

«L'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent (l'eau), utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. Un jour, les soutes des steamers et les tenders des locomotives, au lieu du charbon, seront chargés de ces deux gaz comprimés, qui brûleront dans les foyers avec une énorme puissance calorifique. L'eau sera le carbone du futur»

Jules Verne "L'Île mystérieuse dès" (18

## PREFACIO

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y sin embargo en la Tierra raramente se encuentra en estado libre. La energía radiante procedente del Sol, que recibimos en nuestro planeta, se debe a las reacciones de átomos de hidrógeno que al unirse forman átomos de helio y se desprende una extraordinaria cantidad de energía. No cabe la menor duda de que esta energía estelar es uno de los factores fundamentales que permiten el mantenimiento de la vida en la Tierra. Otro de los factores es el equilibrio del contenido de agua en todas sus fases (líquida sólida y gaseosa) que junto con los demás agentes cósmicos han llevado al planeta a una condición de equilibrio termodinámico, en la que afortunadamente, se puede mantener una atmósfera que nos protege de las radiaciones nocivas del espacio exterior, e impide que la superficie de nuestro mundo baje a unas temperaturas que harían prácticamente imposible la vida sobre el mismo.

¿Será posible reproducir en la tierra el modelo de producción de energía de las estrellas? Numerosos técnicos y científicos investigan en el proceso de fusión; si logran controlarlo de forma eficiente se podrían abastecer todas las necesidades energéticas actuales y futuras, sin que se presente el problema del agotamiento de las reservas. Sin embargo, mientras que en una estrella las reacciones de fusión se mantienen por el propio tamaño de la estrella (confinamiento gravitatorio) en la tierra no tenemos esa posibilidad y por ello se están probando otras técnicas (confinamiento inercial y magnético). No obstante, dada la evolución de la tecnología no parece que la fusión se vaya a representar como una realidad práctica al menos antes de la segunda mitad del siglo XXI.

En primer lugar, es necesario indicar que el hidrógeno, a diferencia del carbón o el petróleo, no es un recurso natural, no se puede obtener de la naturaleza por tareas de minería o extracción, como es el caso de los recursos fósiles. En general el hidrógeno es un portador de energía (como la electricidad), es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua biomasa recursos fósiles), y para convertir estas materias en hidrógeno hay que seguir unas transformaciones en las que se consume alguna fuente de energía primaria (nuclear, renovable o fósil). En la actualidad se utiliza el hidrógeno en multitud de procesos industriales, por tanto, podría decirse que el hidrógeno es un 'viejo conocido' de la industria, sin embargo, su papel hasta ahora ha sido el de un componente más de los que intervienen en estos procesos. Por el contrario, lo que está emergiendo en el momento presente es la utilización del hidrógeno como un nuevo vector energético que permite un desarrollo compatible con el respeto al medio ambiente.

Por otro lado, el hidrógeno ofrece a largo plazo un escenario de ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio que constituye el gran atractivo de este portador de energía. Se trata de tomar agua de la naturaleza separarla en sus componentes (oxígeno e hidrógeno) mediante electricidad de origen renovable, almacenar el hidrógeno, transportarlo, distribuirlo y, finalmente al utilizarlo siguiendo procesos térmicos convencionales (motores de combustión interna o turbinas) o electroquímicos novedosos (pilas de combustible) devolveríamos a la naturaleza la misma cantidad de agua que previamente habíamos tomado de ella. En la conversión térmica del hidrógeno se emitirían óxido de nitrógeno (aunque en una proporción muy inferior a la emitida en los combustibles fósiles), mientras que la utilización con pilas de combustibles la emisión sería nula.

Con energías renovables y agua, y utilizando como vectores energéticos el hidrógeno y la electricidad, sería posible atender a todas las necesidades energéticas con una emisión de contaminantes prácticamente nula. Si un escenario energético de este estilo llega a implantarse, entonces se podría afirmar que se había producido la 'revolución del hidrógeno' y habríamos entrado en la era del hidrógeno.

[...]. Aunque diversos estudios ofrezcan diferentes resultados sobre las reservas disponibles y la duración de estas, el agotamiento de los combustibles fósiles es un hecho incontestable. En esta tesitura, y mientras los descubrimientos científicos intentan controlar eficazmente en la tierra el proceso de producción de energía de las estrellas (fusión), es necesario conducir a la Humanidad hacia un sistema energético más seguro, duradero y no contaminante. El hidrógeno junto con la electricidad renovable como portadores de energía, ofrece esta posibilidad. En el camino hacia esa meta no se vislumbran barreras técnicas o científicas insalvables, tan solo se requiere la decisión política que permita un esfuerzo técnico y económico constante durante unas pocas décadas. [...]

**ANTONIO GONZÁLEZ GARCÍA-CONDE**

Presidente de la Asociación Española del Hidrógeno

## **RESUMEN**

### **ACTUACIONES SEGURAS EN ACCIDENTES DE VEHÍCULOS IMPULSADOS POR PILA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO**

En el siguiente TFG se pretende abordar la seguridad en el uso de carburantes limpios utilizados en las células de combustible destinadas a tracción automovilística, las distintas reacciones o casuísticas que podrían darse en un accidente donde estén implicados vehículos propulsados por hidrógeno. El planteamiento del TFG es estudiar los límites de rotura de los materiales utilizados actualmente para los depósitos de hidrógeno, prever las fuerzas de impacto a la que se verían sometidos estos vehículos en caso de accidente, estudiar su comportamiento frente a una exposición a las llamas fortuita, bien por un incendio provocado por el mismo accidente, bien por un incendio en las cercanías del vehículo de hidrógeno, plantear las posibles respuestas del hidrógeno ante estas situaciones y determinar cuáles son las mejores estrategias de contención para dar respuesta a estos supuestos.

## **PALABRAS CLAVES**

Hidrógeno, Depósitos de hidrógeno a presión, Rangos de inflamabilidad, límites de rotura o fisura de los materiales de los depósitos, Fuerzas de impacto, Exposición directa a la llama, BLEVE, Incendio y Explosión, Estrategias de contención.

**ABSTRACT.****SAFE ACTIONS IN ACCIDENTS OF VEHICLES POWERED BY HYDROGEN FUEL CELL**

In the following TFG it is intended to address the safety in the use of clean fuels used in fuel cells intended for automobile traction, the different reactions or casuistry that could occur in an accident involving vehicles powered by hydrogen. The approach of the TFG is to study the breaking limits of the materials currently used for hydrogen tanks, anticipate the impact forces to which these vehicles would be subjected in the event of an accident, study their behavior when exposed to fortuitous flames , either by a fire caused by the same accident, or by a fire in the vicinity of the hydrogen vehicle, propose the possible responses of hydrogen in these situations and determine the best containment strategies to respond to these assumptions.

**KEYWORDS**

Hydrogen, Hydrogen deposits under pressure, Flammability ranges, rupture or fissure limits of deposit materials, Impact forces, Direct exposure to flame, BLEVE, Fire and Explosion, Containment strategies.

**ÍNDICE****TABLA DE CONTENIDO**

Prefacio .....	I
Resumen .....	III
Actuaciones seguras en accidentes de vehículos impulsados por pila de combustible de hidrógeno .....	III
Palabras claves.....	III
ABSTRACT. ....	IV
SAFE ACTIONS IN ACCIDENTS OF VEHICLES POWERED BY HYDROGEN FUEL CELL ....	IV
KEYWORDS.....	IV
Capítulo 1.....	1
Introducción .....	1
1.1. La visión de rifkin .....	2
1.2. El ocaso del petróleo.....	3
Capítulo 2.....	4
El HIDRÓGENO.....	4
2.1. Historia .....	5
2.2. Propiedades del HIDRÓGENO .....	6
2.3. Propiedades químicas .....	7
2.3.1 Estructura molecular.....	7
2.3.2. Reactividad del hidrógeno.....	9
2.3.3. Contenido energético del hidrógeno .....	9
2.3.4. Punto de encendido o Flash-point .....	10
2.3.5 Punto de inflamación .....	11
2.3.6. Punto de autoignición .....	11
2.3.7 Rango de inflamabilidad.....	12
2.3.7.1. El efecto de la temperatura .....	13
2.3.7.2. La variación en la concentración de oxígeno .....	14
2.3.8 Propiedades de las llamas de hidrógeno.....	15
2.3.9 Fragilización.....	16
2.4. Propiedades físicas .....	17
2.4.1 Diagrama de fases del hidrógeno.....	17
2.4.2. Densidad absoluta y densidad relativa.....	18
2.4.3. Factor de compresibilidad.....	19
2.4.4. Viscosidad.....	20
2.4.5. Fugas.....	21

Capítulo 3.....	23
Producción de HIDRÓGENO.....	23
3.1. TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN .....	24
Capítulo 4.....	26
Almacenamiento del hidrógeno.....	26
4.1. INTRODUCCIÓN .....	27
4.2 Comparativa entre tecnologías de almacenamiento del hidrógeno .....	27
4.2.1. Almacenamiento del hidrógeno en hidruros .....	28
4.2.2. Almacenamiento de hidrógeno líquido.....	28
4.2.3 Almacenamiento de hidrógeno presurizado.....	28
Capítulo 5.....	33
Legislación y normativa sobre el almacenamiento de HIDRÓGENO en vehículos terrestres	
5.1. introducción.....	33
5.1.1. Reglamento n.º 134 de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE) - Disposiciones uniformes relativas a la homologación de los vehículos de motor y sus componentes en relación con el rendimiento en cuanto a seguridad de los vehículos de hidrógeno [2019/795]. .....	34
5.1.1.1. Ensayo de daños superficiales (sin presurización).....	36
5.1.1.3 Ensayo de verificación del funcionamiento del sistema de interrupción del servicio en caso de fuego .....	37
5.1.1.4 Procedimientos de ensayo para la verificación del funcionamiento del sistema de interrupción del servicio en caso de fuego (apartado 5.4 del presente reglamento). .....	37
5.1.1.5. Integridad del sistema de combustible después de una colisión.....	39
5.1.1.5. Reglamento n.o 94 de la Comisión Económica para Europa (CEPE) de las Naciones Unidas — Prescripciones uniformes sobre la homologación de los vehículos en lo relativo a la protección de sus ocupantes en caso de colisión frontal [2018/178] .....	41
5.1.1.6. Reglamento no 95 de la Comisión Económica para Europa (CEPE) de las Naciones Unidas — Prescripciones uniformes sobre la homologación de los vehículos en lo relativo a la protección de sus ocupantes en caso de colisión lateral [2015/1093] .....	41
5.1.2. 2010/35/UE .....	41
5.1.3. La Directiva 2010/35/UE deroga las directivas: 76/767/CEE, 84/525/CEE, 84/526/CEE, 84/527/CEE y 1999/36/CE. En España dicha Directiva se ha transpuesto a la legislación nacional mediante el Real Decreto 1388/2011 de 14 de octubre.....	42
5.2 Reglamentos nacionales .....	42
5.2.1. Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias. Dentro de dichas instrucciones complementarias se encuentra la instrucción técnica complementaria	

ITC MIE APQ 5 “Almacenamiento y utilización de botellas y botellones de gases comprimidos, licuados y disueltos a presión” .....	42
5.3. Normas aplicables al HIDRÓGENO .....	42
5.3.1 Normas informes y especificaciones ISO.....	42
5.3.3 Normas CEN.....	45
5.2.4. Documentos EIGA (European Industrial Gases Association).....	49
5.3.5 Normas NFPA.....	49
Capítulo 6.....	51
vehículos con pila de hidrógeno .....	51
6.1 INTRODUCCIÓN .....	52
6.2 Funcionamiento básico de la pila de hidrógeno.....	52
6.3 Funcionamiento de los vehículos con pila de combustible de H <sub>2</sub> .....	53
6.4. Ubicación de los tanques de H <sub>2</sub> en los vehículos .....	54
6.5. Autonomía y capacidad de los tanques de hidrógeno .....	55
6.6. Materiales de los depósitos de HIDRÓGENO.....	55
6.6.1. Estudio de los materiales que componen el deposito .....	56
6.6.1.1. Materiales usuales en la fabricación de depósitos a presión .....	56
6.6.1.2 Estudio para materiales compuestos.....	57
6.6.2. métodos de fabricación del liner interior de HDPE.....	58
6.6.3. métodos de fabricación del cuerpo del depósito de material compuesto.....	59
6.6.3.1. Materiales de los depósitos del mercado actual español .....	60
Capítulo 7.....	62
Riesgos de los gases almacenados y Propiedades relacionadas con la seguridad.....	62
7.1 INTRODUCCIÓN .....	63
7.2. Fuego e Incendio.....	63
7.3. Presión de vapor .....	64
7.4. Dilatación térmica .....	65
7.4.1. BLEVE Rotura del recipiente.....	65
7.5. Riesgo de los gases contenidos en recipientes.....	65
7.6. Riesgo de los gases fuera de recipientes .....	66
Capítulo 8.....	67
Accidentes en vehículos de pila de combustible .....	67
8.1. Introducción .....	68
8.2. Volumen de accidentes en las carreteras españolas .....	68
8.3. Accidentes en vehículos con pila de combustible .....	69

8.3.1 Accidentes por colisión de vehículos eléctricos de pila de combustible de H <sub>2</sub> comprimido.	69
8.3.1.1. Impacto frontal	69
8.3.1.2 Impacto lateral	71
8.3.2.1 Impacto lateral con barrera móvil	71
8.3.2.2. Impacto lateral con barrera fija.	71
8.3.3 Impacto trasero	72
8.3.2. Accidentes en vehículos de pila de combustible debidos a la exposición a las llamas	75
8.3.2.1. Consecuencias del fallo catastrófico del almacenamiento de hidrógeno a alta presión (ondas expansivas, bolas de fuego, proyectiles)	77
Capítulo 9	81
actuaciones seguras de los equipos de rescate en accidentes de vehiculos de pila de combustible	81
9.1. introducción	82
9.2. Daños	82
9.3. precauciones básicas para la actuación en un accidente	83
9.4. Métodos genéricos de actuación	83
Capítulo 10	85
CONCLUSIÓN	85
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	87
<b>ILUSTRACIÓN 2-1 ORIGEN DEL HIDRÓGENO. FUENTE: LINARES ET AL. 2007</b>	6
<b>ILUSTRACIÓN 2-2 . ARCHIVO: DISPARO DE PRUEBA DEL MOTOR PRINCIPAL DEL TRANSBORDADOR ESPACIAL (SSME). FUENTE GRIN.HQ.NASA.GO</b>	8
<b>ILUSTRACIÓN 2-3-ÁTOMO DE HIDRÓGENO. FUENTE: GOOGLE FOTOS</b>	8
<b>ILUSTRACIÓN 2-4-ESTADOS DE ENERGÍA. FUENTE [16]</b>	9
<b>ILUSTRACIÓN 2-5 VARIACIÓN DE LOS LIMITES INFLAMABILIDAD DEL HIDRÓGENO CON RELACIÓN A LA TEMPERATURA. FUENTE [17]</b>	14
<b>ILUSTRACIÓN 2-6 FIGURA 2.6. VARIACIÓN DE M.I CON LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO. FUENTE [17]</b>	15
<b>ILUSTRACIÓN 2-7 . COMPARATIVA ENTRE FUEGO DE HIDRÓGENO (IZQUIERDA) Y FUEGO DE GASOLINA (DERECHA). FUENTE [18]</b>	16
<b>ILUSTRACIÓN 2-8 DIAGRAMA DE FASE P-T DEL HIDRÓGENO. FUENTE [5]</b>	18
<b>ILUSTRACIÓN 2-9 RELACIÓN DE EXPANSIÓN DEL HIDRÓGENO. FUENTE [13]</b>	19
<b>ILUSTRACIÓN 2-10 VOLUMEN OCUPADO POR UN KG DE HIDRÓGENO. FUENTE [5]</b>	20
<b>ILUSTRACIÓN 2-11 VISCOSIDAD DE DISTINTOS. FUENTE [12]</b>	21
<b>ILUSTRACIÓN 4-1 DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO. FUENTE [21]</b>	27
<b>ILUSTRACIÓN 4-2 DIAGRAMA DENSIDAD TEMPERATURA DEL HIDRÓGENO. FUENTE [29]</b>	29
<b>ILUSTRACIÓN 4-3 DEPÓSITOS TIPO I DE HIDRÓGENO COMPRIMIDO. FUENTE [28]</b>	30
<b>ILUSTRACIÓN 4-4 DEPÓSITOS TIPO II DE H<sub>2</sub> COMPRIMIDO. FUENTE [28]</b>	30
<b>ILUSTRACIÓN 4-5 DEPÓSITOS TIPO III DE H<sub>2</sub> COMPRIMIDO. FUENTE [28]</b>	31
<b>ILUSTRACIÓN 4-6 DEPÓSITOS TIPO IV DE H<sub>2</sub> COMPRIMIDO. FUENTE [28]</b>	31
<b>ILUSTRACIÓN 4-7 DEPÓSITOS TIPO V DE H<sub>2</sub> COMPRIMIDO. FUENTE [28]</b>	32
<b>ILUSTRACIÓN 5-1 SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO COMPRIMIDO TÍPICO. FUENTE REGLAMENTO nº 134 (CEPE)</b>	35
<b>ILUSTRACIÓN 5-2 VISTA LATERAL. FUENTE REGLAMENTO nº 134 (CEPE)</b>	36

ILUSTRACIÓN 5-3 PERFIL DE TEMPERATURAS DEL ENSAYO DE RESISTENCIA AL FUEGO. FUENTE REGLAMENTO Nº 134 (CEPE) .....	39
ILUSTRACIÓN 5-4 . COMPATIBILIDAD DE MATERIALES METÁLICOS CON EL HIDRÓGENO.....	43
ILUSTRACIÓN 5-5 CLAVES DE COMPATIBILIDAD .....	44
ILUSTRACIÓN 5-6 ESQUEMA DEL APARATO DE TUBO.....	46
ILUSTRACIÓN 5-7 VALORES DE VERIFICACIÓN DE APARATOS DE MEDICIÓN DE PRESIONES .....	48
ILUSTRACIÓN 5-8 GRAFICO DE LA TASA DE AUMENTO DE LA PRESIÓN DE EXPLOSIÓN (DP/DT) EN FUNCIÓN DEL VOLUMEN DEL RECIPIENTE DE PRUEBA V PARA MEZCLAS H <sub>2</sub> -AIRE .....	49
ILUSTRACIÓN 6-1 PILA DE COMBUSTIBLE DE H <sub>2</sub> . FUENTE GOOGLE FOTOS .....	53
ILUSTRACIÓN 6-2 PRINCIPALES COMPONENTES DEL TOYOTA MIRAI H <sub>2</sub> . FUENTE [26] .....	53
ILUSTRACIÓN 6-3 EJEMPLO DE DISPOSICIÓN DE LAS BOTELLAS. FUENTE [29].....	54
ILUSTRACIÓN 6-4 TANQUE ALMACENAMIENTO DE H <sub>2</sub> COMPRIMIDO TIPO IV DE QUANTUM TECHNOLOGIES. FUENTE [31] .....	55
ILUSTRACIÓN 6-5 NIVELES PARA EL ANÁLISIS DE MATERIALES COMPUESTOS. FUENTE [20] .....	58
ILUSTRACIÓN 6-6 FASES DEL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN SOPLADO. FUENTE [20].....	59
ILUSTRACIÓN 6-7 PROCESO DE CONFORMADO DE MATERIALES COMPUESTOS. FUENTE [20].....	60
ILUSTRACIÓN 6-8 SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN TANQUE DE H <sub>2</sub> QUANTUM. FUENTE [32].....	61
ILUSTRACIÓN 7-1 PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO RELACIONADAS CON LA SEGURIDAD [5] .....	63
ILUSTRACIÓN 8-1 EVOLUCIÓN DE LOS FALLECIDOS EN ACCIDENTES DE TRÁFICO CON VÍCTIMAS. FUENTE [33] .....	68
ILUSTRACIÓN 8-2 ENSAYO DE COLISIÓN FRONTAL CON BARRERA MÓVIL. FUENTE [35] .....	70
ILUSTRACIÓN 8-3 ENSAYO DE COLISIÓN FRONTAL CON BARRERA FIJA. FUENTE [35] .....	70
ILUSTRACIÓN 8-4 ENSAYO DE COLISIÓN LATERAL CON BARRERA MÓVIL. FUENTE [35] .....	71
ILUSTRACIÓN 8-5 ENSAYO DE COLISIÓN LATERAL CON BARRERA FIJA. FUENTE [35] .....	72
ILUSTRACIÓN 8-6 ENSAYO DE COLISIÓN TRASERA POR ALCANCE. FUENTE [36] .....	72
ILUSTRACIÓN 8-7 ENSAYO DE COLISIÓN TRASERA POR ALCANCE, VISTA INFERIOR. FUENTE [36] .....	73
ILUSTRACIÓN 8-8 AGRIETAMIENTO DE LA FIBRA DEL MATERIAL COMPUESTO INDICATIVO DE IMPACTO. EL DAÑO PUEDE SER MAYOR DEBAJO DE LA SUPERFICIE Y NO VISIBLE. FUENTE [37] .....	74
ILUSTRACIÓN 8-9 CORTE EN LA SUPERFICIE DEL CILINDRO DE COMPOSITE. FUENTE [37].....	74
ILUSTRACIÓN 8-10 DAÑOS POR INCENDIO Y EXPLOSIÓN EN UN VEHÍCULO HONDA CIVIC CNG(GAS NATURAL COMPRIMIDO)DESPUÉS DE LA RUPTURA Y EXPLOSIÓN DEL TANQUE. FUENTE [37].....	75
ILUSTRACIÓN 8-11 SECUENCIA EXPLOSIÓN POR FALLO DLPT. FUENTE [37].....	76
ILUSTRACIÓN 8-12 ANTES Y DESPUÉS DE LA EXPLOSIÓN DEL TANQUE TIPO III. FUENTE [39] .....	77
ILUSTRACIÓN 8-13 BOLAS DE FUEGO. FUENTE [39].....	78
ILUSTRACIÓN 8-14 FRAGMENTOS DE LOS TANQUES DESPUÉS DE LA EXPLOSIÓN. FUENTE[39] .....	79
ILUSTRACIÓN 8-15 DISTRIBUCIÓN DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE HIDRÓGENO. FUENTE [39] .....	79
ILUSTRACIÓN 8-16 UNA CORRIENTE DE GAS ARDE SOBRE EL AUTOBÚS, PROBABLEMENTE DEBIDO A LA LIBERACIÓN DEL DLPT. FUENTE [37] .....	80
TABLA 2-1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL HIDRÓGENO. FUENTE [5] .....	7
TABLA 2-2-CONTENIDO ENERGÉTICO DE DISTINTOS COMBUSTIBLES (A 25 °C Y 1 ATM). FUENTE [5] .....	10
TABLA 2-3 PUNTO DE INFLAMACIÓN DE DISTINTOS COMBUSTIBLES (A 1 ATM). FUENTE [5] .....	11
TABLA 2-4 PUNTO DE AUTOIGNICIÓN DE DISTINTOS COMBUSTIBLES (A 1 ATM). FUENTE [17].....	12
TABLA 2-5 RANGOS DE INFLAMABILIDAD DE DISTINTOS COMBUSTIBLES. FUENTE [5].....	12
TABLA 2-6 LÍMITES INFLAMABILIDAD. FUENTE [17] .....	13
TABLA 2-7 . LÍMITES DE INFLAMABILIDAD EN PORCENTAJE DE VOLUMEN DE AIRE (A 1 ATM). FUENTE [17] .....	13
TABLA 2-8 PROPIEDADES FÍSICAS DEL HIDRÓGENO .....	17
TABLA 2-9 VALORES DE DENSIDAD DEL HIDRÓGENO. FUENTE [5].....	19
TABLA 2-10 VISCOSIDAD DEL HIDRÓGENO. ELABORACIÓN PROPIA A PARTIR DE [15].....	21
TABLA 3-1 PRODUCCIÓN Y CONSUMO ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS ACTUALES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO. [5] .....	24
TABLA 4-1 CALORES ESPECÍFICOS DEL HIDROGENO. FUENTE [5].....	29
TABLA 6-1 TANQUE ALMACENAMIENTO DE H <sub>2</sub> COMPRIMIDO TIPO IV DE QUANTUM TECHNOLOGIES. FUENTE [31] .....	56



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1. LA VISIÓN DE RIFKIN

Jeremy Rifkin (economista estadounidense) en su libro *La economía del Hidrógeno*. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra tiene una visión agorera sobre el futuro de los recursos energéticos vigentes hasta entonces. Según estudios geológicos y económicos, cuando se extrae la mitad de las reservas de una materia o elemento, la producción bruta de este llega a su máximo y su precio tiende a encarecer.

En cuanto al petróleo Rifkin estima que entre 2010 y 2020 la producción alcanzará su apogeo, y en las siguientes décadas habrá un aumento de la demanda del petróleo, especialmente en países como China o India que experimentarán un crecimiento tanto demográfico como económico. Cuando el precio del crudo suba en exceso, se buscarán recursos alternativos, como por ejemplo, gas natural pero este solo supondrá una tregua de unos 5 o 10 años, posiblemente se recurrirá a otros productos para la manufactura de combustibles que en sus procesos de obtención de estos combustible, generaran productos tóxicos residuales y gases de efecto invernadero, que según el Protocolo de Kioto serían inadmisibles por sus catastróficas consecuencias para la ecología y seguramente difíciles de practicar en un marco económico a futuro.

Hacia el 2015 las reservas mundiales del crudo se concentrarán en el Golfo Pérsico y se alcanzará el máximo de producción y será entonces cuando el precio del barril de crudo subirá sin límites.

Por otro lado, el crecimiento demográfico de las ciudades demandará combustibles para el transporte, climatización, e iluminación, en la agricultura mundial la necesidad de combustible será descomunal, tanto para la maquinaria de trabajo como para la producción de plaguicidas fertilizantes etcétera, en la industria y en todas las ramas de servicios la exigencia de energía eléctrica producida en su mayor grado por centrales térmicas será incesante y exorbitante.

Estos eventos, de encarecimiento o falta de hidrocarburos, hará que las sociedades más desarrolladas sean vulnerables a este aumento de precios de los combustibles o a la escasez de estos, mientras que los pueblos más pobres sufrirán el desabastecimiento.

Rifkin propone, "Crear un régimen energético alternativo, acompañado de una red eléctrica totalmente distinta", para la cual, la generación directa de energía debe proceder de fuentes de recursos renovables.

Estas tecnologías emergentes necesitaran inversiones en investigación para su desarrollo, cambios en la legislación y subvenciones para su promoción, etcétera.

Para Rifkin el hidrógeno es el combustible limpio y capaz de dar solución a toda esta temática. Este gas obtenido por electrólisis y almacenado en tanques podría alimentar pilas de combustible, aunque reconoce, el coste de su de su producción debe disminuir.

