub>, 15 % CH<sub>4</sub> and 2 % Ar, based on ammonia purge gas (APG). Firstly, a comparative performance of four commercially available adsorbents was developed to obtain the adsorption capacity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and Ar, leading to the selection of 5A zeolite adsorbent. Then, the dynamic behavior of a packed bed is studied by single and multicomponent breakthrough experiments and simulated using Aspen Adsorption®. The results, simulations and experimental, indicate that the first impurity to break through the column is Ar, followed by N<sub>2</sub> and finally by CH<sub>4</sub>. Then, a Design-of-experiments (DoE) methodology is used to select the operating conditions of the experimental cyclic PSA unit to purify H<sub>2</sub>-containing gas supply and attain different H<sub>2</sub> quality requirements. The overall PSA performance was evaluated in terms of purity and recovery of H<sub>2</sub> product. According to the results, a four-column PSA process at 9 bar, was able to produce 99.25 - +99.97%-purity H<sub>2</sub>, with 55.50 - 75.30% recovery experimentally and it contained Ar and N<sub>2</sub> as impurities.

**Palabras clave:** Purificación de hidrógeno, purga de amoníaco, PSA, Zeolita 5A, isotermas de adsorción

**Keywords:** Hydrogen purification, ammonia purge gas, PSA, 5A Zeolite, adsorption equilibrium isotherms

---

## 1. INTRODUCTION

Industrial hydrogen-rich waste streams are considered potential and promising sources for fuel cell grade hydrogen using gas clean-up technologies [1]. With the aim of tackling this wasting of resources, H<sub>2</sub> effluent gases that usually are burnt away in flare stacks, and even directly emitted into the atmosphere, have also become attractive sources of feedstock for the manufacture of commodity chemicals such as ammonia or methanol, or even to be upgraded to fuel for both transportation and stationary applications. Moreover, it has been estimated that the price of recovered H<sub>2</sub> could be 1.5 to 2 times lower than the price of hydrogen from reforming natural gas, which is around 2 €/kg [2]. In a previous work [3], we have reinforced the fact that the use of inexpensive surplus hydrogen sources offers an economic solution to cover hydrogen demand in the very early stage of transition to the future global hydrogen-incorporated economy.

In the ammonia synthesis process, a stream of up to 180–240 Nm<sup>3</sup> per ton of ammonia is purged to keep the inert gases concentration below a threshold value; together with this stream, large hydrogen quantities are also lost [4,5]. Furthermore, pressure swing adsorption (PSA) technology is currently the most widely used technology to produce high-purity H<sub>2</sub>, which typically includes the use of several beds operating simultaneously in an adsorption/regeneration cycle. Particularly, stand-alone PSA technology has a number of attractive characteristics, such as low energy requirements and low capital investment costs [6]. The purified stream of hydrogen should comply with standard ISO 14687, which states a hydrogen molar fraction of >99.97 % for road vehicle PEM fuel cells and of > 99.9 % for stationary appliances [7]. To our knowledge, no study has yielded significant results in terms of performance for upgrading H<sub>2</sub> with fuel cell specification via four-column PSA unit using purge gases from ammonia industry.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Adsorbent Characterization

Single-component adsorption isotherms were obtained using the volumetric method, described elsewhere [8], for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and Ar at different temperatures 20 °C, 40 °C and 60 °C and pressure up to 7 bar. Details on the selected adsorbents are presented in Table 1.

**Table 1.** Physical properties of the studied adsorbents

| Adsorbent | Type      | Cation          | Structure | $d_p$ (mm) | $\rho_p$ (g cm <sup>-3</sup> ) |
|-----------|-----------|-----------------|-----------|------------|--------------------------------|
| AC        | Pellet    | -               | Amorphous | 1.2        | 2.1±0.1                        |
| 13X       | Spherical | Na <sup>+</sup> | X         | 1.6-2.5    | 2.3±0.1                        |
| 5A        |           |                 | A         | 1.6-2.5    | 2.3±0.1                        |
| LiX       |           | Li <sup>+</sup> | X         | 0.4-0.8    | 2.4±0.1                        |

Pure adsorption equilibrium isotherms were fitted using the Dual-Site Langmuir model, according to Equation (1).

$$q_i^* = \frac{q_{\max,1} \cdot b_1 \cdot P_i}{1 + b_1 \cdot P_i} + \frac{q_{\max,2} \cdot b_2 \cdot P_i}{1 + b_2 \cdot P_i} \quad (1)$$

$$b_1 = b_{\infty,1} \cdot e^{\Delta H_1/RT}$$

$$b_2 = b_{\infty,2} \cdot e^{\Delta H_2/RT}$$

## 2.2. Breakthrough dynamics

The dynamic behavior of the adsorption column was studied for the selected adsorbent, which was 5A zeolite. A set of breakthrough experiments were carried out, recording the history of the outlet stream composition to assess the adsorption dynamics; single and multicomponent breakthroughs were conducted in an experimental set-up composed of one column filled 5A zeolite [9]. The composition of the outlet gas was determined using mass spectrometer (Pfeiffer GSD 301 O2). The breakthrough curves were simulated using Aspen Adsorption® V.10 that includes several partial differential equations (PDEs) corresponding to mass, energy and momentum balances coupled with the ideal gas, isotherm equations and suitable boundary and initial conditions.

## 2.3. PSA process

A four-column PSA process using a nine-step cycle was designed to obtain high purity hydrogen for fuel cells applications from a synthetic mixture with a molar composition of 58 % H<sub>2</sub>, 25 % N<sub>2</sub>, 15 % CH<sub>4</sub> and 2 % Ar [10]. The PSA unit is composed of four columns packed with Na5A adsorbent, a fifth column used to store part of the product needed for proposed adsorption cycle and two tanks are used, one as feed storage tank used to prepare the feed gas mixture and to avoid pressure fluctuations and the other for the light product. The analysis of the outlet gas composition was carried out by online gas chromatography (Dani GC 1000 equipped with a TCD detector). During the PSA cycle, each column runs through 9 elementary steps (adsorption (AD), providing backfill (AD/BF), depressurization pressure equalization (DPE), blowdown (BD), purge (PP), idle (IDLE), first pressurization pressure equalization (FPPE), backfill (BF), second pressurization pressure equalization (SPPE)) with different durations that results in the following full cycle sequence of 12-events cycle (see Table 2):



**Table 2.** Sequence of 12-events PSA cycle

| Events | 1    | 2    | 3     | 4    | 5    | 6     | 7    | 8    | 9     | 10   | 11   | 12    |
|--------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| Bed 1  | AD   |      | AD/BF | DPE  | BD   | PG    |      | IDLE |       | FPPE | BF   | SPPE  |
| Bed 2  | FPPE | BF   | SPPE  | AD   |      | AD/BF | DPE  | BD   | PG    |      | IDLE |       |
| Bed 3  | PG   | IDLE |       | FPPE | BF   | SPPE  | AD   |      | AD/BF | DPE  | BD   | PG    |
| Bed 4  | DPE  | BD   | PG    |      | IDLE |       | FPPE | BF   | SPPE  | AD   |      | AD/BF |

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Adsorption equilibria

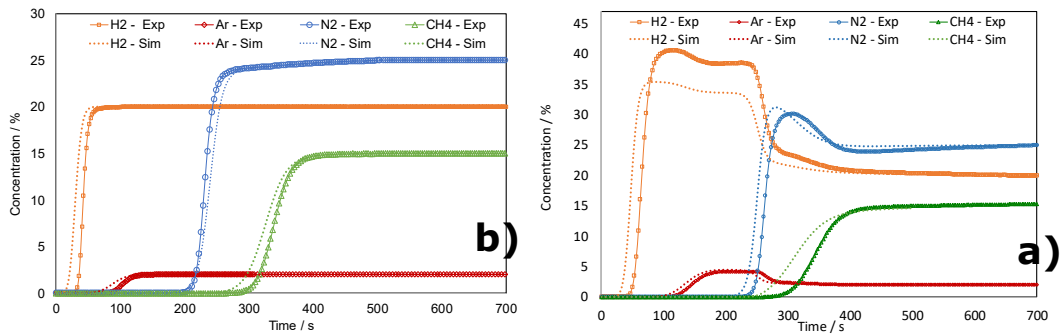
The results confirm that the zeolite 5A is suitable for H<sub>2</sub> purification from APG due to its low adsorption capacity for hydrogen in comparison with the values obtained for the other gases. According to the adsorption isotherms, the adsorbed concentration increases with the partial pressure following the order H<sub>2</sub> < Ar < N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub>. The adsorption capacity decreases when the temperature increases due to its exothermic behavior. Isotherm parameters are presented in Table 3.

**Table 3.** Dual-site Langmuir parameters on 5A zeolite

| Parameter                 | Units                | H <sub>2</sub>       | N <sub>2</sub>       | CH <sub>4</sub>      | Ar                   |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $q_{\max,1}$              | mol kg <sup>-1</sup> | 2.58                 | 2.37                 | 2.79                 | 1.69                 |
| $b_{\infty,1}$            | bar <sup>-1</sup>    | $2.01 \cdot 10^{-4}$ | $3.60 \cdot 10^{-5}$ | $1.91 \cdot 10^{-5}$ | $1.63 \cdot 10^{-4}$ |
| $\Delta H_1 = \Delta H_2$ | kJ mol <sup>-1</sup> | 9.45                 | 20.88                | 23.13                | 13.88                |
| $q_{\max,2}$              | mol kg <sup>-1</sup> | 0.39                 | 0.95                 | 1.76                 | 5.0                  |
| $b_{\infty,2}$            | bar <sup>-1</sup>    | $3.12 \cdot 10^{-5}$ | $4.85 \cdot 10^{-5}$ | $1.90 \cdot 10^{-5}$ | $6.99 \cdot 10^{-5}$ |

#### 3.2. Breakthrough dynamics

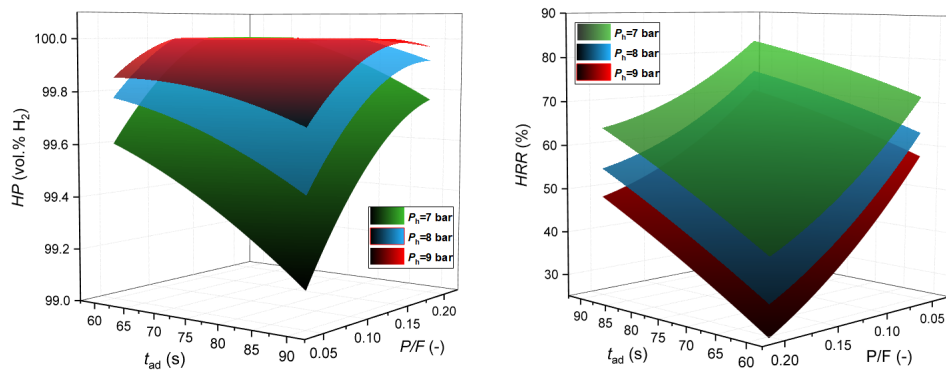
The reversibility of single and multicomponent breakthroughs was confirmed as the adsorption and desorption values fall on the same line. The breakthrough times indicates that the first gas to break is Ar, followed by N<sub>2</sub> and finally by CH<sub>4</sub>. Fig. 1 shows the comparison between the simulation and the experimental breakthrough curves, at 0.5 L<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>, 1 bar and 40 °C. The dynamic mathematical model is in reasonable agreement with the experimental breakthrough curves for the concentration and the temperature evolution with time. The breakthrough curves are predicted with small delays in breakthrough times and temperature not exceeding 20 s and 1 °C, respectively.



