

TEMAS PROFESIONALES



NUEVOS SISTEMAS AIP BASADOS EN PILAS DE COMBUSTIBLE: EL PROGRAMA ESPAÑOL

José Javier BREY SÁNCHEZ
Director general de Hynergreen-Abengoa

Introducción



LOS submarinos convencionales emplean un sistema de propulsión eléctrica basado en el almacenamiento de esta energía en baterías, que son recargadas empleando motores diesel acoplados a alternadores generadores. Esto limita la autonomía en inmersión, dado que vendrá determinada por la cantidad de energía que haya sido almacenada en las baterías; actualmente, un valor habitual suele ser disponer de la energía suficiente como para navegar tres o cuatro días a bajas velocidades (4 ó 5 nudos).

A partir de la Segunda Guerra Mundial, numerosos astilleros comenzaron a investigar en sistemas de propulsión para submarinos capaces de trabajar en

condiciones anaerobias, es decir, independientes de la atmósfera (sistemas AIP), de cara a aumentar esa autonomía en inmersión y disminuir el coeficiente de indiscreción (relación entre el tiempo de recarga de baterías y la autonomía en inmersión).

Aunque se han iniciado, desde entonces, numerosas propuestas (motores diesel de ciclo cerrado, motores Stirling, pilas de combustible, sistema Mesma), sólo el motor Stirling está actualmente en servicio. No obstante, hay una opción por la que numerosas armadas están apostando actualmente y que es, sin duda, el presente y futuro de los sistemas anaerobios: las pilas de combustible.

Los sistemas anaerobios basados en pilas de combustible

Las pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica y térmica, empleando para ello un proceso inverso a la electrólisis del agua.

Habitualmente, el combustible empleado es hidrógeno, que se introduce en el ánodo de la pila de combustible; el oxidante a introducir en el cátodo suele ser oxígeno, si bien puede emplearse, en ocasiones, el aire atmosférico, que contiene la cantidad suficiente de oxígeno.

Existen diferentes tecnologías de pilas de combustible, entre las que cabe destacar las pilas de combustible alcalinas (AFC), las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), las pilas de combustible poliméricas (PEMFC) y las pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC). Esta división obedece al tipo de electrolito que emplean.

Además, estas tecnologías pueden clasificarse por la temperatura de funcionamiento, por la densidad energética o por las aplicaciones a las que suelen destinarse.

Así, se tiene:

- PEMFC: de elevada densidad energética y baja temperatura de trabajo (de 60 a 90° C), son las habitualmente empleadas en transporte; pueden requerir trabajar con hidrógeno de alta pureza, pero no presentan problemas para trabajar con aire u oxígeno en el cátodo.
- AFC: trabajando habitualmente a temperaturas entre 120 y 250° C, presentan como inconveniente la pureza requerida de los gases de entrada, aunque son muy empleadas en aplicaciones aeroespaciales.
- PAFC: con una temperatura de trabajo entre los 150 y los 220° C,

presentan una densidad energética baja, siendo muy empleadas en aplicaciones estacionarias, como los proyectos de demostración acometidos en este sentido en Estados Unidos.

- MCFC: trabajan a alta temperatura (entre 600 y 800° C), lo que las hace especialmente aptas para cogeneración estacionaria. Su uso en aplicaciones de transporte es especialmente complicado dada la naturaleza líquida de su electrolito, lo que hace que no resistan vibraciones ni choques.
- SOFC: trabajan a altas temperaturas (entre 600 y 1.000° C) y están concebidas especialmente para aplicaciones estacionarias en cogeneración; junto a las PEMFC, son las que están manifestando últimamente un mayor desarrollo.

Al igual que en transporte terrestre, las pilas de combustible poliméricas (PEMFC) han sido las seleccionadas también para aplicaciones navales por numerosas iniciativas, tanto en barcos de superficie como en submarinos.

