

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Campus Irapuato-Salamanca, División de Ingeniería.

"Análisis termodinámico del sistema de llenado de hidrógeno en recipientes de presión criogénicos"

Tesis Profesional

Que para obtener el grado de: Doctor en Ingeniería Mecánica.

Presenta: M. I. Juan Gregorio Hortelano Capetillo.

> Asesores: Dr. Armando Gallegos Muñoz.

Dr. Salvador M. Aceves Saborío.

Salamanca Gto.

JUNIO 2017

Agradecimientos.

Gracias a Dios nuestro, que con sus bendiciones, me diste la oportunidad de lograr una meta más en mi vida que fue terminar el Doctorado en Ingeniería.

A mi papá Juan Hortelano Laguna, aunque ya se adelantó en el camino y donde quiera que se encuentre, este logro en mi carrera es dedicado para él.

A mis hermanos Marisa y Eduardo porque ellos más que nadie vieron la dedicación, el empeño y los esfuerzos realizados en esta etapa de mi vida.

A mis sobrinos Tony, Citlali, Ana, Naomi, Anaid y Tadeo que siempre me han alegrado los días y me motivaron a seguir adelante en este difícil camino.

Al Dr. Armando Gallegos Muñoz por su apoyo intelectual, al brindarme la oportunidad y su confianza de pertenecer al programa del Doctorado y su paciencia para finalizar este trabajo de investigación. Por enseñarme el buen camino con sus consejos y sus pláticas acerca de la vida.

Al Dr. Salvador Aceves Saborío por su apoyo intelectual, por su confianza en el proyecto realizado en el Doctorado y su paciencia para finalizar esta tesis.

Al Dr. Francisco Elizalde Blancas por su participación y paciencia, por enseñarme y hacerme ver los errores que cometí en los trabajos de investigación.

Al Dr. Juan Manuel Belman Flores por su participación y paciencia, por brindarme su confianza para entrar al Doctorado cuando en ese tiempo fue el coordinador del Posgrado.

Al Dr. Crisanto Mendoza Cobarrubias por su participación y paciencia.

Al Dr. J. Jesús Pacheco por su participación y paciencia.

A todos los profesores y amigos de la División de Ingenierías del Campus Irapuato Salamanca por transmitirme sus conocimientos, por los momentos de alegrías, que hicieron más fácil este recorrido. Fue un placer trabajar con ustedes.

Gracias a ti, por tomarte un poco de tu tiempo y leer este trabajo.

"Muchas Gracias a Todos"

Índice de contenido.

Justificación13
Objetivo16
Hipótesis16
Capítulo 1. Introducción17
1.1 Teoría del hidrógeno17
1.2 Propiedades físicas del hidrógeno18
1.3 Propiedades químicas del hidrógeno19
1.4 Flamabilidad19
1.5 Producción del hidrógeno19
1.6 Hidrógeno comprimido23
1.7 Hidrógeno líquido23
1.8 Transporte del hidrógeno25
1.9 Almacenamiento de hidrógeno25
1.10 Impacto Ambiental y Seguridad26
1.11 Costo26
1.12 Instalación para una planta de hidrógeno26
1.13 Clasificación de los tanques de gas a alta presión27
Capítulo 2. Antecedentes29
Capítulo 3. Metodología37
3.1 Diseño experimental37
3.2 Datos experimentales42
3.3 Análisis 1. Análisis de llenado en el tanque criogénico44 de hidrógeno.
3.4 Análisis 2. Sistema de llenado a diferentes entropías en46

el hidrógeno líquido.
3.5 Análisis 3. Sistema de llenado con pérdidas de presión y46 transferencia de calor con aislante en la tubería.
3.6 Análisis 4. Análisis en CFD de la tubería con49 aislante de espuma de poliuretano.
3.7 Análisis 5. Análisis en estado transitorio en la tubería52 con aislamiento de espuma de poliuretano con cambio de entropía de la bomba de 7 kJ/kg-K.
3.8 Análisis 6. Suponiendo cambio de entropía en la bomba53 de 2.04 a 7 kJ/kg-K e incluyendo pérdidas de presión, transferencia de calor y aislante en la tubería.
3.9 Análisis 7. Incluyendo la tubería con aislamiento al vacío54 con cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K.
3.10 Análisis 8. Análisis en la bomba operando a entropía55 constante s= 2.04 kJ/kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería.
3.11 Análisis 9. Análisis en la bomba con cambio de entropía57 en la bomba de 2 a 7kJ/kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería.
3.12 Análisis 10. Análisis termodinámico en el interior de la57 bomba, en la tubería y en el tanque criogénico considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería (sistema completo).
Capítulo 4. Resultados61
4.1 Resultados del Análisis 161
4.2 Resultados del Análisis 264
4.3 Resultados del Análisis 368
4.4 Resultados del Análisis 472
4.5 Resultados del Análisis 575
4.6 Resultados del Análisis 678
4.7 Resultados del Análisis 780
4.8 Resultados del Análisis 884

4.9 Resultados del Análisis 9	86
4.10 Resultados del Análisis 10	89
Capítulo 5. Conclusiones	99
Referencias Bibliográficas	101

Lista de Figuras.

Figura 1. Sistema de llenado para gas comprimido de hidrógeno en los autos.

Figura 2. Sistema experimental de llenado para recipientes criogénicos con hidrógeno líquido.

Figura 3. Recipiente de presión criogénico de hidrógeno montado en un automóvil para pruebas experimentales de manejo.

Figura 4. Átomo de hidrógeno.

Figura 5. Funcionamiento de la electrólisis.

Figura 6. Esquema de gasificación.

Figura 7. Esquema de cómo trabajan los microorganismos para producir hidrógeno.

Figura 8. Aplicación aeroespacial.

Figura 9. Moléculas de para-H₂ y orto-H₂.

Figura 10. Fenómeno de conversión del hidrógeno líquido en orto-H₂ y para-H₂.

Figura 11. Instalación de una planta de hidrógeno por parte de Abello Linde.

Figura 12. Dewar y bomba de hidrógeno líquido en el sistema experimental.

Figura 13. Esquema del sistema experimental.

Figura 14. Esquema y fotografía de la bomba de hidrógeno líquido.

Figura 15. Descripción de la conexión entre la bomba y la tubería aislada con espuma de poliuretano.

Figura 16. Análisis termodinámico en la bomba.

Figura 17. Sistema de tuberías para el hidrógeno líquido y gas criogénico.

Figura 18. Tubería aislada con espuma de poliuretano.

Figura 19. Diseño de la tubería en el sistema de llenado de hidrógeno líquido.

Figura 20. Recipiente de presión criogénico cubierto por una carcasa metálica.

Figura 21. Sistema termodinámico en el tanque.

Figura 22. Tubería aislada al vacío.

Figura 23. Volumen de control en el sistema experimental.

Figura 24. Diagrama para el proceso iterativo realizado en Refprop con Excel para obtener los resultados finales para cada prueba en el análisis 1.

Figura 25. Tanque criogénico de hidrógeno líquido.

Figura 26. Sistema experimental dividido en 2 volúmenes de control.

Figura 27. Diagrama para el proceso iterativo y obtener los resultados finales para cada prueba en este análisis.

Figura 28. Segmento de la tubería con aislante realizado en Gambit.

Figura 29. Segmento de la tubería con aislante exportado a *Fluent*.

Figura 30. Contornos de temperatura a la entrada y salida de la tubería con aislamiento de espuma de poliuretano.

Figura 31. Diagrama para el proceso iterativo para el análisis con la tubería al vacío.

Figura 32. Esquema de las entradas y salidas de hidrógeno en la bomba.

Figura 33. Esquema sistemático de la parte interna de la bomba de hidrógeno líquido.

Figura 34. Diagrama para el proceso iterativo y obtener los resultados finales para cada prueba en este análisis.

Figura 35. Comparación de resultados teóricos de las 11 pruebas para el análisis 1.

Figura 36. Comparación de comportamientos experimentales y teóricos de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 del análisis 1.

Figura 37. Comparación gráfica de los resultados de temperaturas finales del análisis 1.

Figura 38. Comparación gráfica de los resultados de densidades finales del análisis 1.

Figura 39. Comparación de masas finales a diferentes entropías de llenado en el tanque criogénico.

Figura 40. Comportamiento de densidades con respecto a las temperaturas a diferentes entropías de entrada de hidrógeno hacia el tanque.

Figura 41. Comportamiento gráfico de las temperaturas a diferentes presiones variando la entropía del hidrógeno líquido.

Figura 42. Cambio de densidades a diferentes entropías de llenado del hidrógeno a la presión de 350 bar.

Figura 43. Comportamientos de la energía interna a diferentes entropías de llenado a la misma densidad final.

Figura 44. Comportamientos de las caídas de presión (DP vs P) conforme la presión aumenta en la tubería.

Figura 45. Comparación de resultados de entalpias de entrada (h_e) y salidas (h_s) incluyendo la transferencia de calor en la tubería con aislante de las pruebas 1, 2, 3 y 6.

Figura 46. Comparación gráfica de los resultados teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Figura 47. Comparación de temperaturas experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

Figura 48. Comparación de densidades experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

Figura 49. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 1.

Figura 50. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 2.

Figura 51. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 3.

Figura 52. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 6.

Figura 53. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 10.

Figura 54. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 1.

Figura 55. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 2.

Figura 56. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 3.

Figura 57. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 6.

Figura 58. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 10.

Figura 59. Comparación de resultados teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Figura 60. Comparación de temperaturas teóricas con experimentales finales incluyendo cambio de entropía de 2 a 7 kJ/kg-K.

Figura 61. Comparación de densidades finales teóricas con experimentales con cambio de entropía de 2 a 7 kJ/kg-K.

Figura 62. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 con la tubería aislada al vacío.

Figura 63. Comparación de resultados finales en las 11 pruebas de las temperaturas finales en el tanque criogénico.

Figura 64. Comparación de resultados finales en las 11 pruebas de las densidades finales en el tanque criogénico.

Figura 65. Comportamientos de las caídas de presión (DP vs P) conforme la presión aumenta en la tubería aislada al vacío.

Figura 66. Rango de operación en la bomba conforme aumenta la presión en la tubería con entropía de 2.04 kJ/kg-K.

Figura 67. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Figura 68. Resultados finales entre las temperaturas y densidades teóricas y experimentales.

Figura 69. Rango de operación en la bomba conforme aumenta la presión en la tubería con cambio de entropía 2 a 7 kJ/kg-K.

