

Presentación del proyecto de metrología: 15NRM03 Hydrogen

¹R. Pérez, ²F. Haloua, ¹J. Simón, ¹V. Gil

¹Fundación para el Desarrollo de Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón, Parque Tecnológico Walqa Ctra. N330-A, km 566, 22197 Cuarte, Huesca, España

²Laboratoire National de métrologie et d'Essais, 1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, Francia

RESUMEN: El documento presenta los conceptos, resumen y primeros resultados obtenidos del proyecto 15NRM03 Hydrogen, iniciado en Junio de 2016 y que tiene como objetivo principal cubrir las necesidades actuales de estandarización en el sector del hidrógeno, siendo un proyecto colaborativo que incluye centros nacionales de metrología, empresas tecnológicas y centros de investigación de Europa. Los estándares a los cuales se les realizará una revisión son la ISO 16111 acerca de la medición de masa de hidrógeno en hidruros metálicos y la ISO 14687-2 referente a la presencia de impurezas en el hidrógeno que puedan afectar a la degradación de las PEMFC (pilas de combustible de electrolito polimérica) para uso en vehículos de carretera. En el caso de la ISO 16111 se desarrollará un método sencillo capaz de medir la cantidad de hidrógeno contenido en un tanque de hidruro metálico mientras que en el caso de la ISO 14687-2 se realizará una evaluación de riesgos con respecto a la impurezas que pueda contener el hidrógeno y el desarrollo de un método de análisis capaz de medir dichas impurezas

ABSTRACT: This document presents the concepts, summary and first results of the 15NRM03 Hydrogen project started in June 2016. The main aim is to meet the current demands of standardisation in the hydrogen sector being a collaborative project which includes national centres of metrology, technological companies and research centres from Europe. The standards which are going to be revised are the ISO 16111 about the hydrogen mass measurement in metal hydrides and the ISO 14687-2 about the hydrogen impurities presence that could affect to the PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) degradation for the use in road vehicles. In the case of the ISO 16111, it will be developed a simple method capable of measure the hydrogen quantity in a metal hydride tank whereas in the case of the ISO 14687-2, a risk assessment with respect to possible hydrogen impurities and an analysis method capable of measure these impurities will be developed.

Palabras clave: normalización, hidrógeno, PEMFC, hidruros metálicos, impurezas

Keywords: standardisation, hydrogen, PEMFC, metal hydrides, impurities

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es una solución limpia y almacenable que podría ayudar a gestionar los requerimientos mundiales de energía. Los nuevos objetivos políticos europeos en cuanto a los sectores energético y de transporte definidos dentro del programa de investigación e innovación Horizon 2020 dan soporte a la descarbonización del sector del transporte con el objetivo de reducir los gases de efecto invernadero.

El principal objetivo del proyecto 15NRM03 Hydrogen (Fig.1) está orientado hacia las necesidades de estandarización en el sector energético del hidrógeno guiado por los requerimientos de la directiva Europea en cuanto al desarrollo de Infraestructuras de Combustible Alternativas 2014/94/EU mediante la revisión de dos normas ISO las cuales son actualmente demasiado genéricas como para proporcionar una implementación adecuada dentro del emergente

sector del hidrógeno. Estas revisiones fueron expuestas dentro de los planes de negocio del CEN/TC 268 “Cryogenic vessels and specific hydrogen technologies applications” y el ISO/TC 197 “Hydrogen Technologies”.



Fig. 1. Logo del proyecto 15NRM03 Hydrogen

Está establecido que la pureza del hidrógeno dispensado en los puntos de recarga de hidrógeno debe cumplir con las especificaciones técnicas incluidas en la ISO 14687-2. El rápido progreso de los coches eléctricos de pila de combustible y la tecnología relacionada requerirá una revisión de la norma orientada a establecer unos límites de detección menos restrictivos tal y como se menciona directamente en la norma. A la vez que se aseguran las especificaciones del hidrógeno, la aplicación de la norma revisada hacia métodos de análisis

optimizados y validados permitirá la reducción del número de análisis requeridos.

El incremento de las actividades de transporte y almacenamiento de hidrógeno requieren el desarrollo de nuevas y seguras técnicas para grandes cantidades de hidrógeno. El grupo de trabajo WG 25 "Hydrogen absorbed in reversible metal hydride" dentro del ISO/TC 197 pretende mejorar el marco de la normativa relacionado con la norma ISO 16111 "Developing transportable gas storage services – Hydrogen absorbed in reversible metal hydride". La última versión de 2008 de la norma presenta limitaciones técnicas en cuanto al almacenamiento de grandes cantidades y problemas respecto a la implementación. El trabajo de estandarización en este grupo de trabajo demanda ampliar el alcance del actual estándar hacia mayores volúmenes de hidrógeno a través de sencillos métodos de medida de la cantidad de hidrógeno absorbido en los hidruros metálicos. Actualmente, los métodos disponibles (ej: métodos máscicos, caudalímetros máscicos y volumétricos) no proveen de resultados precisos.