**Fig. 1.** Comparison between the experimental a) single-component and b) multicomponent breakthrough data. Solid lines; experimental data; dotted lines; simulated data.

### 3.3. PSA process

In this work, the influence of purge-to-feed ratio ( $P/F$ ); adsorption time ( $t_{ad}$ ); and adsorption pressure ( $P_h$ ) on the system performance is experimentally assessed and then optimized following a design-of-experiments (DoE) tool, using the statistical software JMP 7.0. (SAS Institute Inc.). As it is displayed in Fig. 2, 3D plots show similar surface shape for the three pressures positioned at consecutive levels along  $H_2$  purity ( $HP$ ) and recovery ( $HRR$ ) axes.



**Fig. 2.** Response surface for  $HP$  and  $HRR$  as a function of the independent variables  $t_{ad}$  and  $P/F$  ratio at 7 bar (green); 8 bar (blue); and 9 bar (red).

## 4. CONCLUSIONS

Experimental results have shown that a packed 5A zeolite PSA process can be used as an effective process for  $H_2$  purification from a feed stream mixture containing as impurities  $N_2$ ,  $CH_4$  and  $Ar$ . To study the adsorption column dynamics and a cyclic PSA process, different characterization techniques were employed such as adsorption and desorption isotherms, and PSA runs. In addition, adsorption equilibrium data and single- and multicomponent breakthrough curves were obtained to provide the input data necessary for the simulation of dynamics of a single column. The fitting equations and models represent well the experimental results. Finally, the role of operating parameters

of PSA processes such as  $P/F$  ratio, adsorption step time and adsorption pressure, was studied.

### **Acknowledgements**

This research was supported by the projects CTQ2015-66078-R (MINECO/FEDER) and SOE1/P1/E0293 (INTERREG SUDOE /FEDER, UE), "Energy Sustainability at the Sudoe Region: Red PEMFC-Sudoe".

### **References**

- [1] Abbasi T, Abbasi SA. "Renewable" hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:3034–40.
- [2] Shalygin MG, Abramov SM, Netrusov AI, Teplyakov V V. Membrane recovery of hydrogen from gaseous mixtures of biogenic and technogenic origin. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40:3438–51.
- [3] Yáñez M, Ortiz A, Brunaud B, Grossmann IE, Ortiz I. Contribution of upcycling surplus hydrogen to design a sustainable supply chain: The case study of Northern Spain. *Applied Energy* 2018;231.
- [4] Wu Z, Wenchuan W. The recovery of ammonia from purge gas, <http://www.cryobridge.com/Ammonia.pdf>.
- [5] Rahimpour MR, Asgari A. Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:5795–802.
- [6] Delgado JA, Uguina MA, Sotelo JL, Ruíz B, Gómez JM. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide/methane mixtures on silicalite pellets. *Adsorption* 2006;12:5–18.
- [7] J. L. Aprea. Quality specification and safety in hydrogen production, commercialization and utilization. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:8604–8608.
- [8] Santos JC, Magalhães FD, Mendes A. Contamination of zeolites used in oxygen production by PSA: Effects of water and carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2008;47:6197–203.
- [9] Relvas F, Whitley RD, Silva C, Mendes A. Single-Stage Pressure Swing Adsorption for Producing Fuel Cell Grade Hydrogen. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2018;57:5106–18.
- [10] Dong T, Wang L, Liu A, Guo X, Ma Q, Li G, et al. Experimental study of separation of ammonia synthesis vent gas by hydrate formation. *Petroleum Science* 2009;6.

## **Aplicaciones del hidrógeno para movilidad urbana: Proyecto E-H2 BIKE**

A. Martínez Martínez, Juan Álvarez Abad

JALVASUB Engineering  
C/ Kálamos nº 26 4-2º-4, 28232 Las Rozas de Madrid (Madrid)

---

**RESUMEN:** *Las grandes ciudades están sufriendo cada día de altos niveles de contaminación, y por ello y por el impacto negativo que ocasiona sobre la calidad de vida de los ciudadanos, son crecientes las restricciones impuestas a la circulación de vehículos a través de ellas. En este sentido, el uso de bicicletas eléctricas e-bike como medio de movilidad, es una tendencia ya habitual en nuestras ciudades como consecuencia de las ventajas que aporta al usuario, tales como: Forma de vida más saludable, uso de un transporte más barato y sostenible, menor impacto en ruido ambiental y menor espacio urbano ocupado para aparcamiento.*

*En este trabajo queremos presentar una forma de solucionar los dos grandes problemas que se han detectado en el uso de bicicletas eléctricas con baterías de Litio, como son la escasa autonomía de funcionamiento proporcionada por la batería y el elevado número de horas necesario para completar su recarga, mediante la aplicación de tecnologías del hidrógeno.*

*Con la utilización de la pila de combustible ULPHE-PEMFC desarrollada por JALVASUB Engineering, de una botella para almacenar el gas hidrógeno a presión necesario, y de una pequeña batería en tampón, disponemos de un sistema híbrido y compacto de generación de energía HYCOGEN, capaz de multiplicar la autonomía de funcionamiento por 2,5 veces y de reducir el tiempo necesario para rellenar la botella a solo unos pocos minutos, mientras la nueva e-H2 Bike mantiene intactas el resto de las ventajas asociadas a un medio de transporte urbano sostenible*

**ABSTRACT:** *Big cities are suffering every day high levels of pollution, for such reason and because the negative impact caused on the quality of life for the citizens, the restrictions imposed to the traffic of vehicles through them are growing. In this sense, the use of electric bikes (e-bike) as a way of mobility is already a regular trend in our cities as a consequence of the advantages that they provide to the user, such are: Healthier way of life, use of a sustainable and cheaper transport, lesser impact on environmental noise and less urban space occupied for parking.*

*In this work we want to present a way of solving the two big problems that have been detected in the use of e-bikes with lithium batteries, such are the short*

*autonomy provided by the battery and the high number of hours required to recharge it, by means of the application of hydrogen technologies.*

*With the use of ULPHE-PEM fuel cells developed by JALVASUB Engineering, the use of a bottle to store the required hydrogen gas under pressure and a small buffer battery, we have the hybrid and compact system for energy generation HYCOGEN, able to multiply the autonomy by 2,5 times and to reduce the time needed to refill the bottle at only a few minutes, while the new e-H2 Bike keeps intact the rest of the advantages associated to an urban sustainable mean of transport.*

**Palabras clave:** *Ultra Low Platinum Highly Efficient ULPHE PEM Fuel Cell, Sistema Híbrido Compacto de Generación de Energía HYCOGEN, Rotura de la molécula del agua por metales MWS, Hidrógeno.*

**Keywords:** *Ultra Low Platinum Highly Efficient ULPHE PEM Fuel Cell, Hybrid and Compact System for Energy Generation HYCOGEN, Metal Water Splitting MWS, Hydrogen.*

---

## **1. INTRODUCCIÓN**

JALVASUB Engineering está trabajando para obtener un sistema energético aplicable a una movilidad sostenible que sea eficiente, limpio de emisiones contaminantes a la atmosfera, que tenga una alta densidad de energía para sustituir con ventaja a los sistemas con baterías de ion-Li, y que proporcione mayores autonomías sin penalizar mucho el peso y volumen de los sistemas actuales.

El sistema debería poder ser utilizado en los diversos modos de automoción eléctrica en los que actualmente se usan baterías, por lo que se considera que la mejor opción de estudio debería ser un sistema basado en tecnologías del hidrógeno y pilas de combustible.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Obtención del hidrógeno**

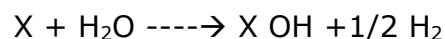
El sistema de suministro de hidrógeno para automoción, en general podría hacerse de dos formas distintas:

- a) Obtención del hidrógeno a partir de un proceso separado, y suministrarlo en forma de:
  - Almacenado a alta presión en botellas.
  - Almacenado a muy baja temperatura licuado en botellas.
  - En forma de hidruros metálicos.

- b) Produciéndolo "in situ" por medio de alguno de los procedimientos siguientes:
- Reformado de combustibles líquidos o gaseosos como el bioetanol o el bio gas.
  - Por electrólisis usando electrolizadores y agua.
  - Mediante el uso de Boro Hidruro de Sodio.
  - Por rotura de la molécula del agua al reaccionar con determinados metales (Metal Water Splitting MWS).