Figura 70. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Figura 71. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 1.

Figura 72. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 2.

Figura 73. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 3.

Figura 74. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 6.

Figura 75. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 10.

Figura 76. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 1 y 2 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.

Figura 77. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 3 y 5 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.

Figura 78. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 6 y 7 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.

Figura 79. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 9 y 10 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.

Figura 80. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Figura 81. Comparación de temperaturas experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

Figura 82. Comparación de densidades experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

Lista de Tablas.

Tabla 1. Datos experimentales obtenidos en el tanque criogénico cuando se llena de hidrógeno líquido. El color rojo indica experimentos que se iniciaron dentro de la región de dos fases.

Tabla 2. Diferentes tipos de análisis teóricos realizados en el sistema experimental.

Tabla 3. Comparación de resultados finales con el análisis 1.

Tabla 4. Comparación de masas finales teóricas y experimentales.

Tabla 5. Resultados finales en el llenado a diferentes entropías del hidrógeno.

Tabla 6. Comparación de resultados obtenidos con el análisis 5 de las 11 pruebas.

 Tabla 7. Resultados teóricos y experimentales de las masas finales en el tanque criogénico.

Tabla 8. Comparación de resultados experimentales y teóricos de las 11 pruebas con cambio de entropía en la bomba.

Tabla 9. Comparación de masas finales en el tanque criogénico.

Tabla 10. Comparación de resultados experimentales y teóricos obtenidos con el análisis 7 de las 11 pruebas con la tubería aislada al vacío y cambio de entropía.

Tabla 11. Comparación de resultados finales entre las masas teóricas y experimentales.

Tabla 12. Resultados finales en el llenado de hidrógeno en el tanque criogénico.

Tabla 13. Resultados de las masas finales teóricas y experimentales obtenidos con el análisis 8.

Tabla 14. Resultados finales de llenado con el análisis 9 suponiendo cambio de entropía en la bomba.

Tabla 15. Resultados finales teóricos y experimentales de las masas a la presión final de llenado.

Tabla 16. Resultados de los volúmenes de control 1, 2 y 3.

Tabla 17. Diferencia en porcentaje entre las temperaturas finales experimentales y teóricas al final del llenado.

Tabla 18. Diferencia en porcentaje entre las densidades finales experimentales y teóricas al final del llenado.

Tabla 19. Resultados finales teóricos y experimentales de las masas al final del llenado.

Nomenclatura.

Cp _{tubo}	Capacidad calorífica del tubo (kJ/kg-K).
Cpaisl	Capacidad calorífica del aislante (kJ/kg-K).
D	Diámetro de la tubería (m).
g	Aceleración de la gravedad (m/s ²).
hs	Entalpía de salida de la tubería (kJ/kg).
h _{sP2}	Entalpía de salida del pistón 2 (kJ/kg).
h _{sP1}	Entalpía de salida del pistón 1 (kJ/kg).
h _e	Entalpía de entrada de la tubería (kJ/kg).
h _{eP1}	Entalpía de entrada del pistón 1 (kJ/kg).
h _{eP2}	Entalpía de entrada del pistón 2 (kJ/kg).

hı	Caída de presión por fricción (m²/s²).
h _{lo}	Caídas de presión por accesorios (m²/s²).
h _i	Coeficiente convectivo interno (W/m ² -K).
ho	Coeficiente convectivo externo (W/m ² -K).
K	Constante de los accesorios.
h _{H2}	Entalpía del hidrógeno kJ/kg.
k _{ac}	Conductividad térmica de la tubería (W/m-K).
k aisl	Conductividad térmica del aislante (W/m-K).
K _{tubo}	Conductividad térmica de la tubería (W/m-K).
L	Longitud de la tubería (m).
m _e	Flujo másico de entrada (kg/s).
ṁ _s	Flujo másico de salida (kg/s).
m _{hf}	Masa final del hidrógeno en el tanque (kg).
m _{cf}	Masa del composite en el tanque (kg).
m _{af}	Masa del aluminio en el tanque (kg).
m _{hi}	Masa inicial de hidrógeno en el tanque (kg).
m _{ci}	Masa del composite en el tanque (kg).
m _{ai}	Masa del aluminio en el tanque (kg).
m _{h2}	Masa del hidrógeno (kg).
m _{tubo}	Masa de la tubería (kg).
m _{aisl}	Masa del aislante (kg).
Nu	Número de Nusselt.
P ₁	Presión inicial en la tubería (Pa).
P ₂	Presión final en la tubería (Pa).
Q	Transferencia de Calor (W).
Qamb	Transferencia de calor del ambiente (kW).
Qtubo	Transferencia de calor del tubo (kW).
Q _{h2}	Transferencia de calor del hidrógeno (kW).
Re	Número de Reynolds.
Rext _{aisl}	Radio externo del aislante (m).
Ravgaisl	Radio promedio del aislante (m).
Rext _{tubo}	Radio externo del tubo (m).
Ravg _{tubo}	Radio promedio del tubo (m).
Rint _{tubo}	Radio interno del tubo (m).
r ₁	Diámetro interno de la tubería (m).
\mathbf{r}_2	Diámetro externo de la tubería (m).
r ₃	Diámetro externo del aislante (m).
Т	Temperatura del hidrógeno (K).
S	Entropía (kJ/kg-s).
T _{air}	Temperatura del aire (K).

Thidrogen	Temperatura del hidrógeno (K).
T _{amb}	Temperatura del ambiente (K).
Taisl	Temperatura del aislante (K).
U	Coeficiente global de transferencia de calor (W/m ² -K).
T _{tubo}	Temperatura del tubo (K).
Ui	Energía interna inicial del tanque (W/m²-K).
$\mathbf{U_{f}}$	Energía interna final del tanque (W/m²-K).
Uc	Energía interna del material compuesto (W/m ² -K).
Ua	Energía interna del aluminio (W/m²-K).
U _{hf}	Energía interna final del hidrógeno (W/m²-K).
U _{hi}	Energía interna inicial del hidrógeno (W/m²-K).
$\mathbf{U_{cf}}$	Energía interna del material compuesto final del tanque (W/m^2-K) .
U _{ci}	Energía interna del material compuesto inicial del tanque (W/m^2-K)
U _{af}	Energía interna del aluminio final del tanque (W/m^2-K) .
U _{ai}	Energía interna del aluminio inicial del tanque (W/m ² -K).
Vs	Velocidad de salida del fluido (m/s).
Ve	Velocidad de entrada del fluido (m/s).
W	Trabajo realizado en el sistema (kW).
Zs	Distancia a la salida de la tubería (m).
Ze	Distancia a la entrada de la tubería (m).
ΔU_{sist}	Energía interna del sistema (W/m²-K).
Δt	Incremento de tiempo (s).
Δx	Sección de longitud de la tubería (m).
σ	Producción de entropía (kJ/kg-s).
ρ	Densidad del hidrógeno (kg/m ³).
μ	Viscosidad del hidrógeno (Pa.s).

Justificación.

El invento del automóvil sin duda ha sido una de las más significativas innovaciones ya que los vehículos cumplen un rol importante en la vida moderna y en la sociedad. Una de las ventajas es la libertad de elegir el destino y horario. Pero no podemos dejar a un lado los efectos positivos y también negativos en la sociedad. Se ha propuesto el hidrógeno como combustible en los automóviles por sus grandes ventajas hacia el medio ambiente ya que no contamina y no es peligroso. Sin embargo, el hidrógeno no existe en estado libre en la superficie terrestre y se necesita producir a partir de otras fuentes de energía. El hidrógeno, en comparación con los hidrocarburos (como la gasolina o el propano), es mucho más difícil de almacenar y transportar. El gas hidrógeno tiene baja densidad por lo tanto su almacenamiento en vehículos requiere de recipientes grandes que difícilmente pueden tener el espacio en los vehículos.

Un vehículo de hidrógeno funciona mediante una reacción química que se produce en una celda de combustible combinando hidrógeno (H₂) con el oxígeno (O) para producir energía eléctrica necesaria más agua (H₂O), posteriormente pasa a un motor eléctrico que hace que el vehículo se mueva de la misma forma que un vehículo de gasolina. Como hemos visto, el hidrógeno es una fuente de energía limpia, sostenible y por tanto respetuosa con el medio ambiente, puesto que las emisiones que producen es agua, en vez de dióxido de carbono (CO₂), que son los gases contaminantes que emiten los vehículos con motores convencionales. A continuación se mencionarán algunas compañías que fabrican automóviles que utilizan hidrógeno comprimido.

- BMW
- Honda Honda FCX Clarity
- DaimlerChrysler Mercedes-Benz Necar 5
- Ford Ford Focus FCV
- General Motors Hy-wire, HydroGen3
- Honda Honda EV Plus
- Hyundai Hyundai Santa Fe FCEV
- Mazda Mazda RX-8
- Nissan Nissan X-Trail FCV
- Volkswagen
- Ferrari
- Toyota

Actualmente existen automóviles de hidrógeno comprimido como ya se mencionó anteriormente, estos son llenados en forma de gas a presiones altas. En la actualidad existen sistemas de llenado de gas comprimido para reabastecer los autos de hidrógeno.

En la Figura 1 se muestra el sistema de llenado de hidrógeno gas para los coches, se observa que el sistema está formado por compresores, inter enfriadores, cascadas de tubos y un refrigerador.



Figura 1. Sistema de llenado para gas comprimido de hidrógeno en los autos.

El Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore propone un sistema de llenado de hidrógeno líquido (como una gasolinera) para reabastecer los tanques criogénicos en los automóviles de hidrógeno y almacenar mayor volumen en un mismo espacio. En la actualidad no existen sistemas de llenado de hidrógeno líquido, la mayoría de las investigaciones se enfocan al almacenamiento de hidrógeno comprimido en recipientes criogénicos a alta presión por la forma compacta y ligera. Para lograr dicho objetivo se estudian distintos fenómenos físicos, que incluyen: altas presiones y temperaturas criogénicas en compuestos químicos que presenten la capacidad de almacenamiento y liberación de hidrógeno mediante enlaces químicos para seguir cumpliendo las necesidades de las personas en transportarse de un lugar a otro.

La Figura 2 muestra una bomba criogénica de alta presión para el reabastecimiento de hidrógeno en vehículos. El sistema experimental está formado, principalmente, por un *Dewar* que es un recipiente diseñado para proporcionar un aislamiento térmico, disminuir las pérdidas de calor por conducción, convección y radiación; por una bomba de alta presión para comprimir el hidrógeno criogénico y ser enviado al recipiente del automóvil; por último se encuentran tuberías por donde pasa la masa del hidrógeno líquido.