Rifkin aboga por la generación distribuida y descentralizada, y que esta estuviera en manos de cooperativas, empresas públicas, urbanizaciones, Pymes, o asociaciones de desarrollo local, y todo esto regulado de forma democrática.

Se ha de reconocer, que los precios por unidad de energía, MW/hora, o Tonelada equivalente de petróleo, son mucho más baratos de producir, que lo que pudiera ser este

nuevo régimen energético. Es decir, este nuevo sistema energético no se implantará debido a una mayor eficiencia, sino a causa de la insostenibilidad del sistema anterior. [0]

## 1.2. EL OCASO DEL PETRÓLEO

La aspiración a una energía limpia ha promovido desde hace ya algunos años que técnicos y científicos prediquen por la necesidad de poner fin a la explotación del petróleo, y las Naciones Unidas han establecido un programa y un organismo que estudie y defienda el medio ambiente [1]

La Comisión Europea, en su propuesta de REGLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO en Bruselas a 14.7.2021 por el que se modifica el Reglamento (UE) 2019/631 en lo que respecta al refuerzo de las normas de comportamiento en materia de emisiones de CO<sub>2</sub> de los turismos nuevos y de los vehículos comerciales ligeros nuevos, en consonancia con la mayor ambición, pone como fecha límite a la fabricación de vehículos con emisiones de CO<sub>2</sub> el año 2035.[2]

A este respecto la Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética en España, incluye, en su artículo 5, la estrategia de descarbonización a 2050, y en su Título IV, artículo 14, Promoción de movilidad sin emisiones, fija para el 2040 que los turismos y vehículos comerciales ligeros nuevos, excluidos los matriculados como vehículos históricos, no destinados a usos comerciales, reduzcan paulatinamente sus emisiones, de modo que no más tarde del año 2040 sean vehículos con emisiones de 0 g CO<sub>2</sub>/km.[3]

Ante esta perspectiva se puede afirmar que la única opción para las emisiones 0gr de CO<sub>2</sub> es el coche eléctrico puro, y en este contexto las investigaciones se han estado llevando a cabo en dos ramas principales: Almacenamiento de la energía eléctrica en baterías, y almacenamiento de energía eléctrica a través del hidrógeno como vector energético, tanto para motores de combustión interna como para la pila de combustible.

Este trabajo se va a centrar en esta última tecnología, si bien hoy día la infraestructura es deficiente y la oferta escasa. En España el Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia remitido a Bruselas en abril del 2021 por El Gobierno de España, prevé que para el 2030 circulen por las carreteras del estado entre 5000 y 7500 vehículos ligeros, pesados y autobuses impulsados por pila de hidrógeno renovable. Para lo cual se ha previsto movilizar inversiones por importes de 1.555 millones de euros (en el Título II punto 2.5.1 tabla 10 punto 9. Hoja de ruta del hidrógeno renovable y su integración sectorial), tanto para infraestructura como para investigación y desarrollo entre otros.[4]

## **CAPÍTULO 2**

### **EL HIDRÓGENO.**

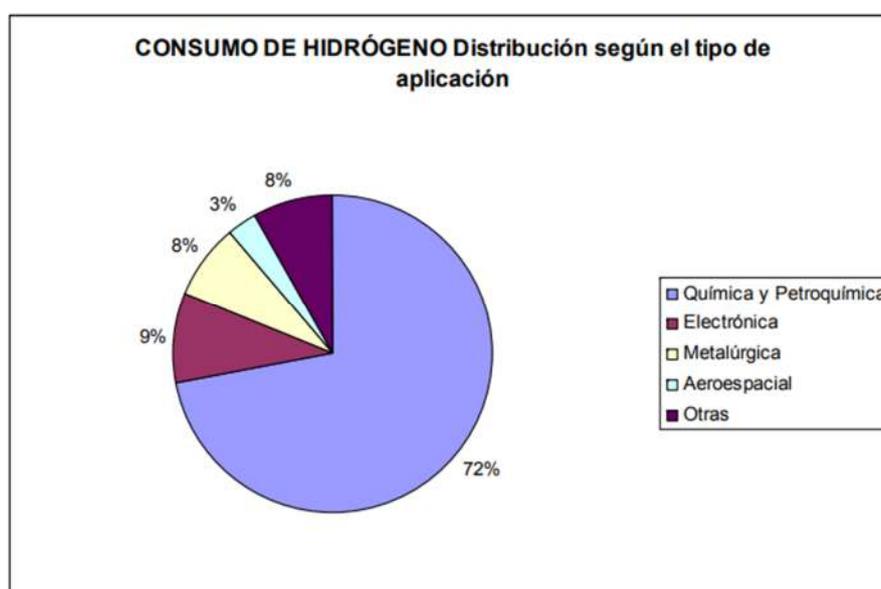
## 2.1. HISTORIA

Ya en el siglo XVI, T. Van Hohenheim conocido como Paracelso obtuvo hidrógeno añadiendo limaduras de hierro al ácido sulfúrico, y en 1766 Henry Cavendish publicó en un artículo titulado "On Factitious Airs", que este "Aire inflamable" era un elemento independiente, y que se combinaba con el oxígeno para formar agua. El químico Antoine Laurent de Lavoisier, años más tarde reprodujo el experimento de Cavendish y bautizó este gas como Hidrógeno, del griego "da origen al agua"

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo, constituyendo las tres cuartas partes de este.

La presencia del hidrógeno en estado gaseoso en la atmósfera es limitada debido a la gran difusividad que presenta, pero en la corteza terrestre, su presencia es abundante. Normalmente se presenta enlazado al carbono(hidrocarburos), al oxígeno(agua), o a ambos(carbohidratos).

El hidrógeno ha sido y es una de las principales materias prima en un gran número de procesos de producción de otras sustancias. Ya que el hidrógeno no está disponible en la naturaleza como tal, sino que se encuentra asociado a otros elementos, se obtiene de forma industrial, en el 95% de los casos, para consumo propio de las propias industrias que lo demandan. [5]

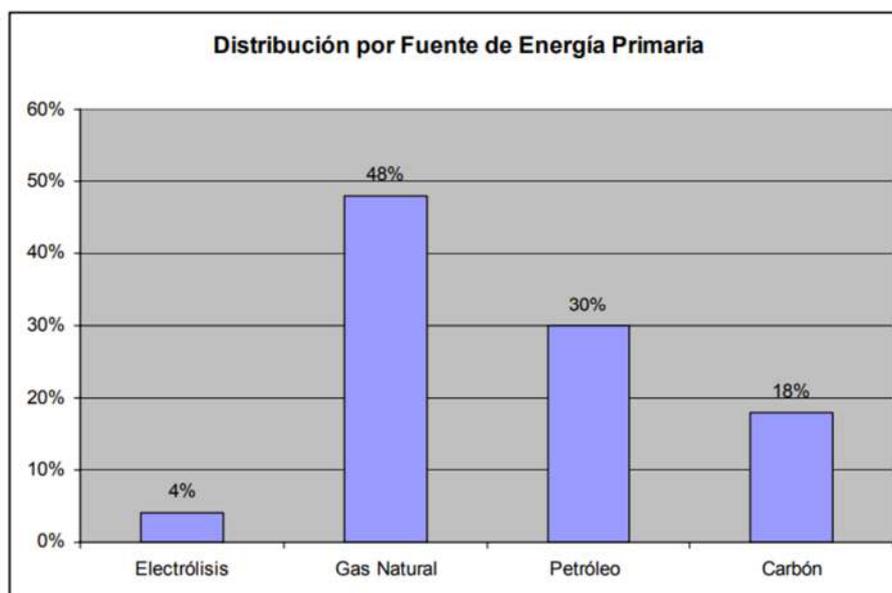


*Ilustración 2-1 Consumo de hidrógeno. Fuente: Linares et al. 2007*

Figura 1.1 Consumo de hidrógeno. Fuente: Linares et al. 2007

Tal y como representa la ilustración 1, la industria química y petroquímica consume más de las dos terceras partes del hidrógeno producido, seguida la electrónica la metalúrgica y la aeroespacial.

La producción total es de 5000 TJ, donde el 96% se obtiene de combustibles fósiles y el 95% es de producción cautiva (consumo propio industrial). [6]



*Ilustración 2-1 Origen del hidrógeno. Fuente: Linares et al. 2007*

Figura 1.2 Origen del hidrógeno. Fuente: Linares et al. 2007

La principal razón para que el hidrógeno se produzca a partir del gas natural es económica, Actualmente el elevado coste energético y medioambiental que conlleva la producción de hidrógeno por los medios tradicionales no es sostenible a largo plazo.

Por suerte estos procesos de producción a partir de gas natural, petróleo y carbón, también son aplicables a combustibles obtenidos a partir de la biomasa, y esto amplía las perspectivas para la obtención de hidrógeno limpio, de la misma manera que el uso de electricidad de origen renovable para la electrolisis del agua.

Hay que tener siempre en cuenta que el hidrógeno es un vector energético, un transportador de energía primaria hasta los puntos de consumo, al igual que la electricidad, por lo que la calidad de la energía contenida en estos vectores está ligada a la del combustible o electricidad utilizado en su obtención. [4]

## 2.2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

Como primera aproximación se darán algunas pinceladas sobre las principales propiedades del hidrógeno, que más adelante se especificarán más a fondo.

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, inflamable, y aunque no es tóxico para el ser humano en ambientes cerrados podría desplazar el oxígeno. Es 14,4 veces más liviano que el aire y condensa a  $-252,77^{\circ}\text{C}$ .

Al quemarse la energía liberada es más alta que la del resto de combustibles. Las emisiones nocivas por su combustión con aire son insignificantes, solo produce una pequeña porción de  $\text{NO}_x$ , si el comburente es oxígeno puro el único producto de su combustión es agua. [4]

## 2.3. PROPIEDADES QUÍMICAS

### 2.3.1 Estructura molecular.

El hidrógeno ocupa la primera posición en la tabla periódica y es el elemento más simple.

Símbolo químico	H
Z	1
Peso atómico	1.0070 Kg/Kmol
Peso molecular	2.0159 Kg/Kmol

*Tabla 2-1 Propiedades químicas del hidrógeno. Fuente [5]*

El átomo de hidrógeno está formado por un protón en su núcleo, su carga está equilibrada por un electrón que orbita alrededor de este núcleo. Posee un estado de oxidación 1, -1 y 0, por la coexistencia de varios isotopos.

El hidrógeno, desde el punto de vista químico es un elemento con una reactividad elevada debido a la disposición de un único electrón orbitando alrededor de su núcleo. Es por esto por lo que los átomos de hidrógeno se combinan a pares formando la molécula  $H_2$ . Dicha molécula es la más pequeña y ligera que existe en la naturaleza, y puede difundirse a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases. [5]

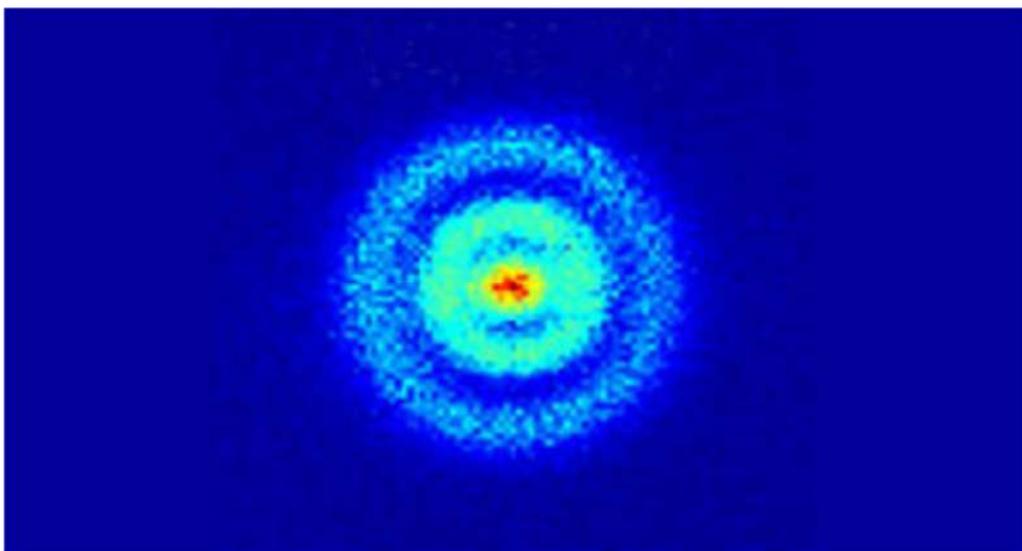
Como se ha comentado anteriormente, el hidrógeno no es ni tóxico ni contaminante, pero al ser altamente reactivo, su manipulación requiere cuidados especiales para evitar accidentes. Al ser este gas incoloro, las llamas de hidrógeno-oxígeno puros se queman en la gama de colores ultravioleta y es casi invisible a la vista, como se observa en la imagen de prueba del transbordador espacial. Así que se necesita un detector de llama para detectar si una fuga de hidrógeno está ardiendo. Otra característica de los fuegos de hidrógeno es que las llamas tienden a ascender rápidamente con el gas en el aire. [7]



**Ilustración 2-2 . Archivo: Disparo de prueba del motor principal del transbordador espacial (SSME).  
Fuente [grin.hq.nasa.gov](http://grin.hq.nasa.gov)**

Figura 2.1. Archivo:Disparo de prueba del motor principal del transbordador espacial (SSME). Fuente [grin.hq.nasa.gov](http://grin.hq.nasa.gov)

La siguiente imagen de un átomo de hidrógeno ha sido obtenida por un microscopio cuántico. Esta es la primera observación directa en el espacio orbital de un átomo. [8]

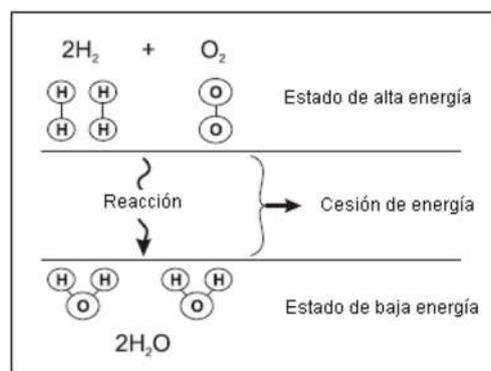


**Ilustración 2-3-Átomo de hidrógeno. Fuente: Google fotos**

### 2.3.2. Reactividad del hidrógeno

La reactividad es una característica de algunos elementos o compuestos químicos que se encuentran en un estado inestable y que tienden a reaccionar frente a otros elementos buscando la estabilidad, en la cual los reactivos (elementos iniciales e inestables) dan lugar a los productos (elementos finales y estables) cediendo en este proceso de estabilización parte de su energía.

Se consideran reactivos aquellos productos que pueden sufrir reacciones de gran potencial energético por mezcla, frotamiento o contacto con productos incompatibles, y que pueden en algunos casos derivar en inflamación o explosión. [17]



*Ilustración 2-4-Estados de energía. Fuente [16]*

Las reacciones químicas de este tipo, requieren a menudo una cierta cantidad de energía de activación. Cuando se proporciona una cantidad pequeña de energía de activación a una mezcla de hidrógeno y oxígeno, por ejemplo en forma de chispa, las moléculas reaccionan de forma vigorosa, lanzando una cantidad considerable de calor, y obteniendo agua como producto final.

La formación de agua mediante la reacción de hidrógeno y oxígeno es reversible, es decir, que si disponemos de agua en un estado de baja energía, si aplicamos una cierta cantidad de energía podremos obtener hidrógeno y oxígeno. [16]

### 2.3.3. Contenido energético del hidrógeno

Cuando un combustible reacciona con el oxígeno en un proceso de combustión exotérmico, los productos de la combustión son determinados elementos (dependen del combustible) + agua + calor.

La energía liberada en un proceso de combustión se cuantifica como poder calorífico superior (PCS), que aprovecha la energía de condensación del agua, y el poder calorífico inferior (PCI), que no aprovecha esa energía. Estos dos conceptos expresan la cantidad de energía que hay en una determinada porción de masa. Se expresa en J/Kg en el SI.

Combustible	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)
Hidrógeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Diesel	44,8	43,5

**Tabla 2-2-Contenido energético de distintos combustibles (a 25 °C y 1 atm). Fuente [5]**

En la tabla se representa el contenido energético de distintos combustibles. El hidrógeno (que en estas condiciones se encuentra en estado gaseoso) es el combustible con mayor contenido energético por unidad de masa, y casi triplica el contenido de energía de la gasolina.

La energía liberada por el hidrógeno en una reacción de combustión es aproximadamente 2,5 veces el calor de combustión de los hidrocarburos. Esto es: para una determinada carga la masa necesaria de hidrógeno es aproximadamente un tercio de la masa necesaria de un hidrocarburo. Esto es especialmente importante en aplicaciones donde el peso del combustible es crucial, como en los programas espaciales.

Este alto contenido de energía del hidrógeno implica a su vez, que una explosión de este gas es también más violenta que la de cualquier hidrocarburo. Es decir, a igualdad de masas la explosión de hidrógeno será más destructiva que la de los hidrocarburos comunes. Sin embargo, la duración de la deflagración suele ser inversamente proporcional al contenido energético del combustible, por lo tanto, un fuego de hidrógeno se extinguirá con mayor rapidez que un fuego de hidrocarburo.

La densidad energética de un combustible expresa la cantidad de energía para un determinado volumen de combustible. Al ser más compleja la estructura molecular de los hidrocarburos, estos tienen mayor densidad energética que el hidrógeno, cuya densidad energética es muy baja (unas cuatro veces menor que la de la gasolina).

Como consecuencia directa de esto, se necesita un volumen de almacenamiento mucho mayor para una cantidad de hidrógeno equivalente en contenido energético a un hidrocarburo. [5]

### **2.3.4. Punto de encendido o Flash-point**

Punto de encendido \*(según la norma UNE-EN ISO 13943)

Es la mínima temperatura (°C) a la que una sustancia combustible, en presencia del aire, emite suficiente cantidad de vapor para que la mezcla sea susceptible de inflamarse, en presencia de un foco de ignición o por el aporte de una energía de activación externa. Este término suele aparecer en la bibliografía inglesa bajo el nombre de flashpoint, y en la bibliografía en castellano se identifica frecuentemente con el punto o temperatura de inflamación.

Para que se produzca una combustión (reacción rápida de oxidación exotérmica) es necesaria la presencia de un combustible (por ejemplo, hidrógeno) en mezcla con un

comburente (por ejemplo, oxígeno), en proporciones tales que la mezcla sea susceptible de arder ante la presencia de una energía de activación.

Todos los combustibles, ya sean sólidos (por ejemplo, madera), líquidos (por ejemplo, gasolina) o gaseosos, arden en estado gaseoso, es decir hace falta una determinada cantidad de energía previa para llevar al combustible desde su estado líquido o sólido al estado gaseoso (fenómeno denominado pirolisis). Esta energía se denomina flash point, y es la mínima energía necesaria para que el combustible genere suficiente cantidad de vapores para que, en mezcla con el aire, y ante la presencia de una fuente de ignición se produzca la combustión.

Combustible	Flash Point(°C)
Hidrógeno	<-253
Metano	-188
Propano	-104
Gasolina	aprox -43
Diesel	aprox 60

*Tabla 2-3 Punto de inflamación de distintos combustibles (a 1 atm). Fuente [5]*

### 2.3.5 Punto de inflamación

Punto de inflamación \*(según norma UNE-EN ISO 13943)

Existe otra temperatura específica y es aquella a la que un combustible emite vapores con suficiente velocidad para propiciar la combustión continuada. Dicha temperatura se denomina punto de inflamación (firepoint en inglés), y suele estar unos grados por encima del punto de encendido.

### 2.3.6. Punto de autoignición

Temperatura de ignición espontánea o de autoignición. Es la mínima temperatura a la que debe calentarse un combustible en presencia de aire para producir su ignición espontánea sin el aporte de una energía de activación externa o fuente de ignición. [17]

Combustible	T (°C) de autoignición
Hidrógeno	595
Metano	538
Propano	450
Gasolina	450
Diesel	330

Tabla 2-4 Punto de autoignición de distintos combustibles (a 1 atm). Fuente [17]

### 2.3.7 Rango de inflamabilidad

Para que sea posible la ignición, debe existir una concentración de combustible suficiente en una atmosfera oxidante. Una vez que se inicia la combustión es imprescindible un aporte continuo de combustible y de oxidante para que se mantenga. Pero no todas las mezclas combustible-comburente son susceptibles de arder, sino que solamente reaccionarán algunas proporciones de mezcla

determinadas. Se definen los límites de inflamabilidad como los limites extremos de concentración de un combustible en mezcla con un oxidante.

**El límite superior de inflamabilidad** es la máxima concentración de vapores de combustible en el aire, por encima de la cual no se produce la combustión.

**El límite inferior de inflamabilidad** es la mínima concentración de vapores de combustible en mezcla con el aire, por debajo de la cual no se produce la combustión.

Estas concentraciones se expresan en porcentaje en volumen de vapores de combustible en mezcla con oxidante. Los valores que aparecen en la bibliografía se suelen dar en porcentaje de vapores de combustible en mezcla con aire.[17]

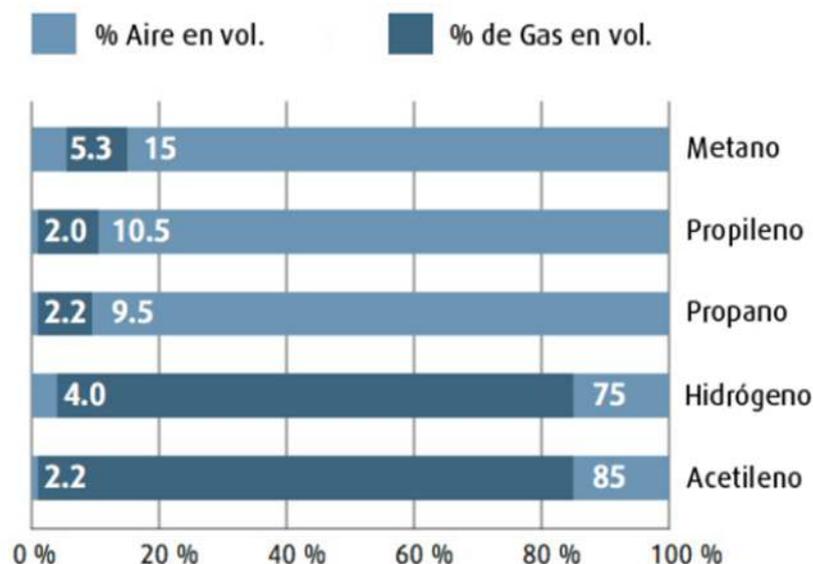


Tabla 2-5 Rangos de inflamabilidad de distintos combustibles. Fuente [5]

Se puede representar gráficamente la curva de la intensidad de la reacción en función de la concentración de combustible en porcentaje de volumen de aire, como en la figura siguiente

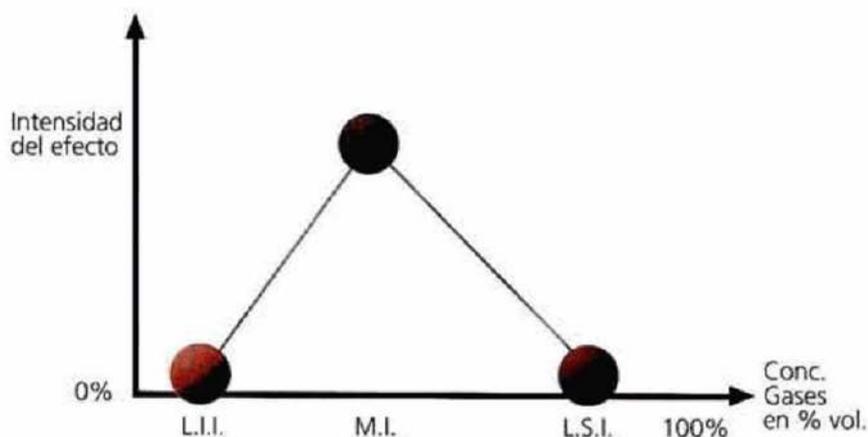


Tabla 2-6 Límites inflamabilidad. Fuente [17]

Para cada mezcla gas o mezcla de gases existe una cierta concentración que es exactamente la necesaria para que su combinación con el oxígeno produzca una reacción de rendimiento al 100%. En este punto es donde mayor y más notable se hace la intensidad de la combustión, y se le denomina Mezcla Ideal (M.I.).

Es en este punto donde la mezcla, en proporciones estequiométricas, arde a [a perfección, mientras que cerca de los límites lo hace con cierta dificultad.

Combustible	LII	MI	LSI
Hidrógeno	4	28,8	75
Metano	5	9	15
Propano	2,1	4	9,5
Gasolina	0,7	1,6	7

Tabla 2-7 . Límites de inflamabilidad en porcentaje de volumen de aire (a 1 atm). Fuente [17]

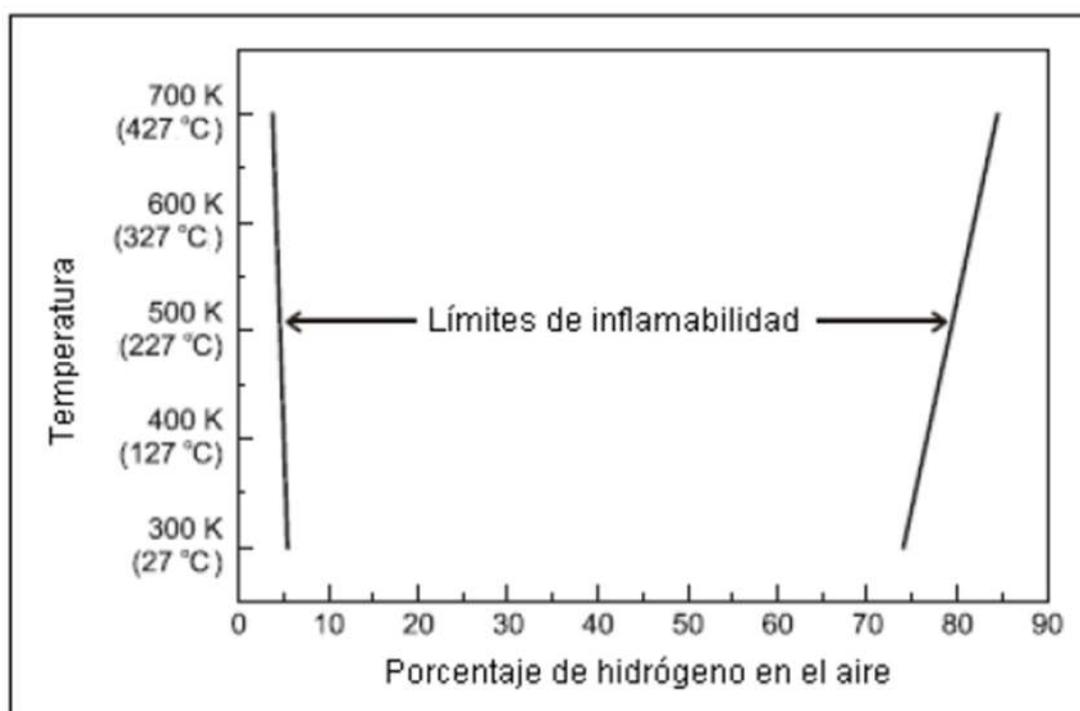
Tabla 2.5. Límites de inflamabilidad en porcentaje de volumen de aire (a 1 atm). Fuente [17]

Los factores que influyen en los límites de inflamabilidad son básicamente la temperatura y la concentración de oxígeno.

