

## Desarrollo de la Infraestructura Metrológica para Aplicaciones Sostenibles de Hidrógeno

Andrés Rojo Esteban<sup>(1,3)</sup>, Dolores Del Campo Maldonado<sup>(1)</sup>, Teresa E. Fernández Vicente<sup>(1)</sup>, José Juan Segovia Puras<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Centro Español de Metrología, Laboratorio de Materiales de Referencia, Área de Temperatura  
C/ Alfara, 2. 28760 Tres Cantos (Madrid)

<sup>(2)</sup>Universidad de Valladolid, Dpto. Ingeniería Energética y Fluidomecánica  
Escuela de Ingenierías Industriales  
Paseo del Cauce 59. 47011 Valladolid

<sup>(3)</sup>+34 918 074 751 [arojo@cem.minetur.es](mailto:arojo@cem.minetur.es)

**RESUMEN:** El Hidrógeno ( $H_2$ ) como fuente de energía limpia y fácilmente almacenable podría satisfacer la demanda energética mundial en las próximas décadas. El incremento que se está produciendo en el número de aplicaciones del hidrógeno genera la necesidad de un marco normativo adecuado a los requerimientos europeos e internacionales. La Metrología puede proporcionar a las entidades de normalización técnicas de medida trazables y de muy alta precisión. En este sentido se dirige el proyecto EMPIR "Hydrogen Metrology for Sustainable Hydrogen Energy Applications" [1], en el que laboratorio de Gases de Referencia del Centro Español de Metrología (CEM), con el soporte académico de la Universidad de Valladolid, participa de forma activa en el desarrollo de varios de los paquetes de trabajo. En concreto, en las actividades relacionadas con la determinación de impurezas en muestras reales de  $H_2$ , en la preparación de patrones de referencia para su evaluación y en el desarrollo de métodos de referencia para su determinación analítica, teniendo como objetivo final la propuesta de protocolos de análisis optimizados para la implementación de la Norma ISO 14687-2 [2].

### 1. INTRODUCCIÓN

El programa marco de Innovación y Desarrollo de la Unión Europea, Horizonte 2020, propone entre sus objetivos la descarbonización de los combustibles en el sector energético y el transporte, y de esta manera, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en el año 2020. En la misma línea, la Directiva Europea 2014/94/EU [3] aboga por la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos. Una posible fuente limpia de energía, de fácil almacenamiento y que podría satisfacer la demanda energética mundial en las próximas décadas, es el Hidrógeno.

El hidrógeno ( $H_2$ ), es un gas no tóxico cuya oxidación genera únicamente agua como producto resultante. El uso de hidrógeno como combustible podría reducir hasta en un 77 % las emisiones de  $CO_2$  en el año 2030. Además, puede ser obtenido a partir de energía eléctrica originada por fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica) o de biomasa, utilizando diferentes procesos tecnológicos.

Una de las aplicaciones que se encuentra más en alza en la actualidad, principalmente dentro de la industria automovilística, son las pilas de combustible. El hidrógeno que es suministrado en las estaciones de servicio para vehículos impulsados por pila de combustible debe cumplir con los requisitos técnicos de pureza que se establecen en la Norma ISO 14687-2 [2]. Pero un rápido desarrollo de la técnica en el campo de las pilas de combustible y la evolución de las técnicas de análisis de impurezas, han hecho que sea necesaria una actualización de la normativa existente.

El laboratorio de Gases de Referencia del Centro Español de Metrología (CEM), con el soporte académico de la Universidad de Valladolid, a través de la convocatoria de 2015 del Programa Metrológico Europeo para la Innovación y el Desarrollo (EMPIR), participan en el proyecto de investigación “15NRM03 - *Hydrogen Metrology for sustainable hydrogen energy applications*” [1] coordinado por el instituto nacional de metrología francés (LNE).

El objetivo general de este proyecto, es la revisión de la normativa actual para que esta se adapte a la rápida y emergente industria del hidrógeno. Para ello se llevará a cabo la evaluación de las impurezas presentes en dicho gas, valorando el riesgo que existe en los diferentes niveles de concentración de las impurezas reconocidas (amoníaco, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, formaldehído, ácido fórmico, H<sub>2</sub>O, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, compuestos halogenados, compuestos sulfurados e hidrocarburos) y estableciendo los límites de tolerancia que dan lugar a la degradación de las pilas de combustible y la disminución de su vida útil.

