

# Proyecto HIDRAM - Descarbonización del transporte marítimo a través de soluciones de almacenamiento de hidrógeno mediante la generación de amoníaco verde como combustible multipropósito



L. MINGOT



J. A. DURANGO



E. MARTÍN



M. B. CARDAMA



J. ÁLVAREZ

J. F. PLAZA FERNÁNDEZ

A. MARTÍNEZ

C. CONTRERAS

A. CARNEROS

Trabajo presentado en el 63º Congreso de Ingeniería naval e Industria Marítima, celebrado en Madrid del 24 al 26 de abril de 2024.  
Accésit

## Resumen

El Proyecto HIDRAM busca ayudar a la descarbonización del transporte marítimo gracias al desarrollo de tecnologías innovadoras relacionadas con la cadena de valor del hidrógeno y del amoníaco, así como potenciar la capacidad de I+D+i de la industria española relacionada con la cadena de valor del hidrógeno. En base a ello, el reto tecnológico de HIDRAM será desarrollar un demostrador pionero en Europa de almacenamiento de hidrógeno verde en forma de amoníaco verde, incluyendo la síntesis de amoníaco a partir del Hidrógeno y dos tecnologías para su conversión en electricidad: una basada en pila multcombustible PEM ( $H_2/NH_3$ ) adaptada al sector naval y otra ba-

## ÍNDICE

### Abstract / Resumen

#### 1. Introducción

#### 2. Contexto

#### 3. Desarrollos del proyecto HIDRAM

- 3.1. Síntesis del amoníaco basada en catalizadores
- 3.2. Pila de combustible PEM de hidrógeno/amoníaco naval
- 3.3. Desarrollo de una pila SOFC directa de amoníaco
- 3.4. Nuevos materiales para los distintos elementos y depósitos de almacenamiento de combustible

#### 4. Resultados alcanzados hasta la fecha

- 4.1. Síntesis del amoníaco basada en catalizadores
- 4.2. Disociación del amoníaco
- 4.3. Eliminación del amoníaco no disociado
- 4.4. Pila de combustible PEM de hidrógeno/amoníaco naval
- 4.5. Pila de combustible SOFC
- 4.6. Nuevos materiales para los distintos elementos y depósitos de almacenamiento de combustible
- 4.7. Análisis y selección de buques para la integración de los demostradores

#### 5. Conclusiones y próximos desarrollos

sada en pilas de combustible SOFC-H directa de amoníaco. Con ello se espera obtener dos propuestas como soluciones viables y competitivas a la electrificación a bordo de los buques a partir del uso del amoníaco verde como combustible.

## Abstract

The HIDRAM Project aims to assist in the decarbonization of maritime transport through the development of innovative technologies related to the value chain of hydrogen and ammonia. It also seeks to enhance the R&D capacity of the Spanish industry related to the hydrogen value chain. Based on this, HIDRAM's technological challenge will be to develop a pioneering demonstrator in Europe for storing green hydrogen in the form of green ammonia, including the synthesis of ammonia from hydrogen and two technologies for its conversion into electricity: one based on multifuel (H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>) PEM fuel cells adapted to marine sector and another based on SOFC-H fuel cell directly using ammonia. This is expected to yield two proposals as viable and competitive solutions for onboard electrification of ships using green ammonia as fuel.

## 1. Introduction

Se presenta en este artículo el proyecto denominado 'Descarbonización del Transporte Marítimo a través de Soluciones de Almacenamiento de Hidrógeno mediante la Generación de Amoníaco Verde como Combustible Multipropósito' (HIDRAM), apoyado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), que responde a la Misión 4, 'Impulsando tecnologías de aplicación en el sector naval que mejoren la competitividad en el siglo XXI', incluida en la convocatoria 'Programa Misiones de Ciencia e Innovación 2022 de CDTI (MIP-20221014)', todo ello bajo el programa del PERTE NAVAL.

El proyecto está siendo realizado por el Consorcio HIDRAM, que involucra a un equipo multidisciplinar conformado por cinco entidades:

- ADVANCED THERMAL DEVICES, S.L.
- ASTILLEROS DE MALLORCA, S.A. (Coordinador)
- FRANCISCO CARDAMA, S.A.
- JALVASUB ENGINEERING, S.L.
- VENTOR INNOVATIONS, S.L.

Además, HIDRAM involucra a su vez a tres organismos de investigación (Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC (ICV-CSIC), la UNED y la Fundación CIDAUT) y a una entidad externa especializada en el sector naval (Fundación Centro Tecnológico SOERMAR).

El proyecto comienza en octubre de 2022 y se extiende hasta diciembre de 2024 con una duración total de 27 meses. Se explican en esta ponencia los principales desarrollos que se plantean con esta actuación, así como los avances realizados en materia de I+D a la fecha de realización del presente documento (Marzo 2024).

## 2. Contexto

El amoníaco (NH<sub>3</sub>) se presenta como un combustible alternativo de gran potencial en el sector marítimo gracias sobre todo a las siguientes consideraciones:

- Puede ser utilizado tanto en motores de combustión interna (ICM) sustituyendo a los combustibles fósiles (gas natural y gasóleos) y también en pilas de combustible para generar directamente energía eléctrica.
- Es uno de los sistemas de almacenamiento de H<sub>2</sub> verde más eficientes en peso y volumen (17,6% en peso de H<sub>2</sub>), sumado al hecho de que se mantiene en estado líquido a 10 bar y 25°C o 1 bar y -33°C, lo que implica un grado de compresión del orden de 890 respecto al estado gaseoso, lo que supone

5,8 KWh/Kg de NH<sub>3</sub> o 4 KWh/L de NH<sub>3</sub> en términos de energía del H<sub>2</sub> contenido, es decir, se necesita casi la mitad de volumen respecto a utilizar H<sub>2</sub> almacenado a 700 bar.

Las dos características anteriores constituyen la base de su consideración como combustible alternativo y además multipropósito, esto es, no solo es apto para la transición de la propulsión libre de CO<sub>2</sub> sino también para llevar a cabo la electrificación completa del buque a partir de pilas de combustible que requieran de H<sub>2</sub> como combustible primario.

Por otra parte, la producción de NH<sub>3</sub> verde a partir de H<sub>2</sub> verde y N<sub>2</sub> extraído del aire, se basa en la transformación del proceso Haber-Bosch tradicional sustituyendo el H<sub>2</sub> obtenido del gas natural y que genera entre 2,1 y 2,8 Kg de CO<sub>2</sub> por Kg de NH<sub>3</sub> producido (siendo responsable de casi el 2% de las emisiones globales) por H<sub>2</sub> verde obtenido, generalmente por electrólisis del agua y energías renovables.

Este hecho penaliza la eficiencia energética respecto al proceso Haber-Bosch tradicional (en torno a 9 KWh/Kg NH<sub>3</sub>), situándose en torno a 12-14 KWh/Kg NH<sub>3</sub>, pero se ve compensado por la eliminación de emisiones de CO<sub>2</sub>, incluso en costes dado el precio creciente de los derechos de emisión. Sin embargo, el nuevo proceso Haber-Bosch tiene las siguientes problemáticas:

- No es viable para plantas con producciones inferiores a 5 TNH<sub>3</sub>/día (5 TMD), siendo incluso discutible a medio y largo plazo (suponiendo coyunturas energéticas estables) para plantas inferiores a 50 TMD, lo que supone plantas de generación renovable superiores a 50-60 MW (500-600 MW a largo plazo) y con inversiones mínimas de plantas realmente relevantes<sup>1</sup>.

- Es un proceso continuo que no se puede interrumpir, originando las paradas obligadas y programadas un reajuste profundo de las plantas.