### 2.3.7.1. El efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura es especialmente importante, ya que la temperatura afecta tanto al combustible como al comburente. El aumento de temperatura actúa sobre dos

factores. Por un lado, el aporte de energía calorífica al combustible hace que este se aproxime a la temperatura de inflamación del material y en consecuencia que concentraciones menores puedan resultar inflamables. Por otro lado, la mayor temperatura del comburente disminuye el efecto refrigerante del aire del recinto. De esta manera cuando la temperatura aumenta el rango de inflamabilidad se modifica tendiendo a desplazar el valor del L.I.I. hacia el valor cero en la misma proporción que tiende a desplazar el L.S.I. hacia valores más elevados, con lo cual el rango de inflamabilidad se amplía.[17]



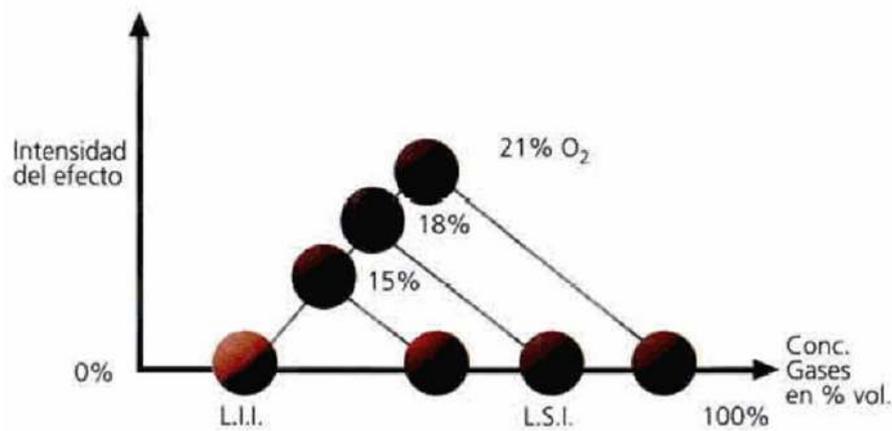
*Ilustración 2-5 variación de los límites inflamabilidad del hidrógeno con relación a la temperatura. Fuente [17]*

Figura 2.6. Variación de los límites inflamabilidad del hidrógeno con relación a la temperatura. Fuente [17]

### 2.3.7.2. La variación en la concentración de oxígeno

La consecuencia de la variación de oxígeno afecta a los límites de inflamabilidad de forma distinta. Por una parte, la mezcla cerca del L.I.I apenas es inflamable debido a la pobre concentración de combustible. Si el contenido de oxígeno en el aire es normal o bajo apenas va a influir en el inicio de la combustión, ya que cerca de este límite las concentraciones de oxígeno están siempre en exceso.

El descenso de la concentración de oxígeno en el aire provocará un descenso del valor de la mezcla ideal que afectará al L.S.I que descenderá de forma lineal. [17]



*Ilustración 2-6 Figura 2.6. Variación de M.I con la concentración de oxígeno. Fuente [17]*

Figura 2.6. Variación de M.I con la concentración de oxígeno. Fuente [17]

### 2.3.8 Propiedades de las llamas de hidrógeno.

La llama es una zona de gases incandescentes cuya temperatura es variable y depende de factores como el tipo de combustible y la concentración de comburente.

La norma ISO 13943 define la llama como la zona de combustión en fase gaseosa, usualmente con emisión de luz.

La llama es un fenómeno propio de la combustión, que se manifiesta como fenómeno luminoso acompañado de una producción de calor. El grado de luminosidad o intensidad de la llama dependerá de la naturaleza del combustible y de la aportación del comburente [19]

En concreto las llamas de hidrógeno, son de color azul claro y casi invisible a la luz del día.

En muchos aspectos el fuego de hidrógeno puede ser más seguro que un fuego de gasolina, ya que el hidrógeno gaseoso, debido a su alta flotabilidad y difusividad, se eleva rápidamente en el aire, y como consecuencia estas llamas son muy localizadas y verticales.



**Ilustración 2-7 . Comparativa entre fuego de hidrógeno (izquierda) y fuego de gasolina (derecha). Fuente [18]**

Figura 2.7. Comparativa entre fuego de hidrógeno (izquierda) y fuego de gasolina (derecha). Fuente [18]

En la imagen de la izquierda, la llama de hidrógeno en forma de dardo, aunque mucho más energética que la de gasolina casi no afecta al interior del coche, debido a la alta velocidad de quemado, 3 a 6 cm/min frente a los 0,3 a 1,2 cm/min del metano, o a los 0,2 a 0,9 cm/min de la gasolina, este combustible se consumirá más rápidamente que los otros. Por el contrario, el fuego de gasolina se expande a la vez que se vierte, y afecta a los combustibles con los que entra en contacto (por ejemplo, interior de coche), y aunque sea menos energético provocara más daños. [5]

### 2.3.9 Fragilización

El hidrógeno es un elemento químico muy activo, y reacciona muy fuertemente con las sustancias metálicas provocando cambios en su red cristalina, tales como la expansión de esta, perturbación de los electrones del metal, así como cambios en las propiedades mecánicas del metal, que pueden derivar en la aparición de fracturas mecánicas. [5]

La fragilización por hidrógeno es especialmente devastadora debido a la naturaleza del fallo originado. Dicho fallo sucede a tensiones muy pequeñas (en comparación a las que serían necesarias en ausencia del hidrógeno), es bastante frágil y tiene un periodo de "incubación" tan variable que lo hace prácticamente impredecible. Los factores conocidos que influyen el índice y la severidad del fenómeno incluyen: la concentración de hidrógeno, su presión, temperatura, pureza, tipos de impurezas, composición del metal, nivel de fatiga, medida de grano, historia sobre su microestructura y tratamiento térmico. La existencia de humedad en el gas de hidrógeno puede conducir a la fragilización del metal debido a la formación de grietas como consecuencia de la fatiga.[16]

## 2.4. PROPIEDADES FÍSICAS

Seguidamente se exponen tanto propiedades del hidrógeno tales como densidad, temperatura crítica, etc., así como graficas de funciones de las propiedades del hidrogeno. Estos datos se han obtenido del banco de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en ingles) en el sitio web <http://webbook.nist.gov> de libre acceso, se pueden obtener distintas propiedades y funciones de distintos elementos o compuestos.

### 2.4.1 Diagrama de fases del hidrógeno

En condiciones estándar de presión y temperatura, el estado de agregación según el diagrama de fases del hidrógeno es gaseoso.

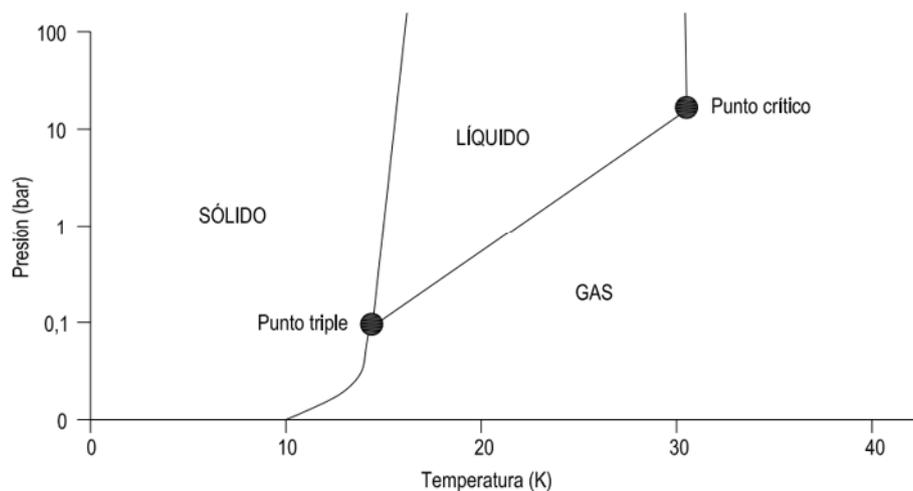
El punto triple  $T_{PT}$  del hidrógeno fue medido por Henning and Otto [9], y por Clusius and Weigand [10]. Los valores obtenidos respectivamente fueron: 13.96 K a 0.0721 bar, y 13.95 K a la misma presión. Los parámetros de Temperatura crítica, presión crítica y densidad crítica fueron determinados por Onnes y colaboradores [11].

En la siguiente tabla se resumen las propiedades físicas del hidrógeno

Temperatura crítica (Tc)	33.145 K
presión crítica (Pc)	12.964 bar
Densidad crítica ( $\delta_c$ )	0.031264 g/cm <sup>3</sup>
Volumen critico (Vc)	64.479 cm <sup>3</sup> /mol
Punto normal de ebullición (PNE)	20.369 K

**Tabla 2-8 Propiedades físicas del hidrógeno**

Tabla 2.3. Propiedades físicas del hidrogeno



**Ilustración 2-8 Diagrama de fase P-T del hidrógeno. Fuente [5]**

Figura 2.3 Diagrama de fase P-T del hidrógeno. Fuente [5]

La curva de transición de líquido-sólido se da a muy baja temperatura, es por ello por lo que, en condiciones normales, el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso.

#### 2.4.2. Densidad absoluta y densidad relativa

Al ser el hidrógeno el elemento de menor peso atómico es el elemento químico de menor densidad, tanto en estado líquido como en estado gaseoso. La densidad indica la cantidad de masa de una sustancia que se encuentra en un volumen bajo ciertas condiciones de temperatura y presión.

En CN (condiciones normales:  $0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$  y  $1\text{ atm} = 101325\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ) la densidad del hidrógeno es  $0,08988\text{ Kg/m}^3$ . Esta no sufre cambios apreciables a bajas presiones, pero si hay un aumento de densidad a altas presiones, por ejemplo, a  $25^{\circ}\text{C}$  y  $300\text{ bar}$  la  $\delta$  (densidad) es  $20,537\text{ Kg/m}^3$ , aproximadamente 250 veces más que a  $25^{\circ}\text{C}$  y presión estándar.[12].

La densidad relativa expresa la relación entre la densidad de una sustancia, respecto de la densidad de otra sustancia de referencia.

En el caso de gases y vapores, el aire es la sustancia de referencia cuya densidad en CN de  $1,203\text{ Kg/m}^3$ . Por lo tanto, gases con un valor de referencia inferior a 1.0 son más ligeros que el aire, con lo cual tenderán a subir para flotar encima del aire, por el contrario, cuando la densidad relativa del gas sea superior a 1.0, este será más pesado que el aire y tenderá a acumularse en zonas bajas.

Por otro lado, la sustancia de referencia para líquidos es el agua cuya densidad es  $1000\text{ Kg/m}^3$ . [5]

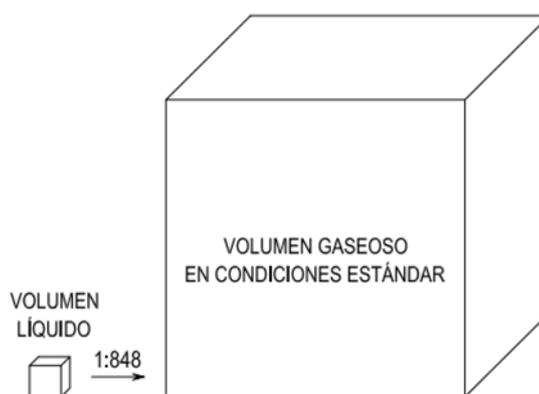
Densidad del líquido (Temperatura de ebullición)	70.8 Kg/m <sup>3</sup>
Densidad del gas (CN)	0.0899 Kg/m <sup>3</sup>
Densidad relativa del gas (aire=1)	0.0696
Densidad relativa del líquido (agua=1)	0.0708

**Tabla 2-9 Valores de densidad del hidrógeno. Fuente [5]**

Tabla 2.3. Valores de densidad del hidrogéno. Fuente [5]

En la tabla se puede apreciar la diferencia de densidades entre el hidrógeno gaseoso y el hidrógeno líquido.

Con la relación de expansión, es decir, el volumen al que se almacena un gas o liquido comparado con el volumen que este gas o liquido ocupa a presión y temperatura normales, se puede entender la necesidad de comprimir el gas para su almacenamiento.



**Ilustración 2-9 Relación de Expansión del hidrógeno. Fuente [13]**

Figura 2,4. Relacion de Expansión del hidrogéno. Fuente [13]

Esto significa que, por una parte, de hidrógeno líquido almacenado, al vaporizarse se expondrá hasta condiciones atmosféricas y ocupará 848 veces más el volumen inicial de almacenamiento.[13]

En términos de masa, el hidrógeno tiene casi tres veces el contenido de energía de la gasolina: 120 MJ/kg para el hidrógeno frente a 44 MJ/kg para la gasolina. Sin embargo, en términos de volumen, la situación se invierte; el hidrógeno líquido tiene una energía de 8 MJ/L mientras que la gasolina tiene una energía de 32 MJ/L. Se requerirán capacidades de almacenamiento de hidrógeno a bordo de 5 a 13 kg de hidrógeno para cumplir con la autonomía de los actuales vehículos de combustibles fósiles, que son unos 500Km en vehículos livianos.[14]

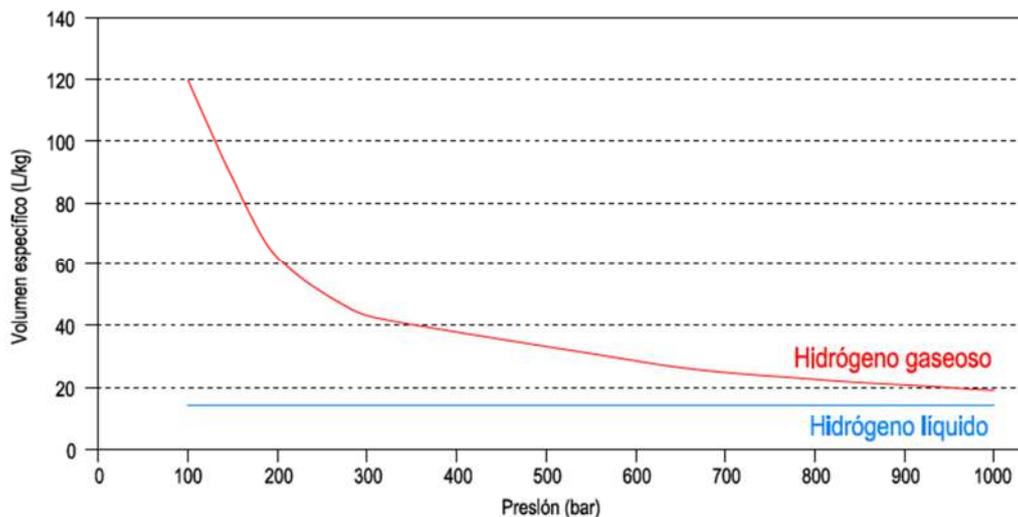
### 2.4.3. Factor de compresibilidad

A bajas presiones (mucho más bajas que la del punto crítico) y/o altas temperatura (mucho más alta que la del punto crítico) el comportamiento de los gases se puede considerar ideal. Para modelar el comportamiento de los gases reales se utiliza el factor de corrección Z. la desviación de un gas con respecto de su comportamiento normal se hace mayor cuanto más cerca esta de su punto crítico. Este factor de compresibilidad se puede entender como:

$$Z = \frac{v_{real}}{v_{CN}} \times P$$

Donde  $v_{real}$  es el volumen ocupado por el gas (o del recipiente que lo contiene),  $v_{CN}$  es el volumen específico del gas en condiciones normales (es la medida estándar para cuantificar la cantidad de hidrógeno en este caso) y P la presión a la que se encuentra.

El factor de compresibilidad es de gran utilidad para conocer qué cantidad de gas hay en un recipiente



**Ilustración 2-10 Volumen ocupado por un Kg de hidrógeno. Fuente [5]**

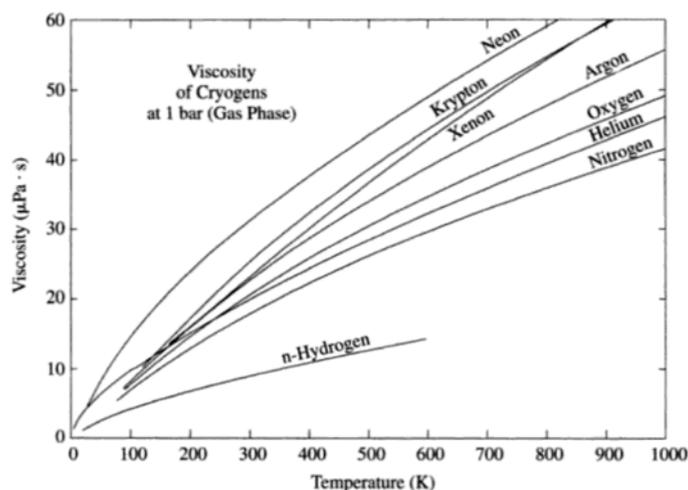
Figura 2.5. Volumen ocupado por un Kg de hidrógeno. Fuente [5]

En la figura se puede apreciar que el volumen inicial (120 litros) de H<sub>2</sub> gaseoso a presión atmosférica, se reduce cuando se incrementa la presión. En estado líquido, el volumen apenas se ve afectado por el aumento de presión.

Evidentemente el comprimir el hidrógeno reduce considerablemente su volumen, por lo que esta operación es el sistema habitual utilizado para su almacenamiento, aunque la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de compresión es cuantiosa.

#### 2.4.4. Viscosidad

La resistencia a fluir que opone una sustancia se denomina viscosidad. Esta propiedad que cobra relevancia cuando se realizan cálculos relacionados con el almacenado y transporte de un fluido, sobre todo en el diseño de tuberías, bombas y compresores.



**Ilustración 2-11 Viscosidad de distintos. Fuente [12]**

Figura 2.6. Viscosidad de distintos. Fuente [12]

En la figura 2.6. a presión constante la viscosidad del hidrógeno varía de forma importante con el efecto de la temperatura. En la tabla 2.4 la viscosidad del hidrógeno cambia ligeramente por efecto de la presión cuando la temperatura se mantiene constante.

T (K)	273,15	298,15	323,15	373,15
T (Cº)	0	25	50	75
P (bar)	viscosidad $\mu$ (uPa·s)			
1,0132	8,397	8,915	9,419	9,91
100	8,658	9,153	9,638	10,113
200	8,966	9,427	9,884	10,336
300	9,328	9,749	10,173	10,597

**Tabla 2-10 Viscosidad del hidrógeno. elaboración propia a partir de [15]**

Tabl 2.4. Viscosidad del hidrogéno. Elaboracion propia a partir de [15]

### 2.4.5. Fugas

Las moléculas de hidrógeno pueden difundirse a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables al resto de gases debido a su tamaño (mucho más pequeñas que el resto de los gases).

Esta característica hace del hidrógeno un elemento más difícil de contener que otros gases.

En el diagrama de fases del hidrógeno, el punto de ebullición es de 20,369 K (-252,78°C), esto quiere decir que por encima de esta temperatura el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso. El punto de ebullición de una sustancia pura aumenta a medida que se eleva la presión. Desafortunadamente, el punto de ebullición del hidrógeno puede aumentarse

únicamente hasta un máximo de  $-240^{\circ}\text{C}$  aplicando aproximadamente 13 bar. El pequeño tamaño de la molécula que aumenta la probabilidad de que se produzca una fuga, también da lugar a que el hidrógeno que haya escapado del lugar donde estaba almacenado se diluya con rapidez, especialmente si nos encontramos al aire libre.

Cuando el hidrógeno se utiliza como combustible, el hecho de que pueda producirse una fuga hace necesario prestar una especial atención en el diseño del sistema de carburante, para asegurarse de que cualquier fuga pueda dispersarse y diluirse de la forma más fácil posible.[16]

## **CAPÍTULO 3**

# **PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

### 3.1. TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN

Se presentarán brevemente las distintas técnicas de producción más utilizadas, ya que no es el objetivo de este trabajo ahondar en las tecnologías de producción del hidrógeno, aunque se ha considerado adecuado hacer una mención sobre este tema.

Una fuente de producción de hidrógeno puede ser cualquier sustancia que contenga en su composición este elemento. Es decir, el hidrógeno puede ser producido a partir del agua, de los hidrocarburos, y de cualquier materia orgánica de origen animal o vegetal.

El reformado a partir de los hidrocarburos como el gas natural, metanol, o destilados del petróleo entre otros, es el proceso más habitual de obtención de hidrógeno.

Por medio de la electrolisis del agua, indistintamente del origen de la electricidad utilizada se produce hidrógeno y oxígeno

Otra fuente de producción son los recursos biomásicos, como los gases de vertedero, los gases de los digestores de depuración de aguas residuales. También es posible obtener hidrógeno de compuestos sin carbón como el amoníaco o el hidruro de boro.

En todos los casos, la obtención del hidrógeno a partir de otras moléculas requiere un aporte energético adicional.

Los compuestos con estado energético más elevado, como en el caso de los hidrocarburos, suponen una extracción más barata, ya que aportan al proceso parte de su energía. En cambio, sustancias como el agua que se encuentran en un estado energético inferior, necesitan energía en grandes cantidades para la separación de sus moléculas.[5]

	Gas Natural	Fracciones ligeras del petróleo	Nafta	Fracciones pesadas del petróleo	Carbón	Agua
Subproductos	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /S	CO <sub>2</sub> /S	O <sub>2</sub>
Producción específica de subproducto (KJ/Kmol H <sub>2</sub> )	0,25	0,3	0,32	0,37/0,003-0,005	0,43/0,002-0,01	0,5
Consumo energético teórico (KJ/Kmol H <sub>2</sub> )	41280	37500	38350	50300	57150	242000

**Tabla 3-1 Producción y consumo energético de los procesos actuales de producción de hidrógeno. [5]**

Table 3.1. Producción y consumo energético de los procesos actuales de producción de hidrógeno. [5]

Actualmente el proceso de producción de hidrógeno más utilizado y de menor coste, es el reformado de hidrocarburos, principalmente el de metano, aunque las altas emisiones de CO<sub>2</sub> para este proceso, hacen que el reformado a partir de biomasa sea una opción interesante por su importante reducción de emisiones.

El proceso de electrolisis del agua no produce residuos, pero consume importantes cantidades de energía. El impacto medioambiental de este proceso depende del origen de la energía utilizada.[5]

Se pueden englobar las tecnologías de producción de hidrógeno en cuatro categorías principales:

- Procesos termoquímicos; Reformado, Pirolisis y Gasificación
- Procesos electrolíticos.
- Procesos fotolíticos.
- Procesos termolíticos.

## **CAPÍTULO 4**

### **ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO.**

## 4.1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es el gas menos denso y entre todas las sustancias el segundo elemento con el punto de ebullición más bajo. Esta razón hace que su almacenamiento sea realmente complicado.

Por otra parte, la densidad de energía gravimétrica (energía específica KJ/Kg) del hidrógeno es muy elevada, en contrapartida su densidad de volumen (KJ/L) es baja comparada con la de otros vectores energéticos.[5]

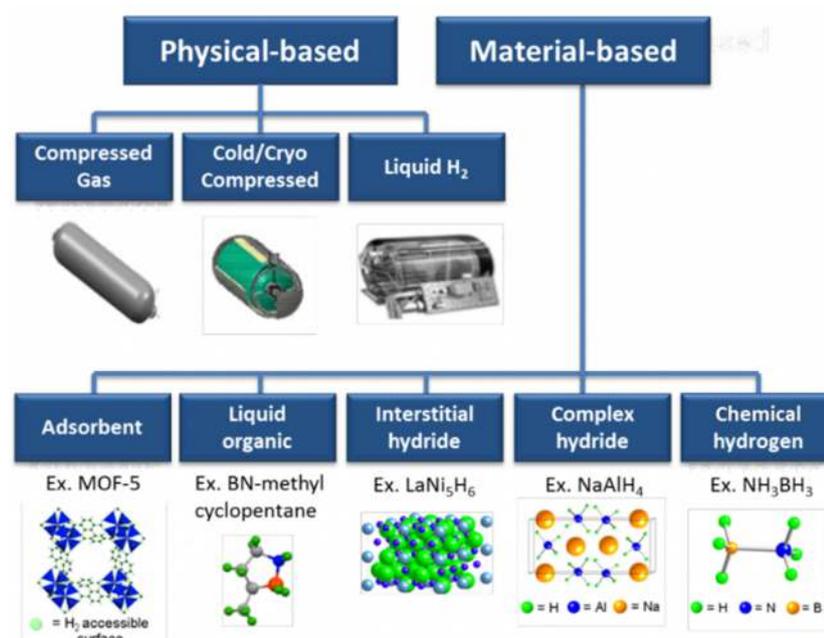
En la automoción la finalidad es que un vehículo impulsado con pila de combustible recorra al menos unos 500 Km, que supone almacenar en torno a los 5 Kg de hidrógeno, esta cantidad podría llegar hasta los 10 Kg en vehículos industriales. [20]

Actualmente hay una intensa investigación sobre el almacenamiento de hidrógeno, con el propósito de almacenar una mayor cantidad de hidrógeno en el menor volumen posible.

Las distintas alternativas propuestas son:

- Hidrógeno almacenado en hidruros
- licuefacción del hidrógeno
- Hidrógeno como porte de hidruros
- Hidrogeno comprimido

## 4.2 COMPARATIVA ENTRE TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO



*Ilustración 4-1 Distintas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Fuente [21]*

Figura 4.1. Distintas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Fuente [21]

### 4.2.1. Almacenamiento del hidrógeno en hidruros

Ciertos metales en condiciones de alta presión y temperaturas moderadas absorben el hidrógeno gaseoso formando hidruros metálicos. Cuando se calientan a baja presión expelen el hidrógeno.

Las ventajas de este almacenamiento, es que al formar el hidrógeno parte de la estructura química del metal, no se requieren altas presiones, ni temperaturas criogénicas, siendo este almacenamiento el más seguro de todos.