Este proyecto pretende evaluar la probabilidad de presencia de impurezas en el hidrógeno capaces de afectar a las pilas de combustible y desarrollar técnicas analíticas para su medida (ejes de investigación para la revisión del estándar ISO 14687-2). Es más, éste pretende desarrollar y validar métodos simples para evaluar de forma precisa el hidrógeno absorbido y almacenado en hidruros metálicos (ejes de investigación del estándar ISO 16111). El proyecto contribuirá en los trabajos de desarrollo de la estandarización a través de presentaciones y guías informativas o normativas.

Los objetivos son:

1. Desarrollar las especificaciones de calidad del hidrógeno para vehículos de pila de combustible, incluyendo los niveles de tolerancia de las impurezas en el hidrógeno y los límites a partir de los cuales se degrada la pila de combustible como parte de la ISO 14687-2. Ésta incluye recomendaciones acerca de la concentración máxima de los componentes individuales basados en los nuevos estudios de degradación de pilas de combustible y en la probabilidad de su presencia.
2. Proponer protocolos de análisis optimizados y evaluar un analizador que permita la implementación de la ISO 14687-2. El analizador multicomponente debe haber optimizado los análisis de las muestras

e implementar los límites de detección requeridos según los planes de negocio ISO/TC 197 "Hydrogen technologies" 20005-11-07 y CEN/TC 268 "Cryogenic vessels and specific hydrogen technologies applications" 2014-04-04.

3. Desarrollar y validar métodos identificables para la medida del hidrógeno absorbido en tanques de almacenamiento (hidruros tipo AB, AB2 y AB5), con referencia a la ISO 16111.
4. Contribuir a los trabajos de desarrollo de los estándares de las organizaciones clave en cuanto al desarrollo de estándares europeos e internacionales asegurando que los resultados del proyecto están alineados con sus necesidades, transmitidos rápidamente a aquellos desarrollos de estándares y con quienes los aplicarán, y, de forma que puedan ser incorporados dentro de los estándares lo antes posible.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Desarrollo de las especificaciones de calidad del hidrógeno para vehículos de pila de combustible.

Las actuales técnicas de análisis listadas en la ISO 14687-2 para medir las impurezas del hidrógeno suponen un gran coste tanto económico como de tiempo para la gran cantidad de aplicaciones del hidrógeno. El número de técnicas necesarias para alcanzar los límites de concentración muy bajos de esas impurezas es alto. El proyecto aportará una definición de las impurezas del hidrógeno realmente perjudiciales para las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) realizando tests de degradación con la nueva generación de MEA (Ensamblaje Membrana-Electrodo). La probabilidad de la presencia de impurezas en el hidrógeno será evaluada por expertos en producción de hidrógeno y por medidas identificables de la concentración de las impurezas en un número representativo de muestras de hidrógeno. Aplicando estos dos estudios, el proyecto alcanzará una nueva matriz de análisis de riesgos de la impurezas del hidrógeno para identificar las impurezas potencialmente dañinas para las PEMFC con la nueva generación de MEA.

2.2 Propuesta de revisión de la norma ISO 14687-2.

Una revisión de la familia de la ISO 14687-2 está ahora combinada con las revisiones de la ISO 14687-1 (todas las aplicaciones excepto las PEMFC para vehículos de carretera) y la ISO 14687-3 (Aplicaciones de PEMFC para aparatos estacionarios) en una única ISO 14687 (especificación de producto). El nuevo estándar existe aun únicamente como borrador de comité pero se puede considerar una revisión más amplia.

Un analizador metrológicamente apropiado será propuesto y validado para la medida de impurezas clave en muestras reales de hidrógeno. Nuevos métodos fuera de línea serán propuestos para las impurezas más importantes o adaptadas al estado del arte.

2.3 Desarrollo de métodos de análisis simples para la medida de la masa del hidrógeno absorbido en hidruros metálicos: propuesta de revisión de la norma ISO 16111.

Existe una falta de métodos simples y estandarizados para la medida de la cantidad de hidrógeno absorbido en hidruros metálicos, particularmente por el incremento de la capacidad de absorción de los hidruros metálicos. Un método consistente será desarrollado para medidas másicas sencillas del hidrógeno absorbido en tanques de hidruros.

3. RESULTADOS

3.1. Desarrollo de las especificaciones de calidad del hidrógeno para vehículos de pilas de combustible y análisis de riesgos de las impurezas para controlar y limitar la degradación de la pila de combustible.

La matriz de riesgo de impurezas (NH_3 , Ar, CO, CO_2 , formaldehído, ácido fórmico, agua, He, N_2 , O_2 , compuestos halogenados (HCl), hidrocarburos, sulfuros) en hidrógeno para pilas de combustible ha sido investigado mediante la evaluación de la probabilidad de la presencia de impurezas en el reformado de metano, electrólisis y procesos cloro-álcali. Además, los cuatro institutos nacionales de metrología (NMIs) europeos analizaron las primeras muestras reales de hidrógeno procedente del reformado de metano y de la electrólisis para las 13 impurezas requeridas por la ISO 14687-2. Se obtendrán nuevos datos acerca de la concentración máxima permitida de las distintas impurezas de forma individual empezando por el amoniaco.

