

Procesado de combustible a bordo para celdas de combustible de membrana polimérica

J. L. AYASTUY ARIZTI, M. P. GONZÁLEZ MARCOS, M. A. GUTIÉRREZ ORTIZ Y J. R. GONZÁLEZ VELASCO

LOS AUTORES PERTENECEN AL GRUPO TQSA, DPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EHU.

El progresivo encarecimiento del petróleo y la creciente concienciación mundial para el cuidado de la atmósfera auguran un futuro con una economía basada en el hidrógeno. El sector del transporte avanza imparable hacia la comercialización de vehículos propulsados con hidrógeno. Las celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) alimentadas con hidrógeno son una alternativa simple, eficiente y respetuosa con el medioambiente a los motores de combustión interna para automoción.

Su empleo es también atractivo en la producción de energía para bloques de viviendas (uso residencial) y en baterías para aplicaciones como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc.

La alternativa de repostar hidrógeno y almacenarlo en tanques dentro del vehículo presenta problemas de índole técnico. Para el almacenamiento se proponen alternativas como almacenarlo en forma licuada a temperatura criogénica y altas presiones (elevado coste y problemas de seguridad), en forma de hidruros metálicos (con limitaciones termodinámicas) o adsorbidos en sólidos de elevada superficie específica, como nanotubos y fibras de carbono (que adolecen de una baja densidad gravimétrica en el almacenamiento de hidrógeno). Por tanto, para muchas de las aplicaciones prácticas –como en automoción– la alternativa más viable, según el estado actual de la tecnología, es el empleo de combustible líquido de alta capacidad energética y su procesamiento a bordo del vehículo para la producción de hidrógeno libre de monóxido de carbono. A pesar del gran avance en esta tecnología, aún está por mejorar el tiempo de arranque, que las empresas de automoción fijan en un máximo de 30 a 60 s. Cualquier hidrocarburo es susceptible de ser empleado como precursor de hidrógeno. A efectos prácticos, los combustibles líquidos (metanol, etanol, gasolinas, diésel) son preferidos a los gaseosos (gas natural) por la elevada densidad energética, facilidad de manejo y, en el caso de la gasolina, la existencia de infraestructura. Actual-

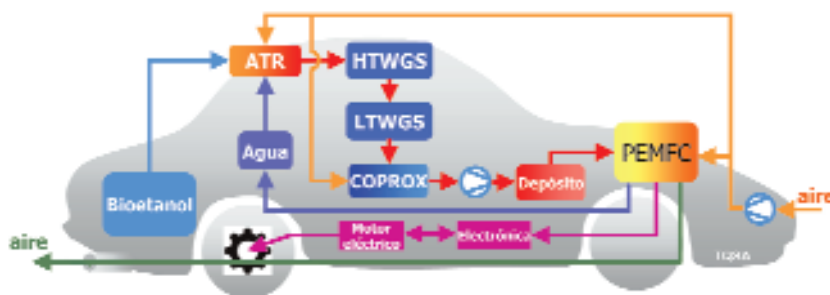


Figura 1. Sistema de procesamiento de combustible a bordo del vehículo propulsado con PEMFC.

mente más del 90% del hidrógeno se origina por medio de combustibles fósiles, con la consiguiente problemática de las emisiones de CO₂. Sin embargo, el cumplimiento del Protocolo de Kioto y la cada vez mayor concienciación de la necesidad de procesos con emisión cero, hacen del bioetanol un combustible renovable con un incremento notable en la perspectiva de utilización (así lo corrobora el acuerdo firmado a comienzos de 2007 entre Estados Unidos y Brasil).

El sistema de procesamiento de combustible a bordo, que se muestra en la figura 1 consta de varias etapas catalíticas, además de los correspondientes sistemas de intercambio de calor. Aparte del reformador, en el que se genera hidrógeno, el resto de los procesos catalíticos están encaminados a la purificación del hidrógeno, especialmente a bajar el contenido en CO hasta 50 ppm, contenido máximo tolerado por el electrocatalizador de Pt de la celda PEMFC en el estado actual de la tecnología disponible.

La etapa principal del procesador de combustible consiste en el reformado, en el que se produce un gas con un contenido en hidrógeno 50-75% (en volumen), dependiendo del tipo de combustible y del modo empleado, que está controlado por la termodinámica del proceso. El proceso de reformado puede llevarse a cabo de tres modos:

- Con vapor (SR), proceso catalítico netamente endotérmico en el que el hidrocarburo y el vapor de agua se convierten en una mezcla de hidrógeno, CO₂, CO y CH₄, además de agua.
- Oxidación Parcial (PO) con aire, proceso catalítico netamente exotérmico, que produce una concentración inferior de hidrógeno y elevada concentración de CO.
- Reformado autotérmico (ATR) en el que por reacción catalítica del hidrocarburo con vapor de agua y oxígeno se produce un gas con elevado contenido en hidrógeno, mezclado con CO₂, CO, CH₄ y agua, además de nitrógeno si se



emplea aire en vez de oxígeno. Se trata de un proceso que combina los efectos térmicos de PO y SR, y que requiere un control exhaustivo de las relaciones O/C y vapor/C (~2) para prevenir la deposición de coque y aumentar la conversión a hidrógeno.

En SR y ATR, además de las reacciones mencionadas, tienen una importancia trascendental las reacciones Water-Gas Shift, WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y de metanación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) que limitan termodinámicamente la composición del efluente del reactor.