Cada uno de estos procesos tiene sus ventajas e inconvenientes. Analizamos a continuación los de mayor interés:

- El embotellado a alta presión se hace por medio de compresores especiales que lo almacenan a 600/700 bar (al menos para los coches) y se trata de un proceso bastante probado y seguro siempre que se utilicen recipientes de almacenamiento de buena calidad, homologados, para evitar que el hidrógeno permee (se escape). El principal inconveniente es que para almacenar una cantidad relevante de H<sub>2</sub> que proporcione suficiente autonomía se precisa un volumen grande de las botellas, que ocupa bastante espacio.
- El uso de electrolizadores requiere de bastante energía para obtener hidrógeno a partir del agua, por lo que en principio no parece adecuado para su instalación en un vehículo ya que añadiría complicación y peso al sistema y teniendo en cuenta los rendimientos de cada componente, al final la eficiencia sería muy baja. Sin embargo sí se considera como un método útil de conseguir y almacenar hidrógeno en una instalación aislada, sobre todo si la energía primaria utilizada es de origen renovable (paneles solares, aerogeneradores, saltos de agua, mareomotriz ..... otras).
- La rotura de la molécula de agua por reacción con un metal como el Sodio (Na), el Aluminio (Al) u otro (X), es un proceso ya conocido que se llama "Metal Water Splitting" (MWS). La reacción exotérmica básica es:



El metal para utilizar debe ser barato, fácilmente obtenible en cualquier parte del mundo y manejable a temperatura ambiente para poder ser empaquetado en cartuchos, fácilmente reemplazables y recargables en origen. No debe producir ningún tipo de emisión a la atmósfera, y el producto resultante X OH quedará depositado en el cartucho y se podrá reciclar. Este sistema parece prometedor y eficiente para su introducción futura en la automoción.

## 2.2. Almacenamiento del hidrógeno

A partir del análisis efectuado anteriormente, nos decantamos por dos de las posibles soluciones que a nuestro entender son las más adecuadas y eficientes además de reportar menores costes.

La primera de ellas sería el almacenamiento del hidrógeno en forma gaseosa, en botellas a alta presión. La obtención primaria del hidrógeno debería ser a partir de energías renovables. Ya hay alguna aplicación con este sistema en automoción, principalmente algunos coches (como el Toyota MIRAI, que lleva dos botellones de gran volumen a 700 bar, que le proporcionan una autonomía superior a los 500 Km), alguna bicicleta eléctrica (como veremos más adelante), alguna moto Scooter y algún vehículo aéreo no tripulado UAV. Los principales inconvenientes que se han detectado con estas aplicaciones son el volumen de las botellas requeridas si se quiere tener una autonomía apreciable, y los aún escasos puntos de recarga de las botellas.

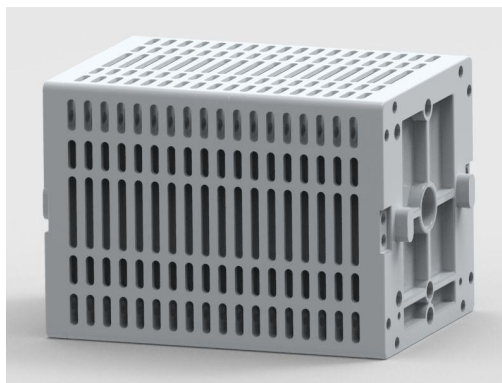
La segunda solución para un futuro próximo, ya que está en proceso de desarrollo por JALVASUB Engineering, serán los cartuchos reemplazables MWS, que junto con un depósito de agua adosado producirán por reacción un hidrógeno de alta pureza, hidratado (lo que es bueno para la pila), bajo demanda (al cerrar el contacto deja de pasar agua al cartucho con los reactivos y cesa la reacción), e "in-situ" (no requiere almacenar el hidrógeno). El único inconveniente que se le ve a este sistema es establecer una logística de recogida de cartuchos, envío a las instalaciones de recarga y devolución a los usuarios.

## 2.3. Pila de combustible

Existen distintos tipos de pilas de combustible en el mercado según sus aplicaciones. Las más comunes son: pilas de combustible poliméricas de baja temperatura (PEMFC), pilas de combustible poliméricas de alta temperatura (HT-PEMFC), pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).

Las pilas de combustible PEM ("Proton Exchange Membrane", ó "Polymer Electrolyte Membrane"), son las más ampliamente usadas en el mercado por su seguridad (trabajan a temperaturas moderadas), y por su larga vida superior a las 10.000 horas de funcionamiento. Estas pilas son elementos que están formados por un Ánodo, un Cátodo y una Membrana Electrolítica, en los que a través de una reacción electroquímica se combinan el hidrógeno y el oxígeno para producir electricidad (corriente continua), agua y calor. Uno de los problemas que hemos detectado en estas pilas es que el catalizador utilizado para descomponer la molécula de H<sub>2</sub> es el Platino, que es caro y por tanto influye sobre el coste total. En JALVASUB hemos solucionado este problema mediante la utilización de un procedimiento patentado por la UNED (sobre el que tenemos licencia de explotación), por el que el catalizador se deposita en las placas a través de una deposición por electro-spray que reduce la cantidad de Platino entre 20 y 30 veces y además le da una estructura dendrítica que mejora el contacto de los gases y

por tanto su eficiencia. Adicionalmente estamos aplicando otra innovación tecnológica también patentada por la UNED, consistente en la utilización para el apilamiento de stacks, de placas monopolares duales en lugar de las tradicionales placas bipolares, con lo cual se reduce el peso y volumen total de la pila en más de tres veces. El resultado es que hemos desarrollado un demostrador de pila que ha estado funcionando en el laboratorio ya más de 6.000 horas, a la que hemos llamado ULPHE-PEMFC (Ultra Light Platinum High Efficient - PEM Fuel Cell) que reúne las ventajas anteriormente citadas, con una eficiencia del 60% (Fig. 1). La integración de la pila ULPHE-PEMFC con el sistema de suministro de hidrógeno, constituyen el Sistema Compacto de Generación de Energía al que hemos llamado HYCOGEN



**Fig. 1.** Pila de combustible ULPHE-PEMFC.

Las pilas de combustible de óxidos sólidos se diferencian de las PEM en que utilizan un electrolito de cerámica en lugar de una membrana y ello les permite trabajar a altas temperaturas, superiores a los 800 °C. Lo bueno de estas pilas es que para ellas el CO es también un combustible junto con el hidrógeno, mientras que en las PEM el CO es un veneno. Lo malo de ellas es que el arranque no es inmediato ya que para alcanzar la temperatura de régimen puede necesitar algunas horas. En consecuencia, este tipo de pilas no valen para aplicaciones en las que se necesita un arranque inmediato como es la automoción, y sí son usadas en aplicaciones de funcionamiento continuado sin arranques ni paradas frecuentes.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Centrándonos en la movilidad para llevar a cabo un estudio comparativo con lo existente hoy en día, nos hemos basado en datos reales de funcionamiento de una bicicleta eléctrica.

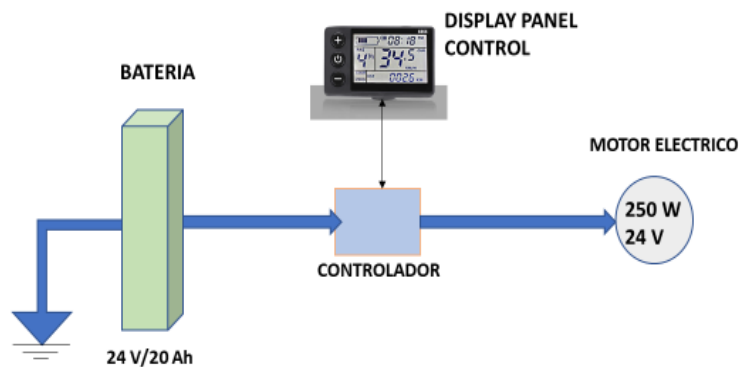


### 3.1. Sistema e-BIKE actual con baterías

Hay en el mercado actualmente distintas marcas de bicicletas de pedaleo asistido por motor eléctrico, por lo que para este estudio elegiremos una de tipo medio.

La bicicleta escogida estará dotada con un motor eléctrico estanco y sin escobillas (brushless) de una Potencia de 250 W, que se alimenta a través de un sistema controlador de potencia desde una batería recargable de Ión-Li con una tensión nominal de 24 V y una carga total de 20 A.h, lo que representa una energía almacenada de 480 W.h. Teniendo en cuenta que el motor eléctrico entra en funcionamiento cuando es requerido un esfuerzo adicional (subiendo una cuesta, por ejemplo), y que por razones de seguridad este se desconecta al alcanzar velocidades por encima de 25 km/h, la autonomía aproximada que se alcanza con esta batería es de unos 75 km, dependiendo del tipo de conducción y de la orografía del terreno.

En la Fig. 2 se muestra el diagrama de bloques de la instalación.



**Fig. 2.** Sistema energético con batería para e-bike.

Se estima que, para una utilización continuada sin tener que sufrir largos periodos de espera (unas 4 horas para su recarga), el usuario debería contar con al menos 2 baterías recargables Ión-Li y un cargador de baterías para recarga de la red. El hecho de disponer de 2 baterías se justifica para tener en todo momento una de ellas instalada y la otra cargada disponible de repuesto. La recarga se efectúa normalmente de la red y por la noche para aprovechar la energía más barata.

### 3.2. Sistema e-H2 BIKE con hidrógeno a presión

En este caso, aprovecharíamos el mismo motor eléctrico estanco y sin escobillas (brushless) de 250 W anterior, que se alimentará a través de un sistema controlador de potencia desde una pila de combustible ULPHE-PEM de 250 W, la cual recibe por un lado el oxígeno del aire impulsado por un ventilador y por

el otro el hidrógeno necesario desde una botella de 2,0 litros de volumen a una presión de 300 bar que contiene 42,9 gr de hidrógeno (lo que equivale a una energía almacenada de unos 1.428 W.h). A la salida de la botella hay un regulador de presión para adaptar adecuadamente la presión de entrada del hidrógeno en la pila que funcionará con una presión máxima de trabajo de 2 bar. El sistema se complementa con una batería en tampón de 24 V y 2,5 A.h (60 W.h) para absorber los picos de potencia (en las cuestas, por ejemplo), y que se recarga de la misma pila de combustible. Con los mismos condicionantes explicados en el punto anterior para la entrada en funcionamiento y desconexión del motor eléctrico, la autonomía que se alcanzaría sería superior a los 175 km (cerca de 2,5 veces superior), dependiendo del tipo de conducción y de la orografía del terreno.