El proyecto HIDRAM tiene como principales objetivos abordar los retos que supone la síntesis de amoníaco verde y su uso como combustible alternativo en el sector naval proporcionando soluciones para la electrificación de los buques y también de las instalaciones portuarias. En particular se están abordando dentro del proyecto las siguientes áreas:

- Síntesis de NH<sub>3</sub> basada en catalizadores con altos rendimientos a bajas presiones que permitan construir sistemas sencillos (producción de 0,1 a 5 T/Día) con presiones de trabajo bajas y siendo además posible el funcionamiento discontinuo para poder utilizar energía proveniente de fuentes renovables como eólica y solar.
- Utilización del NH<sub>3</sub> en pilas de combustible tipo PEM de H<sub>2</sub> mediante la disociación previa del NH<sub>3</sub>, diseñando una pila específica para el ámbito marino que pueda funcionar indistintamente con H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.
- Utilización del NH<sub>3</sub> en pilas de combustible directas de NH<sub>3</sub> (SOFC-H), lo que constituye la punta de lanza de las tecnologías de pilas de combustible en la dirección del máximo rendimiento y, de nuevo, multipropósito, pudiendo utilizar H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> como combustible.
- Desarrollo de nuevos materiales compuestos para los distintos elementos y depósitos de almacenamiento de combustibles.

Gracias a ello se está trabajando en la disponibilidad de una cadena de suministro completa de amoníaco partiendo de la pequeña escala: síntesis, pilas de combustible para su conversión en electricidad y depósitos para

<sup>1</sup> Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector. Elsevier. Academic Press. 2021

almacenamiento y suministro de  $H_2/NH_3$  adaptados a aplicaciones en el sector marítimo, con objeto de evaluar su viabilidad según la escala en distintos casos de uso.

### 3. Desarrollos del proyecto HIDRAM

El proyecto se basa principalmente en la consecución de los siguientes desarrollos, todos ellos encaminados a contribuir a la descarbonización del transporte marítimo a través del desarrollo propio y nacional de tecnologías innovadoras relacionadas con la cadena de valor del hidrógeno y del amoníaco desde el punto de vista de su uso como combustibles.

#### 3.1. Síntesis del amoníaco basada en catalizadores

La síntesis del  $NH_3$  basada en catalizadores permite realizar el proceso a bajas presiones manteniendo las temperaturas comparables ( $400-550^\circ C$ ), lo que simplifica notablemente los sistemas a nivel de componentes (tuberías, válvulas, controladores de flujo, reactores, etc.) al poder trabajar en el rango entre 1 y 20 bar (incluso entre 1 y 10 bar). Este hecho permite el “desescalado” de las plantas, haciendo viables plantas entre 0,1 y 5 TMD tanto desde el punto de vista de rendimiento energético por Kg de  $NH_3$  producido como en coste/planta, en su repercusión por Kg de  $NH_3$  producido en su vida útil. Por otra parte, estos sistemas pueden funcionar de forma discontinua, acoplándose a la intermitencia de la generación renovable en cualquier grado deseado (dimensionamiento libre del almacenamiento de  $H_2$  intermedio).

En resumen, la síntesis basada en catalizadores en contraposición al proceso Haber-Bosch tradicional permite:

- Cubrir todo el segmento pequeño-mediano de generación de  $NH_3$  verde, evitando

grandes plantas tanto de síntesis de  $NH_3$  como de generación renovable.

- Intermitencia o acoplamiento directo a la generación renovable, permitiendo cualquier grado de almacenamiento intermedio de  $H_2$ .
- Por los dos anteriores, generación distribuida de  $NH_3$  a cualquier escala.

Para que el rendimiento de una planta trabajando entre 1 y 10 bar sea comparable a una Haber-Bosch a 200 bar, los catalizadores deben ser lo suficientemente eficientes para compensar la “ayuda” de la presión en el proceso de síntesis (la presión desplaza la reacción  $N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$  en el sentido de la producción de  $2NH_3$ ).

El desarrollo de catalizadores de última generación es objeto de una intensa investigación a nivel mundial, especialmente en Japón (pioneros), EE. UU. y Europa (Alemania, España, Holanda y Dinamarca principalmente). Entre los catalizadores candidatos más firmes está el “electride” C12A7:e-, que constituye la base del único sistema actualmente en funcionamiento (como demostrador) en Japón con una producción entre 20 y 24 Kg  $NH_3$ /día llevado a cabo por la empresa TSUBAME participada por MIT-SUBITSHI.

El objetivo de HIDRAM se ha fijado en el desarrollo de un demostrador de síntesis de amoníaco equivalente (una producción de 24 Kg  $NH_3$ /día), basado en el uso de catalizadores en lugar de proceso Haber-Bosch, lo que hará viable su uso en plantas a partir de 0,1 TMD y hasta 5 TMD, el rango donde el proceso de Haber-Bosch no es viable, pero manteniendo el coste energético por Kg de  $NH_3$  producido comparable a Haber-Bosch, lo que supone un total de 14 kWh por Kg de  $NH_3$  producido, contando el coste energético del  $H_2$  verde. Con los rendimientos de los electrolizadores actuales, lo anterior supone

un coste energético de la planta de síntesis de entre 4 y 5 KWh por Kg de  $\text{NH}_3$ .

La consecución de este demostrador puede suponer un hito muy significativo a nivel internacional para España, ya que se lograría la independencia del exterior tanto en materiales como en una tecnología clave como esta.

### 3.2. Pila de combustible PEM de hidrógeno/amoniaco naval

El objetivo principal de esta actividad es el desarrollo y evaluación funcional por separado de demostradores tecnológicos de los componentes principales de un sistema de pila de combustible PEM, compuesto por un módulo de pila de combustible PEM y su balance de planta (en adelante, BOP), de aplicación naval, y que pueda ser alimentada indistintamente por hidrógeno puro y amoniaco (en adelante, SPC PEM naval).

Para facilitar la alimentación con amoniaco verde, el sistema de pila de combustible PEM integrará, en su BOP:

- Un disociador de amoniaco, que permitirá obtener sus componentes elementales,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  a partir de sistemas catalíticos basados en “electride” (C12A7:e-), con una presencia de trazas de amoniaco menores del 1000 ppm (0,1%).
- Un eliminador de trazas de amoniaco, que sea capaz de reducir la cantidad de trazas de amoniaco procedentes del disociador hasta los límites permitidos por el módulo de pila de combustible PEM, esto es en torno a 0,1 ppm o menor, facilitando así la alimentación del ánodo del módulo de la pila de combustible con una corriente rica en hidrógeno y nitrógeno (inerte para la MEA de la pila de combustible) con cantidades de  $\text{NH}_3$  que no dañen la membrana PEM. El

$\text{N}_2$  se puede eliminar de forma selectiva en este mismo módulo, permitiendo la presurización adecuada para la pila PEM.

Por tanto, los tres demostradores tecnológicos que se van a desarrollar y evaluar funcionalmente de forma separada en esta parte del proyecto HIDRAM y que funcionando de forma integrada posibilitarán la generación de electricidad alimentados por amoniaco como combustible primario son:

- Demostrador de módulo de pila de combustible PEM capaz de operar en su ánodo con corrientes de gases ricas en hidrógeno y nitrógeno, con presencia de amoniaco hasta el límite establecido.
- Demostrador de disociador de amoniaco más eficientes y compactos, a partir de catalizadores propietarios basados en “electride” (C12A7:e-).
- Demostrador de eliminador de amoniaco que facilite la óptima eliminación del amoniaco no disociado, a niveles de menos de 0,1 ppm y también la selectiva eliminación del Nitrógeno. Con ello, se pretende poder utilizar las membranas poliméricas convencionales PEM tipo “Nafion” sin que se dañen por la presencia de  $\text{NH}_3$ .