La Figura 3 muestra un automóvil con un recipiente criogénico que contiene hidrógeno líquido como combustible para las pruebas de manejo el cual es llenado por el sistema experimental, obtener el rendimiento del combustible y verificar si el tanque es llenado correctamente a su capacidad de almacenamiento. Estos recipientes han demostrado ventajas de densidad de almacenamiento, además de costo, seguridad y peso.



Figura 2. Sistema experimental de llenado para recipientes criogénicos con hidrógeno líquido.



Figura 3. Recipiente de presión criogénico de hidrógeno montado en un automóvil para pruebas experimentales de manejo.

Objetivo.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis termodinámico del sistema de llenado de hidrógeno líquido en recipientes de presión criogénicos propuesto por el Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore en Estados Unidos (USA). Es importante analizar los cambios de energía del hidrógeno líquido en el sistema de la tubería que conecta la bomba con el tanque criogénico dentro del automóvil producidos por la diferencia de temperaturas entre el ambiente y el hidrógeno líquido y las caídas de presión implementando un aislante de espuma de poliuretano. En la bomba de hidrógeno líquido es demostrar que no opera a entropía constante como lo especifica el fabricante y que genera cambios de energía en el sistema de llenado lo cual hace que el tanque criogénico reciba menor masa de hidrógeno a la misma presión final de llenado. Los resultados teóricos que se van a obtener en la tubería son: caídas de presión, la transferencia de calor hacia los alrededores y el tiempo en que la tubería se estabiliza cuando se encuentra a temperatura ambiente. Y los resultados teóricos en el tanque criogénico obtenidos son: masa, temperatura, presión y densidad finales cuando el tanque es llenado; posteriormente éstos resultados serán validados con datos experimentales.

Hipótesis.

Debido a que existe poca información sobre el proceso de reabastecimiento de hidrógeno líquido, especialmente de las bombas usadas en el proceso. Además de no contar con un modelo de la bomba, debido a la confidencialidad en el diseño de éstas. En este contexto, es necesario realizar el análisis del proceso de bombeo de hidrógeno líquido a través de consideraciones que permitan predecir el funcionamiento de la bomba ya que es la parte principal en el sistema de llenado al incorporar variaciones de entropía de salida, partiendo de una generación de-entropía constante (2.04 kJ/kg-K) y posteriormente incrementar su valor hasta que el balance termodinámico del proceso se cumpla. Para ello, se considerará una entropía de salida en la bomba, y se realizará el análisis termodinámico, así como el de la transferencia de calor en la tubería que conduce el hidrógeno al tener un aislamiento de espuma de poliuretano que evitará el ingreso de calor desde el ambiente hacia la tubería. Este análisis permitirá conocer las condiciones finales en el proceso de llenado de tanques criogénicos teniendo condiciones de muy baja temperatura y altas presiones.

Capítulo 1.

Introducción.

En las últimas décadas se ha considerado el hidrógeno como fuerte candidato a sustituir a los combustibles derivados de los hidrocarburos, siendo esta la mejor opción para muchos investigadores, debido a que está libre de cualquier tipo de contaminación tanto en su proceso de generación como su consumo. Sus propiedades físicas y químicas lo hacen superior a los combustibles fósiles, ya que, es la molécula más simple, ligera y tiene la capacidad de generar energía limpia y eficiente, incluso en silencio y sin combustión si se desea. Sin embargo, su principal desventaja radica en su baja densidad de energía en relación con los hidrocarburos, por lo cual su uso generalizado se ha visto limitado [1].

1.1 Teoría del hidrógeno.

El hidrógeno es el primer elemento en la tabla periódica con el número atómico 1, es el más abundante en el universo con un 75% en masa o 90 % en volumen de toda la materia. En la tierra, el hidrógeno es comúnmente encontrado en compuestos como el agua, en los hidrocarburos, etc. En la atmósfera este elemento se encuentra libre pero solo en un 1 ppm en volumen en forma gaseosa.

El hidrógeno es el decimoquinto elemento más abundante en la tierra. La mayor parte se encuentra formando parte de compuestos químicos tales como los hidrocarburos o el agua. El hidrógeno gaseoso es producido por algunas bacterias y algas, y es un componente natural de las flatulencias. El metano es una fuente de enorme importancia para la obtención del hidrógeno.

El isótopo más común del hidrógeno es el protio (H-1) con masa atómica de 1.007822, el segundo isótopo más estable es el deuterio (H-2) descubierto en 1932 por H. C. Urey con propiedades diferentes que el H-1. El tercer isótopo del hidrógeno es el tritio (H-3) con un tiempo de vida de 12.3 años descubierto en 1934 por E. Rutherford. El hidrógeno es el único elemento que tiene diferentes nombres para sus isótopos. Figura 4 [2].





Figura 4. Átomo de hidrógeno [2].

El hidrógeno comúnmente se obtiene de los hidrocarburos que son compuesto orgánicos con combinaciones de hidrógeno y carbón, se pueden clasificar en dos tipos: alifáticos y aromáticos. Los alifáticos se pueden clasificar en alcanos, alquenos y alquinos; y los aromáticos como el benceno, naftaleno, etc. El más simple de los hidrocarburos es el metano, el cual es el principal elemento del gas natural, otros componentes del gas natural son el etano, propano, butano y pentano que a su vez son considerados como hidrocarburos ligeros.

El hidrógeno diatómico gaseoso, H_{2} , fue producido artificialmente por T. Von Hohenheim mezclando metales con ácidos fuertes. En 1766, Henry Cavendish reconoció el hidrógeno gaseoso como una sustancia que produce agua cuando se quema. En 1783, Antoine Lavoisier dio el nombre de hidrógeno que viene del griego hydro "agua" y genes "generar".

El hidrógeno se almacena en forma de gas en cilindros o tanques a temperatura ambiente a alta presión hasta 300 bar, y en forma de líquido se almacena o se transporta en recipientes aislados a una temperatura muy baja casi sin presión [2].

1.2 Propiedades físicas del hidrógeno.

El hidrógeno es un gas ligero con una densidad de 0.082 g/L a una temperatura de 15 °C y 1 bar, por eso al escaparse, rápidamente se elevara hacia el ambiente. El hidrógeno puede ser considerado como gas ideal sobre un rango de temperaturas y presiones altas. En general, un gas puede ser cambiado a líquido reduciendo su temperatura con un incremento de presión causará que la substancia se licue y posteriormente se solidifique.

El hidrógeno líquido tiene punto de ebullición debajo de 20 K (-253 °C) a la presión atmosférica y su estado sólido inicia a 14 K (-259 °C). Obviamente, estas temperaturas son extremadamente bajas, temperaturas por debajo de los 200 K (-73 °C) son conocidas como temperaturas criogénicas o líquidos criogénicos [2].

Color, sabor y olor.

El hidrógeno puro es incoloro, inodoro e insípido a temperatura ambiente en estado gaseoso; está formado por dos átomos de hidrógeno y unidos por un enlace covalente, pesa 14 veces menos que el aire.

Toxicidad.

El hidrógeno no es tóxico pero puede causar una simple asfixia por el desplazamiento del oxígeno en el aire. Las personas que llegan a inhalar concentraciones altas de hidrógeno, pueden experimentar síntomas de dolores de cabeza, mareos, zumbidos en los oídos, náuseas, vómitos y depresión en todos los sentidos.

Combinación del hidrógeno con otros gases.

El hidrógeno con la combinación de otros gases como nitrógeno (N), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) y otros gases, pueden causar asfixia. La mezcla de hidrógeno/aire es muy explosiva y se encienden con muy poca energía.

Densidad.

La densidad es la medida entre la masa contenida por volumen. Los valores de la densidad tienen un significado que dependen de los parámetros de la temperatura y la presión. La densidad del hidrógeno en fase gas es de 0.08376 kg/m³ a las condiciones de 20 °C y 1 atm. En la fase líquida es de 70.8 kg/m³ a 1 atm y -253 °C [2].

1.3 Propiedades químicas del hidrógeno.

El hidrógeno es capaz de combinarse con la mayoría de los elementos en las condiciones adecuadas puede reaccionar con el oxígeno e inmediatamente genera una explosión.

- Número atómico es 1.
- Valencia es 1.
- Estado de oxidación es +1.
- Electronegatividad es 1 y 2.
- Radio covalente es 0.37.
- Radio iónico es 2.08
- Masa atómica de 1.00797 g/mol.
- Punto de ebullición -253 °C.
- Punto de fusión de -259 °C.

El hidrógeno es el combustible ideal en términos de la reducción de smog en la combustión. El hidrógeno no contiene carbón o azufre, o compuestos formados por la combustión como CO, CO_2 , SO_x que contaminan el medio ambiente. Por lo tanto, el hidrógeno permite obtener una combustión limpia con cero emisiones de contaminación cuando se usa electroquímicamente en una celda de combustible [2].

1.4 Flamabilidad.

La palabra flamable, se refiere a los combustibles que necesitan calentarse para empezar el punto de ignición, en otras palabras, que empieza arder. El hidrógeno es un combustible flamable, se mezcla con oxígeno cuando el aire entra al recipiente, se forman flamas o calores altos. El rango de flamabilidad de un gas está definido en términos de su límite de flamabilidad inferior (LFL) y límite de flamabilidad superior (UFL). El hidrógeno es flamable con un rango de concentración de aire entre 4-75% y ésta es explosiva en un rango de concentraciones entre 15-59% a condiciones atmosféricas. Cada combustible tiene una temperatura de ignición, para el hidrógeno la temperatura de ignición es de 585 °C [2].

1.5 Producción del hidrógeno.

Acordando con el departamento de energía de los Estados Unidos sobre las alternativas y estrategias para la producción y uso del hidrógeno fijado en 2002 por el Consejo Nacional de Reservas Académicas:

- El hidrógeno puede ser producido de fuentes de energía domestica.
- Las aplicaciones usando hidrógeno pueden ser una alternativa competitiva en el mercado con otros combustibles.

El propósito de estudiar estos métodos de producción del hidrógeno, es porque será el futuro combustible para la economía.

El hidrógeno es abundante en la tierra, pero solamente ligado en la forma química. El hidrógeno como combustible es necesario desligarlo de otros componentes químicos, como consecuencia se necesita energía para producir una reacción química [3].