En particular, aunque hay diversos fabricantes trabajando en pilas de combustible poliméricas para submarinos, destacan, por haber sido ya empleadas en aplicaciones reales, las unidades de Siemens, desarrolladas conjuntamente con HDW. Estas pilas de combustible (figura 1, una unidad de 120 kW) han pasado las más rigurosas pruebas de choque y vibración (incluyendo choques de 22 G en todos los ejes), y alcanzan rendimientos eléctricos del 68 por 100.

El combustible

Ya se ha comentado que las pilas de combustible poliméricas son un estándar de facto para estas aplicaciones; sin embargo, a la hora de definir el modo

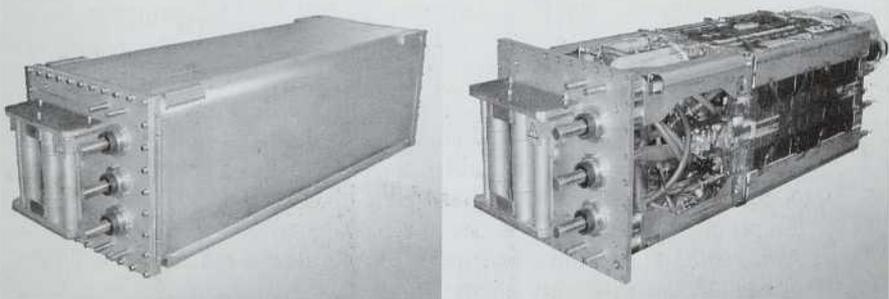


Figura 1.—Pila de combustible polimérica de Siemens BZM120, con y sin cubierta exterior (cortesía de Siemens).

de transportar el combustible en submarinos es donde surgen más alternativas. En principio, el hidrógeno necesario para alimentar las pilas de combustible podría transportarse como tal (almacenado criogénicamente, a presión o en hidruros metálicos) o bien podría producirse a bordo (habitualmente mediante una reacción de «reformado»).

El transporte del hidrógeno a presión o en estado criogénico a bordo de un submarino plantea múltiples problemas, relacionados fundamentalmente con la seguridad en el buque. Esto hace que se considere, como medio de almacenamiento idóneo, el empleo de hidruros metálicos; estas aleaciones permiten transportar hidrógeno en las adecuadas condiciones de seguridad, pero a costa de un elevado peso y volumen. Así, esta solución (pilas de combustible poliméricas más hidruros metálicos) suele considerarse apropiada para aplicaciones en las que no se pretende lograr una gran autonomía; para ir a autonomías mayores es necesario pensar en el reformado a bordo de un combustible.

Casi cualquier alcohol o hidrocarburo es susceptible de ser reformado, combinándolo con agua y/u oxígeno, para producir hidrógeno y dióxido de carbono, siempre que se den las adecuadas condiciones de presión y temperatura, y que se disponga del catalizador apropiado.

En la actualidad se habla de reformar gasolina, gas natural, gasóleo, metanol, etanol, etc., para producir hidrógeno. Así como el reformado de gas natu-



Figura 2.—Prototipo de reformador de material desarrollado por HDW (cortesía de HDW).

ral es conocido y empleado desde hace años, el reformado de otros compuestos es menos conocido y se está desarrollando intensamente en la actualidad.

La figura 2 representa el prototipo de reformador de metanol, a escala 1:1, desarrollado por HDW y capaz de producir hidrógeno en cantidad suficiente para alimentar una pila de combustible de 240 kW; actualmente están trabajando en él como una alternativa a los hidruros metálicos para aplicaciones de mayor autonomía.

El comburente

Dada la ausencia de aire atmosférico en el interior del submarino, para cualquier sistema anaerobio se hace necesario transportar oxígeno a bordo, que actúe de comburente para la producción de la energía eléctrica. No obstante, esto no constituye un especial problema en el caso de las pilas de combustible (con respecto a otros sistemas anaerobios), dado que se soluciona fácilmente con un depósito criogénico de este gas.