En paralelo a la evaluación funcional separada de los tres demostradores tecnológicos indicados, esta actividad también tiene como objetivo la simulación y diseño básico de su integración, con objeto de disponer de un modelo de dimensionamiento e integración para aplicaciones marítimas, las cuales requieren un desarrollo específicamente adaptado de módulos, con las características diferenciales mínimas siguientes:

- Áreas útiles de electrodo superiores a los 400  $\text{cm}^2$ .
- Resistencia a las condiciones ambientales propias del entorno marino, que requiere

la utilización de materiales específicos en elementos clave como las placas bipolares, las placas colectoras de corriente y las placas de cierre.

- Máxima estanqueidad y seguridad de operación.
- Máxima reducción del coste de adquisición, lo que conlleva:
  - La optimización de las capas catalíticas de los electrodos anódicos o catódicos, con la mínima utilización de catalizadores basados en metales nobles (platino) o de su sustitución por otros, libres de platino y por tanto de menor coste, con similares prestaciones.
  - El uso de materiales más económicos en placas bipolares y la utilización de métodos de fabricación más eficientes.

En particular, la operación indistinta con hidrógeno puro, o bien con gases ricos en hidrógeno y nitrógeno con trazas de amoníaco, requiere una configuración del módulo de pilas de combustible, con las siguientes especificidades:

- Una configuración en ánodo abierto.
- Una nueva configuración de MEA:
  - Cuyo electrodo anódico sea optimizado para operar con una mezcla de gases rica en hidrógeno y nitrógeno, con presencia de trazas de amoníaco.
  - Cuya membrana sea compatible con la presencia de trazas de amoníaco procedentes de eliminador de amoníaco que se desarrolle en el proyecto.
- Una nueva configuración de placas bipolares anódicas:
  - Cuyos colectores y canales sean especialmente diseñados para la operación con una mezcla de gases rica en hidrógeno y nitrógeno, con presencia de trazas de amoníaco.
  - Cuyos materiales sean compatibles con la presencia de trazas de amoníaco.

### 3.3. Desarrollo de una pila SOFC directa de amoníaco

El objetivo es desarrollar un demostrador de pila de combustible SOFC que se pueda alimentar tanto de H<sub>2</sub> como de NH<sub>3</sub>, que funcione por debajo de los 500°C y mantenga un régimen mínimo de 250 mW/cm<sup>2</sup>, todo un reto tecnológico en el estado del arte actual. Además, se pretende demostrar que se pueden construir “stacks” a partir de elementos mono celda de forma que se pueda modelizar un factor de escalado, determinando las necesidades de tamaño y número de celdas en función de las necesidades de potencia.

Se plantea una pila de “Óxidos Sólidos” (SOFC), es decir, de alta temperatura, pero con membrana de conducción protónica (SOFC-H). Esto es un reto añadido, dado que desarrollos previos se han centrado en las SOFC-O (conducción aniónica o de iones oxígeno), con materiales muy estudiados como YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Sin embargo, la conducción protónica permite bajar considerablemente la temperatura (por debajo de 600°C frente a 800-900°C de las aniónicas) al ser un ion con mucha más movilidad y, por tanto, con una mayor conductividad iónica.

Por otra parte, esta configuración evita la posible generación de NO<sub>x</sub> en el ánodo debido principalmente a las siguientes razones:

- No hay O<sub>2</sub> en el ánodo en con esta configuración.
- Se trata de trabajar a temperaturas lo más bajas posibles, lo que evita la formación de NO<sub>x</sub> en cualquier situación.

Ambas razones son la causa de la intensidad de la investigación reciente en este tipo de membranas. Sin embargo, los materiales base de las membranas protónicas están menos estudiados (especialmente las “pero-

vskitas” tipo  $ABO_3$ , con diversos dopajes). El proceso se inició con la síntesis satisfactoria de  $BaZrO_3$  (comprobada en el ICV-CSIC, con una pureza del orden de 99,95%) que permite abordar el desarrollo de dichas membranas con distintas configuraciones (sólidas o en capa fina nanométrica y micrométrica) con grandes probabilidades de éxito. Después de un extenso barrido de opciones y pruebas, se ha llegado a membranas óptimas del tipo GDC (Gadolinium Doped Cerium Oxide u Oxido de Cerio dopado con Gadolinio) y SDC (Samarium Doped Cerium Oxide u Oxido de Cerio dopado con Samario).

En cuanto a la arquitectura de la pila de combustible, se partía de dos posibilidades:

- Pila integrada, con la disociación de  $NH_3$  realizada en el ánodo añadiendo dicha función.
- Pila compuesta por disociador de  $NH_3$  separado y pila SOFC de  $H_2$ .

Después de múltiples pruebas y estudios de ventajas e inconvenientes se ha llegado a la conclusión de que, en el presente estado del arte, es mucho más práctica, eficiente y viable la segunda opción (disociador separado y no integrado), por las siguientes razones:

- La integrada no evita la formación de  $NO_x$  del todo, complicando enormemente el diseño.
- Complejidad del diseño al incorporar una línea de gases adicional en el “stack” con el  $N_2$  separado del  $H_2$ , producto de la disociación del  $NH_3$ .
- Los potenciales del ánodo pueden llegar a ser incompatibles para ambas funciones (disociación de  $NH_3$  y disociación-ionización del  $H_2$  en  $H^+$  para poder atravesar la membrana).

Los retos asociados al objetivo principal se centran en:

- El desarrollo de cerámicas avanzadas que funcionen como membranas protónicas de

alta conductividad a la más baja temperatura posible.

- La utilización de catalizadores específicos tratando de sustituir la familia del platino así como las tecnologías para su deposición:
  - “Electrospray” y “spraying” convencional.
  - Spinning con centrifugadora.
  - Sputtering Pulsed-DC (específico para cerámicas).
  - PLD (Pulsed Laser Deposition) (específico para cerámicas).
- Investigación de los sustratos más adecuados para las “GDL” (Gas Diffusion Layer) y el resto de los materiales que configuran el stack, especialmente el ánodo y el cátodo y los elementos auxiliares como separadores y selladores, placas bipolares, etc.

### 3.4. Nuevos materiales para los distintos elementos y depósitos de almacenamiento de combustible

El objetivo de esta actividad es el desarrollo de nuevos materiales principalmente basados en composites para la síntesis de  $NH_3$  basada en catalizadores, para pilas de combustible de tipo PEM y de tipo SOFC-H, así como depósitos desarrollados específicamente para movilidad. En concreto se trabaja en las siguientes áreas:

- Desarrollo y ensayo de materiales soporte o sustratos basados en fibra de carbono y fibra de vidrio, que permitan incrementar su eficiencia y alcanzar condiciones ideales de máximo rendimiento (presión-temperatura-flujo). El desarrollo de estos materiales es de enorme interés por su aplicabilidad tanto a la pila PEM como a la SOFC-H.
- Desarrollo de mejoras en materiales empleados para las GDL (Gas Diffusion Layer) mediante la incorporación de nanoestructuras de fibras de carbono específicas.
- Desarrollo de nuevos materiales y procesos

de fabricación de placas bipolares en materiales compuestos que permitan alcanzar los objetivos de rendimiento propuestos en el proyecto, con la fabricación nacional de todo el sistema y con el control de las tecnologías clave implicadas.

- Desarrollo de placas de cierre en materiales compuestos que permiten alcanzar reducciones de peso importantes para movilidad, así como mejoras de prestaciones en la operación en el ámbito naval.
- Desarrollo de materiales soporte o substratos basados en fibra de carbono y fibra de vidrio, para alcanzar un funcionamiento en condiciones de temperatura de la pila SOFC-H (inferior a 500°C), que si bien son sensiblemente más bajas que las de otras tecnologías de pila SOFC (800-900°C), suponen una mejora sustancial de temperatura de funcionamiento, por encima del estado del arte actual (300-400°C).
- Desarrollo de nuevo concepto de depósitos de alta presión para H<sub>2</sub> y baja presión para NH<sub>3</sub> optimizados para movilidad por su bajo

peso, basados en materiales compuestos, así como su proceso de fabricación, haciendo más competitivos tanto los sistemas energéticos completos a embarcar en buques, como el almacenamiento transporte y utilización desde los sistemas de generación distribuida de Hidrógeno o Amoniaco verde.