Por el contrario, los mejores hidruros metálicos solo contienen hasta un 8% de hidrógeno en peso, por lo que tienden a ser pesados y costosos, hasta 30 veces más pesados y 10 veces más grandes que un depósito de gasolina. [5]

### 4.2.2. Almacenamiento de hidrógeno líquido

Con la licuefacción del hidrógeno se obtiene una reducción de volumen mucho mayor que con la compresión. La densidad así obtenida es de 70.8 Kg/m<sup>3</sup>, de esta manera se mejoran los problemas de peso y volumen vinculados al almacenamiento. Sin embargo, para llevar al hidrógeno al estado líquido hace falta enfriarlo hasta temperaturas criogénicas por debajo de los -240°C, con la complejidad que estos procesos conllevan.

La energía consumida en este proceso está en entorno al 30-40% del PCI del hidrógeno.

Los depósitos para el almacenamiento de hidrógeno líquido han de estar muy bien aislados para que la transferencia de calor con el ambiente sea mínima. [5]

### 4.2.3 Almacenamiento de hidrógeno presurizado

La compresión del hidrógeno para su almacenamiento es el método más utilizado y el más desarrollado.

Conlleva un consumo de energía que depende por un lado del proceso termodinámico de compresión y por otro lado este consumo energético será mayor cuanto mayor sea la compresión.

Por lo general los compresores operan en relación con una curva politrópica tal, que la presión y el volumen se encuentran relacionados en cada momento según la siguiente expresión:

$$p \cdot V^n = \text{constante}$$

En el proceso de compresión isoterma, el índice politrópico  $n = 1$  y el trabajo  $W$  para la compresión isoterma desde las condiciones iniciales de presión  $p_o$  y volumen  $V_o$  hasta las condiciones finales de presión  $p_1$  se calculan según la expresión siguiente:

$$W = p_o V_o \ln (p_f/p_1)$$

En una compresión isoentrópica (adiabática y reversible), la ecuación es la siguiente:

$$W = \gamma / (\gamma - 1) p_o V_o [ \left( \frac{p_1}{p_o} \right)^\gamma - 1 ]$$

Donde  $\gamma$  es el coeficiente adiabático que se calcula a partir de los calores específicos de presión ( $C_p$ ) y volumen ( $C_v$ ) constantes:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Calor específico a presión constante	14.33 J/Kg K
Calor específico a volumen constante	10.12 J/Kg K

Tabla 4-1 Calores específicos del hidrógeno. Fuente [5]

Table 4.1. Calores específicos del hidrógeno. Fuente [5]

El menor trabajo de compresión se da en los procesos isotermos.

Con un compresor multietapas, para comprimir 1 Kg de hidrógeno desde presión atmosférica hasta 200 bar y 800 bar se necesitan entre 10 y 17 MJ respectivamente. Esto se equivale al 8% y al 13% respectivamente de su PCS.[5]

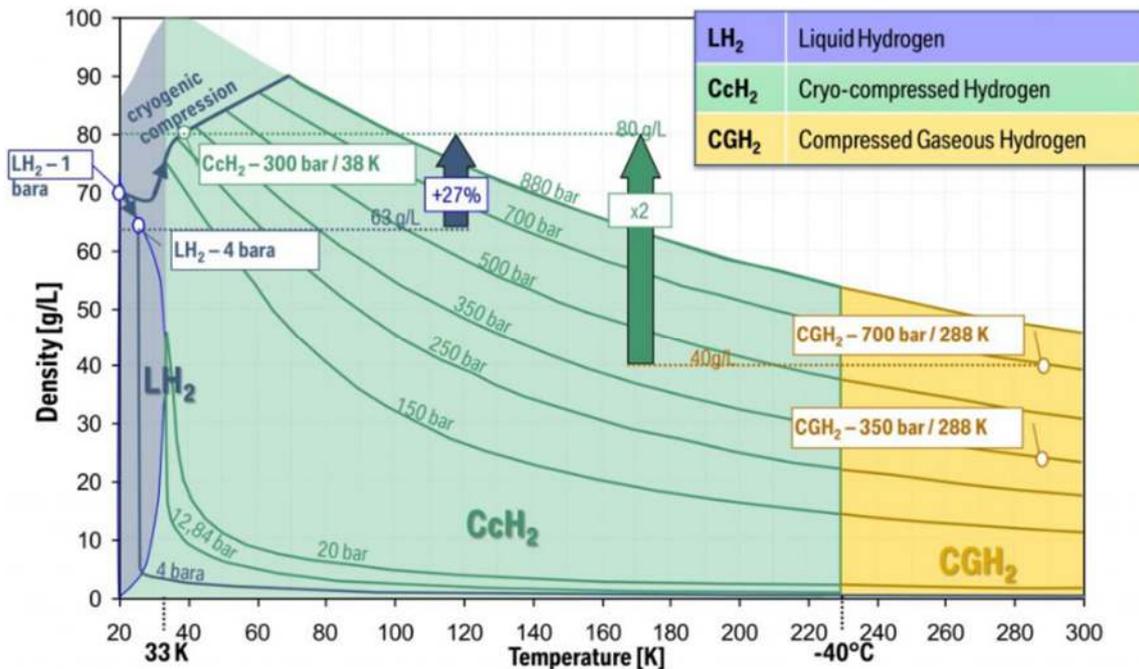


Ilustración 4-2 Diagrama densidad temperatura del hidrógeno. Fuente [29]

Figura 4.2. Diagrama densidad temperatura del hidrógeno. Fuente[29]

El hidrógeno presurizado se almacena en depósitos cilíndricos con casquetes esféricos, donde la mayoría constan de válvulas para la entrada/salida del flujo, válvulas de exceso de flujo, válvula de aislamiento manual, y dispositivos de descompresión con orificios de venteo entre otros.

Los requisitos de los depósitos en cuanto a sus propiedades mecánicas son muy exigentes debido a los inconvenientes que implica almacenar hidrógeno a tan altas presiones.

Los prototipos actuales se construyen y clasifican según distintas composiciones de fibra de vidrio, fibras de carbono y aluminio [5]

- TIPO I: Botellas cilíndricas de acero o aluminio, donde la relación peso/capacidad del depósito es 1/1.5 (Kg/l). Se utilizan normalmente en procesos de soldadura y con presiones de 200 bar. No aptas para aplicaciones automovilísticas.



*Ilustración 4-3 Depósitos Tipo I de hidrógeno comprimido. Fuente [28]*

Figura 4.3. Depósitos Tipo I de hidrógeno comprimido. Fuente [28]

TIPO II: Depósitos cilíndricos de aluminio reforzado con fibra de vidrio o carbono, con relación de peso/capacidad de 0.65/1.3 (Kg/l). En industria automovilística para gas natural o GLP o similares. Las presiones de almacenamiento son de 350 bar.



*Ilustración 4-4 Depósitos Tipo II de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente [28]*

Figura 4.4. Depósitos Tipo II de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente[28]

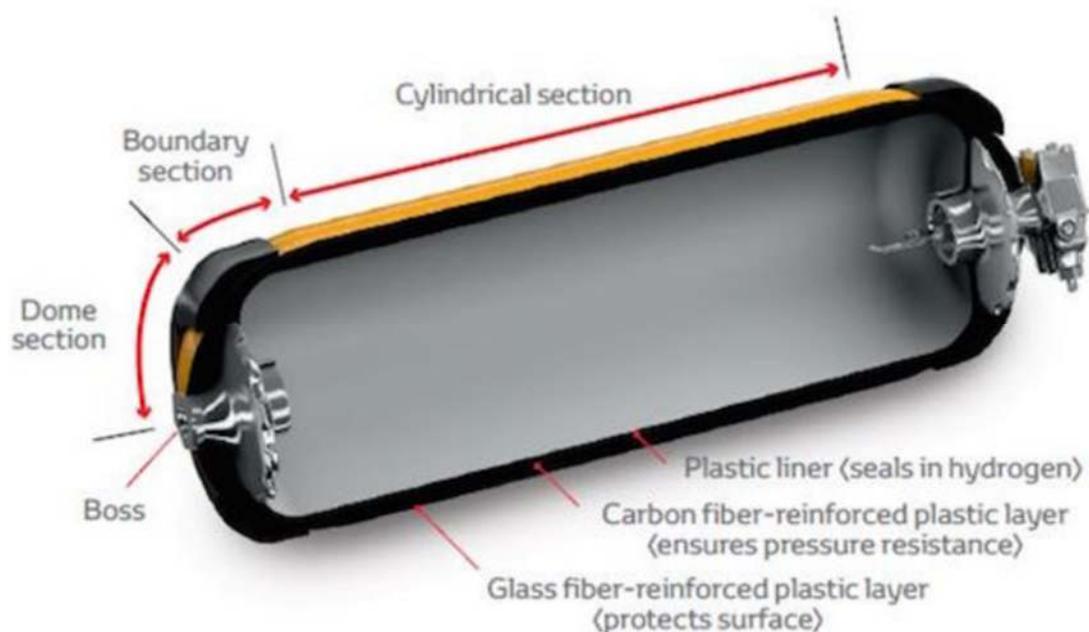
- TIPO III: Deposito formado por una capa metálica de espesor pequeño llamada Liner y reforzado por materiales compuestos como fibra de vidrio, fibra de carbono, etc. La relación peso/capacidad es de 0.3-0.45 (Kg/l). En estos depósitos el Liner evita la difusividad del hidrógeno y los esfuerzos mecánicos los soportan los materiales compuestos. La presión de almacenamiento es de 700 bar o incluso superior según la aplicación.



*Ilustración 4-5 Depósitos Tipo III de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente [28]*

Figura 4.5. Depositos Tipo III de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente[28]

- TIPO IV: En estos depósitos el Liner es de materiales poliméricos, con lo que se reduce aún más el peso, pero la difusividad del hidrógeno a través del Liner son algo mayores. Las presiones de trabajo son las mismas que para los tipos III pero soportan ciclos de carga/descargas menores.

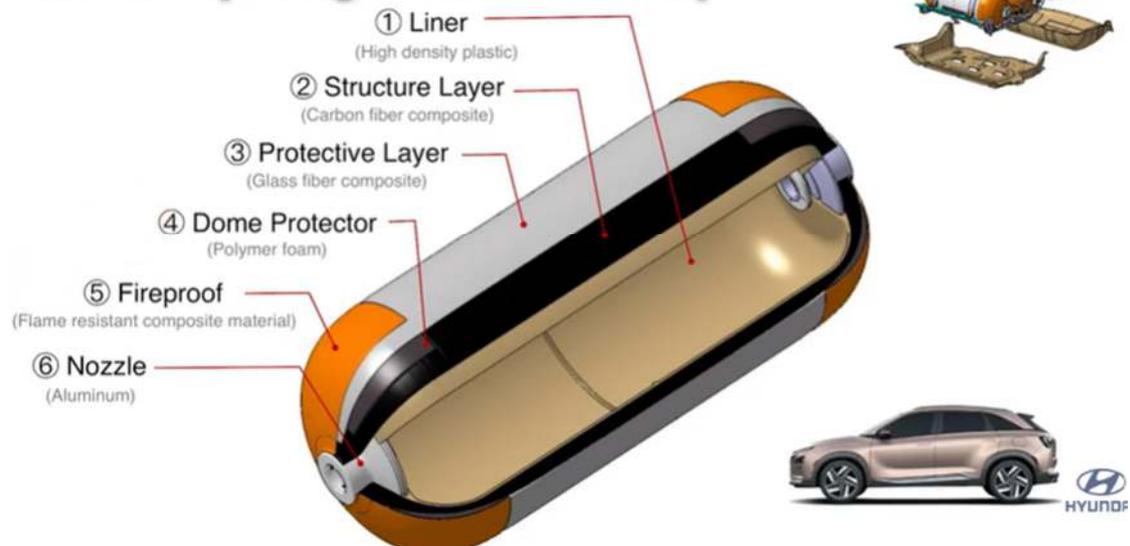


*Ilustración 4-6 Depósitos Tipo IV de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente [28]*

Figura 4.6. Depositos Tipo IV de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente[28]

- TIPO V: En estos depósitos se elimina el Liner interior, y el depósito se fabrica íntegramente de materiales compuestos de alta densidad y matrices especiales, con lo que se consigue una difusividad muy baja, ahorrando peso al conjunto. [20]

## NEXO Hydrogen Tank Safety



*Ilustración 4-7 Depósitos Tipo V de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente [28]*

Figura 4.7. Depósitos Tipo V de H<sub>2</sub> comprimido. Fuente[28]

**CAPÍTULO 5**

**LEGISLACIÓN Y NORMATIVA SOBRE EL  
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN VEHÍCULOS  
TERRESTRES**

## 5.1. INTRODUCCIÓN

La reglamentación o legislación en cuanto a una materia determinada, es competencia de las autoridades y son de obligado cumplimiento. Las autoridades pondrán los medios necesarios para que las leyes y reglamentos se cumplan.

En cuanto a las normas o estándares elaborados por los comités de normalización, su cumplimiento es optativo.

En la actualidad hay una reglamentación completa para instalaciones fijas de hidrógeno, pero existe un vacío legal en cuanto a los vehículos de hidrógeno.

Naciones Unidas está preparando, a instancias del proyecto EIHP (European Integrated Hydrogen Project), un reglamento para estos vehículos.

En España los autobuses de hidrógeno circulan gracias a un permiso especial obtenido por cumplir todas las directivas parciales aplicables, y asegurando el cumplimiento por analogía del reglamento de vehículos a gas natural, así como las propuestas del proyecto EHIP. Se ha exigido también la homologación y certificación de los depósitos de alta y baja presión y de alta y baja tensión.[24]

Por otro lado, en la normalización, numerosas organizaciones y comités trabajan distintos aspectos de las tecnologías del hidrógeno. Se pueden destacar las siguientes:

NFPA (National Fire Protection Association)

ISO (Organization for Standardization)

ISO-TC 197 dedicado exclusivamente a tecnologías energéticas del hidrógeno.

IEC (The International Electrotechnical Committee), donde existe un comité

(el IEC-TC 105) dedicado exclusivamente a pilas de combustible.[22]

## 5.2 DIRECTIVAS Y REGLAMENTOS EUROPEOS

### **5.1.1. Reglamento n.º 134 de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE) - Disposiciones uniformes relativas a la homologación de los vehículos de motor y sus componentes en relación con el rendimiento en cuanto a seguridad de los vehículos de hidrógeno [2019/795].**

En el punto 1. Del reglamento se especifica su ámbito de aplicación:

Parte I: Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno comprimido para vehículos de hidrógeno, en relación con su rendimiento en cuanto a seguridad.

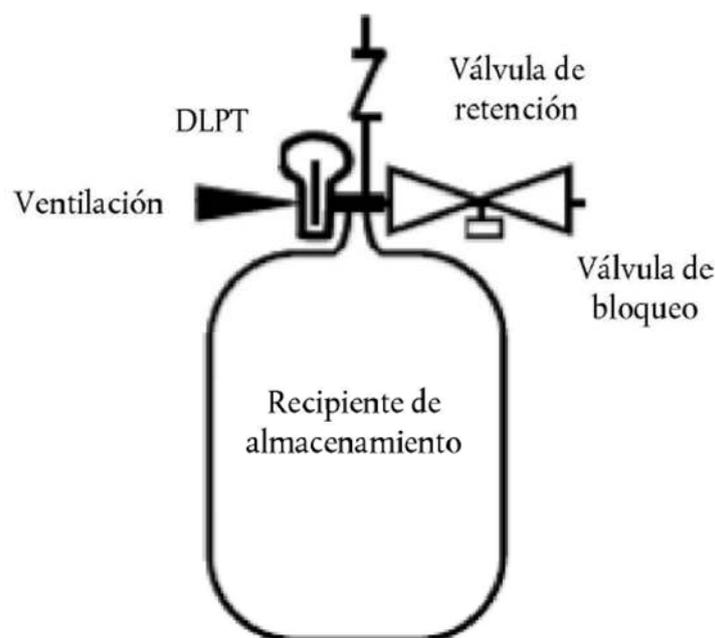
Parte II: Los componentes específicos de sistemas de almacenamiento de hidrógeno comprimido para vehículos de hidrógeno, en relación con su rendimiento en cuanto a seguridad.

Parte III: Los vehículos de hidrógeno de las categorías M y N que llevan incorporado el sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido, en relación con su rendimiento en cuanto a seguridad.

En el punto 5. Del reglamento, PARTE I: ESPECIFICACIONES DEL SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO COMPRIMIDO, figuran los requisitos aplicables al sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido. El sistema de almacenamiento de hidrógeno está compuesto por un recipiente de almacenamiento de alta presión y por dispositivos de cierre principales para tapar los orificios en su interior. La figura muestra un sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido típico, consistente en un recipiente presurizado, tres dispositivos de cierre y sus accesorios. Los dispositivos de cierre deberán incluir las funciones siguientes, que podrán estar combinadas: a) un DLPT; Dispositivo limitador de presión de activación térmica, que no se vuelve a cerrar, activado por la temperatura, que se abre y libera el hidrógeno gaseoso

b) una válvula de retención que impida el flujo inverso en el conducto de llenado;

c) una válvula de bloqueo automático que se pueda cerrar para impedir que el flujo vaya del recipiente a la pila de combustible o al motor de combustión interna. La válvula de bloqueo y el DLPT que conforman el cierre principal del flujo desde el recipiente de almacenamiento se instalarán directamente sobre cada recipiente o en su interior. Al menos un componente con función de válvula de retención se instalará directamente sobre cada recipiente o en su interior.



**Ilustración 5-1 Sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido típico. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)**

Figura 5.2. Sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido típico. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)

Todos los sistemas de almacenamiento de hidrógeno comprimido nuevos destinados al servicio de vehículos de carretera tendrán una PNT (Presión nominal de trabajo) de 70 MPa

o inferior y una vida útil de 15 años o menos, y podrán cumplir los requisitos del apartado 5.

El sistema de almacenamiento de hidrógeno deberá cumplir los requisitos del ensayo de funcionamiento que figuran en el presente apartado.

Se resumen los requisitos de los ensayos relacionados con este TFG.

#### **5.1.1.1. Ensayo de daños superficiales (sin presurización)**

El recipiente de almacenamiento se somete a daños superficiales (procedimiento de ensayo del anexo 3, punto 3.3

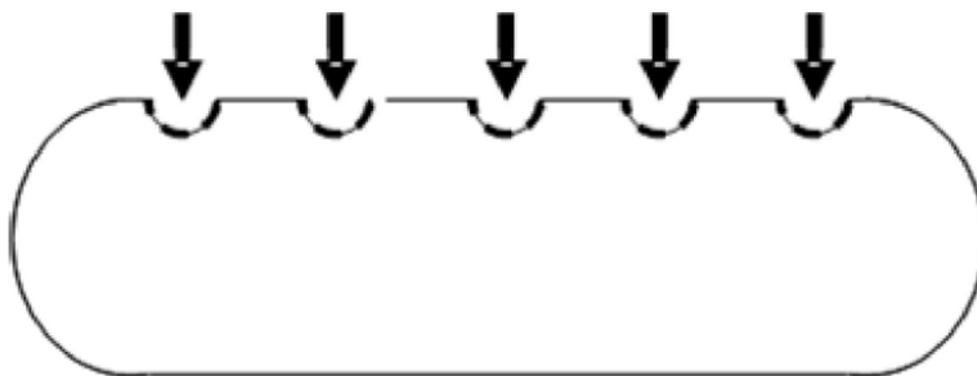
Este ensayo se desarrolla de la manera siguiente:

a) Cortes en la superficie: Se realizan dos cortes longitudinales en la superficie exterior inferior del recipiente de almacenamiento horizontal no presurizado, a lo largo de la parte cilíndrica, cerca de la zona redondeada, pero no en esa zona.

El primer corte debe tener, como mínimo, 1,25 mm de profundidad y 25 mm de longitud hacia el extremo en el que se sitúa la válvula.

El segundo corte debe tener, como mínimo, 0,75 mm de profundidad y 200 mm de longitud hacia el extremo opuesto a la válvula.

b) Impactos de péndulo: La parte superior del recipiente de almacenamiento horizontal debe dividirse en 5 zonas distintas de 100 mm de diámetro cada una (que no se superpongan). Tras 12 horas de prea condicionamiento a  $\leq -40$  °C en una cámara de atmósfera controlada, el centro de cada una de las 5 zonas debe ser golpeado por un péndulo piramidal con las caras en forma de triángulo equilátero y la base cuadrada, y con la cúspide y los bordes redondeados con un radio de 3 mm. El centro de impacto del péndulo debe coincidir con el centro de gravedad de la pirámide. La energía del péndulo en el momento del impacto con cada una de las 5 zonas marcadas en el recipiente debe ser de 30 J. El recipiente debe estar bien fijado durante los impactos del péndulo y sin presurizar.



*Ilustración 5-2 Vista lateral. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)*

Figura 5.2. Vista lateral. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)

### **5.1.1.3 Ensayo de verificación del funcionamiento del sistema de interrupción del servicio en caso de fuego**

En este apartado se describe el ensayo de resistencia al fuego con hidrógeno comprimido como gas de ensayo. Como gas de ensayo alternativo puede utilizarse aire comprimido. Se somete a una presión equivalente a la PNT un sistema de almacenamiento de hidrógeno, y se expone al fuego (procedimiento de ensayo del anexo 3, punto 5.1). Un DLPT deberá liberar los gases contenidos de manera controlada y sin romperse.

### **5.1.1.4 Procedimientos de ensayo para la verificación del funcionamiento del sistema de interrupción del servicio en caso de fuego (apartado 5.4 del presente reglamento).**

Ensayo de resistencia al fuego El conjunto de recipiente y accesorios de hidrógeno está formado por el sistema de almacenamiento de hidrógeno y otros elementos adicionales pertinentes, incluido el sistema de evacuación (como el conducto de evacuación y su revestimiento) y todas las protecciones colocadas directamente en el recipiente (como los aislantes térmicos del recipiente o las tapas o protecciones que cubren el o los DLPT).

Para determinar la posición del sistema con respecto al foco inicial del fuego (localizado), se utiliza uno de los dos métodos siguientes: a) Método 1: Calificación de una instalación genérica (no específica) en un vehículo, la zona de exposición al fuego será la zona del ejemplar de ensayo más alejada del o los DLPT.

Método 2: Calificación de una instalación específica en un. Este ensayo de resistencia al fuego localizado se realiza en las zonas de exposición al fuego localizadas correspondientes a las hipótesis más desfavorables en función de las cuatro orientaciones posibles: fuego procedente del habitáculo, del compartimento para equipajes, del alojamiento de las ruedas o de un charco de gasolina en el suelo.

El recipiente podrá someterse a un fuego envolvente sin ninguna protección, como se describe en el anexo 3, punto 5.2. del Reglamento nº134

Los requisitos de ensayo que figuran a continuación se aplican tanto si se utiliza el método 1 como el método 2:

a) El conjunto de recipiente y accesorios se llena de hidrógeno gaseoso comprimido al 100 % de la PNT (+ 2/ - 0 MPa). Se coloca horizontalmente, a 100 mm aproximadamente por encima del foco del fuego.

b) Porción localizada del ensayo de resistencia al fuego:

i) la zona de exposición al fuego localizada está situada en la parte del ejemplar de ensayo más alejada del o los DLPT; si se selecciona el método 2 y se detectan más zonas vulnerables para una configuración específica de la instalación en el vehículo, la zona más vulnerable que esté más alejada del o los DLPT se colocará directamente sobre el foco inicial del fuego;

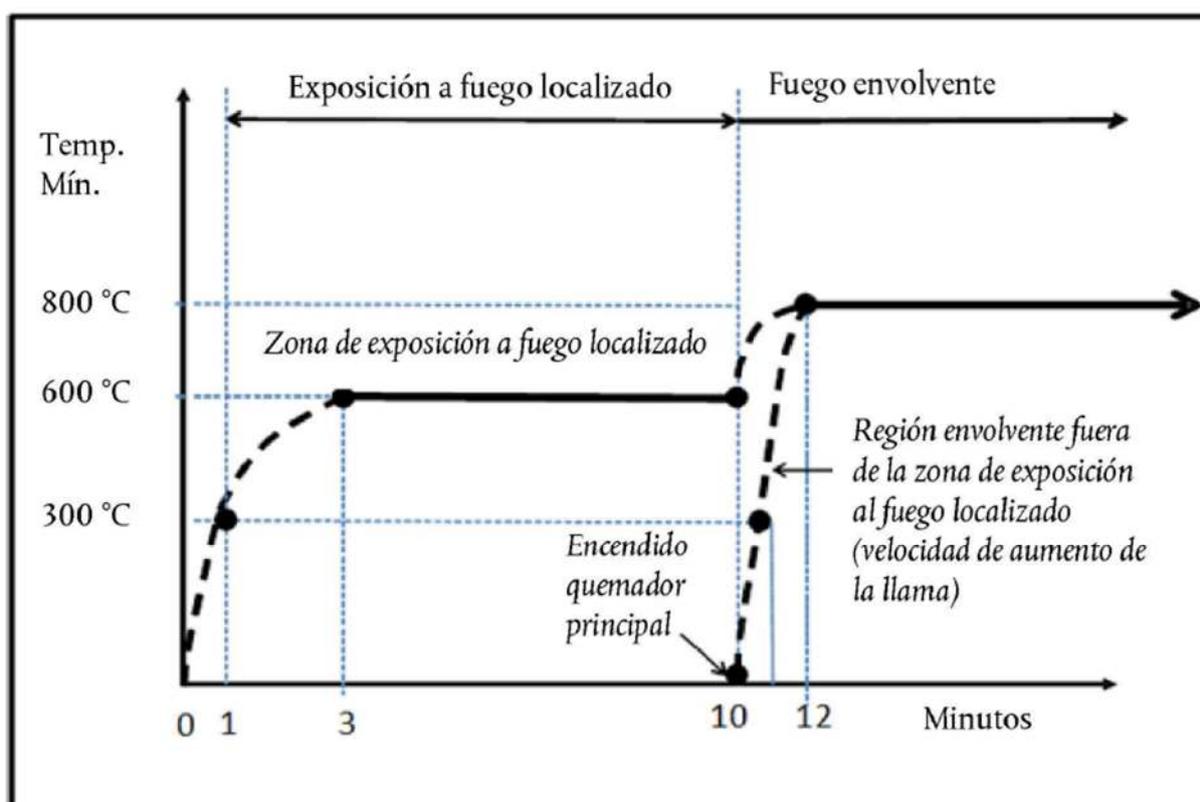
ii) el foco del fuego está formado por quemadores de GLP dispuestos de manera que generen una temperatura mínima uniforme en el ejemplar de ensayo, medida con un mínimo de 5 termopares que cubran la longitud del ejemplar de ensayo hasta un máximo

de 1,65 m (al menos 2 termopares se situarán en la zona de exposición al fuego localizada y como mínimo otros 3 espaciados a la misma distancia y a no más de 0,5 m en la zona restante), situados a 25 ( $\pm$  10) mm de la superficie externa del ejemplar de ensayo en su eje longitudinal; a discreción del fabricante o del laboratorio de ensayo, podrán colocarse termopares adicionales en los puntos de detección del DLPT o en otros lugares, con fines opcionales de diagnóstico;

iii) para garantizar un calentamiento uniforme, se utilizan paravientos;

iv) el origen de las llamas está en un foco de 250 ( $\pm$  50) mm de longitud situado debajo de la zona de exposición localizada del ejemplar de ensayo; la anchura del foco ocupa todo el diámetro del sistema de almacenamiento; si se selecciona el método 2, se reducirán la longitud y la anchura, si es necesario, para tener en cuenta las características específicas del vehículo;

v) como se muestra en la figura, la temperatura de los termopares en la zona de exposición al fuego localizada aumenta continuamente hasta 300 °C como mínimo en el minuto siguiente a la ignición y hasta 600 °C como mínimo en los 3 min siguientes a la ignición, y se mantiene en 600 °C como mínimo durante los 7 min siguientes; la temperatura en la zona de exposición al fuego localizada no excederá de 900 °C durante este período; la conformidad con los requisitos térmicos empieza 1 min después del inicio del período, con límites mínimo y máximo, y se basa en una media móvil de 1 min por cada termopar en la zona en cuestión (nota: la temperatura fuera de la zona del foco inicial del fuego no se precisa durante los 10 primeros minutos siguientes a la ignición).