De hecho, las pilas de combustible poliméricas no tienen problema a la hora de trabajar con diferentes calidades de oxígeno en el cátodo; usualmente funcionan con aire atmosférico (que, además de oxígeno, contiene nitrógeno, CO, CO₂ y otros gases). En el caso particular de que la pila de combustible esté preparada para trabajar con oxígeno puro —como las habitualmente empleadas en submarinos—, los requerimientos no son nada extraordinarios, pudiendo emplear oxígeno del considerado «comercial» (pureza del 99,95 por 100), no siendo necesario recurrir a oxígeno de la categoría considerada como «pura».

El sistema anaerobio español

Antecedentes

En el año 2000 la Armada española tomaba la decisión de que su nuevo submarino, el S-80, debía llevar un sistema de propulsión anaerobio que lo dotase de la suficiente autonomía en inmersión como para abordar misiones de larga duración en las que el factor indiscreción jugase un papel fundamental.

Así se llevaron a cabo diferentes estudios, tanto internos como externos, en los que se analizaron las alternativas existentes, susceptibles de dotar al buque de la autonomía y velocidad requeridas por la Armada. Estos estudios reflejaron que la tecnología de sistemas anaerobios, basados en pilas de combustible y reformador, no sólo era viable desde el punto de vista tecnológico, sino que también era la solución a los requisitos de la Armada española.

La solución propuesta

En síntesis, la solución propuesta para el sistema anaerobio español se basa en un reformador de etanol, capaz de producir hidrógeno en la pureza y condiciones necesarias, un sistema de pilas de combustible con una potencia de hasta 300 kW eléctricos, un sistema de acondicionamiento de la potencia obtenida y un sistema de control y seguridad, además de los correspondientes depósitos (etanol, agua, oxígeno), tuberías y auxiliares.

Al inicio del proyecto se evaluaron diferentes combustibles para ser reformados a bordo del submarino. Entre ellos, gasóleo, gasolina, metanol y etanol (o bioetanol, dado su origen vegetal). Se eligió este último porque:

- El gasóleo y la gasolina, además de ser complejos de reformar, necesitan una importante etapa de desulfuración para reducir la cantidad de azufre; por otra parte, emiten una gran cantidad de CO_2 (que requiere ser eliminado), y su composición puede sufrir fuertes variaciones dependiendo de la partida o del proveedor.
- El metanol, aunque se conoce más sobre su proceso de reformado, es un alcohol cancerígeno, muy tóxico y volátil, a la par que altamente corrosivo; estos detalles hacen que su manejo tenga similar complejidad al del hidrógeno.
- El bioetanol, sin embargo, es un producto puro, sencillo de manejar y conocido, producido en España en grandes cantidades; sin embargo, su principal inconveniente radicaba en que hace dos años su reformado era prácticamente desconocido.

El planteamiento del proyecto

Con el fin de minimizar los riesgos tecnológicos, y dado que se trataba de un proyecto con un elevado componente de investigación y desarrollo, desde el principio se decidió dividir el mismo en tres fases, con un hito claro en el final de cada una, que condicionase el inicio de la siguiente:

- La fase I, que tiene por objeto el desarrollo de un sistema demostrador de 10 kW de potencia eléctrica.
- La fase II, que tiene por objeto el desarrollo de un prototipo en tierra de 300 kW de potencia eléctrica.
- La fase III, orientada a la navalización del desarrollo de la fase anterior, resultando un prototipo de 300 kW apto para ser empleado en un submarino de la clase S-80.

La Armada española contrató a Abengoa para acometer este proyecto,

iniciándose en 2002 el desarrollo del mismo, con un calendario adecuado a la construcción del submarino y, por tanto, necesariamente riguroso.

La fase I: desarrollo de un demostrador de 10 kW

El procesador de bioetanol

El primer reto que se planteó fue el diseño y desarrollo de un procesador de bioetanol capaz no sólo de reformar este alcohol, sino también de garantizar las adecuadas condiciones de pureza del hidrógeno así producido.

Cuando se inició la fase I no existía un catalizador comercial para el reformado de bioetanol, ni un proceso asociado estándar que garantizase un rendimiento óptimo. Por ello hubo que iniciar labores de investigación básica, con el fin de encontrar el catalizador adecuado y las condiciones óptimas del proceso.