## 4. Resultados alcanzados hasta la fecha

El proyecto ha ido avanzando desde su comienzo en los desarrollos indicados de forma simultánea y coordinada, a continuación, se definirán los avances y resultados en cada campo:

### 4.1. Síntesis del amoniaco basada en catalizadores

El parámetro que define la eficiencia de un catalizador es, principalmente, la cantidad de mili moles (o micro moles) producidos de NH<sub>3</sub> por cada gramo de catalizador a la hora,

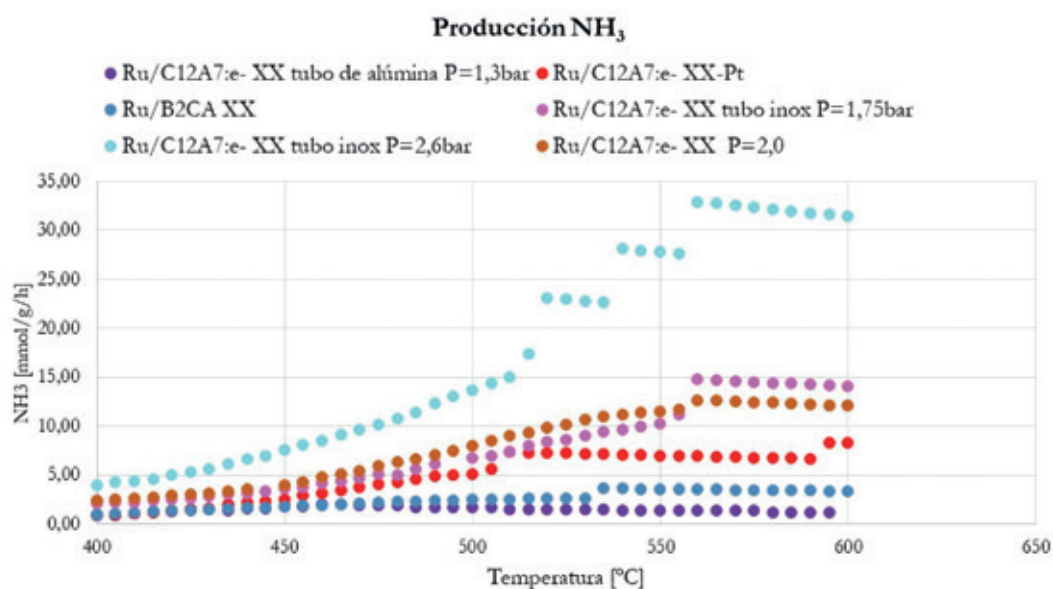


Figura1. Como referencias, a nivel internacional, se dispone de datos publicados por la Universidad de Tokio (equipo del profesor Hosono) y de ensayos realizados por “Leibniz Institute of Catalystr” y otros, detallados en la Tabla 1:

Tabla 1.

**Resultados reportados catalizador Ru-C12a7:e**

	mmol/gr.h	Condiciones
Univ. Alemania	2,5	Máx. a 360 °C, 2,5 mmol/g.h
Univ. Tokio (Prof. Hosono)	2,76	Máx. a 400 °C, 2,76 mmol/g.h

esto es, mmol/g.h. Es un parámetro que no solo independiza la cantidad de catalizador utilizado en cada configuración de prueba sino que permite comparar el comportamiento de cualquier candidato con las condiciones correspondientes de temperatura y presión. La presión actúa de forma casi lineal, con un incremento de la eficiencia con el aumento de presión, mientras que la temperatura tiene un comportamiento muy definido: En general, aumenta la producción de  $\text{NH}_2$  hasta los 300°C-350°C, llegando a algún pico entre 300°C y 600°C y cayendo a partir de esta temperatura por el predominio de la disociación. Se trata de situarse en el punto óptimo de temperatura y que ésta sea lo más baja posible (menor energía consumida para la síntesis).

Con estas definiciones y parámetros clave, utilizando presiones de referencia realmente bajas (entre 1,2 y 2,7 bar) se han obtenido los siguientes resultados de  $\text{NH}_2$  producido en mmol/g.h con distintas combinaciones de catalizadores según temperatura y con la presión como parámetro. (Ver Figura 1)

Como se puede observar, se están obteniendo resultados por encima de lo reportado. Como se aprecia, con ensayos a presiones entre 1,3 bar y 2,6 bar, se llegan a alcanzar más de 10 mmol/g.h con algunos casos superiores a 30 mmol/g.h, muy por encima de los valores habituales entre 2 y 5 mmol/g.h. En cuanto a la temperatura, hay que significar que una vez realizada la calibración de la temperatura medida (tomada en los calefactores) respecto a la real en la que se encuentran los gases y el catalizador, existe una diferencia de 50 °C aproximadamente, con lo que la temperatura real del reactor es

de unos 50 °C menos que la representada en el eje de la gráfica (medida en el calefactor). Así, los picos máximos ocurren en torno a 500 °C en lugar de 550 °C. Actualmente, los puntos óptimos se están situando entorno a los 450 °C, manteniendo el parámetro mmol/g.h por encima de 10.

Aunque el avance de distintas entidades de investigación es imparable, no cabe duda de que el proyecto HIDRAM presenta unos resultados de primer nivel respecto al estado del arte.

Con el parámetro anterior, es posible estimar el dimensionamiento del sistema final. Por ejemplo, para obtener 1 Kg de  $\text{NH}_3$  a la hora, que supone 58,8 moles de  $\text{NH}_3$  a la hora, con un valor de 10 mmol/g.h, se necesitarán  $58,8/0,01 = 5.880$  g de catalizador para el reactor completo. Sabiendo que el reactor se configura en tubos capilares que contienen el catalizador, agrupando éstos en tubos básicos y los tubos en módulos, se dispone del parámetro clave para definir la arquitectura óptima conociendo la cantidad contenida en cada capilar del reactor, pudiendo definir, a partir de este punto, el número de capilares por tubo y el número de tubos por módulo.

Como se aprecia claramente, la sensibilidad respecto al parámetro mmol/g.h es muy relevante. Por ejemplo, si se consigue estabilizar el sistema por encima de 30 mmol/g.h, la cantidad de catalizador pasaría a ser de 1.960 g, con el consiguiente impacto en coste (lineal con la cantidad de catalizador) y volumen del sistema.

Por otra parte, es necesario realimentar los gases que no han producido  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2+3\text{H}_2$ )

por lo que a menor tasa de conversión mayor es el número de ciclos de realimentación y, por tanto, más consumo de energía al tener que calentar los gases en cada ciclo.

Este hecho es especialmente significativo por lo que, nuevamente, el parámetro mmol/g.h es determinante para optimizar el consumo energético de la conversión, siendo el objetivo principal del proyecto: situarlo entre 4 KWh y 5 KWh por Kg de  $\text{NH}_3$  producido, lo que situaría al sistema a la altura de Haber-Bosch en cuanto a coste energético por unidad producida pero a pequeña escala, aspecto inalcanzable, tal como se ha detallado anteriormente, mediante el proceso Haber-Bosch.

En conclusión, la viabilidad de los sistemas alternativos a Haber-Bosch a pequeña escala basados en catalizadores depende, fundamentalmente, del parámetro obtenido en el reactor expresado en mmol/g.h (mili moles de  $\text{NH}_3$  por gramo de catalizador y hora). En

este punto, el proyecto HIDRAM presenta unos resultados en la vanguardia del estado del arte.