El laboratorio de Gases de Referencia del CEM participa tanto en actividades relacionadas con la determinación de impurezas en muestras reales de hidrógeno de diversas procedencias, como en la preparación de patrones de referencia para su evaluación y el desarrollo de métodos de referencia para su determinación analítica, teniendo como objetivo final la propuesta de protocolos de análisis optimizados para la implementación de la Norma ISO 14687-2 [2].

En esta ponencia se presentarán a grandes rasgos el proyecto EMPIR mencionado así como el detalle de los trabajos desarrollados por el CEM y sus primeros resultados.

## 2. DESARROLLO/DESCRIPCIÓN

El Laboratorio de Gases de Referencia del CEM es el encargado de analizar las impurezas de Ar, He, N<sub>2</sub>, y O<sub>2</sub>, en muestras reales de hidrógeno. A lo largo del proyecto se analizarán muestras de hidrógeno que provienen de diferentes técnicas de producción. Las primeras muestras recibidas de hidrógeno han sido obtenidas a partir del proceso de reformado de metano con vapor (*Steam Methane Reforming*, de sus siglas en inglés SRM) seguido de un proceso de purificación (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) [4]. También se analizarán muestras obtenidas a partir de procesos de electrólisis PEM (*Proton Exchange Membrane*) y electrólisis cloro-alcalina, **Tabla 1**.

<b>Reformado de metano con vapor (SMR) + PSA</b>	SMR: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ PSA: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<b>Electrólisis del agua</b>	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$
<b>Electrólisis cloro-alcalina</b>	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$

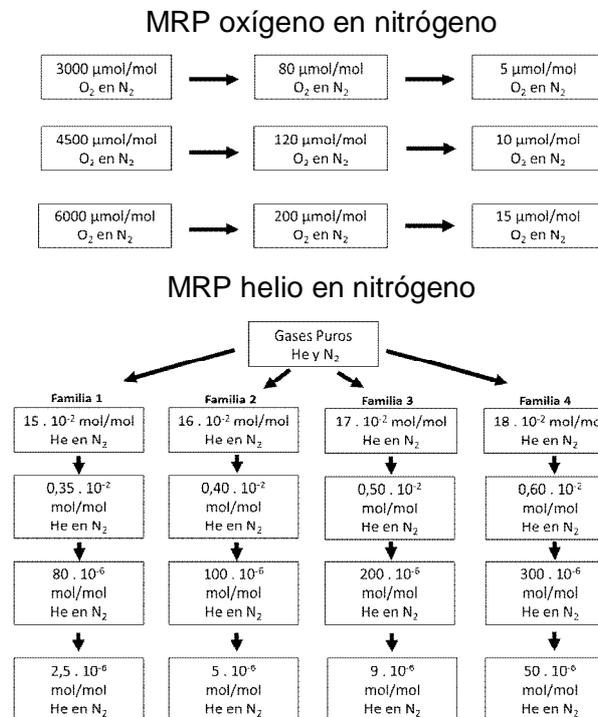
**Tabla 1: Reacciones químicas que utilizadas en los procesos de producción de hidrógeno**

## 2.1 Preparación de mezclas patrón

En la normativa existente [2] se muestran los niveles máximos de impurezas necesarios para asegurar la calidad del hidrógeno suministrado en los dispensadores, **Tabla 2**. Para llevar a cabo la cuantificación de dichas impurezas se preparan mezclas de gas de referencia primarias (MRP) con los componentes de interés en una concentración determinada. Estas mezclas se preparan mediante el método gravimétrico y siguiendo las directrices de la Norma UNE-EN ISO 6142-1 [5]. Una vez fueron estudiadas las concentraciones objetivo para las mezclas, es necesaria la planificación de las diferentes familias y pasos de dilución necesarios, **Fig. 1**.

Tipo de impureza	Concentración máxima [2] ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Concentración de los MRP ( $\mu\text{mol/mol}$ )
Argón	100	80 - 100 - 150
Nitrógeno	100	80 - 100 - 150
Oxígeno	5	5 - 10 - 15
Helio	300	2,5 - 5 - 9 - 50 80 - 100 - 200 - 300

Tabla 2: Concentración máxima de las impurezas según Norma ISO 14687-2 y concentración nominal de los MRP preparados en el laboratorio.