**Ilustración 5-3 Perfil de temperaturas del ensayo de resistencia al fuego. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)**

Figura 5.3. Perfil de temperaturas del ensayo de resistencia al fuego. Fuente Reglamento nº 134 (CEPE)

c) Porción envolvente del ensayo de resistencia al fuego.

En los 2 min siguientes, la temperatura en toda la superficie del ejemplar de ensayo aumentará hasta los 800 ° C como mínimo y el foco del fuego se extenderá hasta generar una temperatura uniforme en toda la longitud, hasta 1,65 m, y en toda la anchura del ejemplar de ensayo (fuego envolvente).

La temperatura mínima se mantiene en 800 °C, y la temperatura máxima no excederá de 1 100 °C. La conformidad con los requisitos térmicos empieza 1 min después del inicio del período, con límites mínimo y máximo constantes, y se basa en una media móvil de 1 min por cada termopar.

El ejemplar de ensayo se mantiene a la temperatura especificada (condición de fuego envolvente) hasta que se produzca la evacuación en el sistema por medio del DLPT y la presión caiga por debajo de 1 MPa. La evacuación será continua (sin interrupción) y no habrá ruptura del sistema de almacenamiento.

No deberá liberarse por fuga (ni a través del DLPT) gas adicional que dé lugar a una llama de longitud superior a 0,5 m más allá del perímetro de la llama aplicada.

#### **5.1.1.5. Integridad del sistema de combustible después de una colisión.**

El sistema de combustible del vehículo cumplirá los requisitos siguientes tras los ensayos de colisión del vehículo de conformidad con los Reglamentos siguientes y la aplicación de los procedimientos de ensayo que figuran en el anexo 5 del presente Reglamento.

a) ensayo de colisión frontal de conformidad con el Reglamento n.o 12 o con el Reglamento n.o 94. (estos reglamentos se especifican en el punto 5.1.1.6)

b) ensayo de colisión lateral de conformidad con el Reglamento n.o 95. (este reglamento se especifica en el punto 5.1.1.6)

En caso de que uno de los ensayos de colisión del vehículo especificados no sea aplicable al vehículo, o ninguno de los dos lo sea, el sistema de combustible deberá someterse a las aceleraciones alternativas pertinentes que figuran a continuación, y el sistema de almacenamiento de hidrógeno deberá estar instalado en una posición que se ajuste a los requisitos del punto 7.2.4.

Punto 7.2.4.1. Requisitos relativos a la instalación del sistema de almacenamiento de hidrógeno que no está sujeto al ensayo de colisión frontal El recipiente se instalará de manera que quede situado detrás de un plano vertical perpendicular al eje central del vehículo y 420 mm por detrás del borde delantero del vehículo.

Punto 7.2.4.2. Requisitos relativos a la instalación del sistema de almacenamiento de hidrógeno que no está sujeto al ensayo de colisión lateral El recipiente se instalará de manera que quede situado entre los dos planos verticales paralelos al eje central del vehículo situados a 200 mm, medidos hacia dentro, de los dos bordes exteriores del vehículo próximos al recipiente.

Las aceleraciones se medirán en el lugar en el que esté instalado el sistema de almacenamiento de hidrógeno. El sistema de combustible del vehículo deberá estar instalado y sujeto en la parte representativa del vehículo. La masa utilizada deberá ser representativa de un recipiente completamente equipado y lleno o de un conjunto de recipientes.

Aceleraciones para los vehículos de las categorías M1 y N1:

a) 20 g en el sentido de la marcha (hacia adelante y hacia atrás);

b) 8 g en dirección horizontalmente perpendicular al sentido de la marcha (a la izquierda y a la derecha).

Aceleraciones para los vehículos de las categorías M2 y N2:

a) 10 g en el sentido de la marcha (hacia adelante y hacia atrás);

b) 5 g en dirección horizontalmente perpendicular al sentido de la marcha (a la izquierda y a la derecha).

Aceleraciones para los vehículos de las categorías M3 y N3:

a) 6,6 g en el sentido de la marcha (hacia adelante y hacia atrás);

b) 5 g en dirección horizontalmente perpendicular al sentido de la marcha (a la izquierda y a la derecha).

Nota:  $g = 9.8 \text{ m/s}^2$

Requisitos relativos a la instalación del sistema de almacenamiento de hidrógeno que no está sujeto al ensayo de colisión frontal.

El recipiente se instalará de manera que quede situado detrás de un plano vertical perpendicular al eje central del vehículo y 420 mm por detrás del borde delantero del vehículo.

Requisitos relativos a la instalación del sistema de almacenamiento de hidrógeno que no está sujeto al ensayo de colisión lateral.

El recipiente se instalará de manera que quede situado entre los dos planos verticales paralelos al eje central del vehículo situados a 200 mm, medidos hacia dentro, de los dos bordes exteriores del vehículo próximos al recipiente.

#### **5.1.1.5. Reglamento n.º 94 de la Comisión Económica para Europa (CEPE) de las Naciones Unidas – Prescripciones uniformes sobre la homologación de los vehículos en lo relativo a la protección de sus ocupantes en caso de colisión frontal [2018/178]**

Este reglamento define todas las especificaciones técnicas de los ensayos de colisión frontal y se aplica a los vehículos tipo M1 (máximo 9 asientos con conductor incluido).

En el punto 4 del anexo 3 se especifica la velocidad de ensayo: la velocidad del vehículo en el momento del impacto será de 56 -0/+ 1 km/h. Sin embargo, si el ensayo se efectúa a mayor velocidad de impacto y el vehículo cumple los requisitos, el ensayo se considerará satisfactorio.

En el punto 5 del anexo 8 se especifica que: las aceleraciones debidas al impacto se podrán expresar en g, siendo  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ .

#### **5.1.1.6. Reglamento no 95 de la Comisión Económica para Europa (CEPE) de las Naciones Unidas – Prescripciones uniformes sobre la homologación de los vehículos en lo relativo a la protección de sus ocupantes en caso de colisión lateral [2015/1093]**

Se especifican todos los requisitos para los ensayos de colisión lateral, y se aplica a las categorías de vehículos M1 y N1 (N1: vehículos de masa máxima autorizada inferior a 3500 Kg).

En el punto 2 del anexo 8 se especifican como velocidad mínima de impacto 24 Km/h

### **5.1.2. 2010/35/UE**

Directiva 2010/35/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de junio de 2010 sobre equipos a presión transportables. La presente Directiva establece normas de desarrollo en relación con los equipos a presión transportables, a fin de reforzar la seguridad y de garantizar la libre circulación de este tipo de equipos en la Unión. Así mismo, tiene en consideración el contenido de la Directiva 2008/68/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

**5.1.3. La Directiva 2010/35/UE deroga las directivas: 76/767/CEE, 84/525/CEE, 84/526/CEE, 84/527/CEE y 1999/36/CE. En España dicha Directiva se ha transpuesto a la legislación nacional mediante el Real Decreto 1388/2011 de 14 de octubre.**

## **5.2 REGLAMENTOS NACIONALES**

**5.2.1. Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias. Dentro de dichas instrucciones complementarias se encuentra la instrucción técnica complementaria ITC MIE APQ 5 "Almacenamiento y utilización de botellas y botellones de gases comprimidos, licuados y disueltos a presión".**

Este Real Decreto es modificado por el Real Decreto 105/2010 de 5 de febrero, por el que se modifican determinados aspectos de la regulación de los almacenamientos de productos químicos.

## **5.3. NORMAS APLICABLES AL HIDRÓGENO**

Las normas no son documentos legales, pero pueden ser tomadas como referencia en los reglamentos y, a través de la legislación, pueden ser vinculantes legalmente. En estos casos se dice que la norma está armonizada con la reglamentación, convirtiéndose, por tanto, en una norma armonizada. CEN Y CENELEC, son los homólogos europeos a los organismos de estandarización internacionales ISO e IEC, han adoptado normas internacionales y las han armonizado en el ámbito de las directivas europeas.[24]

### **5.3.1 Normas informes y especificaciones ISO**

Las normas que se han considerado relevantes en cuanto a este TFG son las siguientes.

- ISO 11114 - 1. Botellas de gas transportables. Compatibilidad de los materiales de la válvula y la botella con el gas contenido. Parte 1: materiales metálicos

La Norma determina los requisitos relacionados con el suministro y transporte de sustancias gaseosas. Esta Norma ofrece una guía en la selección y evaluación de la compatibilidad entre los materiales metálicos de la botella y la válvula con el gas contenido. Se consideran botellas de gas con y sin soldadura utilizadas para contener gases comprimidos, licuados y disueltos.

El documento fija los requisitos para la elección de las combinaciones seguras de materiales entre las botellas metálicas para gases y sus válvulas y los gases que van a contener.

Los criterios de compatibilidad de la norma entre un gas y el material de la botella o de la válvula puede verse afectada por reacciones químicas e influencias físicas clasificadas en cinco categorías por esta norma:

- corrosión;
- Fisuración debida a la corrosión bajo tensión;
- Fragilidad por el hidrógeno;
- Formación de productos de riesgo por reacciones químicas;
- Reacciones violentas (como ignición);

En el caso del hidrógeno, la siguiente tabla muestra los criterios de compatibilidad de los materiales con el H<sub>2</sub>

Nº	Número del gas Nº ONU	Denominación	Fórmula	Características	Materiales			
					Botella		Válvula (cuerpo y componentes)	
					A	N	A	N
57	(ONU 1049)	HIDRÓGENO	H <sub>2</sub>	Debido al riesgo de fragilidad por el hidrógeno: <ul style="list-style-type: none"> <li>- los QTS se limitan a la resistencia mecánica a la tracción máxima de 950 MPa;</li> <li>- para las botellas de acero sin soldadura fabricadas de acuerdo con la Norma ISO 9809-1 o ISO 11120 a partir de aceros templados y revenidos al Cr-Mo con la condición de que hayan sido validados por un ensayo apropiado de acuerdo con la Norma ISO 1114-4 y con una presión parcial superior a 5 MPa (50 bar), la resistencia mecánica a la tracción del acero no debe sobrepasar de 950 MPa;</li> <li>- los SS se pueden utilizar para las membranas y muelles de las válvulas, cuando existen pruebas de que el diseño es adecuado y seguro. También pueden utilizarse si la rotura de los muelles SS y de las membranas SS no da lugar a situaciones peligrosas.</li> </ul> NOTA Algunas aleaciones de SS son sensibles a fragilidad por el hidrógeno.  Véanse las condiciones particulares para las mezclas en el apartado 6.2.  El níquel refinado es inaceptable para los discos de rotura en los otros componentes.  Se tiene que considerar el riesgo de fragilidad debido a la presencia de mercurio ocasionada por determinados procesos de producción en especial con AA.	NS QTS AA SS		B CS SS AA Cu-Be (2%)	

**Ilustración 5-4 . Compatibilidad de materiales metálicos con el hidrógeno**

Figura 5.6. Compatibilidad de materiales metálicos con el hidrógeno

Donde:

Aceptable, A: Combinación de material y de gas considerada segura en las condiciones normales de uso.

Inaceptable, N: Combinación de material y gas puro cuya seguridad no está garantizada en condiciones normales de uso.

CS: aceros al carbono utilizados para la fabricación de los cuerpos de las válvulas de las botellas

NS: aceros al carbono tratados térmicamente de acuerdo con las normas y utilizados para la fabricación de botellas con y sin soldadura.

QTS: aleaciones de aceros templados y revenidos y utilizados para la fabricación de botellas sin soldadura.

SS: aceros inoxidables de tipo austeníticos utilizados para la fabricación de botellas con o sin soldadura y algunos cuerpos de válvulas.

AA: aleaciones de aluminio de acuerdo con la norma ISO 7866 utilizados para la fabricación de botellas sin soldadura; para los cuerpos de válvulas de aluminio se pueden utilizar aleaciones distintas a las especificadas en la norma ISO 7866.

B: latón y otras aleaciones de cobre utilizadas para la fabricación de botellas.

Ni: aleaciones de níquel utilizadas para la fabricación de botellas, válvulas y componentes de válvulas.

Cu: cobre.

En el anexo A de esta norma se encuentran las especificaciones del código NQSAB. Este código de cinco dígitos permite identificar el nivel de compatibilidad de cada gas con cinco diferentes tipos de materiales utilizados en la fabricación de botellas y válvulas de las botellas que contienen gases. La letra N representa los aceros al carbono normalizados, la Q los aceros templados y revenidos, la S los aceros inoxidables, la A las aleaciones de aluminio y la B el latón y otras aleaciones de cobre, y las aleaciones de níquel. El grado de compatibilidad se indica sustituyendo la letra por el dígito adecuado.

Los dígitos son los siguientes:

0 inaceptables.

1 Aceptables, pero es necesario verificar las claves de compatibilidad de la tabla de 5.1.

9 Aceptables, pero es necesario verificar las claves de compatibilidad de la tabla de 5.1 para evitar fragilidad por hidrógeno.

Número y nombre del gas	formula	N	Q	S	A	B
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	9	9	9	1	1

**Ilustración 5-5 claves de compatibilidad**

Table 5.1. claves de compatibilidad

Los gases puros se agrupan por su compatibilidad con los materiales de las válvulas y las botellas en 11 grupos. En el caso del hidrógeno pertenece al Grupo 2: Gases compatibles con todos los materiales, pero en los que debe considerarse el riesgo por fragilidad por el hidrógeno (código 99911).

- ISO 11114 – 4. Botellas de gas transportables. Compatibilidad de los materiales de la válvula y la botella con el gas contenido. Parte 4: métodos de ensayo para seleccionar materiales metálicos resistentes a la fragilización por hidrógeno

Este documento especifica los métodos de ensayo para identificar los aceros que, combinados con los requisitos de fabricación de botellas especificados en la norma ISO 9809, permitirán obtener botellas aptas para su utilización y la evaluación de los resultados de los ensayos para fabricar botellas de acero para hidrógeno de hasta 3000 L de capacidad. Dicha norma solamente se aplica para botellas de gas de acero sin soldadura.

En el documento se determinan tres métodos de ensayo de cualificación para una composición de acero y un tratamiento térmico determinado:

Ensayo de disco (método A); Ensayo de la mecánica de ruptura (método B) y el método de ensayo para determinar la resistencia de las botellas de gas de acero al agrietamiento debido al hidrógeno (método C)

Para cualificación de un acero determinado para la fabricación de botellas de gas, se puede utilizar el método A, el método B o el método C. Además, se deben llevar a cabo ensayos de tracción.

- ISO/TS 15869:2009. Hidrógeno líquido – Hidrógeno gaseoso y mezclas de hidrógeno. Tanques de combustible de vehículos terrestres

Esta Norma internacional especifica los requisitos que deben cumplir los tanques de combustible recargables dirigidos al almacenamiento de hidrógeno gaseoso a alta presión o de mezclas de hidrógeno en vehículos terrestres.

- ISO/TS 15916:2004. Consideraciones básicas de seguridad en sistemas de hidrógeno

Este informe técnico proporciona una guía para el uso del hidrógeno en su forma gaseosa y líquida. Identifica las preocupaciones y los riesgos básicos y describe las propiedades del hidrógeno que son relevantes para la seguridad.

Como Anexos de este informe técnico se incluye una selección de las propiedades físicas y termo físicas del hidrógeno, datos acerca de la combustión del hidrógeno o datos de criterio de selección de materiales en contacto con hidrógeno.

### 5.3.3 Normas CEN

Se han considerado las siguientes normas en lo relativo al hidrógeno

- EN 1127 - 1:2011 Atmósferas explosivas - Prevención y protección contra explosiones. Parte 1: conceptos básicos y metodología.
- EN 1839: 2003 Determinación de límites de explosión de gases y vapores.

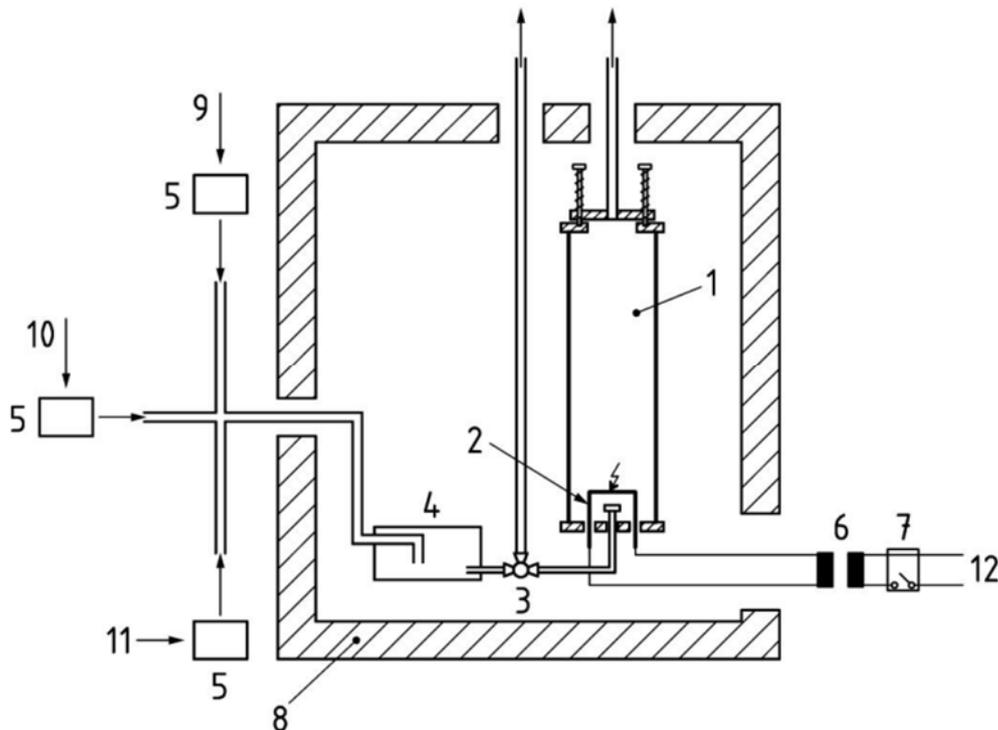
Esta norma europea especifica dos métodos de ensayo (método T y método B) para determinar los límites de explosión de gases, vapores y sus mezclas, mezclados con aire o una mezcla aire/gas inerte (fracción volumétrica de oxígeno <21%) y el límite de concentración de oxígeno. Esta norma europea se aplica a gases, vapores y sus mezclas a presión atmosférica para temperaturas de hasta 200 °C.

En la norma se detallan además de los métodos de ensayo, los procesos para sustancias puras o mezclas de sustancias, los recipientes de prueba, las fuentes de ignición, equipos para preparar las muestras de prueba, etc.

Método T (método del tubo). Procedimiento detallado.

La mezcla de prueba fluye a través del recipiente de prueba cilíndrico de abajo hacia arriba hasta la parte superior, hasta que el contenido anterior en el recipiente de prueba se haya reemplazado por completo. Luego, en condiciones de reposo, se inicia un encendido

utilizando una serie de chispas de inducción. Se observa si se produce o no un desprendimiento de llama. Al determinar el LEL (límite inferior de explosividad) o el UEL (límite superior de explosividad) (criterio de explosión – desprendimiento de la llama), el contenido de la sustancia de prueba de la mezcla de prueba se varía gradualmente hasta que falla la ignición de la mezcla o hasta que se establece que no hay rango de explosión. Al determinar el LOC (limitación de la concentración de oxígeno) el contenido de sustancia de prueba de la mezcla de prueba, así como el contenido de gas inerte se varía gradualmente hasta que falla la ignición de la mezcla.



*Ilustración 5-6 Esquema del aparato de tubo.*

Figura 5.4. Esquema del aparato de tubo.

1. Recipiente de prueba
2. Electrodo
3. Válvula de tres vías
4. Recipiente mezclador
5. Dispositivos dosificadores
6. Transformador de alto voltaje
7. Temporizador
8. Aislamiento para mantener la temperatura
9. Sustancia inflamable
10. Aire

Método B (método de la bomba)

La mezcla de ensayo en reposo en un recipiente cerrado (la bomba) se somete a una fuente de ignición. La sobrepresión dada por la ignición se mide y caracteriza la explosividad de la mezcla de prueba. El recipiente de prueba debe estar equipado con suficientes puertos para permitir el llenado, la evacuación y la purga. La cantidad de sustancia de prueba en la mezcla de prueba se varía gradualmente hasta que se determina el LEL o el UEL, o hasta que se establece que no hay rango de explosión.

- EN 4126 - 1

Dispositivos de seguridad para la protección contra presiones excesivas.

Parte 1 válvulas de seguridad

En esta norma se especifican los requisitos generales para las válvulas de seguridad, independientemente del fluido para el que fueron diseñadas. Se aplicará a las válvulas de seguridad con un paso de fluido igual o superior a 4mm, y con presiones de regulación de 0.1 bar manométrico o superiores y sin limitaciones en cuanto a la temperatura.

- EN 4126-2 Dispositivos de seguridad para la protección contra presiones excesivas.

Parte 2 dispositivos de seguridad con disco de ruptura.

En este documento se especifican los requisitos para los dispositivos de seguridad con disco de ruptura.

El documento incluye requisitos de diseño, fabricación, ensayo, certificación, marcado y embalaje.

- EN 14522: 2005 Determinación de la temperatura de auto - ignición de gases y vapores

Este método de ensayo determina la temperatura de autoignición de un gas inflamable o vapor mezclado con aire, o aire/gas inerte, a presión ambiente hasta 650°C.

- EN 15967: 2011 Determinación de la presión máxima de explosión y la velocidad máxima de aumento de presión de gases y vapores.

Este documento especifica un método de prueba que está diseñado para medir la presión de explosión y el aumento máximo de la presión de explosión, la tasa de aumento de la presión de explosión y la tasa máxima de aumento de la presión de explosión de una mezcla inerte/aire/gas inflamable en reposo en un volumen cerrado a temperatura ambiente y presión. En este documento, el término "gas" incluye vapores, pero no neblinas. Los fenómenos de detonación y descomposición no se consideran en este documento.

Las presiones y tasas de aumento de presión medidas por los procedimientos especificados en este documento no son aplicables a los recintos antideflagrantes, es decir, recintos destinados a soportar una explosión interna y no a transmitirla a una atmósfera explosiva externa, o cualquier otro volumen cerrado donde la geometría interna puede resultar en acumulación de presión. Incluso en un recinto de geometría relativamente simple, la disposición de los componentes internos puede conducir a tasas de aumento de presión significativamente más altas que las medidas utilizando este documento.

Este documento no se aplica al diseño y ensayo de envolventes antideflagrantes de acuerdo con EN ISO 80079-37 (para equipos no eléctricos) y EN 60079-1 (para equipos eléctricos)

Método de prueba:

Una mezcla de prueba explosiva se enciende mediante una fuente de ignición definida que se coloca en el centro de un recipiente de prueba. Por medio de un sistema de medición de presión se registra la curva de presión-tiempo que se desarrolla después de la ignición de la mezcla de prueba.

El aparato de prueba consta de una serie de accesorios definidos en la norma en cuanto a su geometría, materiales etc.

Se definen entre otros, las muestras de ensayo, como los procedimientos a seguir, así como los métodos de determinación de la presión de explosión.

En la siguiente tabla se muestran los valores para la verificación, de los resultados obtenidos.

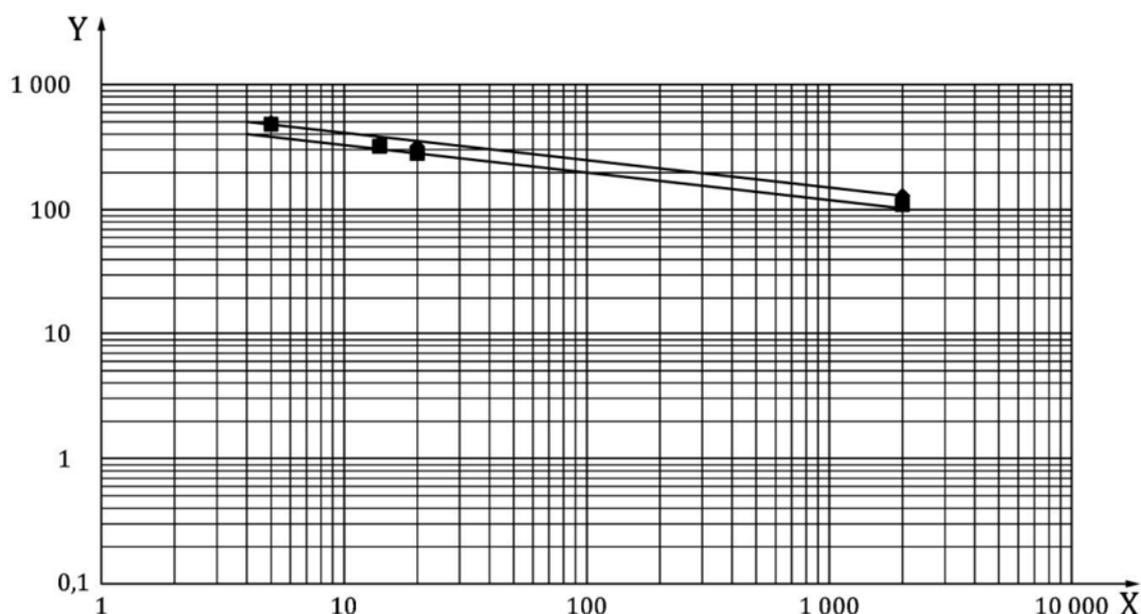
Gas inflamable	Contenido de gas inflamable para máxima presión de explosión,	Presión máxima de explosión
	X (S) %	kPa
Amoníaco	23,0 ± 1,0	500 ± 100
Metano	10,5 ± 0,5	830 ± 30
Hidrógeno	31,0 ± 1,0	790 ± 30
metanol	15,0 ± 0,5	880 ± 20
a Estos valores se obtuvieron a 25 °C y 100 kPa, para mezclas de gas inflamable con aire.		