#### 4.2. Disociación del amoniaco

El comportamiento de los sistemas desarrollados para la disociación de amoniaco en sus componentes constitutivos ( $\text{N}_2+3\text{H}_2$ ) está arrojando unos resultados muy por encima de lo esperado.

Como se observa en la figura 2 (Disociación de  $\text{NH}_3$  (%) a distintas temperaturas), la disociación es prácticamente completa, con menos de un 0,5% del amoniaco sin disociar (en el cierre del presente artículo, se ha conseguido bajar incluso del 0,1%).

Dado que no merece la pena tratar de recuperar el 0,1% al 0,5% del amoniaco tratado, es posible diseñar los sistemas en un solo paso por el reactor, evitando realimentaciones, lo que no sólo impacta en la sencillez y

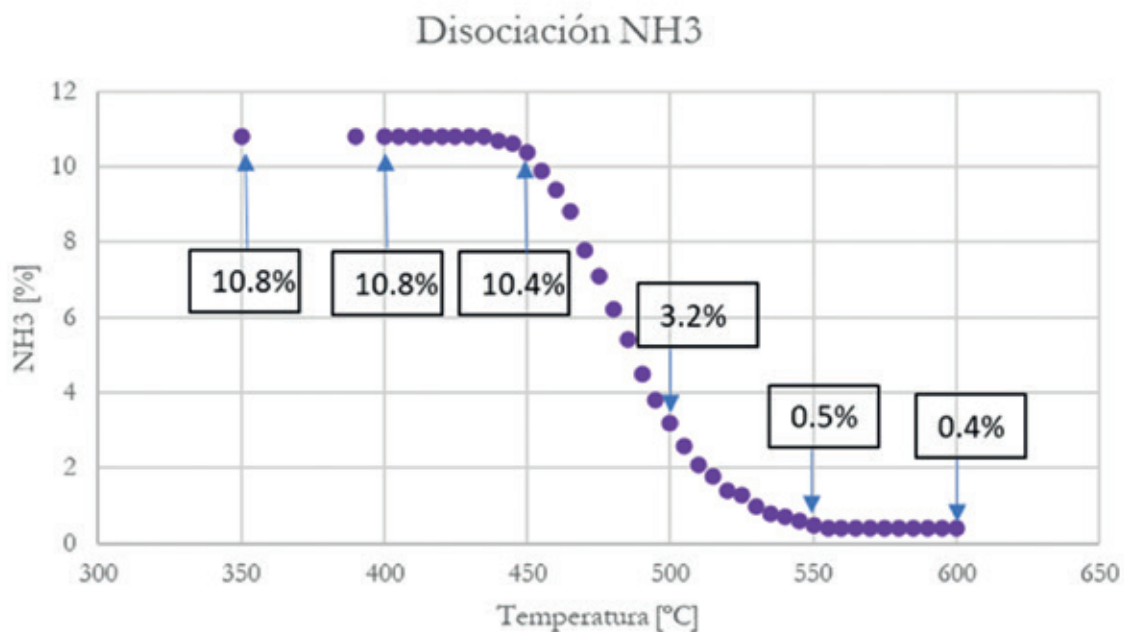


Figura 2.

volumen del sistema (y, por tanto, en el coste), sino en el balance energético final.

De esta forma, se espera alcanzar el objetivo de unas pérdidas totales inferiores al 30% del equivalente a la energía del  $H_2$  contenido en el amoníaco procesado, lo que supondría un auténtico hito al estar la mayoría de los sistemas muy por encima del 50% de pérdidas.

### 4.3. Eliminación del amoníaco no disociado

Es necesario eliminar cualquier traza de amoníaco en el hidrógeno obtenido por disociación para alimentar a la pila PEM (debido a la degradación en el tiempo de la membrana polimérica), los resultados obtenidos hasta el momento son muy prometedores.

En una primera fase se han determinado los materiales más adecuados para una primera adsorción de  $NH_3$ . Después de muchos ensa-

yos, la zeolita tipo “13X” resulta ser la óptima teniendo en cuenta su disponibilidad y coste, con una determinada disposición del sistema reactor y tratamientos previos de la zeolita base.

Como se observa en la figura 3, se obtienen por debajo de 20 ppm (en torno a 14 ppm) de una forma prácticamente constante independiente de la concentración de entrada de  $NH_3$  que, a su vez, va a ser muy baja según los resultados obtenidos para el disociador (menor que 0.5%).

El resultado anterior ha sido mejorado notablemente, llegando a máximos de 2 ppm (un orden de magnitud inferior). Se considera que el rango 2 a 5 ppm va a ser el máximo posible en esta etapa y con este tipo de materiales.

Para la desorción (limpieza) del filtro de zeolitas, se dispone de dos sistemas en paralelo con uno de modo captura y otro en modo desorción (conseguido por temperatura),

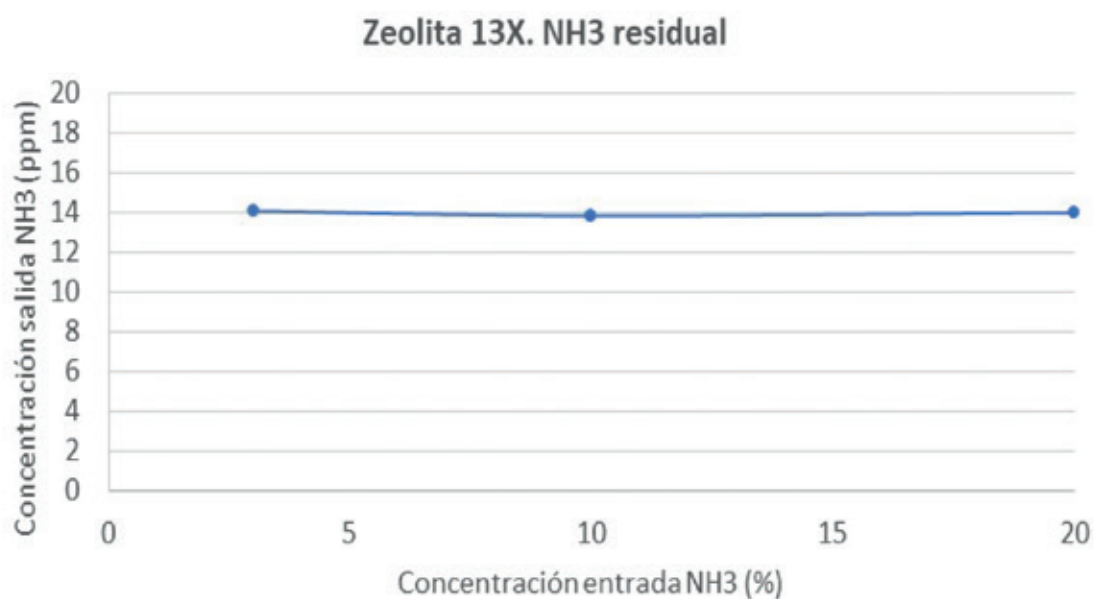


Figura 3.

con un sistema final de captura del  $\text{NH}_3$  en agua. Obviamente, cuanto mayor es el factor de conversión del disociador (menor amoníaco residual) mayor es el tiempo de adsorción antes de saturación de los filtros.

En todo caso, esto será transparente para el usuario dado que el sistema se “auto limpia” con el sistema propuesto.

A continuación de esta etapa de primera adsorción del  $\text{NH}_3$  se dispondrá de una segunda que denominamos de “super adsorción” que, partiendo de menos de 5 ppm a su entrada, proporcionará una salida de gases con menos de 0,1 ppm de amoníaco, objetivo para la pila PEM. Para ello se están desarrollando otro tipo de materiales, fuertemente polares, cuyo comportamiento final se espera se corresponda con el esperado.

Finalmente, se dispone de un filtro de  $\text{N}_2$  para obtener o bien  $\text{H}_2$  puro o con cantidades deseadas de  $\text{N}_2$  que puede servir a su vez como gas presurizante para la pila PEM.