De las tres posibilidades para el reformado, SR permite obtener el hidrógeno con mayor concentración (60-70%) y se emplea en los procesos a alta presión, como la industria, al no reducir los costes de compresión de aire, necesarios en ATR. Sin embargo, para la producción a bordo en vehículos, que opera a baja presión, ATR es más atractivo por su mayor eficiencia energética, versatilidad para distintos combustibles y regímenes del motor y menor tamaño del procesador, a pesar de producir corrientes con menor concentración en hidrógeno (50-60%). Además, SR requiere de calefacción, lo que impediría una respuesta rápida en el arranque del procesador. Los catalizadores que se proponen para la etapa ATR se basan en Ni o Ru soportado sobre alúmina, zirconio, y operan entre 600-800°C.

El efluente del reactor ATR contiene CO en una concentración demasiado elevada como para ser alimentada a la celda, por lo que su concentración debe ser reducida drásticamente. El primer proceso, que se lleva a cabo en dos etapas consecutivas, es la reacción WGS que, debido a las limitaciones termodinámicas, se desarrolla en sendos equipos con refrigeración intermedia, denominados HTWGS y LTWGS. En el primer equipo (HT) se opera a elevada temperatura, alrededor de 400°C, empleando $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ como catalizador y se baja la concentración de CO hasta ~3%. Las actuaciones de mejora en la actividad del catalizador están enfocadas en la incorporación de promotores estructurales (Cu, Rh, Zn) que mejoren la capacidad redox del catalizador y eviten sobre-reducción del hierro. En la segunda etapa (LT), que se lleva a cabo a temperatura más baja, alrededor de 200°C, con catalizadores $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, se rebaja el contenido en CO hasta ~1%. La optimización de la formulación del catalizador

requiere el conocimiento del mecanismo de reacción.

Concretamente para este tipo de catalizador no existe unanimidad acerca del mecanismo por el que ocurre la reacción entre los distintos investigadores. En nuestro grupo de investigación TQSA (Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental) se ha trabajado en el pasado con este sistema y, tras el correspondiente estudio cinético, se llegó a la conclusión de que se trata de un mecanismo con adsorción competitiva de los reactivos. También se determinaron ecuaciones cinéticas de tipo mecanístico que permiten el diseño del reactor⁽¹⁾. Actualmente se están desarrollando catalizadores de metales preciosos (Pt, Au) y CuO soportados sobre ceria u óxidos mixtos ceria-zirconia, que permitan diseñar reac-

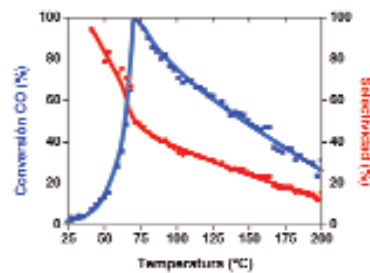


Figura 2. Actividad y selectividad de $\text{Pt/Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$ en la reacción COPROX

tores de menor volumen, y faciliten el ensamblaje dentro del motor del vehículo.

La etapa final en la purificación de hidrógeno consiste en la reacción COPROX, que consiste en la oxidación con aire de CO, evitando la oxidación de hidrógeno. Para ello es necesaria la participación de un catalizador altamente selectivo, muy activo en la oxidación de CO, tolerante a la presencia de agua y CO_2 y que sea duradero. En esta reacción los tres reactivos (CO , H_2 y O_2) compiten por la fase activa del catalizador, que suele ser un metal. En los laboratorios del grupo TQSA se está desarrollando el diseño de un convertidor de pequeño tamaño que se pueda ensamblar en el procesador del coche. El primer catalizador que se estudió fue Pt soportado sobre alúmina, que es un material inactivo en la reacción. Se observó que la temperatura de operación era demasiado elevada para su acoplamiento a la pila PEMFC (180°C) y no mostraba elevada selectividad.

El siguiente paso en el desarrollo del proyecto consistió en un cambio en la formulación del catalizador para que hubiera una nueva vía para el aporte de oxígeno; así, se han seguido tres estrategias: incorporar promotores para el metal⁽²⁾; modificar el soporte⁽³⁾⁽⁴⁾ y cambiar el metal. Brevemente, el resultado de incorporar manganeso al catalizador de Pt aportó una mejora de la actividad y selectividad, aunque la temperatura de operación apenas se modificaba. Sí se consiguió, sin embargo, una mejora en todos los sentidos al utilizar soportes con capacidad redox, como los óxidos mixtos de cerio y zirconio. Se estudiaron distintas composiciones del soporte y se vio que la presencia de zirconio mejoraba las prestaciones de la ceria.

En la figura 2 se muestra la conversión de CO y la selectividad para el catalizador $\text{Pt/Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$, que demuestra que se puede eliminar completamente el CO, manteniendo una selectividad del 50% a la temperatura de funcionamiento de la pila PEMFC (80°C). Sin embargo, la operación con este catalizador requeriría de un control exhaustivo de la temperatura del reactor COPROX, lo que limita su aplicación. La incorporación de Sn es una solución a este problema, ya que mantiene la máxima conversión de CO en un intervalo amplio de temperatura. Actualmente se están estudiando catalizadores con nanopartículas de oro (<7 nm) que soportados sobre óxidos reducibles, han demostrado una gran actividad en la oxidación de CO.

Bibliografía

- (1) J.L. Ayastuy, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, "Optimization of inlet temperature for deactivating LTWGS reactor performance," *AIChE J.*, 51(7) (2005) 2016-2023.
- (2) J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, A. Gil-Rodríguez, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Selective CO oxidation over $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -supported Pt catalyst," *Catalysis Today*, 116, 391-399 (2006).
- (3) J.L. Ayastuy, A. Gil-Rodríguez, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Effect of process variables on Pt/CeO2 catalyst behaviour for the PROX reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 2231-2242 (2006).
- (4) J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, " $\text{MnO}_x/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation in H_2 -rich streams," *Appl. Catal. B: Environmental*, 70, 532-541 (2007).