Electrólisis.

Es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. Por lo tanto, la electrolisis del agua es la descomposición del H_2O en los gases de oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) por medio de una corriente eléctrica continua. La reacción es la siguiente manera:

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + H_2$$

El proceso consiste en disolver hidróxido de sodio (NAOH) o hidróxido de potasio (KOH) que se le denomina electrolito en agua, se aplica una corriente eléctrica mediante un par de electrodos que están conectados a una fuente de corriente directa, el electrodo negativo se le conoce como cátodo y el electrono positivo se le conoce como ánodo. La reacción electrolítica se realiza en un medio alcalino, del lado del cátodo se produce el hidrógeno y del lado del ánodo se produce el oxígeno como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Funcionamiento de la electrólisis [3].

Más de 120 MJ/kg se requieren para que se lleve a cabo la reacción y la mayor parte de los electrolizadores son de tipo tanque, se necesitan 4.9-5.6 kWh por cada m^3 de hidrógeno producido, lo que resulta dos veces más caro que el hidrógeno obtenido por reformado del gas natural [3].

Termólisis del agua.

Otro método para descomponer el agua es por termólisis, donde el agua es calentada a más de 2500 °C para romper sus enlaces y separar los átomos de hidrógeno y oxígeno,

este a su vez es un método complicado; por lo tanto, se recurre a ciclos químicos que consiguen reducir las temperaturas del proceso a 1300 °C [3].

Biomasa como fuente de energía.

El método para obtener hidrógeno por biomasa, se realiza mediante procesos químicos tales como combustión directa, licuefacción, pirólisis y gasificación usando los combustibles fósiles aportando un 20% en volumen. La biomasa es una fuente de energía importante para la humanidad, incluye toda la materia orgánica que existe en la tierra que proviene de árboles, plantas, desechos de animales, desechos provenientes de la agricultura y residuos urbanos. Los elementos químicos que componen a la biomasa son carbono (C), hidrógeno, nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S), en algunos casos cloro (Cl).

El proceso de pirolisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por la acción del calor y en ausencia de oxígeno. Aunque la descomposición térmica de la materia es muy compleja, se hacen a lo largo del proceso de varias etapas:

- Hasta 200 °C se produce una pérdida de agua y de otros productos volátiles.
- Entre los 200 y 250 °C se forman hidrocarburos líquidos oxigenados (alcoholes y ácidos).
- Hasta los 275 °C se genera la mayor parte de los hidrocarburos líquidos.
- Pasando los 300 °C comienza la formación de productos carbonosos de alto peso molecular (alquitranes y coque).

La pirólisis se ha utilizado desde hace tiempo para producir hidrógeno y es muy importante controlar la reacción para que se produzca un gas de síntesis, posteriormente pueda separarse mediante una reacción de desplazamiento y un proceso de purificación, similar al método de reformado de metano. Agregando calor se obtiene la siguiente reacción:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

El proceso de combustión directa implica que el material combustible (biomasa) alcance unas temperaturas lo suficientemente altas con la combinación de aire, se pueda llevar a cabo la reacción, en el cual ocurres tres fenómenos:

- Una fase de evaporación del agua.
- A la temperatura de los 200°C existe una fase de volatilización.
- A los 500°C hay una fase de formación de gases y combustión.

La combustión directa presenta una elevada eficacia térmica. Cuando se utiliza biomasa menor del 20% de humedad, la eficacia está entre 80 y 84 %; cuando tiene una humedad mayor del 50%, la eficacia está entre 65 y 70%.

El proceso de gasificación del carbón consiste en la combustión con la combinación de oxígeno (O₂) y agua (H₂O) en la que se obtiene monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H) y metano (CH₄) en diversas cantidades. La temperatura es un factor importante para obtener un buen rendimiento en la mezcla gaseosa entre 700 y 1500 °C y evitar problemas técnicos debido a la aglomeración de las cenizas. Es

una buena opción para producir hidrógeno aunque más costosa utilizar oxígeno y vapor de agua en la reacción. En la Figura 6 se muestra un esquema elemental del proceso de gasificación donde se mezcla CO mas H_2O dando como resultado una mezcla de H_2 y CO_2 , al final del proceso se dividen para obtener una concentración del 99.99% de H.



Figura 6. Esquema de gasificación [3].

El proceso de reformado de metano (gas natural) es utilizado a lo largo de varias décadas para producir H_2 . Por tratarse del proceso más económico, es el que se utiliza en la actualidad en las industrias para producir del hidrógeno. El gas natural y el gas de refinería ocupan alrededor de 48% de la producción total, los hidrocarburos ocupan el 30%, el carbono un 18% y la electrólisis en el 4%. Las siguientes reacciones son:

$$\begin{array}{c} CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \\ CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \end{array}$$

Estas reacciones se llevan a cabo simultáneamente en varios reactores, por lo que el gas producido consiste en una mezcla de H_2 , CO y CO₂, además de vapor de agua. A este conjunto de gases de reacción se le conoce como gas de síntesis. Los procesos fotobiológicos consiste en que algunos microorganismos pueden actuar como catalizadores biológicos produciendo hidrógeno a partir de agua y enzimas como la hidrogenaza y la nitrogenaza. Entre estos microorganismos se encuentran las algas verdes que pueden generar hidrógeno como se muestra en la Figura 7 [3].





1.6 Hidrógeno comprimido.

Los sistemas de almacenamiento de gas a alta presión (207 bar) son los más comunes y los más desarrollados. El uso de combustibles gaseosos a bordo de vehículos está bastante bien establecido, hay aproximadamente 250,000 vehículos con cilindros de gas natural comprimido (GNC) actualmente en Estados Unidos (USA). A temperatura ambiente (1 atm, 300 K), el H₂ tiene una densidad de sólo 0.0818 kg/m³. La compresión hasta 250 atm es una presión estándar para los vehículos de GNC, se cree que es suficiente para los vehículos de GH₂. El GH₂ a 250 atm es cuatro veces más volumétrico que el LH₂. La compresión del GH₂ de 250 a 1000 atm teóricamente requiere de 1.5 a 2 y de 2.5 a 4 kWh/kg en la práctica. El almacenamiento de H₂ comprimido ha sido limitado por la resistencia y sobre todo, por el peso de materiales de los tanques a presión [3].

1.7 Hidrógeno líquido.

El hidrógeno fue licuado por primera vez por James Dewar en 1898 y el proceso de licuefacción es el proceso termoquímico para la obtención de líquidos a altas presiones y bajas temperaturas con catalizadores para mejorar la reacción del proceso. Los líquidos ofrecen varias ventajas, la más importante es su elevada densidad energética, además de su mayor economía al ser transportado y estabilidad en su almacenamiento. Es comúnmente usado como combustible en la industria aeroespacial para impulsar sus motores como se muestra en la Figura 8. El hidrógeno líquido también es utilizado en la mayoría de los laboratorios criogénicos, al permitir congelar casi de inmediato sin dañar células [4].



Figura 8. Aplicación aeroespacial [4].

El hidrógeno líquido (LH₂) es un líquido muy ligero (densidad de 70 g/L a una temperatura de -253 °C). LH₂ se evapora muy rápidamente a temperatura normal, con la creación de unos 845 litros de hidrógeno gaseoso por cada litro de LH2. Inmediatamente después de la evaporación del hidrógeno líquido es todavía muy frío y tiene aproximadamente el mismo peso que el aire. Esa es la razón por la que se extiende casi horizontalmente. El hidrógeno líquido muestra un fenómeno de conversión ortopara. Este fenómeno se produce porque el hidrógeno tiene dos disposiciones posibles: la paralela (orto-hidrógeno) y la antiparalela (para-hidrógeno) como se muestra en la Figura 9. Esta última configuración tiene el menor nivel de energía sin embargo la configuración orto tiene el triple de niveles de energía disponibles. De manera que a

elevada temperatura (temperatura ambiente y superiores) el hidrógeno en equilibrio está formado por un 75% en forma orto y un 25% en forma para. A temperatura de 20.3 K estos porcentajes varían hasta alcanzar un 99.7 en forma para.



Figura 9. Moléculas de para-H₂ y orto-H₂[4].

La Figura 10 muestra el equilibrio que hay entre las moléculas de para-orto de hidrógeno y las energías rotacionales en función de las temperaturas. La conversión entre orto y para- H_2 es muy lenta porque los resultados de transición sólo resultan de los giros nucleares y estas son de pequeñas magnitudes. Por lo tanto, si no se ayuda catalíticamente, el orto- H_2 permanece no convertido durante la licuefacción cada que la temperatura del hidrógeno líquido (LH₂) es aprovechada. Si el hidrógeno normal H_2 es licuado, orto- H_2 se convierte lentamente en para- H_2 durante muchos días, liberando suficiente calor para vaporizar el 65% del LH₂, incluso si el LH₂ sigue perfectamente aislado.



Figura 10. Fenómeno de conversión del hidrógeno líquido en orto-H₂ y para-H₂[4].

Los recipientes a presión de hidrógeno líquido se construyen en una gran variedad de tamaños desde frascos de laboratorio de un litro hasta Dewars de 3 millones de litros en las aplicaciones aeroespaciales. El funcionamiento de estos depósitos de almacenamiento varía y depende principalmente del tipo de aislamiento empleado, del tamaño y forma del depósito y del soporte estructural del mismo [4].

1.8 Transporte del hidrógeno.

El transporte de hidrógeno gas por hidrogenoductos, está menos extendido que el del gas natural, suele hacerse en zonas industrializadas en que su generación está centralizada y las distancias involucradas son menores. La creación de un sistema de distribución semejante al de la electricidad, el petróleo y sus derivados, todavía el desarrollo del gas natural se requiere de grandes inversiones, tecnología y equipamientos. En Estados Unidos se transporta hidrógeno líquido en cisternas criogénicas sobre un camión o vagón de ferrocarril especialmente preparados. Hay pocos datos acerca de los costos del hidrógeno para el suministro en estaciones de servicio.

El transporte de hidrógeno presenta obstáculos desalentadores, algunos argumentan que el hidrógeno gaseoso podría distribuirse en gasoductos actualmente utilizados para el gas natural. Es que todas las tuberías ya están completamente cargadas para transportar gas natural, además también existen cuestiones relativas si las tuberías de gas natural podrían soportar la difusión del hidrógeno. El transporte de hidrógeno líquido incurrirá en grandes cantidades de pérdidas de calor y tuberías para mantener una temperatura criogénica con un aislamiento criogénico, sistema que tiene una construcción con enormes costos financieros. Todos estos son obstáculos para el transporte del hidrógeno.