Para acometer esta investigación se contó, desde el principio, con un grupo de investigadores del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC), liderado por la doctora Loreto Daza, que cuenta en su haber con más de veinticinco años de experiencia en catálisis y más de diez en el ámbito de las pilas de combustible.

El procesado de bioetanol, en principio, se planteó en las siguientes etapas: reformado de bioetanol con vapor de agua, conversión de CO mediante las reacciones WGS y COPROX.

La reacción de reformado de bioetanol con vapor de agua $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow 6 \text{H}_{2(g)} + 2 \text{CO}_{2(g)}$ es una reacción endotérmica, por lo que es necesario aportar calor para que tenga lugar. La alimentación (bioetanol y agua) se hace pasar por un evaporador antes de entrar, en fase gaseosa y a la temperatura adecuada, al reactor de reformado propiamente dicho.

Es de destacar que el desarrollo del catalizador a emplear, así como la determinación de los parámetros de reacción asociados, supuso un reto a nivel mundial de más de un año de investigación ininterrumpida, que culminó con éxito con el hallazgo de un catalizador que superó las 500 horas de funcionamiento continuo, así como otras pruebas más específicas (arranque y paro, funcionamiento en presencia de oxígeno, etc.).

La figura 3 muestra la selectividad (1) de los productos obtenida a lo largo de 500 horas de reacción con el catalizador. En esta figura se observa que el catalizador se comporta de un modo correcto y estable, convirtiendo todo el etanol alimentado al reactor y manteniendo la producción de hidrógeno cercana al máximo teórico.

(1) (Moles de cada una de las sustancias a la salida del reformador / moles totales a la salida del reformador) x 100.

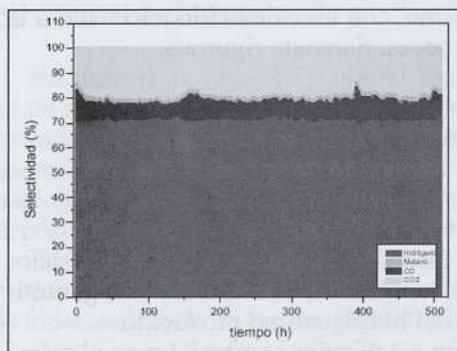


Figura 3.—Distribución de productos, a las 500 horas de reacción.

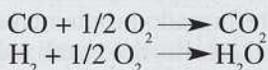
Esta corriente de salida (gas de reformado) contiene principalmente hidrógeno, dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono, muy perjudicial para la pila de combustible. Por este motivo, la corriente se somete a continuación a una reacción de desplazamiento con vapor de agua (Water Gas Shift o WGS).

La reacción de conversión de CO (WGS)



es exotérmica. Puede llevarse a cabo en uno o varios reactores de alta o baja temperatura (HTWGS y LTWGS, respectivamente), dependiendo de las características del gas procedente de la etapa de reformado. Con esta etapa se consigue disminuir considerablemente el porcentaje de monóxido de carbono, además de lograr un incremento de la cantidad de hidrógeno producida. Sin embargo, se requiere una última etapa que asegure un nivel de CO adecuado en la corriente de salida del procesador, dado que altas concentraciones de este gas producen un envenenamiento de la pila de combustible, disminuyendo su eficiencia.

En el proceso COPROX, el CO es convertido de forma selectiva a dióxido de carbono (CO₂) en una reacción muy exotérmica; sin embargo, la oxidación del hidrógeno compite con la oxidación de CO, conduciendo a la pérdida de eficiencia del proceso global de producción de hidrógeno.



Para que el compuesto oxidado sea el CO y no el hidrógeno, la reacción se lleva a cabo en un reactor y en presencia de un catalizador. Éste debe operar en un rango de temperaturas muy concreto, en el que el monóxido de carbono se adsorba sobre sus centros activos más fácilmente que el hidrógeno.

El demostrador, actualmente en fase de construcción, sigue un esquema similar al recogido en la figura 4.