*Ilustración 5-7 Valores de verificación de aparatos de medición de presiones*

Figura 5.5. Valores de verificación de aparatos de medición de presiones

La verificación de la tasa máxima de aumento de presión es un procedimiento utilizado para aparatos nuevos o para comparar rendimientos en aparatos existentes.

En la figura siguiente el eje Y representa la Tasa máxima de aumento de presión en MPa/s y en el eje X se representa el volumen del recipiente en dm<sup>3</sup>.



**Ilustración 5-8** Gráfico de la tasa de aumento de la presión de explosión ( $dp/dt$ ) en función del volumen del recipiente de prueba  $V$  para mezclas  $H_2$ -aire

Figura 5.6. Gráfico de la tasa de aumento de la presión de explosión ( $dp/dt$ ) en función del volumen del recipiente de prueba  $V$  para mezclas  $H_2$ -aire

#### 5.2.4. Documentos EIGA (European Industrial Gases Association)

Organización destinada a la orientación técnica en materia de seguridad, reúne la mayoría de las empresas europeas y no europeas, de producción y distribución de gases industriales, especiales y alimentarios [24].

IGC 06/02. Seguridad en el almacenamiento, manejo y distribución de hidrógeno líquido

Este código de buenas prácticas describe ciertas reglas y precauciones relacionadas con el hidrógeno líquido, incluyendo: (1) propiedades fisicoquímicas y efectos del hidrógeno, (2) características para la disposición y el diseño, p.ej. distancias de seguridad y equipos mecánicos y eléctricos adecuados, (3) transporte y distribución de hidrógeno líquido, (4) formación y protección del personal.

#### 5.3.5 Normas NFPA

- NFPA 2. Código de tecnología de hidrógeno

Este documento de reciente publicación agrupa todos los requerimientos en cuanto a incendios y seguridad aplicables a la generación, instalación, almacenamiento, tuberías y manejo de hidrógeno tanto en estado líquido como en gaseoso.

- NFPA 52. Código de sistemas de combustible vehicular

Esta Norma presenta las últimas reglas en el ámbito de protección contra fuegos para sistemas de combustible basados tanto en hidrógeno como en gas natural comprimido y

líquido en todo tipo de vehículos, así como en sus respectivos sistemas de compresión, almacenamiento y dispensado.

- NFPA 55. Norma para el almacenamiento, uso y manejo de gases comprimidos y de fluidos criogénicos en contenedores de carácter portátil y estacionario, botellas y tanques

Esta Norma presenta los requisitos para el diseño de sistemas incluyendo la localización de contenedores, dispositivos de seguridad, marcado, sistemas de tuberías, venteo y otros componentes.

## **CAPÍTULO 6**

# **VEHÍCULOS CON PILA DE HIDRÓGENO**

## 6.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente en el mercado existen distintas marcas que comercializan un modelo de coche con tecnología de pila de hidrógeno

En España de momento, son dos los modelos que ofrecen la tecnología de la pila de hidrógeno: el **Hyundai Nexo** y el **Toyota Mirai**. En Europa el abanico de marcas que apuesta por el H<sub>2</sub> se amplía, BMW ha sacado al mercado el **BMW i Hydrogen NEXT**, Jaguar y Land Rover trabajan en el proyecto **ZEUS**, para 2024, la alianza entre Hyundai e INEOS dará como resultado un todoterreno 100% eléctrico, el grupo PSA y FCA también tiene el hidrógeno de pila de combustible en su agenda para su gama de furgonetas **Citroën ë-Jumpy Hydrogen**, **Peugeot e-Expert Hydrogen** y **Opel Vivaro-e Hydrogen**, Hivia empresa del grupo Renault lanzara al mercado varios vehículos comerciales. La razón de que se ven pocas las marcas que apuestan por la pila de hidrógeno se deben a que esta tecnología aun tiene inconvenientes por resolver, uno de ellos es la red de abastecimiento, en la actualidad España solo cuenta con seis hidrogeneras repartidas en Madrid, Sevilla, Zaragoza, Huesca, Albacete y Puertollano, y que no son de uso público. Aunque a nivel nacional e internacional se prevén medidas para impulsar el desarrollo de la red de abastecimiento.[25]

## 6.2 FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE LA PILA DE HIDRÓGENO.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos, que convierten la energía química en energía eléctrica y calor de forma continuada, sin que tenga lugar un proceso de combustión, con bajas emisiones. Son dispositivos de conversión de energía estáticos que convierten directamente el combustible en energía eléctrica y calor por medio de una reacción química.

Se comporta como una batería, pero la diferencia es que el combustible se suministra de forma externa en lugar de ser almacenado en el interior.

Entre las ventajas que presentan las pilas de combustibles se distinguen, el alto rendimiento (superior al establecido en el ciclo de Carnot), no producen ruidos ni vibraciones, son dispositivos modulares, limpios, con un nivel de emisiones muy bajo.

Como inconvenientes se puede destacar el elevado coste frente a otros dispositivos convencionales y que, al ser aun una tecnología emergente, se enfrenta todavía a muchos retos.[5]

En cuanto al combustible, si bien el hidrógeno gaseoso es el más utilizado, son muy versátiles.

Esta tecnología permite el uso de diferentes combustibles

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) hidrógeno
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) Metano
- AFC (Alkaline Fuel Cell) hidrógeno
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) hidrógeno
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) gas natural, hidrocarburos
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) gas natural, hidrocarburos

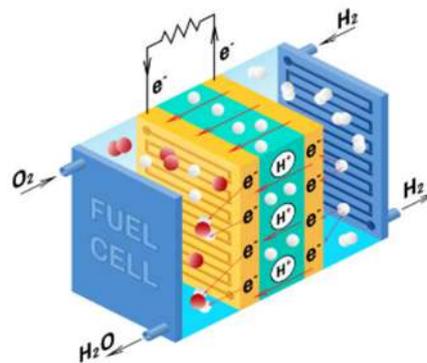


Ilustración 6-1 Pila de combustible de H<sub>2</sub>. Fuente Google fotos

Figura 6.1 Pila de combustible de H<sub>2</sub>. Fuente Google fotos

### 6.3 FUNCIONAMIENTO DE LOS VEHÍCULOS CON PILA DE COMBUSTIBLE DE H<sub>2</sub>



Ilustración 6-2 Principales componentes del Toyota Mirai H<sub>2</sub>. Fuente [26]

Figura 6.2. Principales componentes del Toyota Mirai H<sub>2</sub>. Fuente [26]

El principio de funcionamiento del vehículo es bastante sencillo, con el hidrógeno de los tanques y el oxígeno del aire se alimenta la pila de combustible que genera la energía eléctrica que es acondicionada por un convertidor de potencia. Esta energía eléctrica puede ser directamente utilizada por el motor eléctrico o almacenada en baterías.

Depósitos a alta presión: el nuevo Mirai cuenta con tres depósitos de hidrógeno cilíndricos que tienen capacidad para 65, 52 y 25 litros, respectivamente. Almacenan un total de 5,6 kg de hidrógeno a alta presión y tienen un peso de 100 kg.

Para garantizar una mayor seguridad, equipan válvulas de sobrepresión, aviso en caso de fuga del hidrógeno y una estructura de tres capas: una de polímero reforzado con fibra de vidrio, una intermedia de polímero y la tercera de plástico reforzado con fibra de carbono. Aguantan una presión de 1.500 bar, aunque la presión de almacenamiento del hidrógeno es de 700 bar.[27]

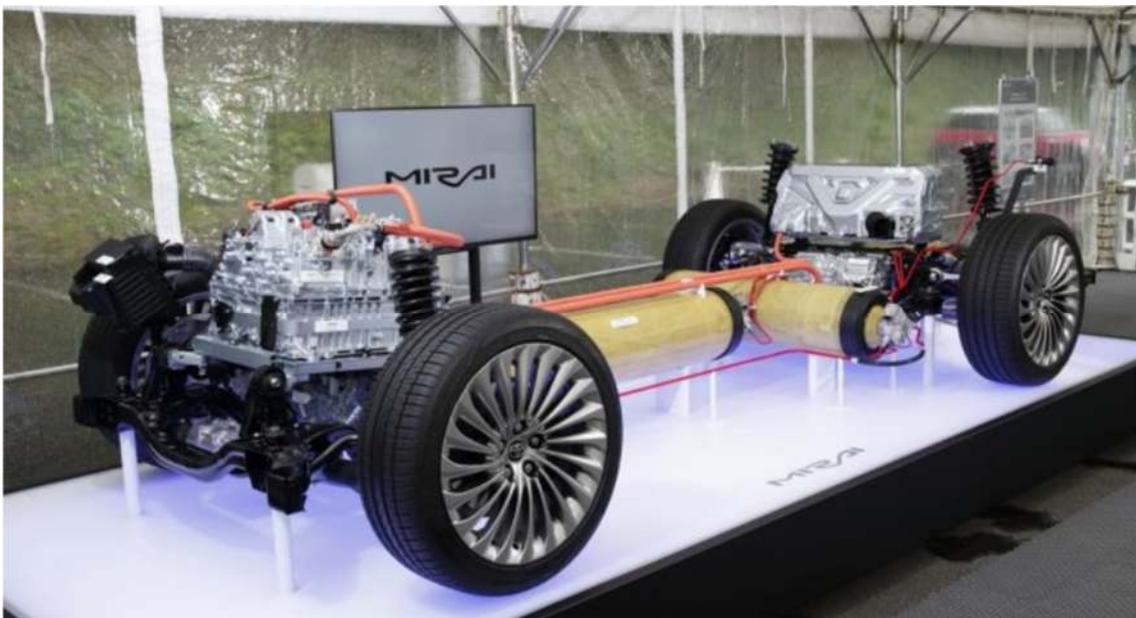
#### 6.4. UBICACIÓN DE LOS TANQUES DE H<sub>2</sub> EN LOS VEHÍCULOS

Según el Reglamento n.º 134 de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE) mencionado en el capítulo cinco de este documento, en su punto 7.2.4 especifican los requisitos relativos a la instalación del sistema de almacenamiento, cuando uno o ninguno de los ensayos de colisión sean aplicables al vehículo.

El recipiente se instalará de manera que quede situado detrás de un plano vertical perpendicular al eje central del vehículo y 420 mm por detrás del borde delantero del vehículo (no se aplica ensayo de colisión frontal).

El recipiente se instalará de manera que quede situado entre los dos planos verticales paralelos al eje central del vehículo situados a 200 mm, medidos hacia dentro, de los dos bordes exteriores del vehículo próximos al recipiente. (no se aplica ensayo colisión lateral).

Es decir, las botellas podrán colocarse en forma de T con uno o más tanques en la parte trasera como se inicia modo de ejemplo en la figura siguiente



*Ilustración 6-3 Ejemplo de disposición de las botellas. Fuente [29]*

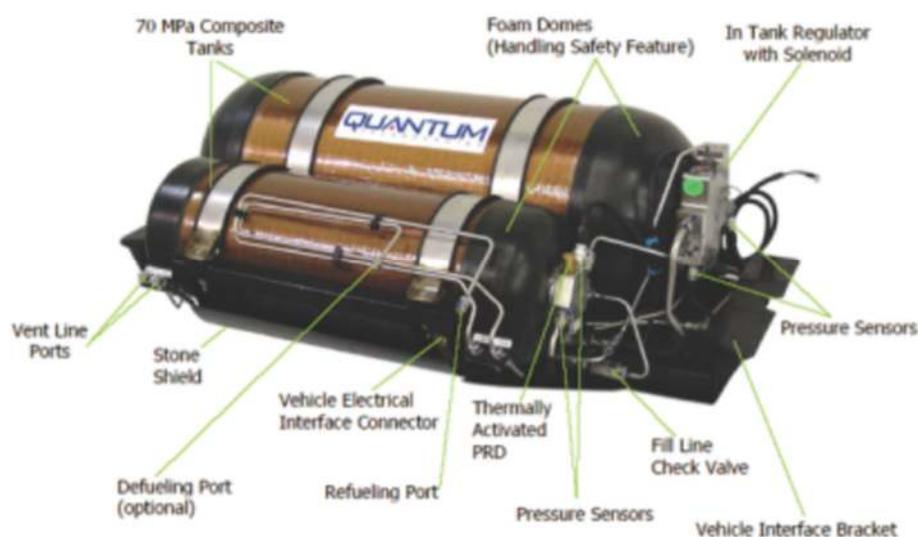
Figura 6.3. Ejemplo de disposición de la botellas. Fuente[29]

En la figura 6.3 se muestra el Toyota Mirai, donde se aprecian las líneas de combustible de hidrógeno en naranja fabricadas de acero inoxidable compatible con hidrógeno. Estas líneas contienen hidrógeno (Entre 1-0.7 MPa) a presiones mucho más bajas que la de los tanques (70 MPa).[30]

## 6.5. Autonomía y capacidad de los tanques de hidrógeno

Los vehículos ligeros de celda de combustibles hoy en día pueden, por lo general, almacenar en los depósitos unos 6Kg de hidrógeno comprimido, y ofrecer una autonomía entre 500-600 Km dependiendo de las marcas. Los autobuses con pila de combustible, al igual que los de GNL (gas natural licuado), llevan las botellas de almacenamiento de hidrógeno en el techo, pudiendo almacenar hasta 50 Kg de hidrógeno [30]

## 6.6. MATERIALES DE LOS DEPÓSITOS DE HIDRÓGENO



*Ilustración 6-4 Tanque almacenamiento de H<sub>2</sub> comprimido tipo IV de Quantum Technologies. Fuente [31]*

Figura 6.4. Tanque almacenamiento de H<sub>2</sub> comprimido tipo IV de Quantum Technologies. Fuente [31]

Los tanques de tipo III y IV son los más adecuados para el almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos. Estas tecnologías también son utilizadas para almacenamiento de otros gases comprimidos como por ejemplo gas natural o aire. La principal diferencia es que el almacenamiento de hidrógeno a bordo se realiza a grandes presiones: 35 a 70 MPa en comparación con los 20 MPa del gas natural.[30]

El sistema de hidrógeno a bordo contiene: uno o varios tanques de hidrógeno; receptáculo de abastecimiento de combustible y líneas de combustible de hidrógeno.

Cada tanque está equipado con su propio dispositivo de alivio de presión de activación térmica DLPT (dispositivo de limitación de presión de activación térmica). En caso de incendio la DLPT actuara liberando el H<sub>2</sub>. [30]

### 6.6.1. Estudio de los materiales que componen el depósito

Las tensiones ejercidas en la superficie interna del depósito por el hidrógeno a alta presión dependen de las dimensiones del depósito, del radio de curvatura de este y del espesor de la pared del depósito. Para soportar dichas tensiones se utilizan distintas capas de materiales compuestos.

#### 6.6.1.1. Materiales usuales en la fabricación de depósitos a presión

Los materiales más habituales en la fabricación de recipientes a presión suelen ser el acero y el aluminio. Utilizando la teoría de Von Mises para obtener los cálculos del espesor de la pared de un cilindro, junto a las características mecánicas de los materiales, por ejemplo, un acero de construcción laminada en caliente y una aleación de aluminio, cuyas propiedades se muestran en la siguiente tabla.[20]

	Acero S275	Aluminio 7050
Modulo elástico (E)	210000 N/mm <sup>2</sup>	72000N/mm <sup>2</sup>
Modulo cortante (G)	81000 N/mm <sup>2</sup>	26900 N/mm <sup>2</sup>
Límite elástico (Sy)	275 N/mm <sup>2</sup>	490 N/mm <sup>2</sup>
Límite a tracción (Xt)	450 N/mm <sup>2</sup>	550 N/mm <sup>2</sup>
Coficiente de Poisson (v)	0.3	0.33
Densidad (ρ)	7850 kg/m <sup>3</sup>	2830 kg/m <sup>3</sup>

Tabla 6-1 Tanque almacenamiento de H<sub>2</sub> comprimido tipo IV de Quantum Technologies. Fuente [31]

Tabla 6.6. Propiedades mecánicas del acero y el aluminio

Se aplican las ecuaciones para un recipiente a presión de pared delgada se definen las tensiones: axial ( $\sigma_1$ ), circunferencial ( $\sigma_2$ ) y la tensión equivalente de Von Mises:

$$\sigma_1 = \frac{P \cdot R}{2 \cdot e} \quad \sigma_2 = \frac{P \cdot R}{e}$$

$$\tau_{eq} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2}{2}}$$

Donde sustituyendo se queda: 
$$\tau_{eq} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{P \cdot R}{e}$$

Se tiene en cuenta un factor de seguridad  $n=1$  porque simplemente se quiere calcular el espesor mínimo de material para soportar el estado tensional. Entonces comparando con la tensión de rotura se tiene que:

$$n \leq \frac{X_t}{\tau_{eq}} = \frac{X_t}{\frac{\sqrt{3} \cdot P \cdot R}{2 \cdot e}} \quad e \geq \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{n \cdot P \cdot R}{X_t}$$

Suponiendo un diámetro estándar de 850 mm y sustituyendo los valores de la tabla se tiene que los valores para el espesor serán:

$$e_{acero} \geq \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1 \cdot 100 \text{ MPa} \cdot 850 \text{ mm}}{450 \text{ MPa}} = 163.6 \text{ mm}$$

$$e_{aluminio} \geq \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1 \cdot 100 \text{ MPa} \cdot 850 \text{ mm}}{550 \text{ MPa}} = 133.84 \text{ mm}$$

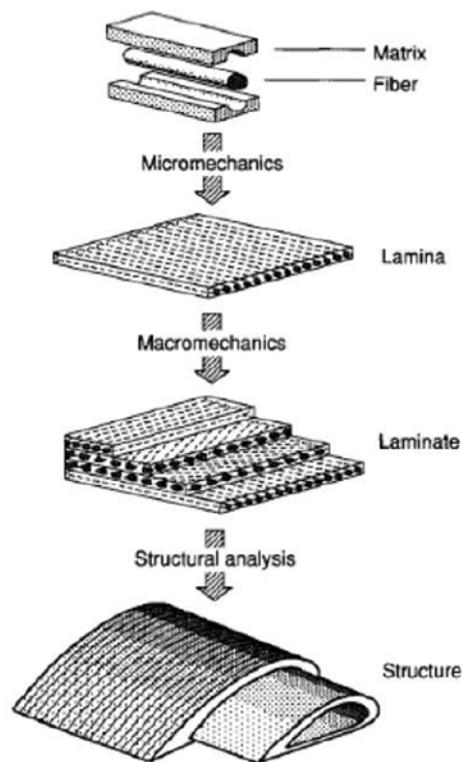
Es evidente que estos espesores son demasiado gruesos, lo que conlleva un sobrepeso. Se hace necesaria la utilización de materiales compuestos con los que se consigan unas características mecánicas mejores, y además ofrecen una variedad de combinaciones entre distintos materiales [20]

### 6.6.1.2 Estudio para materiales compuestos

En los materiales compuestos, mediante la combinación de dos o más materiales se consigue mejorar las propiedades mecánicas que tendrían los materiales por separado.

Un material compuesto se constituye de dos fases. El refuerzo o fase dispersa, que es más rígida y resistente y es la que concede al material compuesto la mayor parte de las propiedades mecánicas. Este refuerzo se encuentra embebido en la fase matriz que aporta coherencia al material y procesabilidad, además de resistencia térmica [20]

Los materiales compuestos tienen características muy distintas a la de los materiales estructurales habituales usados en ingeniería, y esto se debe a su naturaleza heterogénea y anisotrópica (distintas propiedades físicas, según la dirección). Esto hace necesario el análisis de comportamiento mecánico de los materiales compuestos. Hay diferentes niveles para el análisis de los composites: micromecánica; micromecánica (teoría clásica de laminación), y estructural.[20]



**Ilustración 6-5 Niveles para el análisis de materiales compuestos. Fuente [20]**

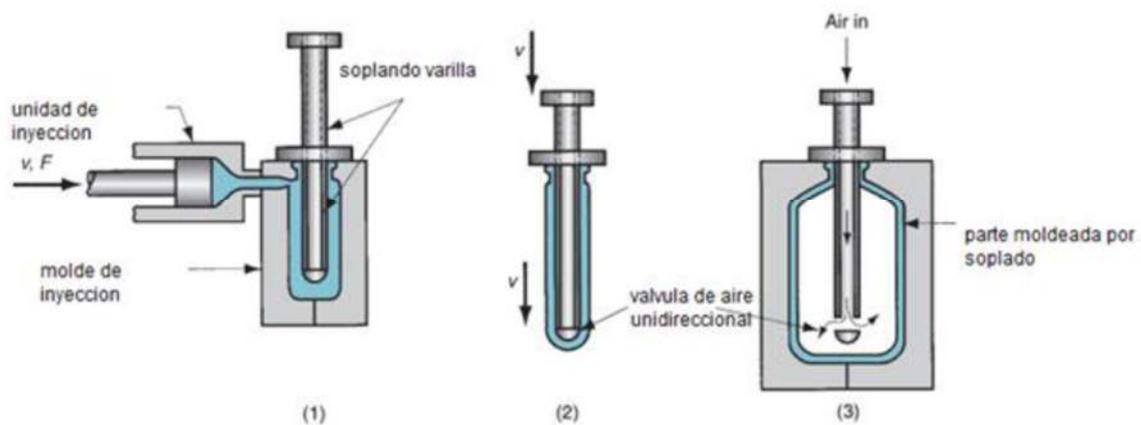
Imagen 6.algo. Niveles para el analisis de materiales compuestos. Fuente [20]

En los materiales compuestos las combinaciones pueden ser de fibra larga, fibra corta, tejidos multiaxiales, superposición de capas orientadas en diferentes ángulos, laminados, volúmenes de fibra, así como diferentes matrices etc. [20].

### 6.6.2. métodos de fabricación del liner interior de HDPE

En los tanques de Tipo IV se utiliza liner de materiales poliméricos para reducir el peso. El conformado de polietileno de alta densidad, HDPE por sus siglas en ingles ha sido estudiado estableciendo criterios de espesores y compatibilidad de materiales, concluyendo estos estudios que el proceso de conformado mejor adaptado a las características de fabricación de este liner interior es el proceso de inyección y moldeo por soplado.

Esta técnica de fabricación se fundamenta en inyectar una preforma dentro de un molde en el que alcanza una forma cilíndrica inicial, para después pasar a otra horma con la estructura final de la pieza. En esta segunda horma la primera preforma se fija y se le inyecta aire caliente que empuja el polímero contra las paredes del molde, donde se enfría y se solidifica.[20]



**Ilustración 6-6 Fases del proceso de moldeo por inyección soplado. Fuente [20]**

Imagen 6.algo. Fases del proceso de moldeo por inyección soplado. Fuente [20]

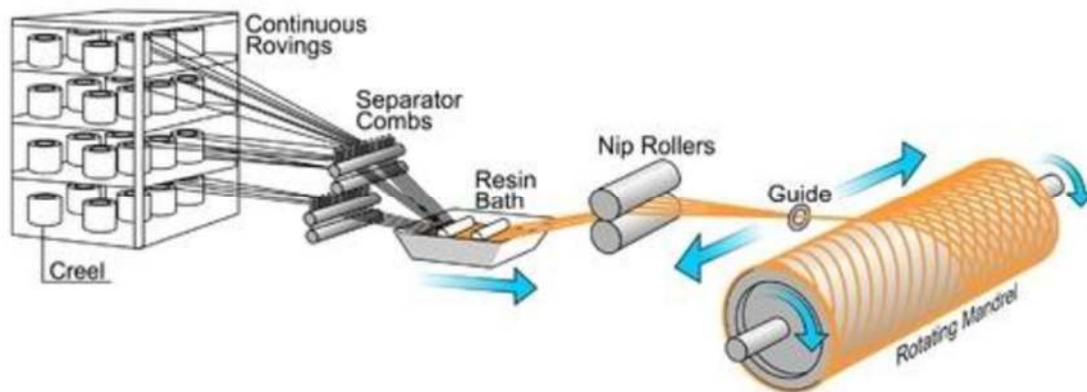
Con este proceso el control que se consigue sobre el peso y espesor de la pieza es mayor, y también la precisión de conformado es mayor que el moldeo por soplado tradicional.

Esta técnica de moldeo de soplado por inyección se puede llevar a cabo también en capa múltiple, y es utilizado en piezas que exigen mayor estanqueidad y rigidez. Cuando se añaden más capas se consigue evitar la difusión de determinados gases como puede ser el hidrógeno.[20]

### **6.6.3. métodos de fabricación del cuerpo del depósito de material compuesto.**

Teniendo en cuenta la forma y características del contenedor, así como de las piezas que formaran parte de este (válvula de llenado etc.) se adecua el método de fabricación más apropiado. Para una forma cilíndrica con capas de orientación en diferentes ángulos, el bobinado de filamentos es el proceso más lógico.

Este sencillo proceso consta de unas bobinas de hilos de fibra, que por lo general están impregnados de alguna resina de epoxi, y van siendo enrollados de forma muy precisa alrededor de un mandril giratorio.[20]



*Ilustración 6-7 Proceso de conformado de materiales compuestos. Fuente [20]*

Imagen 6.algo. Proceso de conformado de materiales compuestos. Fuente [20]

Este proceso es automatizado y con la tensión aplicada a los hilos se fija la rigidez. Mediante automatización controlada se determina la orientación de los filamentos pudiendo asignar diferentes ángulos a distintas capas y con ello modificar así características y propiedades de la pieza en función de los ángulos y/o número de capas.