El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta en hidrógeno líquido el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso. Posteriormente el hidrógeno se convierte a gas ya en la planta donde vaya a ser utilizado, la capacidad típica de estos convertidores es de hasta 3000 m³/h [3], [5].

1.9 Almacenamiento de hidrógeno.

En el almacenamiento a bajas presiones se utilizan gasómetros semejantes a los de otros gases industriales, se emplea de la misma manera como la del gas natural. El único problema es la baja densidad que hace grandes volúmenes al momento de almacenarse, la reducción de volumen por el empleo de mayores presiones (200 a 450 bar) suele hacerse en depósitos cilíndricos, lo que está prohibido en algunos países como Japón.

Una reducción aún mayor se logra mediante la licuefacción, sus inconvenientes principales se deben a la baja temperatura (-253 °C). Por una parte, los depósitos deben estar muy aislados, en la licuefacción se invierte una energía próxima a 1/3 de la que el hidrógeno puede rendir. Además, el depósito debe estar comunicado con el exterior porque la temperatura crítica (-239.8 °C) está muy próxima a la ebullición y existe el riesgo de sobrepresiones peligrosas.

La cuestión del almacenamiento se hace particularmente relevante cuando se trata de vehículos, para conjugar el volumen con la necesidad de su recarga y hay que ponderar la seguridad y las posibilidades de accidentes. La existencia de nuevos materiales de construcción, como los composites o materiales compuestos permite utilizar presiones de hasta 700 bar, pero en el caso de hidrógeno líquido el aislamiento hecho a base de capas de distintos aislantes limita la capacidad de almacenamiento.

Una ventaja para el hidrógeno es que su energía es almacenable, la licuefacción de hidrógeno requiere 32 MJ/kg resultando una eficiencia del 79%. Además, también habría una pérdida continua de hidrógeno del recipiente debido a la fuga de calor de los alrededores. El almacenamiento como gas requiere la compresión del hidrógeno aproximadamente 55 MPa con una entrada de energía de combustible de 19 MJ/kg con una eficiencia del 86%. Otras opciones de almacenamiento de hidrógeno, tales como hidruros de nanotubos de carbono, están bajo investigación [3], [5].

1.10 Impacto Ambiental y Seguridad.

Existe un desacuerdo sobre la seguridad del uso del hidrógeno, se ha denominado más seguro que la gasolina y otros hidrocarburos. Ciertamente el hidrógeno plantea algunos desafíos para su transporte y almacenamiento, es cierto que habría emisiones insignificantes en el punto de uso del hidrógeno. Si el hidrógeno se produce por combustibles fósiles, las emisiones de CO_2 serían mayores, los combustibles nucleares crean subproductos radioactivos que deben de almacenarse y producen menos contaminación que los combustibles fósiles o nucleares. En resumen puede costar moderadamente más, pero competitivo con los combustibles fósiles ofreciendo ventajas superiores y únicas, más limpia, más silencioso, menor mantenimiento, libre de CO_2 , y menos vulnerables que los sistemas energéticos [3], [6].

1.11 Costo.

Obviamente la economía del hidrógeno debe valer la pena, el hidrógeno costará más que la energía fósil. Fuentes de energía como la gasolina, el gas natural y la electricidad, el hidrógeno costará más que estas fuentes y especialmente si la fuente de energía primaria es un combustible competidor como el gas natural. El costo asociado a la producción del hidrógeno depende directamente del método de la tecnología que se utilice para producirlo. A medida de que se aproxima el agotamiento geológico, los precios de los combustibles fósiles se elevarán por encima de los precios de energía sin carbón, pero hasta ese momento los proveedores de combustibles fósiles pueden prevenir la competencia generalizada con la energía sin carbón por el precio de los combustibles fósiles. El hidrógeno generado es de 0.05/kWh de electricidad o enviado por gasoductos de fuentes fósiles con 50-100/toneladas de captura de CO₂ y costos probablemente de $3-5/kgH_2$ [6].

1.12 Instalación para una planta de hidrógeno.

El hidrógeno no es corrosivo, a la temperatura normal los materiales metálicos adecuados para el hidrógeno son acero, cobre, latón, aluminio. Algunos tipos de acero pueden ser dañados por el hidrógeno bajo ciertas circunstancias por agrietamientos e incrustaciones, por eso los materiales deben ser elegidos por los expertos, que están familiarizados con el funcionamiento. El hidrógeno líquido puede causar la fragilidad de caucho, plástico y acero al carbono debido a su baja temperatura, por este motivo no son adecuados para su uso en instalaciones de hidrógeno líquido.

Es posible evitar la acumulación de una atmosfera explosiva, la construcción de plantas de hidrógeno con áreas bien ventiladas, asegurándose de que se encuentran a pruebas de fugas y permanecen de esa manera. Las instalaciones de hidrógeno se ponen en el exterior, para que el escape de hidrógeno pueda salir a la atmósfera sin peligro.

Las conexiones de las tuberías en las instalaciones de hidrógeno, siempre que sea posible, estarán soldadas de forma permanente porque esto asegura que no acceda agua en caso de lluvias, aire, etc durante mucho tiempo. Cuando los tubos se conectan con accesorios roscados o bridas, se utilizará equipos a prueba de fugas. Una vez instalada la planta de hidrógeno, se hace una comprobación de fugas con un gas no flamable como el nitrógeno o el helio. Una instalación de hidrógeno con las fugas se sabe que no es segura, l instalación tiene que ser despresurizada, purgada y reparada.

Hay normas que establecen la instalación de las plantas de hidrógeno como son DIN EN 1127-1 y DIN EN 60079 para evitar riesgos de explosiones. Sin embargo, el consejo general debe considerar lo siguiente:

- Los equipos eléctricos no se utilizarán o bien serán instalados si no se dispone de su clasificación de uso para atmósferas explosivas.
- Trabajar con fuego (soldadura, corte, soldering, molienda) sólo está permitida si el área de trabajo está libre de hidrógeno. Esto debe ser verificado con un exposímetro, en ningún caso con una llama abierta. Al realizar el trabajo con el fuego es importante tener en cuenta, que la soldadura y las chispas pueden volar hasta a 10 m del lugar de origen.
- Los trabajos de ensamblaje no están permitidos cuando el hidrógeno se está fugando, porque incluso cuando se utilizan herramientas libres de chispa, todavía hay un riesgo de ignición.

El aire y el oxígeno tienen que mantenerse lejos de instalaciones de hidrógeno. Esto es posible si la instalación no tiene relación con aire o el oxígeno que contienen los sistemas. Si las conexiones existen, por ejemplo en equipos de soldadura que funciona con hidrógeno y oxígeno, tiene que ser instaladas válvulas de retención para asegurarse que no es posible para uno de los gases de entrar en la línea del otro. Los compresores de hidrógeno deben estar equipados con alarma de baja presión de succión y alarma de oxígeno, para asegurar que no se puede crear una mezcla explosiva de hidrógeno / oxígeno.

Antes de poner en funcionamiento las instalaciones de hidrógeno, el aire tiene que ser eliminado, por ejemplo, mediante el bombeo de vacío o purga. El método más seguro consiste en estar purgando con nitrógeno, si el contenido de oxígeno en la instalación es del 1% volumen. Si es una mezcla combustible de argón/hidrógeno o mezclas de gases (nitrógeno/hidrógeno) que se utilizan para la soldadura de los envases, el aire también tiene que ser eliminado a través de la purga con el fin de evitar una explosión en el contenedor. También cuando se cierre, la instalación de hidrógeno tiene que ser purgada de hidrógeno a través de bombeo de vacío o purga. El contenido de hidrógeno tiene que ser reducido al 1% volumen, antes de que la instalación se abra. Si, cuando cierre la instalación, partes de ésta siguen estando bajo presión, el hidrógeno tiene que ser cuidadosamente retirado de la parte que se encuentra bajo presión, por ejemplo a través de un doble bloqueo con una válvula de purga, desconexión, etc. En todos los procesos de depuración, es importante recordar, que la purga de gas seguirá el camino de menos resistencia. Por lo tanto se debe prestar especial atención a las vías muertas. Puede ser necesario ver si todas las válvulas han asumido el control de posición necesario. (Válvulas que parecen estar abiertas, no siempre permiten el paso y válvulas que se cierran no siempre son a prueba de fugas).

La Figura 11 muestra una instalación de hidrógeno líquido realizado por Linde con las medidas de seguridad de acuerdo con las normas y medidas de seguridad para evitar accidentes o fugas [7].



Figura 11. Instalación de una planta de hidrógeno por parte de Abello Linde [7].

1.13 Clasificación de los tanques de gas a alta presión.

A continuación se describirán los tipos de tanques de gas de alta presión [8]:

- Tipo 1. Fabricado en su totalidad de acero o aluminio, % de carga tomada por metal vs composite (100/0).
- Tipo 2. Tanque con un liner metálico de acero o de aluminio y refuerzos de fibras unidireccionales en la sección cilíndrica. % de carga tomada por el metal vs composite (55/45).
- Tipo 3. Tanque con un liner delgado metálico de acero o de aluminio y completamente reforzado con fibras de material compuesto. % de carga tomada por el metal vs composite (20/80).
- Tipo 4. Tanque con un liner plástico y completamente reforzado con fibras de material compuesto. % de carga tomada por el metal vs composite (0/100).
- Tipo 5. Tanque completamente hecho de material compuesto ya que no usa un revestimiento metálico o de polímero.

Capítulo 2.

Antecedentes.

El tema del hidrógeno como sustituto de los hidrocarburos no es de años recientes, sin embargo en comparación con los hidrocarburos no es tan fácil de almacenar y transportar, lo cual ha truncado considerablemente su incursión en el mercado. El método de almacenamiento estará determinado por la aplicación final, y además deberá ser eficiente y competitivo en cuanto a costos en el mercado [9].

Algunos autores consideran que los motores de combustión interna seguirán siendo usados por un largo tiempo, al considerar que las baterías y las celdas de combustible aún están limitadas para aplicaciones muy específicas; además de que, el uso de hidrógeno criogénico para la formación de la mezcla hidrógeno-aire en motores de combustión interna mejora considerablemente su operación, aumentando su potencia y reduciendo las emisiones de NO_x [10].