MRP argón y nitrógeno en helio

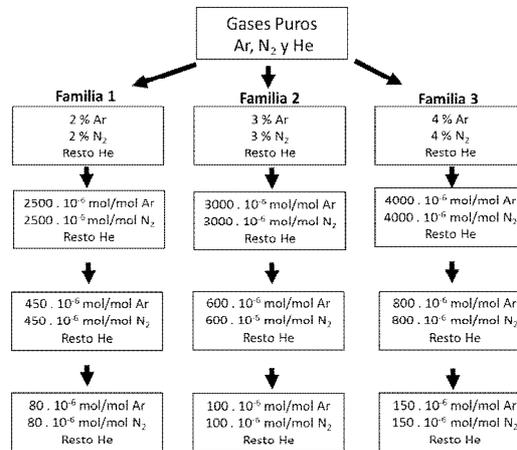


Fig. 1: Esquemas de fabricación de las mezclas patrón

## 2.2 Análisis de las muestras

Las muestras se reciben en cilindros de 0,5 L de capacidad con denominación QE1005, QE1024 y QE1018. Los cilindros se conectan al equipo de análisis utilizando un regulador de presión y conducciones de acero inoxidable, las cuales se purgan durante 30 s antes de cada análisis. Dada la configuración del equipo, cada muestra se analiza de manera individual y en orden ascendente de concentración, analizando en primer lugar los cilindros de muestra y a continuación los patrones. El equipo de análisis utilizado es un micro-cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica ( $\mu$ GC-TCD) equipado con una columna Molsieve de 10 m de longitud y una precolumna PLOT-U de 3 m, **Fig. 2**. El TCD es un detector universal que ofrece suficiente capacidad de detección para los elementos a analizar y las columnas tienen capacidad para separar los analitos mencionados. Normalmente el gas portador utilizado en el sistema cromatográfico es helio. En el caso en que es necesario analizar impurezas de helio, se utiliza argón como gas portador.

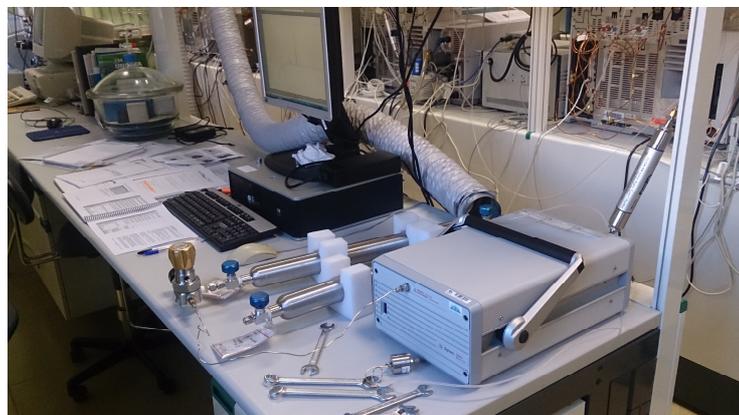
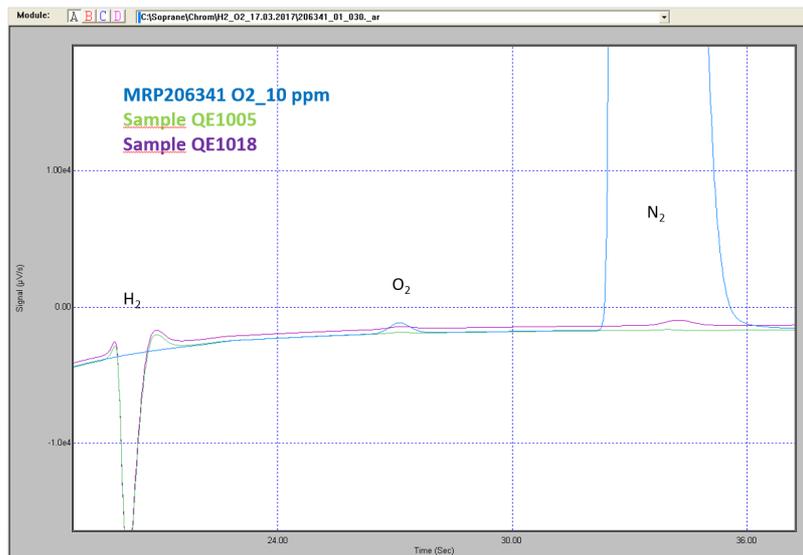