El diagrama de bloques con los componentes del sistema es el que se incluye a continuación, para una mejor comprensión de su funcionamiento (Fig. 3). El sistema incluye una batería en tampón Li-ion de 60 W.h.

En las Tablas 1-3 se recogen las especificaciones técnicas de la pila de combustible, del suministro de hidrógeno y del resto del sistema, respectivamente.



### SISTEMA HYCOGEN PARA eH2-BIKE

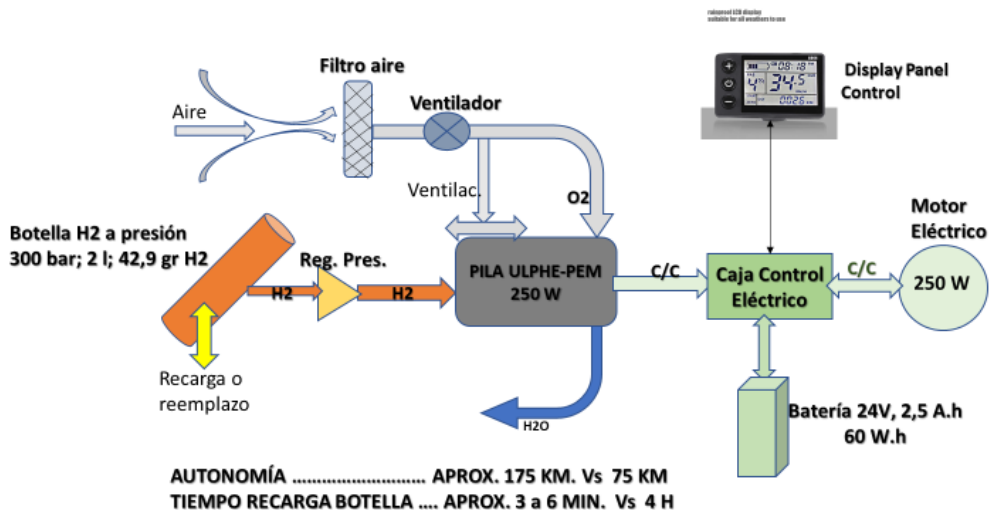


Fig. 3. Sistema energético HYCOGEN con para eH2-bike.

**Tabla 1.** Especificaciones técnicas de la pila de combustible ULPHE-PEM

| <b>Variable</b>          | <b>Datos</b>                 |
|--------------------------|------------------------------|
| Potencia                 | 250 W                        |
| Dimensiones              | 1,87x110x110 mm              |
| Peso aproximado          | 1,57 kg                      |
| Intensidad               | 30 A                         |
| Voltaje                  | 10,5 V                       |
| Alimentación combustible | H <sub>2</sub> gas a 300 bar |
| Presión de trabajo       | 0 a 3 bar                    |
| Alimentación comburente  | Aire con ventilador          |
| Eficiencia energética    | 60%                          |
| Refrigeración            | Aire del exterior            |

**Tabla 2.** Especificaciones técnicas del suministro de hidrógeno

| <b>Variable</b>                        | <b>Datos</b>     |
|--|------------------|
| Volumen de botella                     | 2 l              |
| Peso botella vacía                     | 1,3 kg           |
| Figura de mérito H <sub>2</sub> wt%    | 3,30             |
| Contenido de H <sub>2</sub> almacenado | 42,9 g a 300 bar |
| Energía almacenada                     | 1.428 W.h        |
| Certificación                          | ISO 11119-2      |
| Tipo                                   | 3                |
| Tiempo para relleno de H <sub>2</sub>  | 1 a 6 minutos    |
| Autonomía con una carga                | 175 km           |

**Tabla 3.** Especificaciones técnicas del resto del sistema

| <b>Variable</b>                         | <b>Datos</b>            |
|---|-------------------------|
| Motor eléctrico                         | Estanco, sin escobillas |
| Potencia del motor                      | 250 W                   |
| Velocidad máx. con asistencia eléctrica | 25 km/h                 |
| Material de la estructura               | Aluminio                |

Se estima que, para una utilización continuada sin tener que sufrir periodos de espera en tanto que se instalan suficientes puntos de recarga de hidrógeno, el usuario debería contar con al menos 2 botellas para hidrógeno (una instalada y otra de repuesto). La recarga de cada botella llevaría un tiempo de entre 3 a 6 minutos.

#### **4. CONCLUSIONES**

En la búsqueda de una movilidad urbana sostenible, las bicicletas eléctricas e-Bike se visualizan ya como una opción que va creciendo en atractivo, sobre todo si se cuenta con un clima tan agradable como el que tenemos en España.

Dentro de este campo, son las e-H<sub>2</sub> Bike la mejor opción dado que el uso de hidrógeno en vez de baterías proporciona una mayor autonomía de funcionamiento con un mínimo tiempo necesario para recargar la botella a presión.

El hidrógeno es un combustible limpio y representa una fuente de energía ideal si se quiere contribuir en plazo razonable a la descarbonización de las ciudades.

#### **Bibliografía**

- [1] Barreras F, Lozano A, LITEC, CSIC- Universidad de Zaragoza. "Hidrógeno. Pilas de Combustible de Tipo PEM".
- [2] James Larminie Oxford Brookes University UK, Andrew Dicks University of Queensland Australia. "Fuel Cell Systems Explained" Second Edition.
- [3] Zhongwei Zhao, Xingyu Chen, Mingming Hao. "Hydrogen generation by splitting water with Al-Ca alloy".

## **Solución estacionaria personalizada de hidrógeno y pila de combustible “plug and play” para aplicaciones reales, H2BRIX**

Begoña Ruiz de Gordejuela Hidalgo

Hidrógenos del Nervión S.L. c/ Artekale 16 Bajo Orduña-Bizkaia-España

---

**RESUMEN:** *H2BRIX se presenta como una solución final personalizada donde se engloba de forma completamente modular un sistema completo de hidrógeno, diseñado tanto en su parte de generación como de almacenamiento y pila de combustible en base a las necesidades energéticas y la autonomía a cubrir en cada proyecto; teniendo como objetivo la aplicación funcional, segura y eficiente de una solución de hidrógeno acorde a cada situación estacionaria aplicativa.*

*Tras muchos meses de trabajo se ha solventado una problemática que a diario aparecía a la hora de cubrir una demanda específica de energía utilizando hidrógeno como vector energético; precisamente la de diseñar de forma personalizada, una solución técnica y modulable en base a unos equipos en concreto que presentan compatibilidad entre sí en cuanto a caudales, presiones, purezas y todo ello combinado y presentado en tres diferentes contenedores, de producción, almacenamiento y generación eléctrica, fácilmente transportables a cualquier zona aislada, consiguiendo una facilidad en la implementación de una solución basada en pila de combustible en nuestra vida cotidiana.*

**ABSTRACT:** *H2BRIX is presented as a customized final solution that fully modularly encompasses a complete hydrogen system, designed in its part of generation and storage and fuel cell based on energy needs and autonomy to be covered in each project; aiming for the functional, safe and efficient application of an hydrogen solution according to each stationary application situation.*

*After many months of work, a problem that appeared daily to meet a specific demand for energy using hydrogen as an energy vector has been solved; precisely that of designing in a personalized way, a technical and modular solution based on specific equipment that presents compatibility in terms of flow rates, pressures, purity and all combined and presented in three different containers, production, storage and power generation, easily transportable to any isolated area, achieving an easy in implementing a fuel cell-based solution in our daily lives.*

**Palabras clave:** *Solución energética, PEMFC, hidrógeno, aplicación real, modular*  
**Keywords:** *Energy solution, PEMFC, hydrogen, real application, modular*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Hidrógenos del Nervión-H2planet es una empresa especialista en pilas de combustible, no solo diseñamos y fabricamos equipos propios sino que en base a la experiencia demostrada por parte del equipo durante 12 años , siempre hemos tenido como objetivo acercar la tecnología del hidrógeno y las pilas de combustible a la sociedad, para ello hemos investigado y desarrollado soluciones modulares , “plug and play” siempre teniendo en mente la seguridad, la sencillez y sobre todo la funcionalidad de la solución.

Que la tecnología de las pilas de combustible no solo fuese una solución innovadora sino que mejorara sustancialmente la eficiencia de un sistema o modelo frente a una solución energética convencional; en ese sentido era muy importante **diseñar soluciones completamente personalizadas** en base a las necesidades energéticas concretas a cubrir y que nuestras soluciones fuesen ventajosas desde un punto de vista de eficiencia, por este motivo tenemos experiencia demostrada en asistencia técnica desde el punto de vista de la integración de soluciones energéticas y desarrollo de equipos para la vida real.

A lo largo de estos años nos hemos centrado en soluciones portátiles y estacionarias, desarrollando y fabricando equipos en las tres partes que conforman un sistema de hidrógeno, diseños propios completamente compatibles entre sí, mejorando cada vez más la automatización de la solución y sobre todo su implementación junto con otros sistemas renovables muy relacionados con el hidrógeno como la energía solar.

Nuestros principales diseños se han centrado en:

- La producción de hidrógeno; electrolizadores de membrana ultra puros.
- El almacenamiento del vector, nuevos modelos propios de hidruros metálicos con nuevas aleaciones y mayor capacidad de almacenamiento en base a la carencia que se observaba a la hora de diseñar la parte del almacenamiento del hidrógeno generado como podía ser una autonomía reducida.
- La generación eléctrica, un equipo de pila de combustible cerrado, el cual integraba en un único equipo diversa tecnología y elementos necesarios a la hora de aplicar una pila de combustible en una situación estacionaria real.

Con cada una de estas partes o equipos era necesaria su integración total en la ubicación indicada, y su conexión entre ellos de forma sencilla, segura y completamente exterior ya que no en todas las aplicaciones estacionarias existe un espacio físico suficiente para su instalación.

Por tanto la idea de diseñar en diferentes contenedores la solución en concreto pareció terminar de unir un ciclo de cara a poder avanzar en la cotidianidad del trabajo con el hidrógeno para el cambio de mentalidad de la sociedad.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se explican los diseños de cada uno de los equipos previamente mencionados y su **integración en la solución global como resultado** en el apartado siguiente.