La corriente de bioetanol (1) se mezcla (3) con la corriente de agua procedente de la pila de combustible (2). Antes de introducirse en el reformador (7) debe adquirir la temperatura adecuada, para lo que se le hace pasar por tres etapas de calentamiento (3, 4 y 5), seguidas de un proceso de evaporación (6).

La etapa WGS trabaja a menor temperatura que la de reformado, por lo que la corriente de gas (8) pasa por un intercambiador de calor que la refrigera (9).

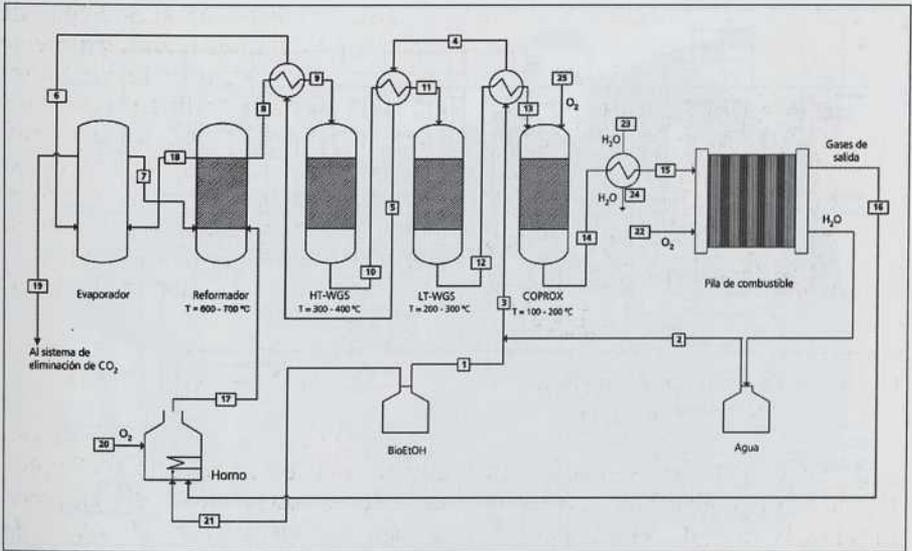


Figura 4.—Esquema del procesador de bioetanol del demostrador de 10 kW.

Igualmente son refrigeradas las corrientes de salida de WGS (10, 12) y de COPROX (14).

Los gases que salen de la etapa COPROX (14), una vez refrigerados (15), se introducen en la pila de combustible, junto con el oxígeno (22), produciéndose electricidad y agua (2). Del ánodo de la pila de combustible sale también una mezcla de gases (16), formada principalmente por CO₂, aunque conteniendo también metano e hidrógeno. Estos gases se llevan a un horno donde, junto a un aporte opcional de bioetanol (21) (empleado, principalmente, para las operaciones de arranque del procesador), se queman en presencia de oxígeno (20), produciendo la energía térmica necesaria para el reformado y la evaporación (17 y 18).

La pila de combustible y el sistema de adecuación de la potencia

La pila de combustible empleada es de tipo polimérico, de 10 kW de potencia eléctrica, capaz de trabajar con oxígeno puro en el cátodo y gas de reformado en el ánodo.

Para la realización del demostrador, se ha diseñado y construido un sistema de adecuación de la potencia eléctrica de salida, capaz de extraer la corriente de la pila de combustible, con las características de rizado exigibles por este dispositivo, y autorregular su tensión de salida, para adaptarse al nivel de