3.2 Desarrollo de métodos optimizados de análisis de las impurezas del hidrógeno.

Métodos nuevos de especiación serán desarrollados para especies sulfuradas y halogenadas. Los resultados de los estudios de degradación en pilas de combustible y el conocimiento de los métodos optimizados de análisis de impurezas en hidrógeno serán usados para listar los instrumentos de medida permitiendo así el análisis simultáneo de los componentes mencionados en la ISO 14687-2 con respecto al número de instrumentos/análisis necesarios, las características del comportamiento del método y la estimación de costes. Se transmitirá a la ISO/TC 197 un informe de recomendación y servirá como entrada para la revisión de las ISO 14687-2. La estructura exacta de este informe contará con los requerimientos por parte del TC.

3.3 Métodos simples para la medida de la masa de hidrógeno absorbido en hidruros metálicos.

Para la determinación de la mejor adaptación del sistema de medida de la masa de hidrógeno, se han fabricado 3 tanques siguiendo las siguientes fases cronológicas:

1. Diseño y validación del tanque
2. Fabricación de los 3 tanques
3. Producción de los hidruros (fundición, mezcla...)
4. Montaje de los tanques con el hidruro
5. Activación del hidruro en los tanques
6. Validación de las características de los tanques de hidruro

Los tanques de hidruros (AB5) serán testeados. Diferentes métodos de medida de masa de hidrógeno serán comparados como el método sievert o el de caudalímetros másicos. Los tanques de hidruros AB5 serán testeados usando diferentes métodos de medida, los resultados serán comparados y la desviación discutida para elegir el método más adecuado.

4. IMPACTO

El primer periodo del proyecto fue conducido hacia una serie de presentaciones generales del proyecto y sus objetivos en las reuniones de los organismos regulatorios a nivel de ISO, CEN y nacional. Aunque muchos de los resultados tangibles eran esperados más tarde en el proyecto, el proyecto ha proporcionado una presentación en un taller internacional acerca de pilas de combustible y tecnologías del hidrógeno.

4.1 Impacto industrial y en otras comunidades de usuarios

Las comunidades industriales y de usuarios del hidrógeno son los principales beneficiarios de los resultados del proyecto y de la diseminación de los resultados a través de la revisión aplicable de las normas ISO 14687-2 e ISO 16111. La asimilación del conocimiento esperado y los métodos incluidos en los resultados del proyecto tendrán un efecto directo en la comunidad industrial europea: productores, consumidores, distribuidores y fabricantes de analizadores de gases y tanques de almacenamiento. En la junta asesora de las partes interesadas celebrada en Noviembre de 2016 los grupos industriales expresaron su interés y necesidades con respecto a los resultados del proyecto.

4.2 Impacto en las comunidades científicas y de metrología

El desarrollo de métodos validados para medidas de masa de hidrógeno en tanques de hidruro metálicos y evaluación de instrumentos será realizado para optimizar y mejorar la implementación de las ISO 14687-2 e ISO 16111 revisadas conjuntamente con una validación y cualificación metrológica. El proyecto recoge laboratorios internacionales de investigación, los cuales participan en las reuniones de estandarización, en el desarrollo de métodos analíticos. Estos centros de investigación utilizarán la información y la cuantificación metrológica de impurezas de hidrógeno para avanzar en la investigación de las técnicas para las principales impurezas contaminantes.

4.3 Impacto en las normas relevantes

Los resultados del proyecto tendrán un impacto directo en los trabajos de estandarización en los grupos relevantes de trabajo de las organizaciones

reguladoras internacionales y europeas ISO/TC 197 “Hydrogen technologies” y CEN/TC 268/WG 5. El proyecto y sus objetivos han sido presentados en reuniones de organizaciones regulatorias a nivel de ISO (TC 197, TC158 JWG 7) y a nivel de CEN (TC 268WG5 y SFEM WG Hydrogen). Se envió un informe acerca de los análisis de pureza del hidrógeno al Ministerio de Infraestructuras y Medioambiente Holandés, el cual realizó un informe (en holandés) disponible para todas las partes interesadas en Holanda.

Agradecimientos

El proyecto está englobado dentro del Programa de Metrología Europeo para la investigación y el desarrollo (EMPIR) en cual está integrado en el programa europeo Horizon 2020. Éste es implantado y financiado por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET).

Los centros nacionales de metrología involucrados en este proyecto son el LNE (Laboratoire National de métrologie et d'essais), VSL (Dutch Metrology Institute), NPL (National Physical Laboratory), SP (RISE: Research Institutes of Sweden) y CEM (Centro Español de Metrología). Las empresas industriales y centros de investigación participantes son: MAHYTEC, AIR Liquide France, CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), FHa (Fundación Hidrógeno Aragón) y AREVA H2 Gen.