La mayoría de las investigaciones dirigidas al almacenamiento de hidrógeno se enfocan en almacenarlo de manera compacta y ligera para vehículos de hidrógeno. Los sistemas físicos como son los recipientes de hidrógeno comprimido y líquido, son los más avanzados y centrados en la reducción de costos [11,12].

Aceves et al., [13] presentaron el análisis de un recipiente a presión aislado. Sus resultados mostraron una considerable disminución de pérdidas de hidrógeno, tanto durante su operación como en el periodo de inactividad y durante el abastecimiento de hidrógeno al recipiente caliente, comparado con los recipientes de hidrógeno líquido de bajas presiones. Así debido a su alta presión permisible, estos recipientes podrían mantener un tercio de su carga completa, aún después de un largo tiempo de inactividad.

H. Y. Chou et al., [14] desarrollaron un novedoso y rentable modelo que permite revelar la falta de fiabilidad en los recipientes de alta presión de material compuesto, el cual considera fenómenos físicos involucrados en la falla de la fibra. Al ser aplicado el modelo, los resultados mostraron que la fibra es el componente más importante en el recipiente y sus fallas podrían ocasionar la explosión del tanque, sin embargo, otros procesos que no fueron considerados, pueden contribuir a la degradación del material.

K. Mohamed et al., [15] modelaron la liberación de hidrógeno desde una cámara a alta presión. El modelo se dividió en dos enfoques: un modelo analítico basado en la ecuación de estado Beattie-Bridgeman, y un modelo en 3D en volumen finito de las ecuaciones de Euler modificadas para considerar los efectos del gas real. Los resultados numéricos y analíticos fueron comparados para condiciones de gas real e ideal, reportando excelente concordancia con un error menor al 2%.

R. Khaksarfard et al., [16] desarrollaron un código tridimensional para investigar la liberación de hidrógeno desde un tanque a alta presión. Las ecuaciones de Beattie-Bridgeman y Abel-Nobel fueron aplicadas como ecuaciones de estado en su modelo; además, una ecuación para calcular la concentración de la mezcla hidrógeno-aire después de la liberación fue resuelta en el código. En el análisis se evaluó primero la liberación de hidrógeno en hidrógeno, usando ambas ecuaciones, mostrándose en los

resultados una diferencia despreciable entre ambos modelos. Así, de acuerdo a los resultados previamente obtenidos, se analizó la liberación de hidrógeno en aire solo con el modelo de Abel-Nobel, el cual fue comparado con el modelo de gas ideal, concluyendo que a altas presiones el modelo de gas ideal subestima tanto la velocidad de liberación, así como la presión aunque en menor medida.

Yan Lei Liu et al., [17] presentaron un modelo analítico para la difusión de hidrógeno a alta presión debido a la falla del tanque de almacenamiento, en el cual, fue validado con datos experimentales. Los peligros causados dependen de la zona en que se produce la fuga del hidrógeno; además, la distancia del transporte de hidrógeno dependerá del diámetro del agujero por el cual se escapa, como resultado de la disminución de presión dentro del tanque, así como también del efecto de la temperatura ambiental.

C. Cancelli et al., [18] presentaron un modelo simplificado con valores concentrados de los parámetros involucrados en el fenómeno, para la descarga accidental del hidrógeno desde un contenedor Dewar debida a la pérdida del vacío en el aislamiento; dichas condiciones usualmente no son consideradas en el diseño de los recipientes a presión estándar. El modelo fue utilizado para ilustrar el accidente ocurrido en la estación de Porta Susa en Turín, concluyendo que los datos proporcionados por el modelo pueden ser considerados confiables.

Ammouri et al., [19] desarrollaron un algoritmo para mejorar la precisión de la estimación de la cantidad de producto almacenado o masa en recipientes criogénicos. Con esta mejora se puede aportar valor añadido directo al equipo operativo encargado de gestionar las entregas de líquido a las instalaciones de los clientes. El nuevo algoritmo requiere los mismos datos que las fórmulas existentes que se utilizan actualmente (presión y presión diferencial). También se basa en las características geométricas de la embarcación.

Wang et al., [20] realizaron un estudio donde comparan los resultados cuando el tanque criogénico es llenado horizontalmente y verticalmente. Basado en el análisis de los efectos de la zona de interface líquido-vapor en condensación de vapor, descubrieron que cuando el tanque criogénico es llenado horizontalmente, la masa final es mayor en un menor tiempo. Cuando se llena el tanque en posición vertical, el volumen es menor con un mayor tiempo de llenado.

Christopher et al., [21] estudiaron las fallas o agrietados que pueden tener los tanques criogénicos, que pueden ser detectados durante su servicio con el fin de decidir si se pueden continuar usando sin peligro, ver si es necesaria la reparación y sustitución o si es seguro todavía el recipiente criogénico. Se hicieron pruebas de tensión a los tanques de aluminio, titanio y acero inoxidable y se observó que cuando las grietas son de milímetros no hay ningún problema, el tanque puede seguirse usando.

Ho et al., [22] presentan un estudio sobre el flujo de fluidos y transferencia de calor de hidrógeno líquido en ebullición en un recipiente de almacenamiento criogénico en micro gravedad. El tanque de almacenamiento está equipado con un sistema de enfriamiento que consta de un tubo y una bomba-boquilla. La bomba recoge el hidrógeno criogénico en su entrada y lo descarga a través de su boquilla en la sección del evaporador del tubo de calor para evitar que el hidrógeno criogénico se deshaga debido al escape de calor a través de la pared del tanque. Realizaron un modelo de

elemento finito en 3D para resolver los campos de velocidad y temperatura del hidrógeno líquido en estado estacionario. Los resultados de ambos modelos numérico y experimental predicen que a medida que aumenta la velocidad del fluido del hidrógeno líquido descargado en la boquilla, la velocidad del fluido aumenta linealmente y la temperatura disminuye.

Kim et al., [23] realizan un estudio del análisis térmico para diseñar un tanque criogénico de hidrógeno líquido de alto rendimiento. El análisis incluye el aislamiento combinado de multicapas (MLI) y un protector de radiación de vapor enfriado debajo de un blindaje (VCS). En este estudio consideran 3 tipos de esquemas de aislamiento combinados. El primer tanque criogénico está aislado con MLI totalmente lleno y doble escudo de radiación refrigerado por vapor tipo serie (DVCS); el segundo tanque con aislamiento MLI totalmente lleno y doble escudo de radiación refrigerado por vapor tipo serie (DVCS); el tercer tanque con aislamiento MLI parcialmente lleno y escudo simple de radiación refrigerado por vapor (SVCS). Los resultados indican que el DVCS de tipo paralelo. El aislamiento combinado de SVCS y MLI parcialmente llenos de hidrógeno líquido, muestran un rendimiento similar al de DVCS y MLI totalmente llenos.

Petitpas et al., [24] realizan un estudio de la expansión de hidrógeno en un tanque criogénico. Los resultados indican que los recipientes a presión criogénicos pueden ofrecer una ventaja de seguridad con respecto a los tanques de hidrógeno comprimido porque: i) la camisa de vacío protege a la presión de daños al medio ambiente, ii) el hidrógeno cuando se libera, se descarga por primera vez en un cámara intermedia antes de llegar al ambiente exterior, y iii) la temperatura es típicamente mucho menor y por lo tanto el hidrógeno tiene menos energía. Este modelo considera las ecuaciones reales de gases de estado, tanto en una fase como en dos. El modelo puede resolver la expansión repentina de hidrógeno para presiones iniciales de hasta 1.210 bar y de temperaturas iniciales que van desde 27 hasta 400 K. Por razones prácticas, el estudio se centra en la liberación de hidrógeno a 345 bar, con temperaturas entre 62 K y 300 K. El volumen interno del recipiente a presión es de 151 L.

Aceves et al., [25] construyeron un prototipo que es el único recipiente de hidrógeno automotriz que cumple con los objetivos de peso y volumen fijados por el Departamento de Energía de E.U. Una vez instalado a bordo de un vehículo experimental, el recipiente a presión criogénica demostró la distancia de conducción más larga (1050 km) sin reabastecer el tanque. En un experimento posterior, el recipiente demostró resistencia térmica sin precedentes: 8 días de estacionamiento sin pérdidas por evaporación. Posteriormente este periodo se extendió a un mes si el vehículo se utiliza tan sólo 8 km por día. Los cálculos indican que los recipientes criogénicos ofrecen ventajas de seguridad, de peso y costo total de propiedad. El reto tecnológico más serio consiste en asegurar estabilidad del aislamiento de vacío a un plazo largo de 10 años, necesario para el aislamiento térmico de alto rendimiento. Se siguen realizando pruebas para establecer la viabilidad técnica y la seguridad del recipiente criogénico.

Aceves et al., [26] estudiaron si los recipientes de presión disponibles en el mercado pueden ser utilizados para almacenar LH_2 (hidrógeno líquido) sin riesgo de falla. Esto se determinó realizando una serie de pruebas para evaluar los daños causados por el funcionamiento a baja temperatura. Los recipientes de presión criogénicos son más

ligeros que los hidruros, más compacto que los recipientes a presión y temperatura ambiente, y requieren de menos energía para la licuefacción y tienen menos pérdidas por evaporación que tanques de hidrógeno líquido de baja presión.

Aceves et al., [27] modelaron una tecnología alternativa para el almacenamiento de combustible de hidrógeno a bordo de vehículos. Los recipientes de presión aislados son tanques criogénicos que pueden aceptar hidrógeno líquido, gas comprimido criogénico o gas de hidrógeno comprimido a temperatura ambiente. Los recipientes a presión con aislamiento ofrecen ventajas sobre los métodos de almacenamiento convencionales, son más compactos y requieren menos fibra de carbono que los tanques de hidrógeno líquido de baja presión, y son más ligeros que los hidruros metálicos. Los autores mediante el trabajo experimental y analítico comprobaron que los recipientes de presión aislados pueden utilizarse de forma segura para el almacenamiento de hidrógeno vehicular. Los recipientes a presión con aislamiento han completado con éxito una serie de pruebas de certificación. Una serie de pruebas se han seleccionado como punto de partida hacia el desarrollo de un procedimiento de certificación. Un recipiente a presión con aislamiento ha sido instalado en una camioneta alimentada con hidrógeno y estudiado en un periodo de seis meses.