Fig. 2: Micro-cromatógrafo y cilindros de muestra.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis de impurezas de oxígeno

Se analizan dos de las tres muestras recibidas y se utilizan los patrones de oxígeno en nitrógeno de concentraciones (5, 10, 15, 80 y 120)  $\mu\text{mol/mol}$ . El proceso de purga es crítico en este análisis ya que cualquier resto de oxígeno de la atmósfera puede influir en los resultados. El número de inyecciones que se hacen por cada cilindro deber ser grande de esta manera se podrán utilizar las últimas inyecciones, las cuales se considera que se ha podido eliminar todo el oxígeno externo a la muestra, para comparar con los valores de los patrones. En la **Fig. 3** se representan los cromatogramas de las muestras QE1005 y QE1018 y del patrón de 10  $\mu\text{mol/mol}$  de oxígeno. Se puede observar claramente como la señal obtenida en las muestras para el oxígeno es inferior a la obtenida para el patrón.



**Fig. 3: Cromatograma de muestras analizadas y comparadas con MRP oxígeno en nitrógeno de 10  $\mu\text{mol/mol}$  (ppm en el gráfico, equivale a “partes por millón”).**

Si se representan las señales obtenidas frente al número de inyección se observa la tendencia de los valores y como se alcanza un valor estable a mayor número de inyección. Además se ratifica lo visto en la **Fig. 3**, ya que se observa como la señal de las muestras es inferior a la obtenida por los patrones, ver **Fig. 4**.

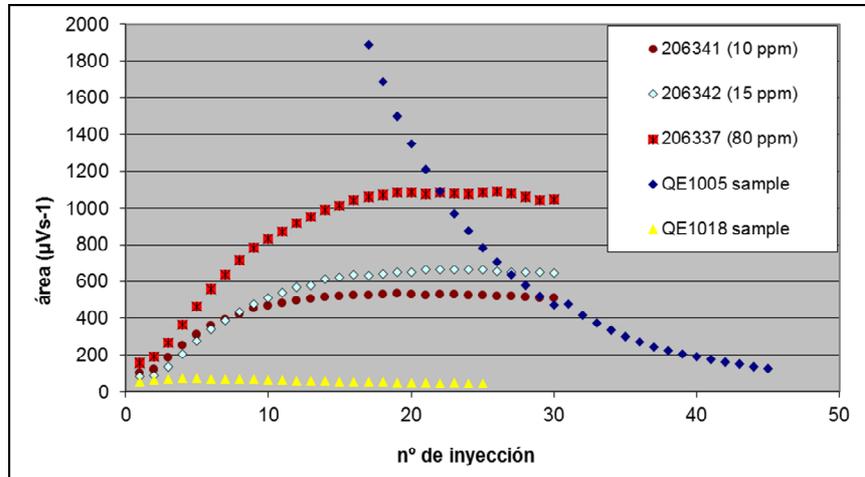


Fig. 4: Área de pico frente a número de inyección para patrones y muestras.

### 3.2 Análisis de impurezas de helio

Se analizan una de las tres muestras recibidas (QE1018) y se utilizan los patrones de helio en nitrógeno de concentraciones (9, 50, 80 y 100)  $\mu\text{mol/mol}$ . En este caso la dificultad radica en la separación de los picos de hidrógeno y de helio. Se disminuye la temperatura y la presión en el interior de la columna para aumentar el tiempo de la muestra en la misma y forzar una mayor separación de ambos compuestos. En la Fig. 5 se puede observar la separación de ambos picos cromatográficos.