**2.1 Electrolizador de membrana ultra puro HYPEM XP** diseño propio, marca H2planet; se trata de un electrolizador completamente limpio, sin ningún residuo en su proceso y diseñado para que sea completamente compatible con el resto de elementos del sistema, véase hidruros metálicos y pila de combustible.

El electrolizador de marca H2planet se diseñó y construyó bajo las siguientes normativas y directrices:

- Directiva 73/23/EEC, reemplazada por 2006/95/EC (Directiva bajo voltaje);
- Directiva 89/336/EEC, reemplazada por 2004/108/EC (Compatibilidad electromagnética);
- Directiva 2002/96/EC (Equipamiento eléctrico y electrónico - WEEE)

Con el objetivo de cubrir la demanda de hidrógeno de cualquier aplicación tanto de laboratorio como de aplicaciones de mayor tamaño en las que fuese necesario hidrógeno ultra puro, una de las mejoras instaladas en los últimos modelos y versiones fue la posibilidad de su acoplamiento en forma de rack para poder apilar varias unidades del mismo y de esta forma aumentar la producción de hidrógeno pudiendo modular cualquier aplicación.

Actualmente se han conseguido modelos de hasta 3300 cc/min por unidad de rack.

A continuación se exponen en tabla 1 las características técnicas conseguidas en las versiones más actualizadas del electrolizador.

**Tabla 1.** Características técnicas y descriptivas de los modelos diseñados de electrolizador

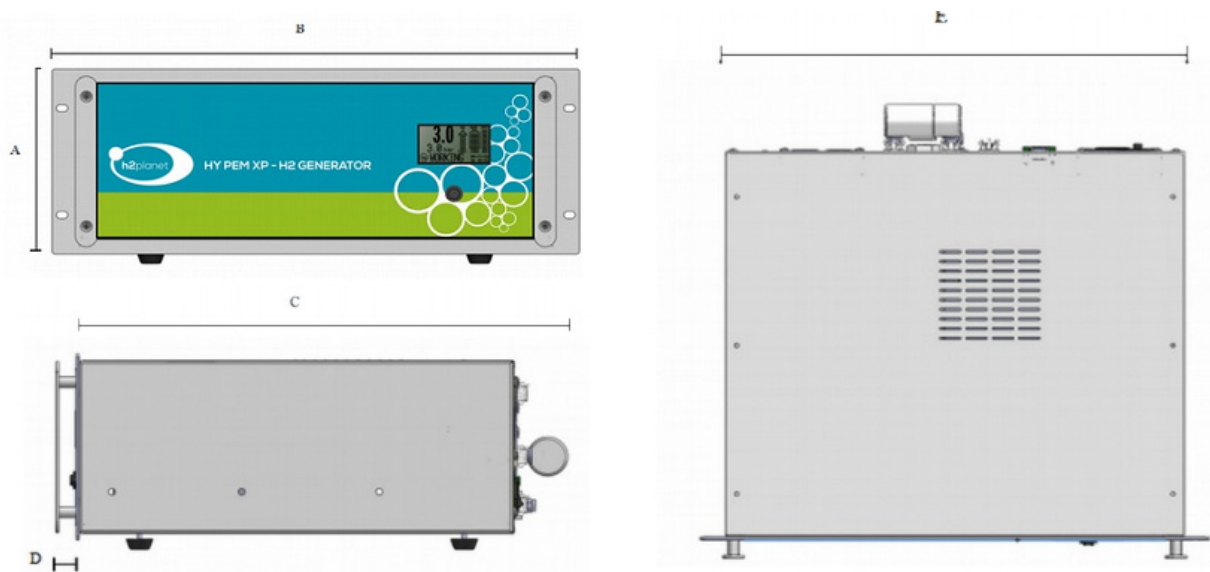
| Modelo                   | HyPEM XP RACK                           |
|--------------------------|---|
| Célula electrolítica     | Tecnología PEM                          |
| Pureza H2                | >99.99999% pto de rocío <-70°C          |
| Presión máx. salida      | 16 bar                                  |
| Flujo H2 cc/min          | 480-1000-2000-3300                      |
| Dimensiones              | Standard 19" Rack 4U-profundidad 40cm   |
| Peso (tanque agua vacío) | 20-22-25-29 kg                          |
| Comunicación             | RS232,RS485,USB,LAN                     |
| Funciones Software       | Modo paralelo                           |
|                          | Llenado tanque automático               |
|                          | Llenado cartucho                        |
| Agua                     |   |
| Calidad                  | Desionizada ASTM II, < 0,1 um           |
| Presión entrada min      | 0,2 bar                                 |
| Presión entrada máx.     | 1 bar                                   |
| Rango flujo (min, max.)  | 0,2 l/min, 1,5 l/min                    |
| Capacidad tanque interno | 2,3 l                                   |
| Capacidad tanque externo | 5 o 10 l                                |
| Datos eléctricos         |   |
| Tipo conexión            | IC 320-C13                              |
| Voltaje entrada          | 100-240 Vac 50/60 Hz o 24 VDC           |
| Potencia máx inicio vida | 224w AC-1130w AC<br>190wDC-960w DC      |
| Potencia máx fin de vida | 280w AC-1412 w AC<br>238 w DC-1200 w DC |
| Conexión salida H2       | Rosca 1/8" incluida                     |

Se han diseñado **mejoras en las comunicaciones del equipo**, en el consumo del mismo de tal forma que su consumo eléctrico sea el menor posible, en elevar la pureza del hidrógeno obtenido para que sea apto para la alimentación en una pila de combustible sin necesidad de purificación posterior; este hecho simplifica su integración en una solución global ya que elimina etapas intermedias.

Otra de las mejoras aplicadas al equipo ha sido que la presión de la salida del hidrógeno fuera regulable de 0-16 bar compatible directamente para su conexión con la etapa de almacenamiento en forma de hidruros metálicos sin etapa intermedia de compresión.

Se ha trabajado mucho no solo en dotar al electrolizador de características importantes bajo el punto de vista del diseño como la reducción de sus dimensiones, véase la Fig.1.sino para que su integración en este caso con un sistema solar fotovoltaico o cualquier instalación renovable como alimentación fuera posible y sencillo, en cuanto a las conexiones eléctricas de entrada, tanto en alterna como en continua.





**Fig.1.** Detalle de las dimensiones finales del electrolizador PEM

## 2.2. Hidruros metálicos como almacenamiento

La parte intermedia de un sistema de hidrógeno completo es una de las partes más importante pero también la más difícil de abordar y diseñar.

Aunque en ciertas ocasiones el almacenamiento a alta presión es una solución factible, nuestro diseño es un tipo de almacenamiento a baja presión en forma de hidruros metálicos con diseño y fabricación propia marca H2planet.

Se trata de cartuchos de almacenamiento de hidrógeno ultra puro, con mínimo grado de pureza 5.0 (99,999%), máxima desorción del hidrógeno, 10IN/min y un rango de temperatura de operación entre 0-55°C.

Diseñado y fabricado acorde a los estándares internacionales ISO 16111.

Los modelos de hidruros metálicos diseñados por nuestra marca han sido realizados para su combinación y acople perfectos con los electrolizadores antes mencionados, en cuanto a pureza y presiones de salida y entrada al hidruro.

Entre sus **características** más relevantes están:

Modelo MyH2

Capacidad 300IN hasta 7000IN

Modelo hidruro AB2

Presión de operación máxima 30 bar

Presión de recarga máxima 30 bar

Mínima temperatura de refrigeración durante la recarga 10° C

Máxima temperatura de operación 65° C

El cilindro de hidruro metálico MYH2 es de aluminio certificado de acuerdo a TPED (Directiva 99/36/UE)

Diseñado con válvula y conector rápido Swagelok para su conexión con la pila de combustible GREEN HUB de marca propia de forma directa y segura.

A continuación se muestra la curva PCT en la Fig.2., la curva PCT muestra la relación entre la presión interna y la cantidad de hidrógeno absorbido (expresado en porcentaje de masa de aleación en el sistema). En condiciones dinámicas durante la absorción o desorción, la curva respectiva se desvía significativamente de esta curva de equilibrio.

Depende de los parámetros elegidos de refrigeración/calentamiento, especialmente dependiendo de los temperatura en la que opera el contenedor. Puede observar cómo el aumento de la temperatura conduce al aumento de la presión de equilibrio, en la Fig.2.