T.K. Jagannathan et al., [28] observaron que la estratificación térmica (formación de capas que se originan por medio de los cambios en el sistema) es una de las principales causas de la vaporización o pérdidas de los líquidos criogénicos durante el almacenamiento, reduciendo la eficiencia del almacenamiento. Proponen un modelo mecánico para la destratificación ultrasónica lo cual este modelo es validado con experimentos hechos en agua. Posteriormente usan el mismo modelo para algunos líquidos criogénicos como hidrógeno líquido, nitrógeno líquido y amoniaco líquido. Los parámetros destratificadores se analizan para diferentes frecuencias de presiones de ultrasonido y de almacenamiento. El acoplamiento de ultrasonidos en estos tanques de almacenamiento se identificó como una de las opciones viables para romper estas capas o estratos térmicos. De los resultados se sugiere que una alta frecuencia o baja frecuencia es ideal para la eliminación de la estratificación térmica para los líquidos del hidrógeno y nitrógeno. En el caso del hidrógeno líquido se sugiere el uso en tiempos cortos y frecuencias más bajas con la finalidad de evitar la evaporación. El modelo mecánico propuesto es demostrado por predicciones de destratificación ultrasónica y puede ser usado para desarrollos más rigurosos de modelos ultrasónicos.

Rama Subba Reddy Gorla [29] presenta un diseño de gráficos termodinámicos para facilitar el procedimiento rápido del cálculo para determinar el periodo de presurización del tanque para líquidos criogénicos. Se construyeron diagramas ($\Delta U/v$) vs (Presión hasta $1x10^5$ Pa) para gas natural líquido y vapor.

Petitpas et al., [30] hicieron estudio de la conversión del hidrógeno para-ortho en un tanque criogénico de 151 L cuando el vehículo tiene una inactividad durante un periodo de tiempo. La molécula de hidrógeno es homonuclear y su onda de rotación puede ser simétrica o antisimétrica, antisimétrica (para) y simétrica (ortho). Realizaron 15 experimentos durante un año completo variando las temperaturas, densidades y presiones en el tanque. Utilizaron 2 métodos: Calorimetría y espectroscopía Raman para medir la concentración relativa en el tanque. Inicialmente cuando el tanque es llenado tiene un porcentaje menor en la conversión ortho, cuando pasan los días este porcentaje

aumenta y hace que la temperatura aumente y la densidad disminuya en el tanque criogénico cuando éste permanece en reposo. Los experimentos mostraron que la conversión se activa después de 10 a 15 días de inactividad cuando la temperatura llega a 70-80 K. La conversión para-ortho llega al equilibrio después de 25 a 30 días cuando el recipiente alcanza la temperatura de 110-120 a 50 g/L de densidad.

M. Zhu et al., [31] realizan una investigación experimental de diferentes fugas de gases como el nitrógeno, aire, helio, oxígeno, argón, dióxido de carbono y una mezcla de gases entre argón y dióxido de carbono en el proceso de transferencia de calor en un tanque criogénico con un aislamiento multicapa (HVMLI) y al vacío (SCLIV). El tanque criogénico está aislado con 10 números de capas de fibra y aluminio, este a su vez está dentro en una cámara aislada al vacío, después es llenado de gas y miden la transferencia de calor durante un periodo de 250 minutos. Observaron que el gas de dióxido de carbono tiene una mayor transferencia de calor seguido del oxígeno, argón, mezcla de gas, helio, aire y por último el nitrógeno. La distribución de la temperatura indicó que la transferencia de calor de cambio de fase ocurrió en la cámara aislada después de que los cinco gases diferentes incluyendo aire, argón, la mezcla de argón y dióxido de carbono fueron introducidos en la cámara aislada.

Berry y Aceves [32] discuten las críticas más comunes que se han planteado sobre el concepto de transporte basado en el hidrógeno y tiene un logro de cero emisiones a largo plazo a pesar de su baja eficiencia, la inmadurez de la tecnología y mucho tiempo para su implementación. Se llega a la conclusión que a pesar de que el hidrógeno tiene una baja eficiencia en la potencia, es necesario el transporte con hidrógeno por las cero emisiones en las distancias que son transcurridas. Si la captura y almacenamiento de carbono se pueden implementar en gran escala, el hidrógeno se puede producir limpiamente a partir del carbón, de lo contrario es necesario energía renovable. La estabilización del clima exige el transporte basado en hidrógeno.

Wallington et al., [33] presentan los requisitos básicos de los combustibles para seleccionar algunos elementos de la tabla periódica que pueden ser buenos combustibles para el transporte. Los combustibles futuros se basarán en tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. Los hidrocarburos líquidos son los más convenientes combustibles para el transporte debido a su estado físico (más fácil de manejar que los gases o sólidos) y sus altas densidades de energía gravimétrica y volumétrica. Persisten los retos para el almacenamiento de la electricidad y combustibles gaseosos, reconociendo la necesidad de abordar el cambio climático por el aumento de las emisiones de CO₂, se impulsará el H₂ y los hidrocarburos con bajas emisiones de CO₂ junto con la electricidad. En todos los casos, estos combustibles deben ser generados por fuentes renovables como el viento, la energía solar o la biomasa. Las limitaciones para el diseño vehicular implican que la densidad (MJ/L) y la energía específica (MJ/kg) son parámetros importantes para un combustible. Los ingenieros deben de considerar el volumen y el peso del recipiente para almacenar el combustible; para un almacenamiento de combustible líquido (gasolina, diesel, etanol, biodiesel), se añade poca masa y volumen. Sin embargo para los combustibles gaseosos y la electricidad la masa y volumen tienen que ser considerables.

Bob van der Zwaan et al., [34] realizan un análisis económico para determinar la tecnología del costo mínimo del transporte que puede satisfacer un objetivo específico para reducir el cambio climático a finales del siglo. El costo de la incorporación de

diferentes tecnologías en el sector de transporte está incluido para predecir las tecnologías de transporte que minimicen el costo total. El análisis de sensibilidad se realizó para determinar el efecto de los futuros cambios tecnológicos y económicos. El análisis económico de la transición entre los combustibles a base de hidrocarburos y un sistema de transporte futuro que tiene que responder a las limitaciones de CO_2 debido a las futuras limitaciones térmicas equivalente a 4 W/m², lo que corresponde a la reducción de las emisiones de CO_2 alrededor de un tercio de hoy, lo cual no es suficiente para cumplir con las metas actuales de cambio climático. Se utiliza un modelo económico (TIAM-ECN) que minimiza el costo para lograr la transformación deseada. Se prevé que los vehículos de hidrógeno sean el medio de transporte preferido a finales del siglo. El costo de un vehículo de hidrógeno es menor que un vehículo eléctrico. Los vehículos eléctricos pueden ser dominantes si su costo se reduce en un 50% durante el siglo.

C. E. Thomas [35] realiza una investigación del transporte futuro sin carbón para cumplir los objetivos actuales de reducción de CO₂. Alternativas de hoy son los vehículos eléctricos de batería o de pila de combustible de hidrógeno. En este trabajo compara los méritos de estas 2 opciones en términos de peso, volumen, emisiones de gases, el tiempo alimentado, costo de combustible y el costo de la infraestructura. A pesar de que la carga y descarga de la batería es más eficiente que la producción, distribución, almacenamiento y utilización de hidrógeno tienen una ventaja porque los tanques de almacenamiento son menos costosos, más ligeros, más compactos y fácilmente recargables. El trabajo compara los vehículos eléctricos con los vehículos de pila de combustible de hidrógeno en muchos aspectos relevantes de la tecnología. Muchos de estos parámetros se evalúan en función del rango de vehículos, que es esencialmente libre para los vehículos de hidrógeno (un tanque más grande), pero todo un reto para los vehículos de batería. Las baterías son pesadas y la adición de baterías para coches aumenta el peso y reduce la eficiencia de los vehículos. El costo aumenta también considerablemente a medida que se agregan las baterías. Cuando el rango de vehículos se incrementa más allá de 200 km, los vehículos de hidrógeno se convierten progresivamente superiores en todos los aspectos tecnológicos en comparación con los vehículos eléctricos (peso, volumen, costo del vehículo, costo del combustible, costo de la infraestructura, etc). Los vehículos de hidrógeno son la opción más económica para el transporte a largas distancias con cero emisiones. Los vehículos eléctricos pueden tener gran utilidad para distancias cortas, como la conducción en la ciudad.

Frank Kreith et al., [36] realizaron un cálculo de la eficiencia de diferentes procesos para hacer y utilizar el hidrógeno para el transporte, así como aplicaciones estacionarias. La eficiencia de los procesos para hacer y utilizar el hidrógeno se compara con las eficiencias alternativas para llevar a cabo la misma función de combustibles fósiles. La eficiencia de los procesos de hidrógeno es menor que la eficiencia de los procesos alternativos. Estos resultados se utilizan para concluir que los sistemas energéticos basados en el hidrógeno no son relevantes para el futuro del mundo. Los cálculos de eficiencia se realizan desde muchos enfoques posibles para hacer y usar el hidrógeno a partir de gas natural para la calefacción, haciendo hidrógeno a partir de la electrólisis y usarlo para producir calefacción, haciendo hidrógeno a partir de la electrólisis y usarlo para funcionar un coche de hidrógeno. En todos los casos, la eficiencia del proceso para producir hidrógeno es menor que la eficiencia de utilizar

directamente gas natural o electricidad para producir hidrógeno como un paso intermedio para satisfacer el servicio necesario.

R. K. Ahluwalia et al., [37] proponen cinco tecnologías de almacenamiento de vehículos de hidrógeno diferentes que se examinan bajo el concepto del transporte basado en el costo de operación, la eficiencia energética, el gas de efecto invernadero (GEI), y el rendimiento. Los sistemas de almacenamiento son hidrógeno gaseosos a 350 bar, hidrógeno gaseoso a 700 bar, gas frío a 500 bar y 200 K, hidrógeno cryo-comprimido (CCH2) a 275 bar y 30 K, y un material adsorbente experimental (MOF 177) a 250 bar y 100 K. Cada tecnología de almacenamiento se examinó con varias opciones de producción de hidrógeno y una variedad de posibles métodos de entrega de hidrógeno. Otras variables, incluyendo la penetración de mercado de los vehículos de hidrógeno, también se examinan. El enfoque de 350 bar es relativamente rentable y eficiente, pero su rendimiento volumétrico es demasiado bajo para que sea un sistema práctico para el almacenamiento de vehículos a largo plazo. El sistema MOF 177 tiene una eficiencia volumétrica menor que el sistema CCH2. Las otras tres tecnologías de almacenamiento representan un conjunto de ventajas y desventajas. Sólo el sistema CCH2 satisface las metas con el Departamento de Energía (DOE) de eficiencia volumétrica. Para que estos tres sistemas logren 480 kilómetros (300 millas) de rango, requerirían un volumen de al menos 105 y 175 L en un FCV de tamaño medio.