#### 4.4. Pila de combustible PEM de hidrógeno/amoniaco naval

Se ha acometido el desarrollo y la evaluación funcional del demostrador tecnológico de módulo PEM naval analizando sus características en baja y en alta temperatura, incluyendo el análisis del comportamiento electroquímico de diversas configuraciones de MEAs con componentes comerciales ensayadas en Monocelda, primero a escala reducida y después a escala real.

Se ha hecho un estudio con distintos tipos de membranas poliméricas disponibles comercialmente para tratar de encontrar las más resistentes y tolerantes para su utilización con amoníaco, y a la vez se está analizando la posible utilización de membranas

protónicas cerámicas ultrafinas propias, en relación con su tolerancia al  $\text{NH}_3$ .

Se ha hecho un estudio de los distintos catalizadores comerciales en base platino sobre carbono existentes en el mercado para determinar los más apropiados para este proyecto, y paralelamente se ha comenzado a sintetizar y probar nuevos catalizadores propios de bajo contenido de platino para probar su compatibilidad con el uso de mezclas de hidrógeno, con nitrógeno y trazas de amoníaco.

Se han sintetizado hasta cuatro muestras diferentes con distinto contenido de platino a partir de materiales básicos como un carbón electro conductor con muy alta área superficial y una sal precursora, y se han probado en MEAs a escala reducida para comprobar sus prestaciones. Como conclusión, se ha demostrado que resulta viable la fabricación de catalizadores propios con objeto de evitar la dependencia de proveedores extranjeros, tener una disponibilidad inmediata y con un menor coste.

Además, se ha hecho un análisis de la tolerancia a distintas concentraciones de  $\text{NH}_3$  en la corriente de gases de alimentación al ánodo de las pilas PEM, estudiando detenidamente los efectos de contaminación producidos sobre los diferentes componentes, tanto a baja temperatura como en alta temperatura, al objeto de tener herramientas suficientes para dimensionar el eliminador de amoníaco que deberá estar situado aguas arriba en la configuración del sistema.

Por otro lado, se han hecho pruebas con distintas clases de GDLs comerciales para la deposición sobre ellas de la tinta catalítica y la conformación de electrodos anódico y catódico, con buenas prestaciones, y paralelamente se están desarrollando nuevas GDLs propias en base a nanoestructuras de fibra

de carbono, que se prevén ensayar a continuación para analizar sus prestaciones en comparación con las comerciales.

En relación con las placas bipolares, se ha hecho un estudio de evaluación de distintos materiales metálicos para determinar su resistencia frente a la oxidación y corrosión electroquímica, tanto en baja como en alta temperatura, así como un diseño fluidodinámico y térmico adaptado al proyecto.

En base a todo lo anterior se ha llevado a cabo el desarrollo de los diferentes componentes del módulo y se ha procedido a su fabricación con materiales comerciales para llevar a cabo una prueba inicial en Monocelda PEM de baja temperatura y posteriormente proceder con el apilamiento del número total de celdas necesarias y su disposición en un módulo PEM de 1 kW.

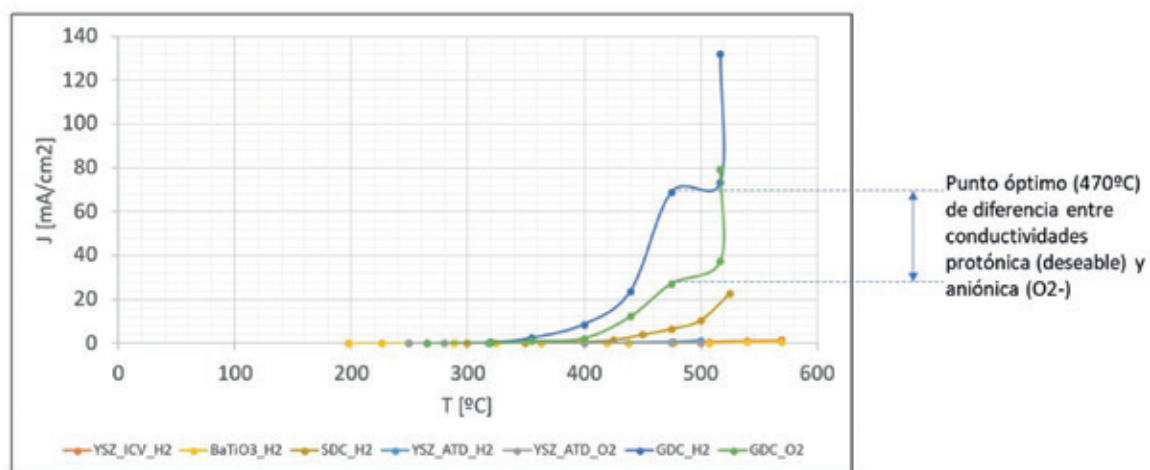
Finalmente se han llevado a cabo las pruebas en banco del módulo fabricado de 1 kW para comprobar sus prestaciones, pudiendo confirmarse que los resultados obtenidos

están en línea con lo especificado, por lo que se sigue trabajando para optimizar su eficiencia.

#### 4.5. Pila de combustible SOFC

Se ha optado por la arquitectura de disociación separada, en lugar de integrada en el ánodo de la pila, no solo para aprovechar el disociador anteriormente descrito, sino por la aparición de dificultades añadidas además de presentar una dificultad extra en la construcción del “stack” al tener que disponer de una línea adicional de gases ( $N_2$  y  $NH_3$  que no haya reaccionado) lo que complica enormemente dicho “stack” y las placas bipolares, con un incremento notable del coste estimado.

Los resultados más relevantes son los correspondientes a la membrana cerámica, dado que es el elemento clave para el rendimiento final de la pila. En este apartado, se han realizado multitud de ensayos de los candidatos según el estado del arte, con la conclusión de que el material GDC (óxido de



**Resultados de evaluación de las mejores membranas “bulk”**

Habrá una mejora notable al utilizar “películas finas” con un factor estimado entre 10 y 25

Figura 4.

cerio dopado con gadolinio) es el más adecuado con diferencia:

Por otra parte, el diseño (y composición) de la membrana cerámica tiene que ser realizado para minimizar la corriente electrónica respecto a la protónica. En este caso, la electrónica será, aproximadamente, parecida a una corriente aniónica (iones oxígeno). Dicha corriente resta eficiencia a la pilla dado que no contribuye a la formación de agua, bajando el potencial de la pila y, por tanto, la potencia por  $\text{cm}^2$ .

Las medidas realizadas se corresponden a una muestra “bulk” de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor. La membrana final será mucho más fina y construida en un proceso de sinterización conjunto con ánodo y cátodo, esto es, obteniendo una MEA “monolítica” con la membrana incorporada en el proceso de fabricación. Con un objetivo entre 10 y 50 micras de espesor, el factor de forma (entre 20 y 100) multiplicaría la corriente obtenida por dicho factor, con lo que la densidad de corriente pasaría a ser de  $1200 \text{ mA/cm}^2$  a  $6000 \text{ mA/cm}^2$ , lo que daría un margen muy amplio para llegar al objetivo de una potencia de  $250 \text{ mW/cm}^2$  suponiendo un potencial mínimo de 0,6 V.

Por lo anterior, la investigación y desarrollo se está centrando en las técnicas para la deposición de películas finas cerámicas y su posterior tratamiento con el ánodo y cátodo formando una única pieza monolítica. En cuanto al resto de componentes de la MEA, los resultados son muy satisfactorios, llegando a sistemas finales pendientes de aplicar una vez finalizada la membrana:

- Ánodo, compuesto por cerámicas porosas con níquel (NiO) consiguiendo una conductividad muy aceptable (superior a  $2 \text{ S/cm}$ ) y, sobre todo, una permeabilidad de gases muy razonable (superior a  $10 \text{ L/cm}^2/\text{min}$ ).
- Cátodo compuesto por el material LSCF (óxidos de La, Sr, Co y Fe) con una conductividad aceptable (superior a  $0.5 \text{ S/cm}$ ) y una permeabilidad de gases también muy razonable, del orden de los obtenido en el ánodo.