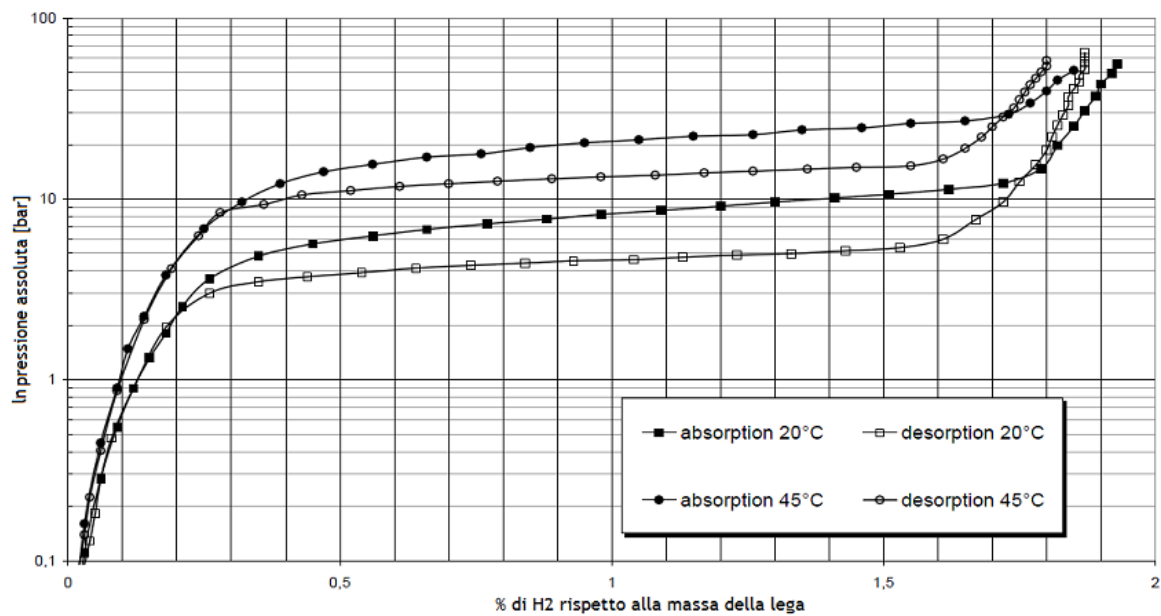
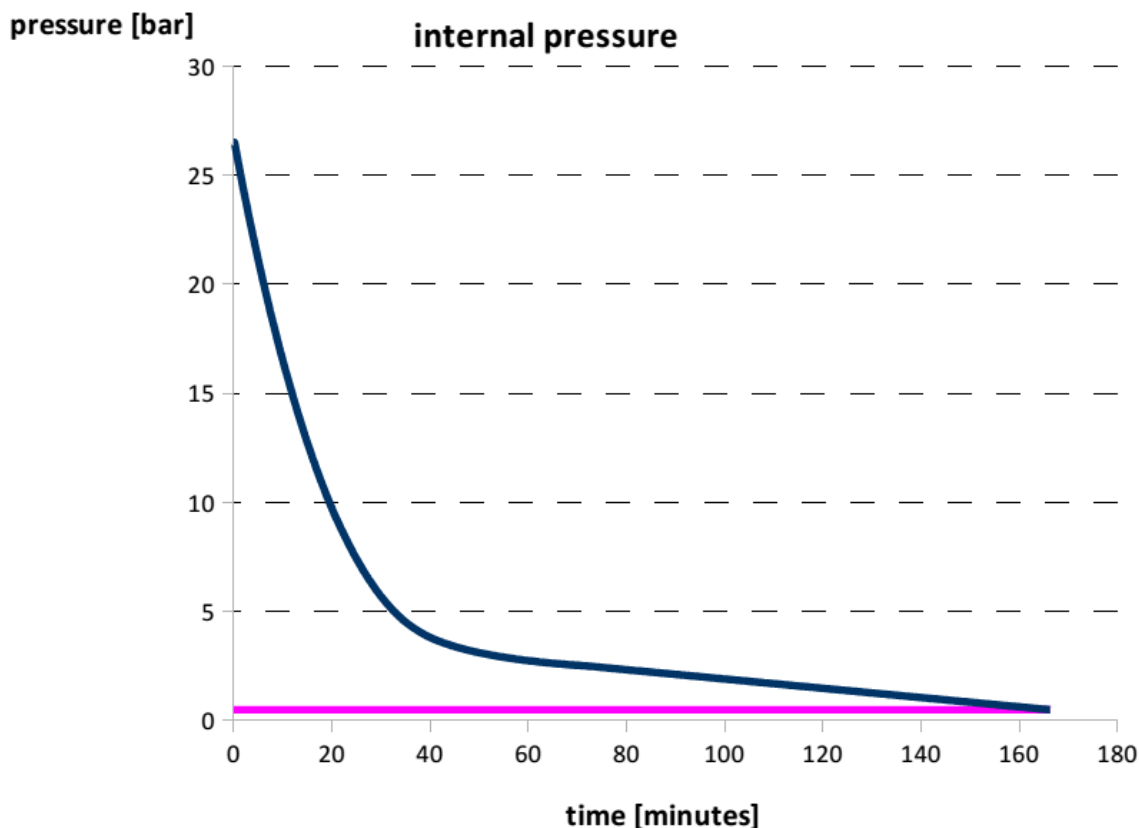


Fig.2. Curva PCT del hidruro metálico

### 2.2.1. Desorción de nuestros modelos:

El comportamiento de descarga depende de la presión de carga, la temperatura del cartucho y el flujo de hidrógeno solicitado. La presión interna comienza a partir del valor de la presión de carga. A continuación, Fig.3. se muestra un ejemplo de descarga al aire fresco (sin convección en las paredes del cilindro) y con una demanda de hidrógeno de 3,5 litros normales por minuto.



**Fig.3.** Proceso de desorción

Tras muchos años de combinaciones entre distintos metales, se ha podido obtener la mezcla perfecta que es capaz de conseguir la absorción-desorción deseada, a continuación en la Tabla 2 se muestra de forma aproximada por tema de confidencialidad los metales que están incorporados en nuestros modelos y su porcentaje en la aleación de forma aproximada.

**Tabla 2.** Elementos existentes en las aleaciones de los hidruros metálicos MyH2

| Elemento  | % Aproximado |
|-----------|--------------|
| Manganeso | 40-60        |
| Titanio   | 20-40        |
| Vanadio   | 10-30        |
| Zirconio  | 2,5-7        |
| Hierro    | 1,5-3        |

### 2.3. Diseño del equipo de pila de combustible GREEN HUB

Tras años de experiencia en el diseño de sistemas de hidrógeno con el objetivo de cubrir necesidades energéticas reales de diferente ámbito, se encontró la necesidad de ofrecer un equipo cerrado, "plug and play " que tuviera ya incluidas todas las conexiones, sensores y elementos necesarios , en nuestro caso, el stack

de pila de combustible, sensor de H<sub>2</sub>, pequeño banco de ultra capacitadores, inversor en el modelo AC y las conexiones entre ellos; de tal forma que el cliente final en cada caso no tuviera que preocuparse de cada conexión cada vez y con el resto de equipos; a lo largo de este trabajo de diseño se han ido aplicando mejoras sustanciales como:

- Dos versiones de salida AC y DC
- Puerto adicional USB
- Pureza del hidrógeno de alimentación, actualmente en grado 5.0
- La presión de hidrógeno es de 6-25 bar, máximo de 27 bar
- Rango de operación entre -5°C/+45°C
- Conseguir ser un equipo de cogeneración ya que de cada modelo se tiene un calor residual.
- Puede ser instalado tanto en sitios cerrados como en zonas abiertas
- La sencillez en la conexión de la pila de combustible con el sistema general
- Conseguir mayores potencias y su posibilidad de trabajar conjuntamente de forma paralelo, pudiéndose paralelar hasta 5 unidades.
- Mejora en la salida del vapor de agua residual, con una tubería diseñada de más o menos longitud en cada caso.

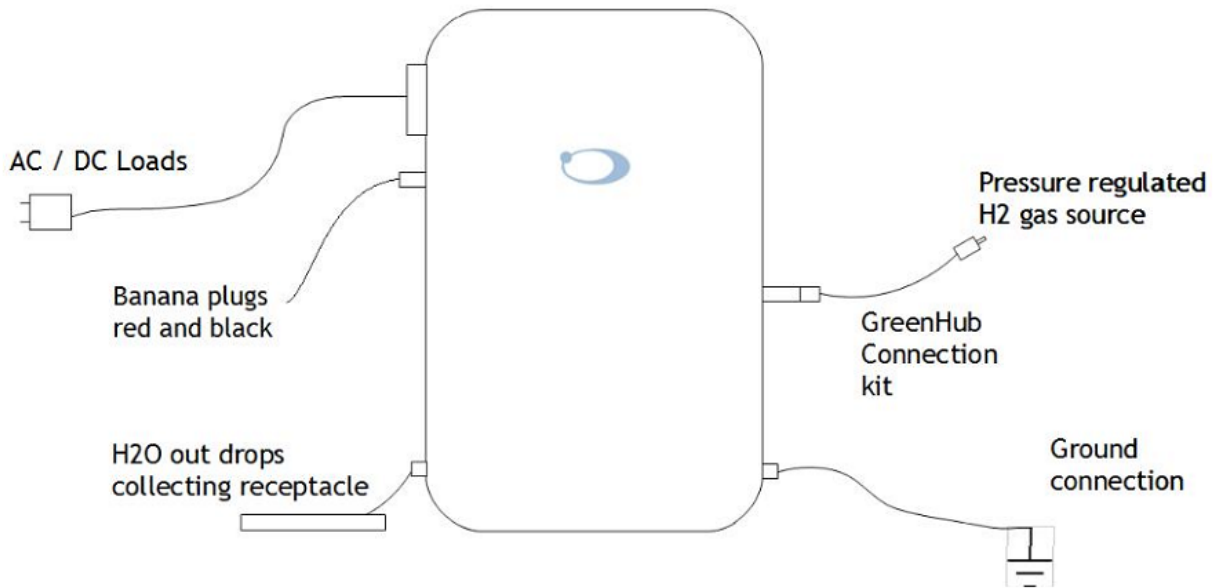
Fabricado según la normativa internacional:  
IEC 62282-3-1, 62282-3-1, 62282-3-3

También se le han aplicado mejoras en la parte de control sobre el equipo, como aparece en la tabla 3:

**Tabla 3.** Control del equipo de pila de combustible GREEN HUB

|                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| Display             | LCD 3,2" display táctil |
| Puertos de conexión | LAN, USB, puertos I/O   |
| Control remoto App  | WIFI                    |

Una parte importante del diseño del equipo fue su parte eléctrica, la cual fue diseñada 100% por nuestro equipo, a continuación se muestra en la Fig. 4. las entradas y salidas eléctricas del mismo