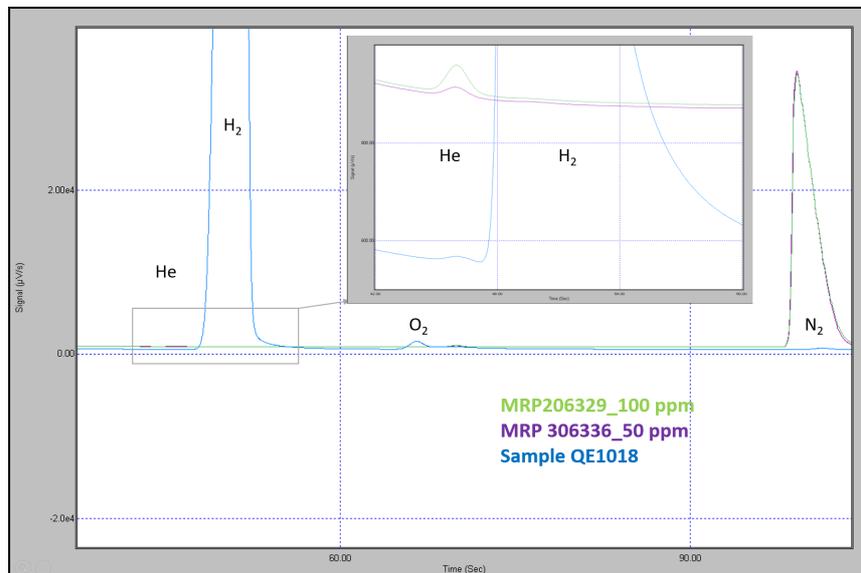


Fig. 5: Detalle de cromatograma de muestra (QE1018) comparado con patrones de He/N<sub>2</sub> de concentraciones (50 y 100)  $\mu\text{mol/mol}$ .

Si se representan los valores de área de las señales, tanto de los patrones como de la muestra, frente al número de inyección se observa cómo el valor de concentración de helio en la muestra QE1018 es inferior a 50  $\mu\text{mol/mol}$ , Fig. 6.

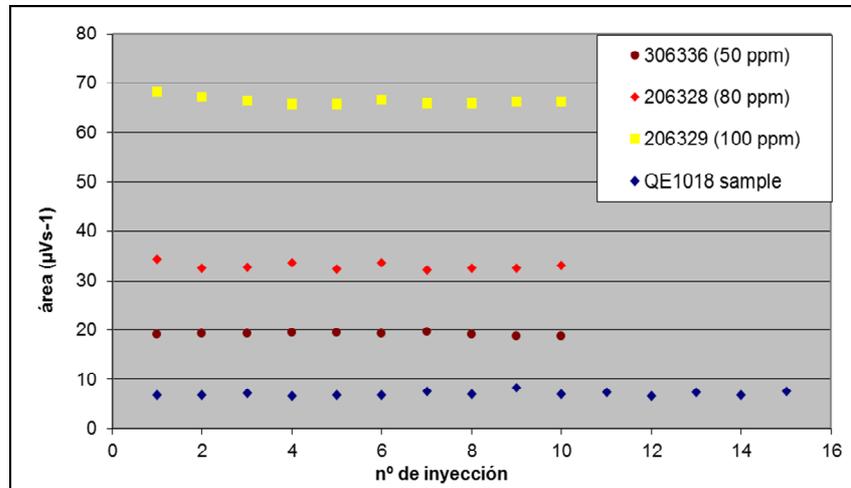


Fig. 6: Área de pico frente a número de inyección para patrones y muestras

### 3.3 Análisis de impurezas de argón y nitrógeno.

Se decide preparar patrones de argón y nitrógeno en matriz helio, debido a que ninguno de los elementos interfiere en la señal del otro además del consiguiente ahorro de tiempo en la preparación. Se utilizan patrones de (80, 100 y 150) µmol/mol de nitrógeno y argón en helio y se analiza la muestra QE1018. Durante los análisis se producen dos situaciones que influyen considerablemente en la lectura de la señal de la muestra en el caso de no eliminar bien el aire ambiente en la purga: en primer lugar el pico cromatográfico del argón y del oxígeno tiene el mismo tiempo de retención así que la presencia de oxígeno provocará un posible exceso de señal de argón. Por otro lado se analiza nitrógeno como impureza luego la presencia del nitrógeno atmosférico de nuevo hará que la lectura de la señal sea superior a la que realmente podría ser.