Como conclusión, el desarrollo de la pila SOFC-H queda solo pendiente de la determinación de las técnicas más adecuadas para la deposición de películas finas de material cerámico y su composición (sinterización) junto al cátodo y ánodo en un elemento monolítico. Los resultados parciales permiten estimar de forma realista un rendimiento incluso superior al objetivo a temperaturas del orden de  $500^\circ\text{C}$ , claramente más baja que lo habitual en las pilas SOFC ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ).

#### 4.6. Nuevos materiales para los distintos elementos y depósitos de almacenamiento de combustible

Se ha elaborado una lista de especificaciones de materiales de las distintas partes de los módulos que componen los sistemas de pilas de combustible así como los depósitos, en concreto se han considerado los siguientes elementos:

- Tubos de alta y baja presión.
- Separadores de alta y baja temperatura.
- Electroodos o placas bipolares de alta y baja temperatura.
- Membranas de alta y baja presión así como de alta y baja temperatura.
- Soporte de reflectores de infrarrojo.
- Depósitos de almacenamiento de amoníaco e hidrógeno.

Por otro lado, se están realizando desarrollos basados en nuevos materiales de los siguientes elementos:

- GDL (Gas Diffusion Layer) mediante la adición de nanoestructuras de fibras de carbono

específicas, estos elementos son esenciales para el funcionamiento de la pila PEM.

- Placa bipolar basada en materiales compuestos, así como su proceso de fabricación.
- Juntas de elementos en las pilas PEM y SOFC.
- Placas de terminales o de cierre.
- Placas colectoras.

Por último, con relación al desarrollo de depósitos de hidrógeno y amoníaco basados en materiales compuestos se están empleando laminados basados en fibra de carbono que, a diferencia de los depósitos de alta presión convencionales, no utilizan elementos metálicos en la pared.

En base a ello, se ha realizado un diseño conceptual de depósito de almacenamiento de tipo IV, seleccionando materiales compatibles para almacenar hidrógeno gaseoso y amoníaco líquido teniendo en cuenta que el revestimiento polimérico (conocido como liner) debe tener una baja permeabilidad al fluido de almacenamiento. Además el diseño geométrico se ha optimizado con paredes

interiores para aumentar su resistencia y reducir todo lo posible los efectos de sloshing y de superficies libres.

#### 4.7. Análisis y selección de buques para la integración de los demostradores

Se ha realizado un análisis de diferentes nichos de mercado a nivel internacional para detectar una potencial aplicación directa a corto y medio plazo de los demostradores. En dicho análisis se tuvieron en cuenta aspectos como las dimensiones, peso muerto, potencia, perfil operativo, etc. Se dio prioridad a los buques con propulsión diésel-eléctrica, ya que este tipo de propulsión garantiza la aplicación más directa de los demostradores.

Una vez analizados los nichos de mercado, se preseleccionaron dos de ellos y se determinó un buque base de cada uno de ellos para comenzar a desarrollar la integración específica. Estos buques pertenecen a dos nichos de mercado muy diferenciados:

#### BUQUE BASE 1 - YATE

Esta unidad, construida en España por el Astillero CONSTRUCCIONES NAVALES P. FREIRE en 2011, con las siguientes características:

Nombre del buque/Constructor	Construcciones Navales P. Freire. C-700	
Tipo de buque	Yate de superlujo	
Eslora total	73,60 m	
Manga	13,20 m	
Puntal	6,60 m	
Potencia motor propulsor	2 x 2.350 kW	
Potencia Auxiliares	3 x 450 kW	
Velocidad máxima	17 nudos	
Dotación	26 personas	
Pasajeros	12 personas	
Capacidades	Autonomía 10.000 mn	
Equipos y capacidades	Posicionamiento Dinámico KONGSBERG	DP1
	Cota de hielo (ICE CLASS)	ICE
	Hélice transversal de proa	295 kW
	Hélices transversales de popa	2 x 132 kW
Clasificación	Lloyds 100 A1 Research Vessel, ICE, Class 1D, + LMC + CCS, UMS	

**BUQUE BASE 2 - REMOLCADOR**

El buque base escogido para este segmento está construido por FRANCISCO CARDAMA, S.A., cuyas características se pueden observar en la siguiente tabla:

Nombre del buque / N° Construcción	THULFIQAR / CARDAMA C-241
Tipo de buque	Buque remolcador multipropósito de lucha contra incendios
Eslora total	42,00 m
Manga de trazado	14,00 m
Puntal de trazado	5,00 m
Motores Propulsores / Potencia	2 x 2100 HP
Motores auxiliares	2 x 250 kVA + 1 x 90 kVA
Velocidad en pruebas	12 nudos
Tripulación	10 personas
Equipos y capacidades	Tanques de combustible: 264 m <sup>3</sup> Tanques de Espuma: 32 m <sup>3</sup> Tanques lastre: 108 m <sup>3</sup> Tanques de agua dulce: 90 m <sup>3</sup> Bollard Pull: 55 Ton Extinción de incendios en otros buques según cota FiFi1 Lucha contra la contaminación por hidrocarburos con recogida y almacenamiento para lo que dispone de 300 m de barrera en carretel, bombas de recogida, etc.
Clasificación	Lloyd's Register Certificate ✕100A1TUG ✕LMC, Fire Fighting Ship (FiFi-1) and Anti-Pollution Water Born Support

#### 4.8. Análisis del marco regulatorio

En el ámbito regulatorio, se ha desarrollado un análisis de los requisitos para la instalación de las tecnologías que se están desarrollando en el proyecto para lo que analiza el marco regulatorio para el almacenamiento y generación de hidrógeno y amoníaco verde, y su aplicación en el sector marítimo, contribuyendo así a la aplicación de nuevos vectores energéticos para llevar a cabo la descarbonización del transporte y del sector en particular.

En concreto, se han analizado los Códigos IGC e IGF y las reglas y guías existentes de diferentes sociedades de clasificación (DNV, LR, BV, ABS y NKK), y los resultados han estructurado en una serie de análisis y recomendaciones que se aplicarán en el posterior diseño conceptual de la integración de los demostradores.

Al mismo tiempo se han analizado normativas ISO que se aplican en otros sectores industriales y que establecen los requisitos de materiales en las instalaciones de hidrógeno y amoníaco con vistas a una posterior aplicación en la ingeniería funcional y de detalle.

#### 4.9. Diseño conceptual de la integración de los demostradores en los buques seleccionados

Se definen de manera estructurada los parámetros básicos y el modelo de escalado que permite la integración de los demostradores desarrollados en el proyecto en buques e instalaciones portuarias. Con ello se pretende que los Astilleros adopten una herramienta basada en modelos fiables para disponer de un punto de partida en proyectos de transformaciones o nuevas construcciones usando la tecnología que se propone en el proyecto. Asimismo, gracias a esta herramienta

los puertos podrán disponer de un modelo para dimensionar un sistema que les permita evaluar la integración de la tecnología desarrollada en sus instalaciones.

A partir de los módulos básicos definidos se podrá configurar cualquier necesidad de potencia para los sistemas de pilas de combustible finales, procediendo al apilamiento en serie del número de celdas necesarias para conseguir la potencia fijada, según las características de cada celda y el número de ellas que se agrupen en un módulo.