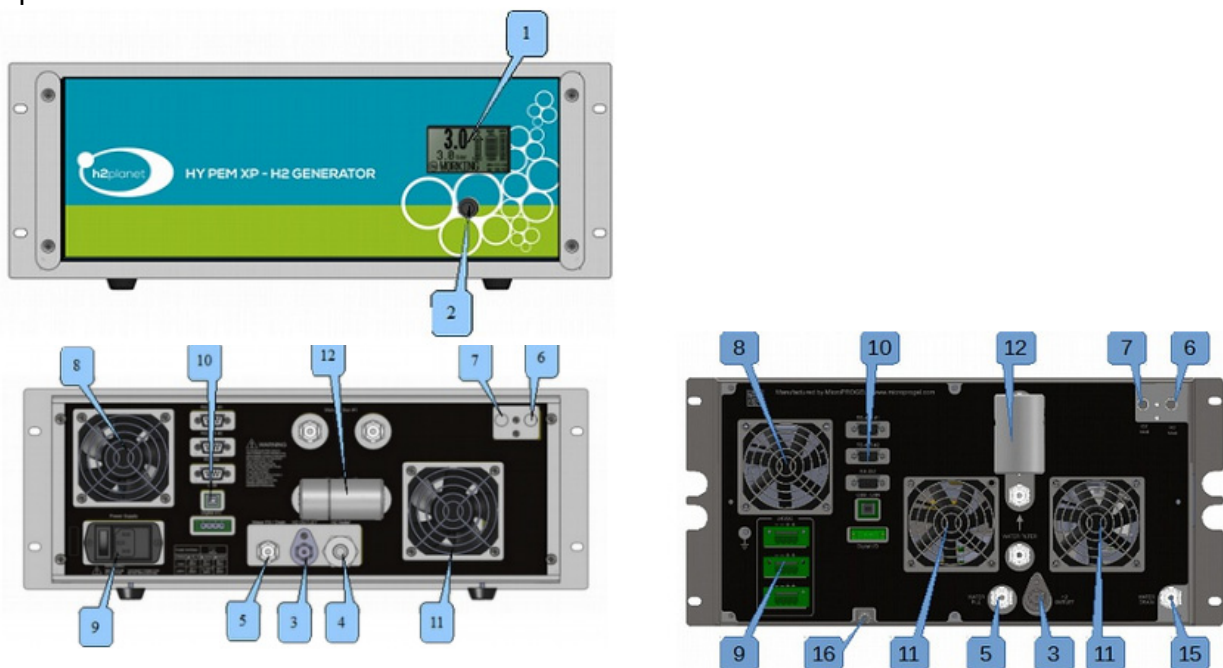


**Fig.4.** Esquema de las entradas y salidas eléctricas del equipo GREEN HUB

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Resultado final H2BRIX

A continuación se muestra en la Fig. 5. el diseño final en primer lugar del electrolizador HYPEM señalando las partes más importantes del mismo y los puntos de conexión que se estimaron para su integración final, los cuales se exponen en la tabla 4.

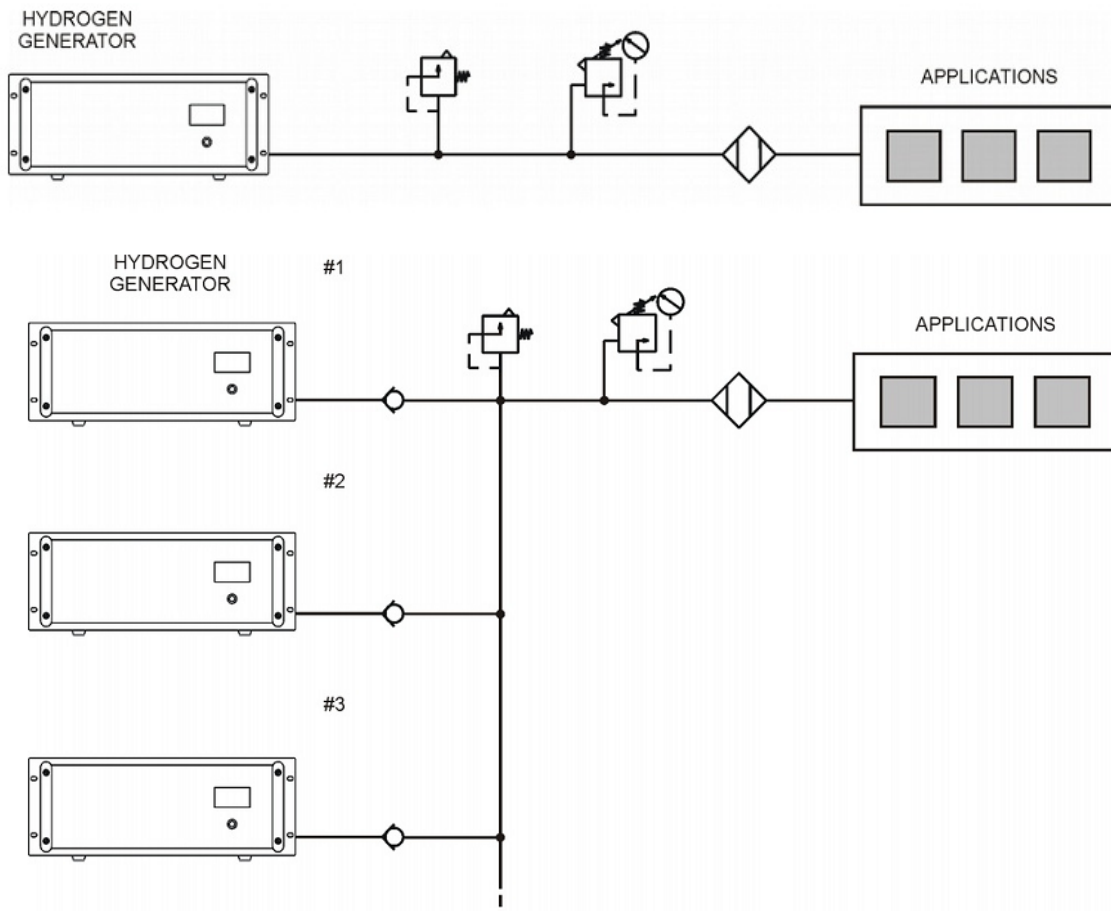


**Fig.5.** Conexiones del diseño del electrolizador HYPEM XP

**Tabla 4.** Partes del diseño del electrolizador HYPEM XP

| #  | Descripción  |
|----|--|
| 1  | 128 x 64 pixel LCD táctil                              |
| 2  | Botón START/STOP                                       |
| 3  | Salida hidrógeno                                       |
| 4  | Purga hidrógeno  |
| 5  | Conector alimentación agua para llenado/vaciado tanque |
| 6  | Venteo hidrógeno                                       |
| 7  | Venteo oxígeno   |
| 8  | Salida refrigeración ventilador aire                   |
| 9  | Conector de encendido                                  |
| 10 | Conectores I/O: RS485-RS232-USB Digital I/O            |
| 11 | Ventilador aire refrigeración                          |
| 12 | Filtro agua  |
| 15 | Conector alimentación agua para vaciado de tanque      |
| 16 | Rosca para el agua para eventuales agua de residuo     |

Una vez mencionados los puntos más importantes del diseño, el resultado final del sistema no solo era importante en ese aspecto sino como se ha mencionado anteriormente también en su integración global para ello todo está debidamente pensado para su facilidad de conexión como se puede apreciar en la Fig. 6. siguiente:



**Fig.6.** Instalación de varias unidades en forma de rack.

Para la parte del almacenamiento el resultado obtenido es un modelo de hidruro metálico con una capacidad de absorción y desorción casi completa y con un número de ciclos que van en aumento y por tanto con un mayor tiempo de vida de aproximadamente 3.000 ciclos, con un acople sencillo y seguro al electrolizador de membrana HYPEM XP y con una respuesta rápida ante la demanda de hidrógeno procedente de la pila de combustible en la siguiente etapa del ciclo, Fig.7.



**Fig.7.** Resultado final del modelo hidruro metálico MyH2

### 3.1.1. SISTEMA DE HIDRÓGENO MODULAR H2BRIX

Tras la presentación sobre los diseños de los equipos que conforman nuestros sistemas de hidrógeno para abordar diferentes situaciones y como se ha mencionado en el documento en apartados anteriores , se observa la necesidad de integrar las tres partes en un solo formato que pudiese ser fácilmente personalizado en cuanto a potencias, producciones y autonomías así como fácilmente transportable e instalable, de esa idea preliminar y como resultado a la integración global, se diseñó H2BRIX, Fig.8.



**Fig.8.** Imagen de uno de los contenedores que conforman la solución H2BRIX.

Como se puede ver en las fotografías de las Fig.9 y 10, los contenedores diseñados no solo albergan en su interior cada una de las partes de un sistema de hidrógeno que han sido mencionadas anteriormente, sino que son conectables entre ellos, lo que supone un avance en el desarrollo de soluciones personalizadas autoinstalables y completamente externas; también es importante destacar que estos sistemas H2BRIX en la mayoría de los casos están instalados junto a sistemas solares fotovoltaicos, bien para generar hidrógeno a partir del excedente de la planta solar, quedando almacenado y siendo utilizado para consumos nocturnos o bien como base de todo el sistema aumentando la autonomía del almacenamiento.



**Fig. 9.** Imagen del contenedor de almacenamiento





Fig. 10. Imagen solución H2BRIX

#### 4. CONCLUSIONES

El sector del hidrógeno es un sector que avanza rápidamente y que **la tecnología ya no es un objetivo sino una realidad**, nuestra empresa ha trabajado durante años en ese sentido, implementando soluciones energéticas renovables basadas en pilas de combustible PEM para soluciones reales.

Con diseño de equipos y nuevas formas de almacenamiento en hidruros metálicos facilitando las conexiones de cara a su integración, trabajando en la sencillez , autonomía y seguridad para obtener mejoras y ventajas frente a soluciones energéticas convencionales de cara al cliente final; creemos que poco a poco se va avanzando en los objetivos, pero hay mucho trabajo por delante; el H2BRIX es nuestro último trabajo, pero en los meses siguientes se procederá a la mejora continua del mismo siempre con el objetivo de acercar la tecnología, integrando soluciones de hidrógeno en aplicaciones cotidianas y por tanto con un plus importante adicional en nuestro caso como es que cada equipo , cada sistema, tiene que acoplarse perfectamente y cubrir la necesidad energética específica para la cual ha sido diseñado, creando una confianza en el sector desde un punto de vista particular.

#### Agradecimientos

Quiero agradecer a mis compañeros:

Marco Levi

Marco Mantegazza

Andrea Prestigiacomo

Su esfuerzo, trabajo y ayuda en cada proyecto.