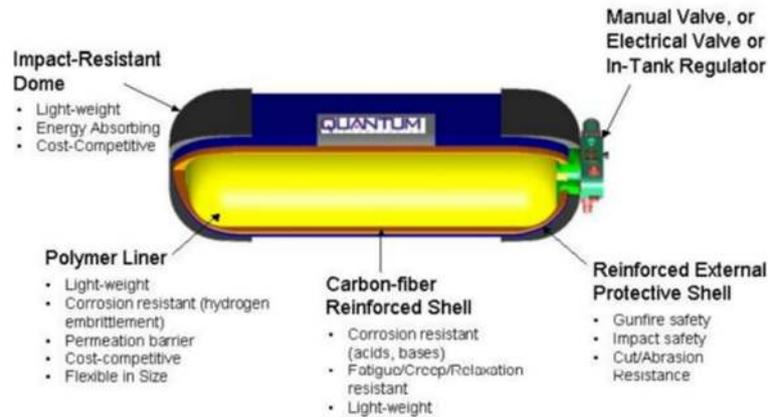
El liner se coloca sobre el mandril y se bobina sobre este. Después de aplicar las capas necesarias para obtener el espesor deseado, la pieza se hornea para curar la resina, y de esta manera se consigue el proceso de polimerización. Con esto se aseguran las características finales del material compuesto. Finalizado el proceso, se retira el mandril por desmolde quedando un depósito hueco con el liner en el interior. [20]

### **6.6.3.1. Materiales de los depósitos del mercado actual español**

Concretamente en España las marcas de coches con pila de combustible utilizan la tecnología Quantum. Esta tecnología de tanque compuesto avanzado QUANTUM incorpora una filosofía de diseño "TriShield™". El cilindro QUANTUM Tipo IV TriShield™, se compone de una sola pieza, resistente a la permeación, reticulado de ultra alto peso molecular. Forro de polímero de peso que está envuelto con múltiples capas de laminado de fibra de carbono/epoxi y una capa protectora externa patentada para resistencia al impacto. Los tanques de hidrógeno TriShield™ cuentan con una abertura de un solo saliente para minimizar las vías de fuga.

Los cilindros están diseñados para soportar presiones mucho más altas que la presión nominal de servicio para cumplir con un factor de seguridad mínimo de 2,35 de resistencia al estallido y para acomodar un aumento en la temperatura del gas durante el llenado rápido.

[32]



**Ilustración 6-8 sección transversal de un tanque de H<sub>2</sub> Quantum. Fuente [32]**

Figura 6.5. Sección transversal de un tanque de H<sub>2</sub> Quantum. Fuente[32]

En la figura 6.5 se muestra la sección transversal de un tanque de hidrógeno tipo IV fabricado por Quantum. El tanque se compone de:

- Una cúpula de espuma resistente a los impactos, liviana que absorbe energía
- Una cubierta exterior resistente a los impactos, que es a prueba de balas y proporciona resistencia al corte y a la abrasión.
- Una carcasa de plástico reforzado con fibra de carbono (CFRP), liviana, resistente a la corrosión, la fatiga y a la fluencia.
- Un revestimiento polimérico liviano, resistente a la corrosión que sirve como barrera a la permeación.[30]

## **CAPÍTULO 7**

### **RIESGOS DE LOS GASES ALMACENADOS Y PROPIEDADES RELACIONADAS CON LA SEGURIDAD**

## 7.1 INTRODUCCIÓN

En la siguiente tabla se definen las propiedades del hidrógeno más importantes en relación con su seguridad.

Constante de difusión	0,61 (cm <sup>2</sup> /s)
Velocidad de difusión en el aire en CN	2 (cm/s)
Punto de inflamación	<-253 (°C)
Rango de inflamabilidad	4-75 (%vol)
Límites de detonabilidad en el aire	15-59(%vol)
Temperatura de autoignición	585 (°C)
Energía de ignición	0,02 (mJ)
Temperatura de la llama	2045 (°C)
Energía de explosión	2 (Kg TNT/m <sup>3</sup> )
Emisividad de la llama	1,53·10 <sup>-2</sup> (KJ/cm <sup>2</sup> ·s)

*Ilustración 7-1 Propiedades del hidrógeno relacionadas con la seguridad [5]*

. Propiedades del hidrógeno relacionadas con la seguridad [5]

## 7.2. FUEGO E INCENDIO

El DRAE (Diccionario de la Real Academia Española) define el fuego como calor y luz producidos por la combustión.

El DRAE define el incendio como un fuego grande que destruye lo que no debería quemarse.

La norma UNE 23026 define el fuego como una combustión caracterizada por una emisión de calor, humo y llama.

La norma ISO 13943 define el fuego como una combustión auto soportada que ha sido deliberadamente puesta en marcha para beneficiarse de sus efectos y que está controlada en su duración y su extensión espacial.

La misma norma ISO 13943 define el incendio como una combustión que se propaga incontroladamente en el tiempo y en el espacio, una combustión de aportación incontrolada. [19]

La velocidad de reacción (cantidad de reactivos transformados en productos por unidad de tiempo), la velocidad a la que se propaga una llama es la velocidad de avance del frente de reacción. En base a este parámetro las reacciones de oxidación-reducción se clasifican en:

- Combustión lenta y muy lenta: Es el típico proceso de oxidación de algunos metales. La energía liberada en este proceso es muy pequeña y es disipada en el ambiente sin producir un aumento local de temperatura (no existe reacción en cadena). Hay muy poca radiación en forma de calor, y no hay emisión de luz. Por ejemplo, la oxidación del hierro, etc.

- Combustión normal o rápida: Según la bibliografía puede ser citada como rápida química califican de explosiones a las combustiones que por su velocidad de propagación ( $> 1\text{ m/s}$ ) producen aumentos de presión, causen o no sucesos destructivos. Los fenómenos de deflagración y detonación son considerados explosiones, debido a su velocidad de combustión. Las explosiones se desencadenan cuando el combustible y el oxidante se mezclan íntimamente antes de la ignición (existe una mezcla previa). Como resultado, la reacción de combustión avanza rápidamente., instantánea o muy rápida. En este tipo de oxidaciones, la velocidad del frente de reacción se puede ver y está por debajo de  $1\text{ m/s}$ . El desprendimiento de energía es considerable. Hay radiación en forma de calor, luz y llamas (fuego): parte de esta energía es disipada en el ambiente y otra es empleada en mantener la reacción en cadena y activar la mezcla comburente-combustible. Es el proceso d combustión de los incendios normales.

- Combustión instantánea o muy rápida:

Se trata de la explosión. Son aquellos fenómenos de combustión que implican la formación de ondas de presión, "sobrepresiones". Por lo general causan destrucción, aunque no siempre. Los especialistas en explosiones por reacción

- Deflagraciones o combustiones deflagrantes;

Combustiones en las que la velocidad del frente de reacción es superior a  $1\text{ m/s}$ , pero inferior a la velocidad del sonido ( $< 340\text{ m/s}$  o subsónica) en el medio en que se producen, y aparecen fenómenos de sobrepresiones como consecuencia de la generación de gases y de las temperaturas en la reacción.

La onda de presión suele estar comprendida entre cinco y diez veces la presión original, cuando no están confinadas. Si el recinto estuviera cerrado y no se permitiera la liberación de sobrepresión, la deflagración podría convertirse en una detonación de consecuencias mucho más graves Estas ondas se mantienen paralelas entre sí, sin discontinuidades, generando efectos sonoros

Normalmente todas las explosiones que se producen son de tipo deflagración, porque siempre se rompe algún cristal, tabique, etc., que permite la evacuación de la presión de forma natural. Son ejemplos de deflagraciones los vapores de líquidos inflamables, las mechas lentas, etc.

Detonaciones o combustiones detonantes: Combustiones muy rápidas o instantáneas en las que la velocidad de propagación del frente de reacción es superior a la velocidad del sonido en el medio ( $>340\text{ m/s}$  o supersónica).

Las sobrepresiones que se originan están comprendidas entre veinte y cuarenta veces la inicial, incluso hasta cien veces. Aquí el frente de llamas acompaña y va a la misma velocidad que el frente de presiones. La detonación provoca efectos sonoros y destructivos muy superiores a la deflagración, y hay que tener en cuenta que en ambas se producen enormes elevaciones de temperatura, lo que provoca los incendios que normalmente acompañan a las explosiones.

Son ejemplos de detonaciones las producidas por explosivos industriales detonantes y la combustión de mezclas aéreas de gases y vapores en especiales circunstancias.[19]

### 7.3. PRESIÓN DE VAPOR

Cuando en un recipiente cerrado a una presión determinada, un vapor está en equilibrio con su fase líquida, a esta presión se la denomina Presión de vapor, y determina la disposición de las sustancias a evaporarse. En un recipiente abierto cuando la presión de vapor sea igual a la presión atmosférica, la vaporización se producirá en toda la masa del líquido y no solamente en la superficie, a este fenómeno se le llama ebullición. Por lo tanto, sustancias con elevadas presiones de vapor tendrán puntos de ebullición bajos.

La presión de vapor de un líquido aumenta cuantiosamente con la temperatura, y siempre es constante para una temperatura dada.[17]

## **7.4. DILATACIÓN TÉRMICA**

Una característica importante de los líquidos es su baja compresibilidad, Por otro lado, si bien los líquidos no se dilatan en la misma medida que los gases, estos sufren un aumento de su volumen a tener en cuenta.

En el caso de un líquido contenido en un recipiente, donde por efecto de la temperatura el líquido se ha dilatado hasta ocupar todo el continente, la presión soportada por dicho continente puede sufrir un aumentar de forma peligrosa y provocar el fallo del recipiente, o incluso una BLEVE. [17]

### **7.4.1. BLEVE Rotura del recipiente**

Explosión por la expansión de los vapores de un líquido, BLEVE (por sus siglas en ingles Boilling Liquid Expanding Vapor Explosion).

Para que se produzca la BLEVE se han de cumplir tres condiciones

1º Líquidos confinados a temperaturas muy superiores a su punto de ebullición, es decir, sobrecalentamiento de la fase líquida (caso de gases licuados).

2º Bajada repentina de presión en la fase gaseosa (puede darse, por ejemplo, por fallo en la resistencia mecánica del recipiente).

3º Una situación previa de presión y temperatura tal, que con el paso a presión atmosférica se desencadene la ebullición y vaporización instantánea de un porcentaje considerable de líquido.

La violencia de la BLEVE es mayor si la presión y temperatura son inferiores al punto crítico, aunque la energía acumulada en este punto sea mayor.[17]

## **7.5. RIESGO DE LOS GASES CONTENIDOS EN RECIPIENTES**

Independientemente del estado en que se encuentren, ya sean presurizados, criogénicos, licuados o disueltos, todos los gases presentan el riesgo genérico de aumento incontrolado de presión.

Un aumento descontrolado de la presión compromete la estabilidad del contenedor que puede llegar a su límite de rotura, y producir el fallo del recipiente

En caso de fallo, las consecuencias de este dependerán de la peligrosidad intrínseca del gas, de la cantidad de gas, del estado de la fuga, y del lugar donde ocurra el accidente.[17]

## **7.6. RIESGO DE LOS GASES FUERA DE RECIPIENTES**

Los gases contenidos en recipientes pueden fugarse de manera instantánea (la mayor parte del contenido se vacía en breve periodo de tiempo), o de forma continuada. Sea cual sea el caso, los riesgos vinculados a la fuga varían según las propiedades físicas y químicas del gas, de la cantidad fugada, de la velocidad de la fuga y de las condiciones del área potencialmente afectada.

Los gases pueden ser tóxicos, venenosos, inflamables, inertes, o incluso combinaciones de estas propiedades. En el caso del hidrógeno, se trata de un gas inflamable, incoloro, insípido, inoloro y no tóxico.

Los riesgos en una fuga de hidrógeno serán de inflamabilidad y explosión, pero también se puede presentar el riesgo de anoxia (falta de oxígeno), por desplazamiento del aire necesario para la respiración humana.[17]

## **CAPÍTULO 8**

# **ACCIDENTES EN VEHÍCULOS DE PILA DE COMBUSTIBLE**

## 8.1. INTRODUCCIÓN

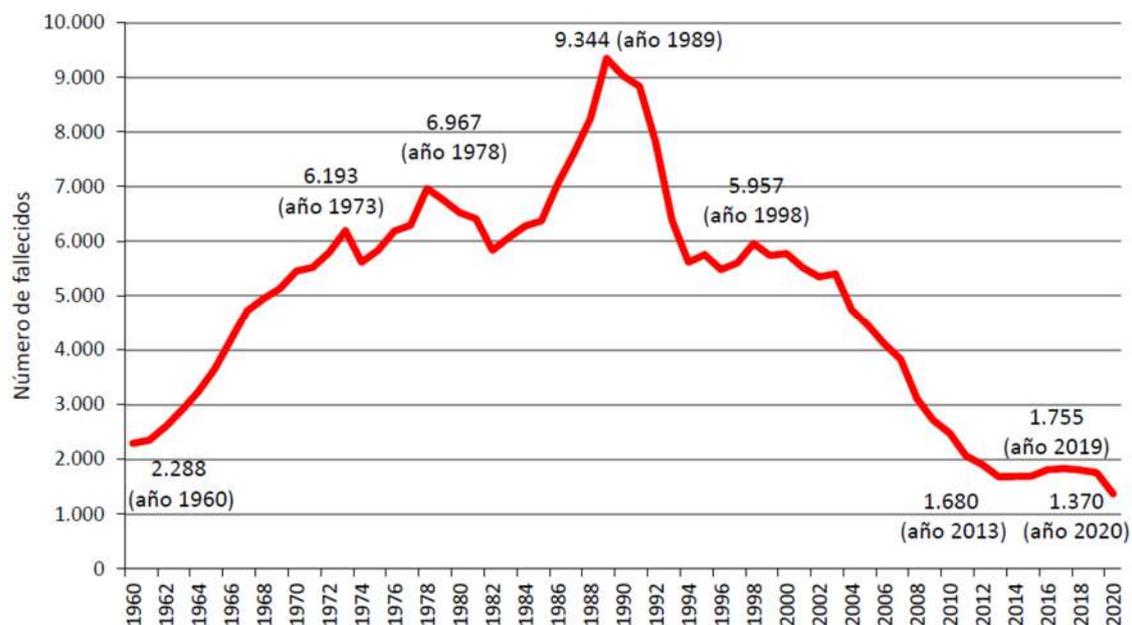
Según las reseñas de Anfac, en Europa, los datos de 2020 muestran que en Europa hay unas 2.453 unidades de vehículos de hidrógeno. Por otra parte, España solo cuenta 15 automóviles con pila de combustible (que son prototipos) y ni una sola hidrogenera pública. [34]

Como se ha mencionado al inicio de este trabajo, en España el Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia remitido a Bruselas en abril del 2021 por El Gobierno de España, prevé que para el 2030 circulen por las carreteras del estado entre 5000 y 7500 vehículos ligeros, pesados y autobuses impulsados por pila de hidrógeno renovable sectorial), tanto para infraestructura como para investigación y desarrollo entre otros.[4]

Esta cifra prevista para 2030 sigue siendo insignificante si se compara con el parque móvil de España, que en 2020 sumaba 34765203 vehículos (automóviles, camiones, motocicletas, tractores, etc.). [33] Aunque la prohibición para 2035 de fabricar vehículos con cero emisiones de CO<sub>2</sub> ofrece un futuro prometedor para las tecnologías alternativas

## 8.2. VOLUMEN DE ACCIDENTES EN LAS CARRETERAS ESPAÑOLAS

Los antecedentes de siniestralidad de la dirección general de tráfico (DGT), en España para el año 2020 se registraron 1370 víctimas mortales en accidentes de coche en las carreteras españolas. En la gráfica 8.1 se observa la evolución de las víctimas desde 1960. [33]



*Ilustración 8-1 Evolución de los fallecidos en accidentes de tráfico con víctimas. Fuente [33]*

Gráfica 8.1. Evolucion de los fallecidos en accidentes de trafico con victimas. Fuente [33]

En el mismo año se registraron 6681 heridos hospitalizados y 87881 heridos no hospitalizados. [33]

Con estas cifras se puede hacer una estimación del número de accidentes de coches que ocurren en las carreteras españolas.

Partiendo de la premisa de que un accidente donde haya fallecidos o heridos graves que necesiten hospitalización, se puede considerar como accidentes de alta energía, donde muy probablemente hay deformación del chasis del automóvil. Entonces, según las matemáticas la cantidad de accidentes graves en España ascendió en 2020 a 8051.

### **8.3. ACCIDENTES EN VEHÍCULOS CON PILA DE COMBUSTIBLE**

Los accidentes en vehículos se pueden dar, bien por colisión, (donde estén implicados o no otros vehículos), por vuelco (por ejemplo, por exceso de velocidad), por estar expuesto a las llamas (por ejemplo, en un incendio o un fuego producido por el propio accidente), en caso de automóviles que utilicen gases comprimidos como combustible, los accidentes además de las causas anteriores pueden ser debidos a escapes de gas en sitios no ventilados (por ejemplo, en garajes).

#### **8.3.1 Accidentes por colisión de vehículos eléctricos de pila de combustible de H<sub>2</sub> comprimido.**

Aunque la casuística puede ser muy amplia, el euroNCAP (European New Car Assessment Program. Programa europeo de evaluación de la Seguridad Pasiva llevado a cabo por la fundación del mismo nombre) considera tres supuestos principales con sus respectivas modificaciones: Impacto frontal; lateral e impacto trasero.

##### **8.3.1.1. Impacto frontal**

Este tipo de colisiones son los responsables de más muertes que cualquier otro tipo accidente. Si bien esta casuística no es el objeto por desarrollar en este TFG se darán unas breves explicaciones. La euroNCAP ensaya dos tipos de impacto frontal:

- Impacto frontal con barrera móvil:

En la prueba a gran escala de la MPDB (Progressive Deformable Barrier. Barrera deformable progresiva), el coche de prueba es conducido a una velocidad de 50 km/h y con un solape del 50 % hacia una barrera deformable montada en un carro de 1400 kg que viene en dirección contraria, también a 50 km/h. La barrera representa la parte delantera de otro vehículo, que se vuelve progresivamente más rígida cuanto más se deforma. La prueba reproduce una colisión entre el vehículo de prueba y un coche familiar normal de tamaño medio. [35]



**Ilustración 8-2 Ensayo de colisión frontal con barrera móvil. Fuente [35]**

Figura 8.1. Ensayo de colisión frontal con barrera móvil. Fuente [35]

- Impacto frontal con barrera fija:

En esta prueba los vehículos colisionan contra una barrera fija con una superposición total y a una velocidad de 50 km/h. [35]



**Ilustración 8-3 Ensayo de colisión frontal con barrera fija. Fuente [35]**

Figura 8.2. Ensayo de colisión frontal con barrera fija. Fuente [35]

### 8.3.1.2 Impacto lateral

Los impactos laterales son la segunda causa más importante de muertes y lesiones graves. En comparación con los impactos frontales, existe muy poco espacio en el interior del vehículo para absorber la energía. [35] En este tipo de impacto en un vehículo de pila de combustible, es posible que se dañen los tanques de hidrógeno.

Las velocidades de prueba de euro NCAP son en torno a los 50/60 Km/h, pero en la realidad estas velocidades pueden ser muy superiores.

Euro NCAP distingue tres supuestos: impacto lateral con barrera móvil, impacto lateral con barrera fija e impacto en el lado opuesto.

#### 8.3.2.1 Impacto lateral con barrera móvil

En la prueba de Euro NCAP, se monta una barrera deformable en un carro y se impulsa a 60 km/h hasta impactar contra el vehículo de prueba detenido en un ángulo recto. [35]



*Ilustración 8-4 Ensayo de colisión lateral con barrera móvil. Fuente [35]*

Figura 8.3. Ensayo de colisión lateral con barrera móvil. Fuente [35]

#### 8.3.2.2. Impacto lateral con barrera fija.

En la prueba de Euro NCAP, se lanza un vehículo lateralmente a una velocidad de 32 km/h hacia un mástil rígido y estrecho. El vehículo se coloca en ángulo recto en la dirección del movimiento o, como se realiza a partir de 2015, en un pequeño ángulo alejado de la perpendicular. [35]. En el caso de un impacto lateral, dependiendo de las inercias, podría

verse dañado el sistema de abastecimiento de hidrógeno, lo que podría provocar fugas del gas comprimido.



*Ilustración 8-5 Ensayo de colisión lateral con barrera fija. Fuente [35]*

Figura 8.4. Ensayo de colisión lateral con barrera fija. Fuente [35]

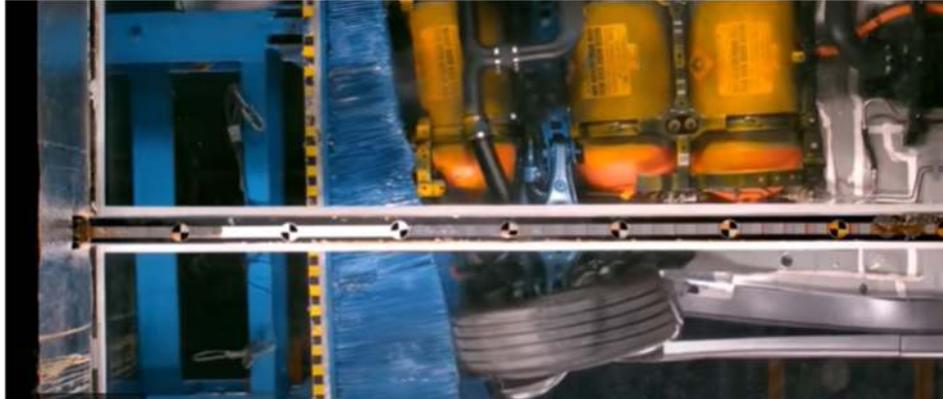
### 8.3.3 Impacto trasero

En este caso, las botellas de hidrógeno están más expuestas a sufrir un debilitamiento en su geometría debido al golpe. En la imagen 8.5 se puede ver cómo, en un choque por alcance, aunque estas pruebas se realizan a bajas velocidades, entre 16 y 24 Km/h, el maletero queda totalmente destruido. En la imagen 8.6 de la parte inferior del vehículo, los depósitos de hidrógeno se ven afectados y desplazados de su posición inicial, si bien en el ensayo estos depósitos están vacíos, es decir a presión atmosférica.



*Ilustración 8-6 Ensayo de colisión trasera por alcance. Fuente [36]*

Figura 8.5. Ensayo de colisión trasera por alcance. Fuente [36]



*Ilustración 8-7 Ensayo de colisión trasera por alcance, vista inferior. Fuente [36]*

Figura 8.6. Ensayo de colisión trasera por alcance, vista inferior. Fuente [36]

En el siguiente enlace se puede el video en su totalidad completo <https://www.youtube.com/watch?v=2zjie0Y79qs>

Así como en los ensayos de colisión frontal y lateral existen reglamentos de la UE específicos para cada caso, en lo referente a colisión trasera no existe una normativa concreta aplicable a estos supuestos, donde se determinen por ejemplo velocidades mínimas de impacto. En el caso del video anterior, del Hyundai NEXO, la prueba se realiza a máximo 24 KM/h, y los depósitos no se ven afectados por debajo de estas velocidades tal y como se demuestra en dicho ensayo.

En el caso de velocidades superiores como las habituales en carreteras o autovías etc., si la integridad física de los depósitos se viera comprometida, podrían acontecer dos fenómenos:

Por un lado, y debida a la presión interior del depósito, darse una fuga de hidrógeno, la cual acarrea el peligro de ignición (o explosión que dependerá de la cantidad fugada y del recinto donde se encuentre la mezcla) de una mezcla aire/gas inflamable, y por otro lado está el riesgo de hipoxia por desplazamiento del aire necesario para la respiración humana.

Por otro lado, una grieta en el recipiente a presión puede producir la rotura del depósito, que según la deformación plástica del material esta rotura puede ser dúctil o frágil.[36]

En una rotura dúctil se producen pocos fragmentos de gran tamaño y tienen lugar después de una intensa deformación plástica donde hay una propagación de la grieta lenta. Tiene elevado potencial de producir daños.

En la rotura frágil, se producen fragmentos de menor tamaño, y se dan sin una apreciable deformación debido a la rápida propagación de la grieta.

En base a esto el estallido puede producirse a la presión normal de trabajo.[36]

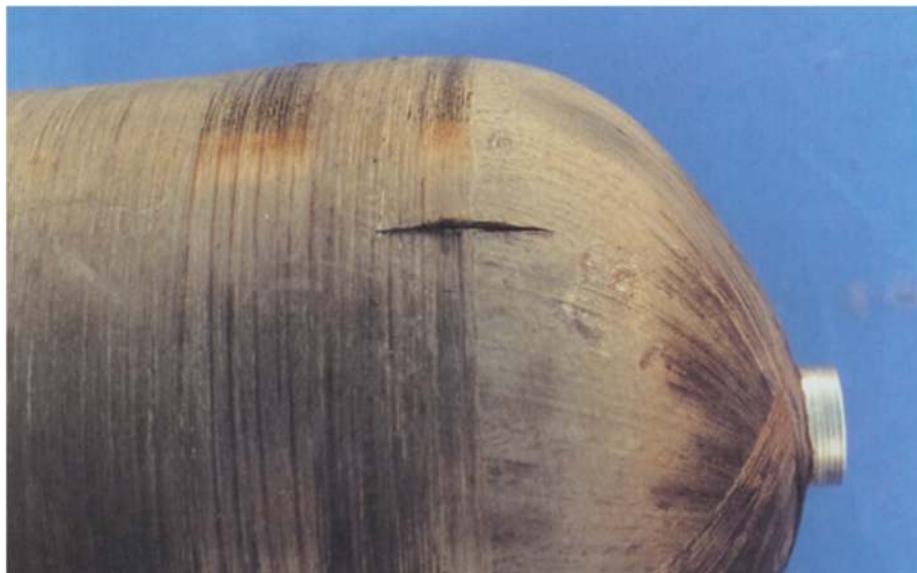
El daño por impacto y rozaduras en la superficie de un cilindro con una construcción de envoltura compuesta de carbono puede indicar un daño mayor en la pared del cilindro. [37]



**Ilustración 8-8** Agrietamiento de la fibra del material compuesto indicativo de impacto. El daño puede ser mayor debajo de la superficie y no visible. Fuente [37]

Figura 8.7. Agrietamiento de la fibra del material compuesto indicativo de impacto. El daño puede ser mayor debajo de la superficie y no visible. Fuente [37]

Arañazos, cortes o abrasión de metal o composite. La integridad estructural de un cilindro completamente envuelto es particularmente sensible a los cortes superficiales.