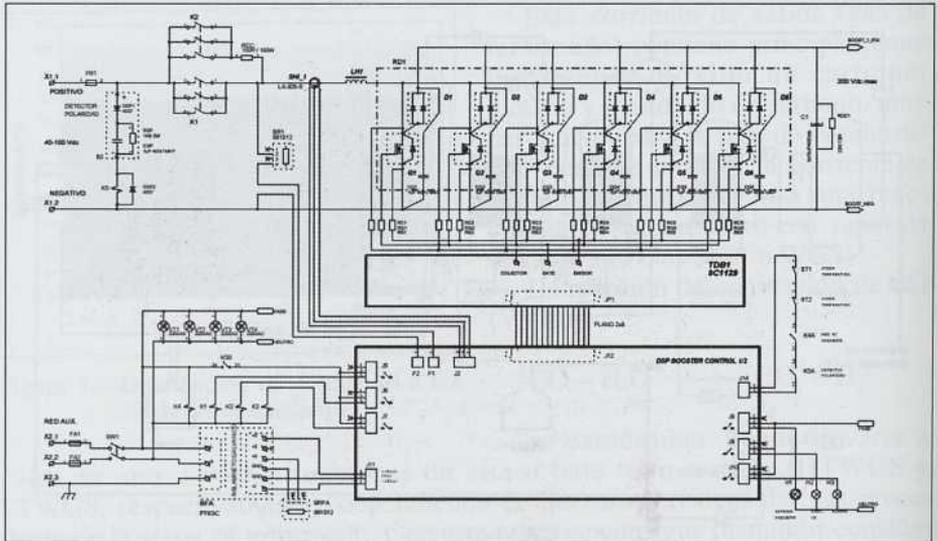
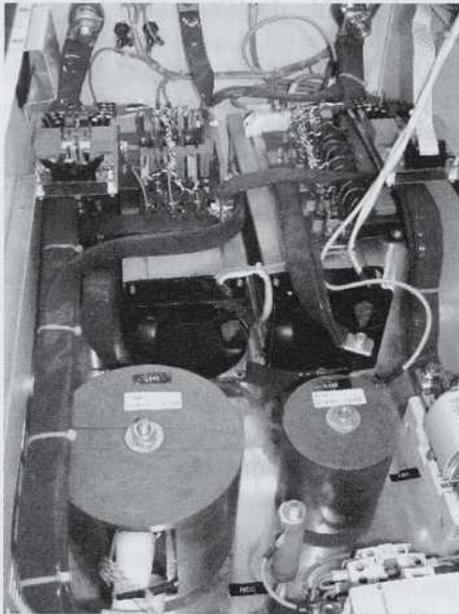


Figura 5.—Diseño de una de las etapas del convertidor de potencia para el demostrador de 10 kW.



Detalle del diseño anterior.

tensión existente en cada momento en un simulador del bus de potencia del submarino.

Así, este convertidor elevador en doble etapa (figura 5) es capaz de realizar una conexión suave del demostrador a la tensión exacta que se le marque en su salida, que en el submarino viene determinada por el nivel de carga de las baterías en cada momento.

La fase II: el prototipo de 300 kW

Introducción

La fase II del Proyecto, iniciándose actualmente, diferencia lo que es «planta anaerobia» propiamente dicha (comprendida por los cuatro bloques mencionados anteriormente:

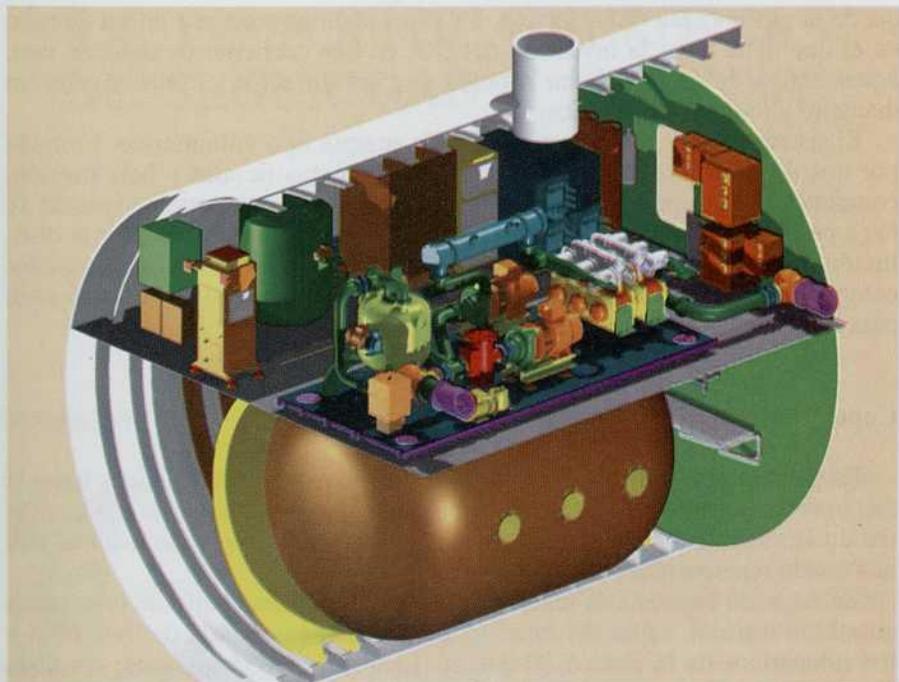


Figura 6.—Representación del sistema anaerobio de 300 kW, donde puede apreciarse tanto la planta anaerobia como algunos auxiliares (cortesía de Izar Astillero Cartagena).

sistema procesador, sistema de pila de combustible, sistema de acondicionamiento de potencia y sistema de control y seguridad integrado) de lo que es el «sistema anaerobio», que comprende, además, los depósitos necesarios y el sistema de eliminación de CO_2 .

Izar Astillero Cartagena juega un papel especialmente destacado, tanto en el desarrollo de los componentes del sistema no pertenecientes a la planta anaerobia como en la integración de todos los elementos en el interior del submarino (figura 6).

La eliminación del CO_2

Uno de los aspectos más interesantes dentro de la fase II es el desarrollo de sistemas capaces de disolver en agua de mar el dióxido de carbono producido en el procesado del etanol.

Entre los diferentes sistemas posibles, Abengoa está desarrollando uno que persigue la disolución del CO_2 en agua de mar a baja presión, con independen-

cia de la profundidad de inmersión. Tal disolución se consigue en un circuito en el que tiene lugar la inyección del CO_2 en una corriente de agua de mar, aguas arriba de un mezclador estático de configuración cilíndrica, con un diámetro y longitud apropiados.

El sistema consta de un recuperador de energía tipo volumétrico, formado por dos acumuladores conectados con unas cámaras de alta y baja presión, conmutables, para permitir que el agua bruta de mar que entra al sistema se haga pasar a través del mezclador estático del circuito para conseguir la disolución del CO_2 y que la mezcla sea expulsada al exterior. El recuperador comprende, además, dos válvulas de corredera con un vástago axial común para ambas.

Conclusión

En primer lugar, hay que destacar el éxito de las tareas acometidas hasta la fecha, después de dos años de trabajo a lo largo de los cuales se ha ido demostrando la viabilidad de las premisas iniciales y se han efectuado avances que han tenido repercusiones a nivel internacional.

En segundo lugar, ha de tenerse en cuenta que el desarrollo de un sistema anaerobio español, capaz de dotar de una elevada autonomía de inmersión a los submarinos de la clase *S-80* durante los próximos 35 años, es, sin duda alguna, un reto de envergadura, pero cuya idoneidad se ve corroborada por los desarrollos de otras armadas y astilleros.

En estos momentos, los astilleros alemanes HDW no sólo trabajan en los *U-212* para Alemania e Italia, y en los *U-214* para Grecia y Corea del Sur (todos ellos equipados con sistemas anaerobios basados en pilas de combustible poliméricas e hidrógeno almacenado en hidruros metálicos), sino que, actualmente, trabajan también en la puesta a punto de su prototipo de procesador de metanol, para unidades que requieran mayor autonomía. En Francia, DCN, en un proyecto financiado por la DGA y en colaboración con Technicatome y Helion, trabaja en el desarrollo de un sistema anaerobio de 500 kW basado en pilas de combustible poliméricas alimentadas con un reformador, al igual que las armadas holandesa y canadiense.

En definitiva, este es un proyecto en el que la Armada española ha decidido optar, además de por la industria y el I + D nacional, por una tecnología que no sólo constituye la vanguardia del presente, sino que, a buen seguro, constituirá el futuro del mañana: el hidrógeno y las pilas de combustible.