## Estrategia de despliegue y aceptación de vehículos de hidrógeno en China

J.Javier Brey<sup>1</sup>, Ana F. Carazo<sup>2</sup>, Abel Rosales<sup>2</sup>, Raúl Brey<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería, Universidad Loyola Andalucía, Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar 1, 41014 Sevilla, España

<sup>2</sup>Departamento de Economía, Métodos Cuantitativos e Historia Económica, Universidad Pablo de Olavide, de Sevilla, 41013 Sevilla, España

---

**RESUMEN:** *China se ha postulado como uno de los principales países en la Economía del Hidrógeno; y lo ha hecho, fundamentalmente, a través de su uso como combustible alternativo. Sin embargo, la estrategia de China es diferente a la que se ve, por ejemplo, en California: se apuesta por los grandes vehículos de pila de combustible, en vez de por los automóviles utilitarios.*

**ABSTRACT:** *China has been postulated as one of the main countries in the Hydrogen Economy; mainly due to its use of hydrogen e as an alternative fuel. However, China's strategy is different from what we see, for example, in California: it is committed to large fuel cell vehicles, instead of utilitarian cars.*

**Palabras clave:** *Combustible alternativo, China, vehículos de pila de combustible, estrategia, transporte*

**Keywords:** *Alternative fuel, China, fuel cell vehicles, strategy, transport*

---

### 1.INTRODUCCIÓN

195 países firmaron el acuerdo sobre el clima de París en 2015, con el objetivo de limitar el aumento de la temperatura global a 2 grados centígrados, y, aún más, por debajo de 1,5 °C. En octubre de 2018, el "Informe especial sobre el calentamiento global de 1,5 °C" emitido por el Panel Intergubernamental de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático señaló que la temperatura promedio de hoy ya es de 1 grado Celsius por encima del nivel preindustrial. Si las emisiones continúan al ritmo actual, se espera que ya en el año 2030, la temperatura será superior a 1,5 °C.

Ese aumento de temperatura dará como resultado la inundación de la costa, las tormentas más severas y el aumento de la pobreza en las zonas costeras y las islas, particularmente en los trópicos. Para el año 2040, la temperatura alcanzará el incremento citado de 2 °C, y la población afectada por los desastres naturales aumentará aún más, hasta los 420 millones.

La energía limpia se considera uno de los enfoques más efectivos para abordar el cambio climático y se ha utilizado para reemplazar los combustibles fósiles en muchos países. En la categoría de energía limpia, la energía de hidrógeno es aclamada como "el vector energético del siglo XXI". Las tres principales "Áreas de

Bahía” del mundo (el Área de la Bahía de Nueva York y el Área de la Bahía de San Francisco en los Estados Unidos. y el Área de la Bahía de Tokio en Japón) ya han avanzado en el desarrollo de la industria de la energía del hidrógeno.

Por su parte, China se ha comprometido a promover los objetivos globales de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas, especialmente en el ámbito del I + D y en de la utilización de energías sostenibles. Desde que el país presentó recientemente “Made in China 2025” y el “Plan de Acción para la Innovación de la Tecnología Energética Revolucionaria (2016-2030)”, más de 20 ciudades en China, incluyendo Beijing y Shanghai, han establecido parques industriales con energía de hidrógeno como el principal eje de la industria; Guangdong, Hebei, Hubei, Shanghai, Shandong, Hainan y otras provincias y ciudades también han introducido varias políticas de apoyo, la revolución energética es imperativa.

## **2. LA BAHÍA DE GUANGDONG y FOSHAN**

Como una de las 11 ciudades en el área de la Bahía de Guangdong-Hongkong-Macao en China, Foshan no solo es el precursor en la promoción de la industrialización de la energía de hidrógeno a partir de los proyectos de demostración, sino también el pionero en la industrialización de la investigación y el desarrollo de la tecnología y la innovación estándar.

El distrito de la ciudad de Foshan es una de las cinco ciudades de demostración del proyecto "promoción de la comercialización de vehículos de celdas de combustible de hidrógeno de China", que está siendo implementado por el Programa de Desarrollo de la ONU en cooperación con el Ministerio de Ciencia y Tecnología. [1] del Gobierno Chino.

La primera comercialización de estaciones de servicio de hidrógeno en China, la construcción y operación de estaciones de servicio de hidrógeno, las políticas de apoyo para la operación de vehículos de energía de hidrógeno, y la apertura de la primera línea de demostración de tranvías propulsados por hidrógeno en China han demostrado plenamente que Foshan es un laboratorio de ideas pionero para analizar la penetración de los vehículos de hidrógeno y las políticas de adopción de este combustible.

Recientemente, el profesor Mao Zongqiang , Vicepresidente de la International Association for Hydrogen Energy (IAHE) y profesor de la Universidad de Tsinghua, manifestaba que “Foshan es el líder de la industria nacional de la energía del hidrógeno, con un alto posicionamiento y resultados notables”. [2]

La IAHE es optimista sobre la energía de hidrógeno de China, y este país ha optado por hacer de Foshan un eje fundamental del hidrógeno como combustible alternativo. Guo Liejin, un académico de la Academia China de Ciencias, señalaba hace poco que “Dentro del plan de desarrollo de la industria de la energía del hidrógeno, el Distrito de Foshan-Nanhai ha sido pionero en su tiempo y se ha logrado establecer un cierto volumen de negocio. El Distrito de Nanhai definitivamente va a marcar una diferencia al continuar profundizando en este camino, aumentando el talento técnico y las industrias relevantes, así como el

apoyo y la optimización del entorno de inversión, y promoviendo el transporte basado en hidrógeno". [3]

### **3. EL "XIANHU HYDROGEN VALLEY"**

El parque industrial de energía de hidrógeno "Xianhu Hydrogen Valley" tiene un área planificada de 47'3 kilómetros cuadrados. De acuerdo con el diseño de "un lago, una ciudad y tres parques", la energía del hidrógeno se construye alrededor del uso de pilas de combustible, centrales de producción de energía, motores y vehículos propulsados por hidrógeno.

Un importante clúster industrial de empresas que trabajan en el ámbito del hidrógeno se va a establecer en esta zona, pionera de la tecnología de la energía del hidrógeno, integrando la investigación y el desarrollo de tecnología, la fabricación inteligente, la visualización, el intercambio, y los servicios innovadores; así, se van a convertir en la base de la nueva industria energética del automóvil de China y en el "Silicon Valley" del hidrógeno.

Este centro de desarrollo y fabricación de vehículos de hidrógeno va a aunar la industria energética con la construcción local urbana y rural, las humanidades y las características ecológicas, contemplando la integración en el propio valle de la cadena completa de la energía de hidrógeno y sus productos, para crear una zona de demostración comunitaria de energía de hidrógeno de renombre internacional.

### **4. EL DESPLIEGUE DE VEHÍCULOS E INFRAESTRUCTURA**

El despliegue de hidrógeno como combustible alternativo en China tiene una característica peculiar; no está orientado, en un primer lugar, a vehículos automóviles, sino a autobuses y camiones. La idea es tener conjuntos de flotas cautivas que consuman mucho hidrógeno y que sirvan para justificar el despliegue de una infraestructura inicial. Más adelante, cuando exista esta infraestructura que de una cierta "base" al usuario convencional, se desplegarán los vehículos particulares. [4]

En este apartado se van a contemplar algunos aspectos del despliegue de vehículos de hidrógeno que se está llevando a cabo en Foshan.

#### **4.1. Un mercado regulado**

El hidrógeno han de venderlo en las estaciones de servicio a 40 yuan/kilogramo, por ley. El gobierno ya ha dicho que irá reduciendo gradualmente el precio a lo largo de los años hasta que se venda a 20 yuan/kilogramo a los usuarios

El coste del hidrógeno para un dueño de estación de servicio (que lo compra comprimido, a 200 bar, en camiones) es de 40-42 yuan/kilogramo. Pero recibe 20 yuan/kilogramo vendido del gobierno chino, independientemente del origen del hidrógeno

#### 4.2 Los usuarios en Foshan

En la ciudad tienen unos 200 autobuses; van a acabar el año 2019 con 600 autobuses y 2020 con 1.000, aproximadamente. Los 400 de este año ya están en fabricación.

Aparte de ello, tienen unos 500 camiones de reparto que se alimentan con hidrógeno. Todos los vehículos están fabricados en China.

Este año 2019 van a poner 10 estaciones de servicio de hidrógeno más, elevando el número a 20. En el distrito hay 180 estaciones de servicio convencionales, pero estiman que sólo 18 podrían incorporar hidrógeno; por eso las nuevas que están construyendo son "100% hidrógeno", desde cero; y no estaciones de servicio "convencionales reconvertidas".

#### 4.3. Ejemplos de estaciones de servicio: Rui Hui

Lleva en funcionamiento desde hace 2 años. Fundamentalmente, se dedica al repostaje (a 350 bar) de camionetas de reparto, aunque también repostan autobuses (a 10 líneas que operan con autobuses de hidrógeno, con un total de 50 autobuses). Ver Fig. 1.

Es pequeña, con una capacidad de 350 kilogramos / día (las nuevas que están construyendo llegan a los 1.000 kg/día).

El esquema es el común en las estaciones de servicio de hidrógeno de la zona: reciben el hidrógeno en "tube trailers" a 200 bar, elevan la presión a 450 bar para almacenar, y de ahí la bajan a 350 bar al repostar los vehículos.



Fig. 1. Estación de servicio de hidrógeno de Rui Hui

#### **4. CONCLUSIONES**

Efectivamente, a fecha de hoy, California cuenta con unos 6.000 vehículos automóviles de hidrógeno, y China apenas unos pocos. Sin embargo, en cuanto a autobuses y camiones se refiere, China toma por completo el liderazgo mundial.

Su estrategia de despliegue de infraestructura y de penetración del vehículo de hidrógeno es muy distinta de lo que estamos acostumbrados en Occidente, y sin embargo no está carente, ni mucho menos, de sentido ni de efectividad.

En breve, empezaremos a ver resultados de esta política de apuesta decidida y clara del hidrógeno como un vector energético hacia la descarbonización.

#### **Bibliografía**

- [1] "Promoción de la comercialización de vehículos de celdas de combustible de hidrógeno de China" (2016-2020)
- [2] [http://fs.southcn.com/content/2018-11/08/content\\_183995908.htm](http://fs.southcn.com/content/2018-11/08/content_183995908.htm)
- [3] [http://epaper.fsonline.com.cn/fsrb/html/2018-01/18/index\\_2018-01-18.htm](http://epaper.fsonline.com.cn/fsrb/html/2018-01/18/index_2018-01-18.htm)
- [4] "Overview of hydrogen and fuel cell developments in China", Holland Innovation Network China  
Bente Verheul - January 2019