**Ilustración 8-9** Corte en la superficie del cilindro de composite. Fuente [37]

Figura 8.8. Corte en la superficie del cilindro de composite. Fuente [37]

Cuando se produce la explosión la energía almacenada en el fluido será invertida en la formación de proyectiles y en la formación de una onda de presión. Como se ha comentado anteriormente, es posible que se den otra serie de consecuencias, en el caso del hidrógeno al ser inflamable puede formarse una bola de fuego, o la explosión de la nube de gas, o el desplazamiento del oxígeno del aire necesario en la fisiología humana. Estos efectos de explosión y fragmentación dependen directamente de la energía disponible en el interior del depósito, que a su vez es función de las propiedades termodinámicas del hidrógeno y de la cantidad de este en el momento del fallo.[36]

La causa de la energía responsable del fallo es de origen físico y se debe a la expansión del gas comprimido, es decir la energía liberada dependerá de las condiciones de almacenamiento, principalmente de la presión y de la cantidad de hidrógeno almacenada.[36]

Hay que considerar que en el supuesto que se diera el fallo en uno de los tanques de hidrógeno del coche, las consecuencias de este afectarían a los demás depósitos, produciendo una reacción en cadena



*Ilustración 8-10 Daños por incendio y explosión en un vehículo Honda Civic CNG(gas natural comprimido)después de la ruptura y explosión del tanque. Fuente [37]*

Figura 8.7. Daños por incendio y explosión en un vehículo Honda Civic CNG(gas natural comprimido)después de la ruptura y explosión del tanque. Fuente [37]

### **8.3.2. Accidentes en vehículos de pila de combustible debidos a la exposición a las llamas**

Cuando sucede el inflamable. Incluso sin la energía química del accidente en un vehículo de pila de combustible de hidrógeno comprimido cuyas consecuencias derivan en una exposición de los contenedores a las llamas, el peligro de incendio y explosión es inminente. El sobrecalentamiento del tanque puede resultar en una falla catastrófica del

tanque, liberando enormes cantidades de energía mecánica almacenada debido a la compresión, así como el gas inflamabilidad del gas, la liberación mecánica de presión puede hacer que el tanque rompa sus restricciones. perforar cualquier contención proporcionada por la carrocería del vehículo y volar grandes distancias. [37]

Según el Reglamento Europeo nº 134 en el punto 5 de la parte I, regula los componentes mínimos que ha de tener el sistema de almacenamiento de hidrógeno: "estará compuesto por un recipiente de almacenamiento de alta presión y por dispositivos de cierre principales para tapar los orificios en su interior. Estos dispositivos de cierre deberán incluir las funciones siguientes, que podrán estar combinadas: DLPT (limitador de presión); válvula de retención antirretorno; válvula de bloqueo automático.

La principal característica de seguridad de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno son los dispositivos de alivio de presión DLPT (válvula limitadora de presión por activación térmica). Este dispositivo protege contra el fallo de un recipiente de almacenamiento liberando parte o todo el contenido en caso de altas temperaturas altas presiones o combinación de ambos. [30]

Superado un cierto límite de presión o temperatura la DLPT se abrirá para liberar presión y no volverá a cerrarse, ventilando todo el contenido del tanque de forma controlada, sin una válvula de este modo se evita el sobrecalentamiento del tanque evitando el fallo.

Desafortunadamente estas válvulas también pueden fallar de dos formas distintas, bien por una activación temprana, o por no ventilar de manera adecuada. [30]

En las imágenes siguientes se observa una secuencia de explosión de botella de gas por fallo de la DLPT.



**Ilustración 8-11** Secuencia explosión por fallo DLPT. Fuente [37]

Figura 8.8. Secuencia explosion por fallo DLPT. Fuente [37]

El video completo se puede ver en el siguiente enlace:

<http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html> (video go 2. Hybrid and Alternative > Alternative Fuels: Fuel Types)

El proyecto HyResponse es una Acción de Coordinación y Apoyo financiada por la Empresa Conjunta Pilas de Combustible e Hidrógeno y respaldada por la Comisión Europea en el marco del 7º Programa Marco. Referencia del proyecto: 325348.

En dicho proyecto se efectúan una serie de pruebas a nivel nacional e internacional.

### **8.3.2.1. Consecuencias del fallo catastrófico del almacenamiento de hidrógeno a alta presión (ondas expansivas, bolas de fuego, proyectiles)**

En caso de que el tanque de H<sub>2</sub> estuviera expuesto a las llamas y la DLPT no actuase, los estudios realizados en el Southwest Research institut, EE. UU, han demostrado que ocurre la rotura catastrófica del tanque en dos tipos de tanque, los de Tipo III y los de Tipo IV.

El fuego fue creado por un quemador de propano. Para el tanque de Tipo IV (con revestimiento de polietileno de alta densidad, capa estructural de fibra de carbono y capa exterior de fibra de vidrio), de 72.4 litros, la tasa de liberación de calor (HRR) fue de 370 KW, y la presión dentro del contenedor era 34.3 MPa. La temperatura interior del cilindro aumento un margen pequeño de 27 a 39 °C debido a la baja conductividad térmica de la capa de refuerzo de fibra de carbono, durante el periodo de exposición al fuego de 6 minutos 27 segundos, que finalizo con la ruptura catastrófica del tanque de tipo IV. [30]

Para el tanque Tipo III fue de 34,5 a 35.7 °C, el tiempo transcurrido antes del fallo catastrófico fue de 12 minutos y 18 segundos. En ambos casos el motivo del fallo no fue el aumento de presión debido a la temperatura, sino la degradación de la capa exterior del tanque, que comenzó para el Tipo IV a los 45 segundos de la exposición y para el Tipo III a los 20 segundos de exposición. [30]de capacidad de 88 litros a presión de 31.8 MPa y con un HRR= 265KW, expuesto a un fuego de quemador de propano, este tanque fue colocado de un vehículo tipo SUV, a 28 cm del suelo al igual que en el caso anterior debido a la capa de fibra de carbono, la temperatura interior no tuvo un aumento significativo, solo



*Ilustración 8-12 Antes y después de la explosión del tanque Tipo III. Fuente [39]*

Figura 8.8. Antes y después de la explosión del tanque Tipo III. Fuente [39]

En el caso del tanque Tipo IV las máximas presiones de onda expansiva que se midieron fueron de 300KPa a 0.9 metros del foco de la explosión, variando hasta los 41 KPa a 6.5 metros del foco. La presión más alta estaba en una dirección perpendicular al eje longitudinal del tanque. [30]

Para el tanque Tipo III Las máximas presiones medidas fueron de 140 KPa a 1.2 metros y 12 KPa a 15 metros de distancia al foco de la explosión. [30].

Cabe referir, que cuando las presiones superan los 83 KPa causan lesiones graves o incluso la muerte, y niveles entre 10 y 12 KPa son suficientes para derribar a personas. [38]

Se produjeron bolas de fuego de 7.7 metros de diámetro a los 45 milisegundos en el caso del tanque Tipo IV y de 24 metros de diámetro para el tanque Tipo III a los 0.7 milisegundos, en ambos casos se levantaron en 1 s y tuvieron una duración aproximada de 4.5 s, para el tanque de Tipo III, los valores máximos de flujo de calor a una distancia de 15.4 m fueron entre 210-300 KW/m<sup>2</sup> (·% KW/m<sup>2</sup>). [30]



Ilustración 8-13 Bolas de fuego. Fuente [39]

Figura 8.8. Bolas de fuego. Fuente [39]

En cuanto a los proyectiles, Para el tanque de Tipo IV (prueba independiente), el fragmento de mayor tamaño fue la mitad superior del tanque de 14 Kg y fue hallado a 82 m del centro de la explosión. El proyectil más grande del tanque Tipo II (prueba del SUV), fue encontrado a 41 m y fragmentos del SUV se encontraron a distancias de hasta 107 m. Incluso el propio automóvil puede comportarse como un misil en sí mismo. [30]

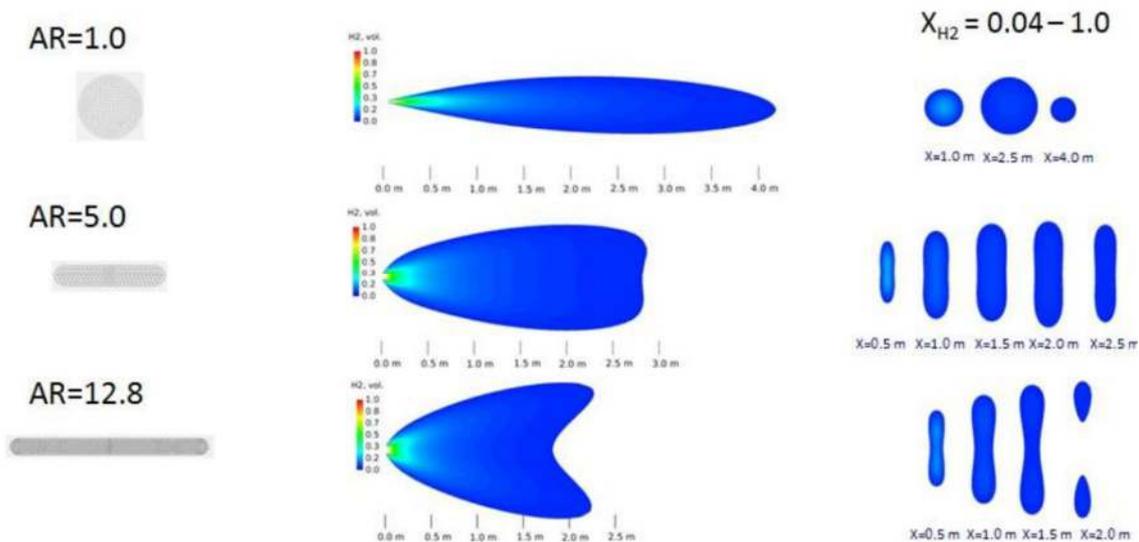


**Ilustración 8-14 Fragmentos de los tanques después de la explosión. Fuente[39]**

Figura 8.8. Fragmentos de los tanque despues de la explosion. Fuenete[39]

En caso de que actúe la DLPT, esta retrasara e incluso evitara el fallo. Un estudio expuesto por Makarov y Molkov [40], predice el comportamiento y la estructura de chorros de hidrógeno altamente expandidos que emanan tanto de boquillas planas como de boquillas redondas. Se estudiaron tres boquillas diferentes, pero con la misma área transversal para un almacenamiento de hidrógeno a 400 bar. Una boquilla redonda con diámetro interior de 1mm; una boquilla plana con AR= 5 mm; una boquilla plana con AR= 12.8.

Las simulaciones concluyeron que el chorro de combustible más largo, se dieron en la boquilla redonda (4.1 m), y los chorros más cortos se dieron en las toberas planas, donde la tobera de AR=5 mm alcanzo 2.8 m aguas abajo y la tobera de AR=12.8 alcanzo 2.3m. [30]



**Ilustración 8-15 Distribución de la fracción de volumen de hidrógeno. Fuente [39]**

Figura 8.8. Distribución de la fracción de volumen de hidrógeno. Fuente [39]

En el anexo 5, en el punto 6 b del Reglamento Europeo nº 134 se especifica la dirección de liberación de presión de una DLPT.

La liberación del hidrógeno gaseoso de los DLPT del sistema de almacenamiento no estará dirigida:

al interior de espacios cerrados o semicerrados.

al interior de ninguna de las protecciones de las ruedas ni hacia ellas.

hacia los recipientes de hidrógeno gaseoso

hacia adelante desde el vehículo, ni en sentido horizontal (paralelo a la carretera) desde la parte trasera o los laterales del vehículo.



***Ilustración 8-16 Una corriente de gas arde sobre el autobús, probablemente debido a la liberación del DLPT. Fuente [37]***

Figura 8. Una corriente de gas arde sobre el autobús, probablemente debido a la liberación del DLPT. Fuente [37]

## **CAPÍTULO 9**

# **ACTUACIONES SEGURAS DE LOS EQUIPOS DE RESCATE EN ACCIDENTES DE VEHICULOS DE PILA DE COMBUSTIBLE**

## 9.1. INTRODUCCIÓN

Para poder dar respuesta a una situación de emergencia, es necesario reconocer y entender, tanto los riesgos a los que se enfrentan, así como los diferentes elementos que forman parte de este riesgo, en este caso hidrógeno comprimido a grandes presiones (700 bar).

Al inicio de este documento se describieron una serie de conceptos y definiciones básicas, necesarias a tener en cuenta a la hora de la intervención en un accidente donde esté involucrado hidrógeno comprimido.

Las principales propiedades a tener en cuenta para dar una respuesta lo más segura posible son: El punto de inflamación, que es la energía mínima necesaria para llevar al estado gaseoso un material, en el caso del hidrógeno a partir de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya se encuentra en forma gaseosa; La energía mínima de activación, es decir la mínima energía para encender la mezcla aire/hidrógeno, que para este caso son 0.03 mJ, que es una energía muy pequeña si se compara por ejemplo con la descarga de electricidad estática que se produce al caminar por una alfombra, alrededor de 0.25 mJ, o con una chispa de un enchufe de unos 25 mJ[41]; el rango de inflamabilidad, donde para el hidrógeno se figan los límites de inflamabilidad/explosividad entra 4-75 % de mezcla en volumen de aire. Condición importante a tener en cuenta, ya que esto significa que el hidrógeno es inflamable en un amplio rango de mezcla con el aire; La difusión del hidrógeno a través de los materiales, al ser una molécula tan pequeña, y estar contenida a tan altas presiones, cualquier rasgadura o fisura, por más pequeña que sea puede producir la fuga; y por último la densidad relativa del hidrógeno con respecto al aire que es de 0.0696, es decir es más liviano que el aire por lo que una fuga de hidrógeno tendera a subir.

## 9.2. DAÑOS

Para paliar los efectos de una colisión los depósitos de hidrógeno van protegidos por estructuras del vehículo, lo que implica que los elementos estructurales del vehículo protegerán los depósitos, pero esto no es así si la colisión se produce contra una estructura que impacta directamente contra el depósito, o si, en el choque los elementos estructurales son deformados y presionados contra el depósito, o en un vuelco donde se pueden producir daños que dependerán de los objetos contra los que colisione (forma, dureza, etc.). Es necesario inspeccionar los depósitos para comprobar que el accidente no ha ocasionado deformaciones con ángulos vivos. Si los hubiera, al practicar cualquier movimiento del vehículo (por ejemplo, apertura de una puerta con herramientas hidráulicas), se podría producir la fisura, y complicarse la situación debido a la fuga de un gas inflamable.

En el equipo de servicio, los daños más significativos se producen en los elementos tubulares cuando no existe llave de corte entre depósito y la zona de daño. Aunque estos equipos llevan protecciones, si el impacto es importante, pueden dañarse y producir fugas. Es importante comprobar el nivel de daños en estas zonas, las llaves de corte de las que disponen y la situación de las llaves de corte respecto de la ubicación de los tanques.

Los elementos de fijación de los depósitos pueden transmitir esfuerzos derivados del impacto. En caso de sufrir daños los elementos estructurales, podrían afectar a los sistemas de fijación de los depósitos provocando tensiones que impiden realizar su función correctamente, lo cual conlleva la no movilización del vehículo con el depósito lleno cuando se han producido daños en el depósito o en los elementos de apoyo y fijación. Como en los casos anteriores es necesaria la comprobación de daños en el conjunto de estructura.

### 9.3. PRECAUCIONES BÁSICAS PARA LA ACTUACIÓN EN UN ACCIDENTE

La presión a la que este contenido el hidrógeno en los tanques es suficientemente grande como para producir daños significativos tanto a las personas que se encuentren dentro del radio considerable, así como a las posibles infraestructuras del lugar del accidente. Es por ello por lo que como mínimo se han de tener en cuenta lo siguiente:

-Debido al peligro de inflamabilidad verificación de la desconexión automática de la batería en caso de colisión, y si no se hubiera efectuado por los sistemas de seguridad del coche, se debería desconectar si fuera posible. Se debe hacer un control de todas las posibles fuentes de ignición que puedan afectar al lugar del accidente.

- En la primera inspección se debe prestar especial atención a la presencia de fugas, o de que estas se produzcan al efectuar alguna maniobra de manipulación del vehículo

### 9.4. MÉTODOS GENÉRICOS DE ACTUACIÓN

Todas las acciones que se lleven a cabo en un accidente donde esté involucrado un vehículo que utilice hidrógeno a alta presión deben estar encaminadas a conseguir los siguientes propósitos:

Impedir el fallo del depósito.

Suprimir las fugas.

Reducir las consecuencias sobre el entorno cercano.

Eliminación de los posibles puntos de ignición

Bajo ningún caso los bomberos deben intentar retirar un tanque de hidrógeno de un coche en llamas.

Según los ensayos realizados por el Southwest Research, un tanque de tipo IV expuesto a las llamas tardo unos 6 minutos en colapsar violentamente. Si a la llegada de los equipos de emergencias el coche lleva más de 10 minutos en llamas, aun con la válvula de sobrepresión actuando se han de adoptar medidas defensivas. En caso de que la exposición a las llamas sea inferior a 10 minutos, se puede considerar la actuación sobre el depósito.

Si la evacuación de las personas afectadas fuese lenta o difícil, se debe evitar el fallo para proteger a las víctimas. Los bomberos que actúan en el recate y ataque al fuego deben estar totalmente equipados.[17].

Al ser de tamaño relativamente pequeños los depósitos de hidrógeno, (en el Toyota Mirai hay tres depósitos de 65, 52, y 25 litros que suman 5,6 Kg de H<sub>2</sub>) pueden ser atacados con abundante agua, ya que la cantidad disponible en las autobombas(entre 2500-5000 litros) permiten un ataque continuado durante un periodo de tiempo razonable, puesto que las consideraciones más realistas de necesidad de agua por minuto estipulan un 10 % de la capacidad total del depósito,[17] en el peor de los casos con una autobomba de 2500 litros,

para atacar un coche con una capacidad de 142 litros de H<sub>2</sub>(total), harían falta 14,2 litros por minuto habría agua para casi tres horas. Aunque un ataque más real no debería estar por debajo de los 150 l/min, unos 15 minutos, tiempo suficiente para que llegue una segunda dotación con más agua y efectuar rescates si fuera necesario.

Por otro lado, el tiempo de vaciado de la válvula de seguridad DLPT no debe superar los

## **CAPÍTULO 10**

## **CONCLUSIÓN**

## **CONCLUSIONES**

Según las tecnologías avanzan, y las necesidades de un futuro limpio van imponiéndose, la sociedad, exige una solución comprometida con los nuevos valores.

En este sentido se puede afirmar que tarde o temprano, por las carreteras españolas, rodaran coches con tecnología de hidrógeno.

Por otro lado, aunque los accidentes en las carreteras han descendido, en comparación con la década de los 90, todavía se producen un elevado número de accidentes. El que, en estos accidentes, estén implicados vehículos de hidrógeno es cuestión de tiempo.

Es por ello que los servicios de emergencias que dan respuestas a este tipo de incidentes estén preparados en cuanto a formación, procedimientos y protocolos de actuación, para hacer frente a este tipo de incidentes con seguridad.

A este respecto, esta recopilación, pretende ser una fuente de apoyo y consulta, tanto para fabricantes, como, para actuantes, en circunstancias de accidentes en vehículos de hidrógeno.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [0] RIFKIN, Jeremy. La economía del hidrógeno. Barcelona, 2002.
- [1] HORTAL, Mario Aguer; BARRERA, Ángel Luis Miranda. El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado. Ediciones Díaz de Santos, 2012.
- [2] Comisión Europea. Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo. Por el que se modifica el Reglamento (UE 2019/631). [En línea]. Disponible en:  
[https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:870b365e-eecc-11eb-a71c-01aa75ed71a1.0004.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:870b365e-eecc-11eb-a71c-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_1&format=PDF)
- [3] Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética. [En línea]. Disponible en:  
<https://www.boe.es/eli/es/l/2021/05/20/7>
- [4] Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia. [En línea]. Disponible en:  
[https://www.lamoncloa.gob.es/temas/fondos-recuperacion/Documents/30042021-Plan\\_Recuperacion\\_%20Transformacion\\_%20Resiliencia.pdf](https://www.lamoncloa.gob.es/temas/fondos-recuperacion/Documents/30042021-Plan_Recuperacion_%20Transformacion_%20Resiliencia.pdf)
- [5] SASTRESA, Eva María Llera; BRIBIÁN, Ignacio Zabalza. Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [6] LINARES, José Ignacio; MORATILLA, Beatriz Yolanda. El hidrógeno y la energía. Colección: avances de ingeniería. Análisis de situación y perspectivas de nuevas tecnologías energéticas. Edita Asociación Nacional Ingenieros ICAI y Universidad Pontificia, 2007.
- Linares, J. I., & Moratilla, B. Y. (2007). El hidrógeno y la energía. Colección: avances de ingeniería. Análisis de situación y perspectivas de nuevas tecnologías energéticas. Edita Asociación Nacional Ingenieros ICAI y Universidad Pontificia.
- [7] Hidrógeno. [En línea]. Disponible en:  
<https://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3geno>
- [8] Star tres. [En línea]. Disponible en:  
<http://www.startres.net/la-primera-imagen-de-la-estructura-orbital-de-un-atomo-de-hidrogeno/>
- [9] F. Henning, J. Otto (1936) Phys. Z, 633-638

- [10] CLUSIUS, K.; WEIGAND, K. Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, COS and PH<sub>3</sub> bis 200 Atm. Druck. Der Volumensprung beim Schmelzen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1940, vol. 46, no 1, p. 1-37.
- [11] H.K. Onnes, C.-A. Crommelin, P.G. Cath. (1917) Proc. K. Ned. Akad. Wet., 20 170-184
- [12] JACOBSEN, R., et al. Thermophysical Properties of Fluids. Heat transfer handbook, 2003, vol. 10, p. 150.
- [13] Hidrógeno y su almacenamiento El futuro de la energía eléctrica Roque Aguado Molina José Luis Casteleiro Roca Esteban Jove Pérez Francisco Zayas Gato Héctor Quintián Pardo José Luis Calvo Rolle A Coruña, 2021 Servizo de Publicacións Universidade da Coruña
- [14] Almacenamiento de hidrógeno. Oficina de Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible. [En línea]. Disponible en: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
- [15] HUERTA, Rosa de Guadalupe González; TOLENTINO, Miguel Ángel Oliver; VARELA, Francisco Javier Rodríguez (ed.). Hidrógeno, producción y almacenamiento: retos hacia su uso como vector energético sustentable. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013.
- [16] FÀBREGA RAMOS, Marc. Hidrógeno: Aplicación en motores de combustión interna. 2009.
- [17] Manual del bombero. Publicaciones Gobierno Vasco3. 17 noviembre 2011
- [18] Hidrógeno vs. Gasolina: fuga de combustible con incendio. [En línea]. Disponible en: <https://www.diariomotor.com/2009/10/08/hidrogeno-vs-gasolina-fuga-de-combustible-con-incendio/>
- [19] Manual de incendios CEIS Guadalajara. [En línea]. Disponible en: [http://ceis.antiun.net/docus/pdfsonline/m1/M1\\_Incendios\\_v6\\_00\\_completo/mobile/index.html#p=1](http://ceis.antiun.net/docus/pdfsonline/m1/M1_Incendios_v6_00_completo/mobile/index.html#p=1)
- [20] GARRIDO GRUESO, Ismael. Diseño y cálculo de un depósito de almacenamiento de hidrógeno para un vehículo industrial. 2020
- [21] US Department of energy DoE. [En línea]. Disponible en: <http://energy.gov/eere/fuelcell/hydrogen.storage>
- [22] HURTADO, José Ignacio Linares; SORIA, Beatriz Yolanda Moratilla. El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, 2007.

[23] LIFE Project Number<LIFE08 ENV/E/000136>Action 3. Deliverable 4. Technical and legal documentation Reporting Date<30/06/2012>LIFE+ PROJECT NAME or Acronym<ZEROHYTECHPARK>

[24] Hydrogen is central to Europe's ambitious climate goals, as laid out in the EU Green Deal. [En línea]. Disponible en: <https://www.eiga.eu/>

[25] Coches eléctricos de hidrógeno: esto es lo que ofrece el mercado. [En línea]. Disponible en: <https://www.motor.es/noticias/coches-hidrogeno-actuales-202183091.html>

[26] G. García, la tecnología de la pila de hidrógeno esta lista, el transporte pesado es su baza Julio 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/tecnologia-pila-hidrogeno-lista-transporte-pesado-es-baza/20190722153930029184.html>

[27] Componentes y funcionamiento del vehículo de hidrógeno. [En línea]. Disponible en: <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/componentes-coche-hidrogeno-toyota>

[28] O. Santiago, "Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanque," 22-Oct-2017. [En línea]. Disponible en: <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>

[29] ¿Qué es el coche de hidrógeno y por qué podría permitir el futuro de los coches eléctricos? [En línea]. Disponible en: <https://www.diarimotor.com/que-es/tecnologia/coches-hidrogeno/>

[30] LECTURE - Safety of hydrogen storage Compiled by S. Tretsiakova-McNally; reviewed by D. Makarov (Ulster University). [En Línea]. Disponible en: [http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/Safety\\_of\\_hydrogen\\_storage\\_notes.pdf](http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/Safety_of_hydrogen_storage_notes.pdf)

[31] Ciencia de frontera. Almacenamiento de Hidrógeno. [En línea]. Disponible en: <http://cienciadefrontera.blogspot.com/2011/05/almacenaje-del-hidrogeno.html>

[32] Hydrogen Composite Tank Program Principal Investigator: Dr. Neel Sirosh, Director of Fuel Storage QUANTUM Technologies WorldWide, Inc. 17872 Cartwright Road, Irvine, CA 92614 Phone: (949) 399-4698; e-mail: nsirosh@qttww.com. [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32405b27.pdf>

[33] DGT en cifras resultados. [En línea]. Disponible en: <https://www.dgt.es/menusecundario/dgt-en-cifras/dgt-en-cifras-resultados/?tema=accidentes-de-trafico&pag=1&order=DESC>

[34] Asociación Española de fabricantes de automóviles y camiones. [En línea]. Disponible en: de <https://anfac.com/>

[35] Programa Europeo de evaluación de automóviles nuevos. [En línea]. Disponible en: <https://www.euroncap.com/es/seguridad-en-los-veh%C3%ADculos/descripci%C3%B3n-de-las-valoraciones/protecci%C3%B3n-de-ocupantes-adultos/rescate-y-extracci%C3%B3n/#>

[36] ABC motor. [En línea]. Disponible en: <https://www.abc.es/motor/reportajes/abci-video-pasa-cuando-estrellas-coche-hidroge>

[36] Galán Fontenla Saturnino. Proyecto fin de carrera. Explosión de equipos a presión. Análisis de riesgos y consecuencias. Director Dr.

Melo Rodríguez German. [En línea]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/15993/Proyecto%20FNB%20UPC%20Saturnino%20Galan%20Fontenla%20Explosion%20de%20equipos%20a%20presi%C3%B3n%20An%C3%A1lisis%20de%20riesgos%20y%20co.pdf>

[37] Capacitación basada en computadora para la investigación de incendios de vehículos motorizados. [En línea]. Disponible en: <http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html>

[38] Barry, T.F. (2003). Fire exposure profile modelling: some threshold damage limit (TDL) data. A TFBarry Publications white paper, September 2003

[39] [http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/Safety\\_of\\_hydrogen\\_storage\\_slides.pdf](http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/Safety_of_hydrogen_storage_slides.pdf)

[40] akarov, D & Molkov, V. (2013). Airplane hydrogen jets. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38

[41] Suay Belenguer Juan Miguel. Conceptos básicos de física y química para bomberos (2009)

[ ] <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm>

Almacenamientos distintos <https://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>