Los principales subsistemas a integrar y dimensionar que se tienen en cuenta en el modelo de escalado serán:

- Sistema disociador de amoníaco
- Sistema de eliminación de amoníaco
- Alimentación de hidrógeno a la pila
- Alimentación de aire
- Sistema de refrigeración
- Gestión del agua producida
- Sistema de Nitrógeno
- Sistema de control, monitorización y alarmas
- Sistema de gestión de la energía eléctrica

A partir de datos de los buques base escogidos, como el perfil operativo, los consumos de combustible, balance eléctrico y su potencia, se utilizará el modelo de escalado desarrollado en el proyecto para obtener parámetros basados en los demostradores reales y, con un factor de escala contrastado de forma práctica, se obtendrán, las características técnicas de los demostradores para su integración a nivel conceptual a bordo:

- Potencia, capacidad de almacenamiento, peso y volumen de los sistemas.
- Estimación de costes de los sistemas involucrados.
- Elementos de integración en el buque: 1. Necesidad de nuevos servicios asociados a los demostradores y dimensionamiento

de nuevos equipos, sistemas y/o tuberías asociadas; 2. Adaptación de flujos necesarios para el acoplamiento adaptativo de los sistemas; 3. Necesidad de refrigeración 4. Necesidad de ventilación 5. Elementos de seguridad: Sistemas de detección de atmosferas peligrosas; Sistemas de alarmas y Sistemas de monitorización y control.

- Posible integración con otros servicios y elementos del buque, como el sistema de sentinas, el sistema contraincendios, etc.
- Requisitos básicos de vulnerabilidad, tales como ambiente salino, movimientos, choque, vibraciones y compatibilidad electromagnética.
- Requisitos de almacenamiento de hidrógeno y amoníaco verde.

## 5. Conclusiones y próximos desarrollos

En el contexto actual, a nivel global y en sector naval en particular, hay un interés y una demanda crecientes en cuanto a tecnologías con plena disponibilidad que constituyan alternativas viables a los combustibles fósiles. El proyecto HIDRAM pretende dar respuesta a esta necesidad desde el punto de vista del desarrollo propio y nacional de tecnología, contando para ello con entidades especializadas en ciertas áreas estratégicas para la generación y uso de hidrógeno y amoníaco como combustibles.

La participación de los Astilleros en el proyecto (ASTILLEROS DE MALLORCA y FRANCISCO CARDAMA) está siendo muy enriquecedora, pudiendo participar de primera mano en el desarrollo de la nueva tecnología y aportando su visión y experiencia respecto a la integración de tecnología en buques, identificando puntos críticos en cuanto a empacho, rangos y condiciones de funcionamiento, interoperabilidad con otros sistemas, definición de posibles pruebas de verificación y validación, requisitos regulatorios

(normativas y estándares) respecto al transporte y uso de los combustibles planteados o planteamiento de nuevas aplicaciones.

En relación a la síntesis de amoníaco se ha conseguido establecer el proceso a bajas presiones (de 1 a 3 bar) lo que supone un hito muy significativo en cuanto a la consecución de tecnologías alternativas basadas en catalizadores para la síntesis de amoníaco por procedimientos alternativos al Haber-Bosch. Más aún, se han superado con claridad los mejores valores reportados en el estado de la técnica actual (por encima de 10 mmol/g.h, mili moles de  $\text{NH}_3$  por gramo de catalizador y hora). Se han determinado elementos clave, como los sustratos utilizados en los catalizadores, cuyo efecto es mucho mayor que el estimado inicialmente y lo reportado por la literatura científica.

Respecto al proceso de disociación de amoníaco igualmente se ha conseguido un hito muy relevante dentro del proyecto al conseguir una conversión superior al 99%, que ha sido posible al comparar resultados del proceso de síntesis dado que los sistemas son muy complementarios, por lo que ha sido un acierto abordarlos en paralelo, de forma que lo que es válido para uno se demostraba, a continuación, como una desventaja para el otro.

La realimentación ha sido tal que muchos avances conseguidos en la síntesis son debidos a resultados obtenidos en el disociador. También se ha completado con éxito la primera fase del proceso de eliminación de amoníaco para conseguir hidrógeno puro llegando a valores por debajo de 2 ppm de trazas de  $\text{NH}_3$ . A partir de este punto, es necesario realizar medidas dado que se está en el límite de sensibilidad de los instrumentos que disponen los socios del proyecto y es necesario garantizar la existencia de trazas de amoníaco a niveles por debajo de 0,1 ppm.

Desde el punto de vista de la pila PEM y como conclusiones más significativas alcanzadas hasta el momento es que dadas sus condiciones de funcionamiento a alta y baja temperatura se han sometido diversos materiales metálicos a una serie de ensayos. Los resultados indican que para baja temperatura los materiales de acero inoxidable con un recubrimiento son los que mejor comportamiento presentan y para alta temperatura los materiales probados presentan muy baja resistencia química bajo las condiciones de operación por lo que se desaconseja su uso para esta aplicación.

Se prevé hacer más adelante un estudio comparativo de resultados frente a materiales compuestos específicamente desarrollados que están todavía en periodo de evaluación. Además, se ha llevado a cabo el desarrollo de los componentes del módulo y se ha procedido a su fabricación y prueba inicial en una Monocelda para posteriormente proceder con el apilamiento del número total de celdas y su configuración en un módulo de 1 kW.

En cuanto a la pila SOFC se ha optado por la arquitectura de disociador independiente, no solo por los buenos resultados obtenidos sino porque la arquitectura del sistema aconseja claramente dicha opción. Se ha conseguido sintetizar de forma propia y, por tanto, fabricar a partir de elementos y compuesto comunes, membranas GDC que muestran un comportamiento excelente, siendo notable destacar que se ha abierto una línea de investigación de membranas de temperatura intermedia (entre 180 °C y 250 °C) con resultados realmente prometedores y que supondría una influencia relevante en cuanto a bajada de temperatura de la pila de combustible con el consiguiente impacto en los materiales (siempre especiales para altas temperaturas). Por último, tanto el ánodo como el cátodo han tenido avances muy relevantes. En el ánodo

se ha conseguido una conductividad eléctrica relevante en materiales cerámicos. En cuanto al cátodo, se ha conseguido sintetizar de forma propia el material LSCF (óxidos en proporciones determinadas de La, Sr, Co y Fe) aplicando las mismas técnicas de generación de poros desarrolladas para el ánodo. En lo que se está trabajando actualmente para garantizar la construcción de MEAs monolíticas cerámicas para la SOFC es determinar la mejor o mejores técnicas de deposición de películas finas de la membrana que posibiliten la fabricación de MEAs monolíticas (ánodo-membrana-cátodo) en una sola pieza.

Se ha realizado un diseño conceptual de depósito de almacenamiento tipo IV según especificaciones, definiendo además la racorería, para una presión de almacenamiento dada, con materiales compatibles para su uso tanto con Hidrógeno gas como Amoniaco líquido integrando un nuevo diseño de geometría del liner con paredes interiores para aumentar resistencia y teniendo en cuenta los efectos de sloshing y de superficies libres.

Uno de los aspectos estratégicos que se espera obtener a la finalización del proyecto es el modelo de escalado e integración, de forma que se pueda dimensionar cualquier sistema (dentro de un margen determinado) a partir de ciertos requerimientos iniciales como son: Potencia, espacio disponible y necesidades particulares.

El modelo se está planteando con dos alcances: un simulador para la optimización de parámetros a partir de la potencia, autonomía y otras especificaciones iniciales así como modelos de ingeniería y metodología para su aplicación a cualquier caso. Finalmente hay que indicar que se plantearán los siguientes desarrollos una vez el proyecto sea finalizado, debiendo llevar a cabo por todos los socios un análisis detallado de resultados y desarrollos obtenidos con objeto de determinar los siguientes pasos para llegar a obtener prototipos completos totalmente funcionales y que sirvan de demostradores de la tecnología en condiciones operativas reales en el entorno marino.