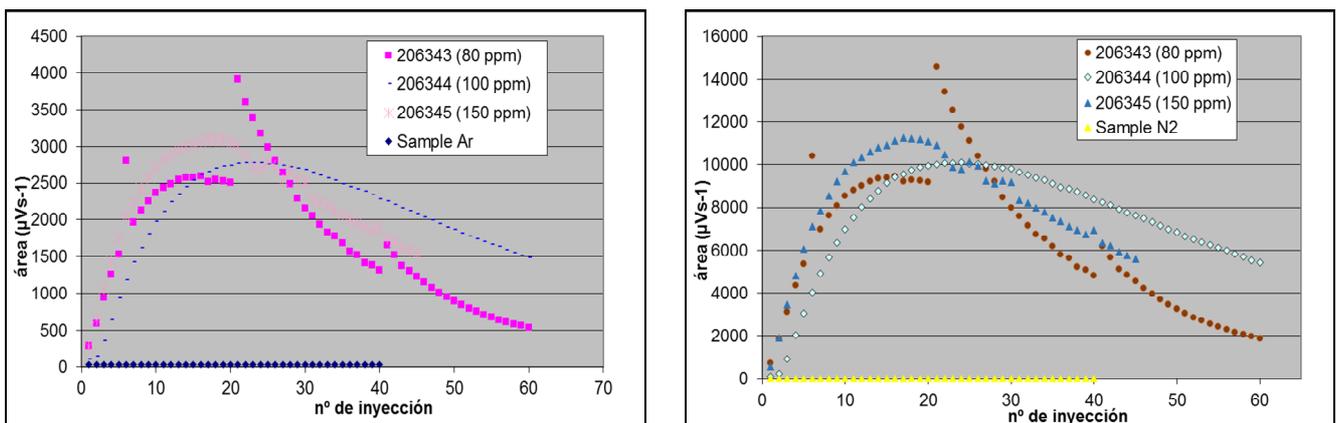
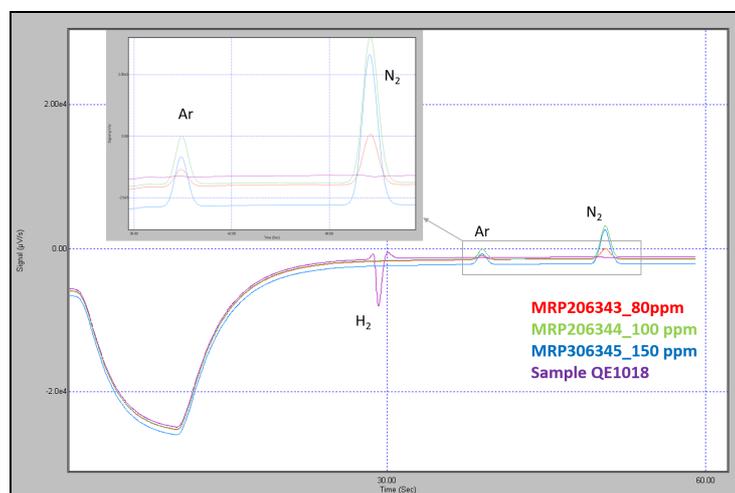


Fig. 7: Área de pico frente a número de inyección para patrones y muestras

Representando las señales frente al número de inyección se puede observar que la señal de las impurezas analizadas está muy por debajo de los valores de los patrones utilizados, Fig. 7. También se puede ver esto mismo comparando los cromatogramas obtenidos, ver Fig. 8.



**Fig. 8: Detalle de cromatograma de muestra (QE1018) comparado con patrones de Ar y N<sub>2</sub> de concentraciones (80, 100 y 150) µmol/mol.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se han elaborado materiales de referencia primarios de concentración conocida y en función de los límites de impurezas que se especifican en la normativa actual existente. Una vez realizados los análisis se observa que las muestras presentan niveles de concentración de las impurezas analizadas por debajo de la concentración de los patrones utilizados e inferiores a los límites expresados en la Norma ISO 14687-2:2012 [2]. Se considera por tanto que las muestras analizadas cumplen con la especificación de pureza requerida.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Programa Metrológico Europeo para la Innovación y el Desarrollo (EMPIR). Proyecto “15NRM03 - Hydrogen Metrology for Sustainable Hydrogen Energy Applications”.
- [2] ISO 14687-2:2012 Hydrogen fuel - Product specification - Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles.
- [3] Directiva 2014/94/UE del Parlamento Europeo y del Consejo del 22 de octubre de 2014 relativa a la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos.
- [4] Bent Sørensen, “Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications”, Second Edition, Roskilde University, Elsevier 2012
- [5] UNE-EN ISO 6142-1:2015 Preparación de mezclas de gas para calibración. Parte1: Mezclas gravimétricas para mezclas de clase I

#### 6. AGRADECIMIENTOS

Estos trabajos de investigación están incluidos en el proyecto europeo de investigación 15NMR03 “Hydrogen Metrology for Sustainable Hydrogen Energy Applications” de la iniciativa EMPIR siendo financiado por los países participantes dentro de EURAMET y por la Unión Europea.

A la Universidad de Valladolid y al Centro Español de Metrología por su apoyo.