Aceves et al., [38] están desarrollando recipientes a presión criogénicos con la resistencia térmica de 5 a 10 veces mayor que los tanques convencionales de hidrógeno líquido (LH₂) que pueden eliminar las pérdidas por evaporación en el uso rutinario de coches de H₂. En conjunto con BMW están trabajando en desarrollar un primer sistema de almacenamiento de hidrógeno criogénico comprimido automotriz que puede cumplir con los requisitos del rendimiento del sistema, ciclo de vida, la seguridad y el costo. LLNL ha demostrado carga de combustible con LH₂ a bordo de dos vehículos. El tanque generación 2, instalado a bordo de un Toyota Prius y alimentado con LH₂ demostró la conducción sin reabastecimiento más largo en distancia y el más largo en tiempo de espera sin pérdidas por evaporación. Se instalará un tanque de tercera generación, con reducción de peso y volumen, reduciendo al mínimo espesor de aislamiento sin dejar de ofrecer resistencia térmica aceptable. Basándose en su larga experiencia con el almacenamiento de hidrógeno criogénico, BMW ha desarrollado su concepto de almacenamiento de hidrógeno crio-comprimido, que ahora se encuentra en un sistema completo y la validación de componentes para demostrar el cumplimiento de los requisitos de automoción antes de que pueda demostrarse en un vehículo de pruebas de BMW.

M. V. Bragin et al., [39] emplearon un modelo LES (Large Eddy Simulation) para simular la dinámica de ignición espontánea en un tubo con un disco de ruptura noinercial que separa al hidrógeno almacenado a alta presión del medio ambiente. Las simulaciones mostraron que la ignición inicia en la capa límite de la pared, debido a las condiciones de estancamiento, lo cual fue validado con datos experimentales mostrando buenas aproximaciones del modelo.

S. H. Han et al., [40] estudiaron numéricamente la distribución de la concentración y el flujo de masa de la fuga de hidrógeno, desde una fuente a alta presión a través de un agujero cuyo tamaño era menor a 1 mm. El análisis numérico se desarrolló en 2D en

coordenadas axisimétricas, para el cual la concentración de hidrógeno se validó con datos experimentales.

Las investigaciones realizadas hasta el momento, concluyen que los recipientes de almacenamiento de hidrógeno criogénico, además de una alta resistencia térmica, ofrecen ventajas de seguridad, son más ligeros y tienen el más bajo costo en las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente no hay investigaciones sobre el abastecimiento de llenado de hidrógeno líquido en los automóviles, en el presente trabajo se pretende llevar a cabo un análisis termodinámico en el sistema de llenado de hidrógeno líquido para ver las pérdidas de energía y de densidades, las pérdidas de densidades se debe cuando el tanque es llenado a la presión final, el volumen final es menor. Así se buscará determinar si el tanque recibe la cantidad de hidrógeno líquido a diferentes presiones de llenado.
Metodología.

3.1 Diseño experimental.

A continuación se dará a conocer el diseño experimental del reabastecimiento de hidrógeno líquido en los tanques criogénicos ubicados dentro del automóvil para su funcionamiento. Para el estudio termodinámico se realizaron una serie de pasos que permitieron conocer el comportamiento del hidrógeno a lo largo del sistema de bombeo. Primero, se realiza un análisis termodinámico del sistema experimental de bombeo de hidrógeno criogénico empezando por el *Dewar*, que es el tanque donde se almacena el hidrógeno. El funcionamiento de estos depósitos de almacenamiento varía y depende principalmente del tipo de aislamiento empleado, del tamaño y forma del depósito y del soporte estructural del mismo.

La Figura 12 muestra el *Dewar* y la estación de bombeo donde se realizaron las pruebas experimentales del reabastecimiento en los tanques criogénicos ubicado en el laboratorio de Lawrence Livermore. Se observa que la bomba extrae el hidrógeno de forma líquida (LH) y regresa una parte en forma de vapor (GH) al *Dewar*.



Figura 12. Dewar y bomba de hidrógeno líquido en el sistema experimental.

La Figura 13 muestra el esquema del sistema experimental que consta de tres partes principales: un tanque de almacenamiento de hidrógeno (*Dewar*), una bomba y el tanque criogénico que se llena de hidrógeno líquido. En el *Dewar* se encuentra el hidrógeno líquido con una capacidad de 800 kg, a una temperatura de 24.5 K y a una presión de 3 bar y mediante una bomba que opera a una presión de 875 bar se envía a los tanques criogénicos con un volumen de 151 litros y una parte de hidrógeno gaseoso es regresado al *Dewar*. Las tuberías que unen el *Dewar* con la bomba tienen una distancia de 3.5 m con un aislamiento al vacío lo cual reduce las pérdidas de hidrógeno.

La tubería que une la bomba al tanque criogénico es de acero inoxidable aislado con espuma de poliuretano.



Figura 13. Esquema del sistema experimental.

Segundo, se analizará la bomba ya que no se sabe si su funcionamiento es a entropía constante o varía dependiendo del flujo de hidrógeno que es enviado a los tanques criogénicos. Se planea conocer su eficiencia y hacer un estudio de los cambios de densidades conforme el hidrógeno pasa a través de la bomba. La bomba opera a un flujo másico de 100 kg/hr (0.0277kg/s), donde toma hidrógeno líquido a una presión de 3 bar y 24.5 K, y lo envía al tanque criogénico a una presión de hasta 875 bar y 70 K con una densidad de hasta 90 g/L. Además, una parte del hidrógeno evaporado se regresa al *Dewar*. Las Figuras 14 y 15 muestran un esquema de la bomba en el sistema experimental que se analizará termodinámicamente.



Figura 14. Esquema y fotografía de la bomba de hidrógeno líquido.



Figura 15. Descripción de la conexión entre la bomba y la tubería aislada con espuma de poliuretano.

La Figura 16 muestra el volumen de control realizado en la bomba para el análisis, donde toma hidrógeno líquido a una presión baja y lo envía al tanque criogénico a una presión y densidades muy altas a bajas temperaturas.



Figura 16. Análisis termodinámico en la bomba.

Tercero, las tuberías se incorporan al modelo para analizar las pérdidas de presión y de hidrógeno desde que se extrae del *Dewar* hasta llegar al recipiente criogénico. La Figura 17 muestra las tuberías en el sistema experimental donde circula el hidrógeno líquido o gas criogénico.



Figura 17. Sistema de tuberías para el hidrógeno líquido y gas criogénico.

La tubería tiene un diámetro interno de 1 cm y externo de 1.4 cm. Ésta a su vez está cubierta de un aislante de espuma de poliuretano con un diámetro de 30 cm como se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Tubería aislada con espuma de poliuretano.

La Figura 19 muestra la distribución donde el hidrógeno entra a la tubería del lado izquierdo proveniente de la bomba y sale del lado derecho donde entran al tanque criogénico. La tubería tiene una longitud total de 9.38 m y 5 codos más una válvula que se ubica a la salida de la tubería.



Figura 19. Diseño de la tubería en el sistema de llenado de hidrógeno líquido.

La Figura 20 muestra el recipiente criogénico de hidrógeno con una capacidad de 151 L (11 kg) que soporta a una presión máxima de 350 bar y está cubierto por una carcasa metálica, además de mantener el hidrógeno criogénico rodeado de un espacio de vacío necesario para un eficiente funcionamiento del aislamiento térmico, la carcasa metálica también protege de golpes o choques que llegue a sufrir el automóvil. Una vez que se obtengan los resultados de los análisis termodinámicos, se realizará una comparación con los resultados experimentales mostrados en la Tabla 1. El recipiente es de aluminio y está cubierto por una serie de capas de un material compuesto (*composite*) para disminuir las pérdidas de hidrógeno.



Figura 20. Recipiente de presión criogénico cubierto por una carcasa metálica.

En la Figura 21 se muestra el volumen de control para el análisis termodinámico en el tanque criogénico que inicialmente contiene hidrógeno con condiciones iniciales de presión, temperatura y densidad que a su vez varían conforme éste se va llenando. El flujo másico del hidrógeno que entra al tanque es de 0.0277 kg/s, la masa del *composite* es de 28.4 kg y la masa del aluminio es de 37.5 kg.



Figura 21. Sistema termodinámico en el tanque.

La Figura 22 muestra el sistema de tubería aislada al vacío que se ha propuesto para hacer una comparación de pérdidas de hidrógeno hacia al tanque de llenado con una longitud de 31.5 m, un diámetro interno de 1 cm, diámetro externo de 1.4 cm con 4 codos más una válvula que se ubica a la salida de la tubería. Se realizó una comparación de tuberías para el sistema de llenado para los tanques criogénicos de hidrógeno. En el sistema experimental la tubería que está entre la bomba y el tanque criogénico es de acero inoxidable con aislamiento de espuma de poliuretano, posteriormente se propone una nueva tubería pero con aislamiento al vacío y se realizó una comparación de resultados como caídas de presión, pérdidas de hidrógeno líquido cuando sale de la bomba y entra al tanque, temperaturas, etc.



Figura 22. Tubería aislada al vacío.

3.2 Datos experimentales.

La Tabla 1 muestra los resultados experimentales que fueron tomados cuando el tanque criogénico está con temperaturas, densidades y presiones iniciales, posteriormente cuando es llenado a la presión final se tomaron los resultados finales de cada prueba.

42

Número	Temperatura	Presión	Densidad	Temperatura	Presión	Densidad	Masa	Tiempo de
Experimento	Inicial (K)	Inicial (bar)	Inicial (g/L)	Final (K)	Final (bar)	Final (g/L)	(kg)	llenado (min)
1	288	18.93	1.58	219	166.5	16.4	2.48	5
2	204	85.1	9.52	153	330	38.6	5.82	6.5
3	95	1,25	0.32	87	333	58.5	8.83	6.5
4	21	1.25	5	74	340	64.7	9.75	7
5	21	1.25	12.5	67	338	67.9	10.28	6.25
6	63.2	51.3	22.4	84.6	338	59.9	9.05	4.38
7	21	1.25	4.13	71.4	338	65.8	9.93	6.46
8	21	1.25	11.4	67.1	338	67.8	10.24	5.8
9	21	1.25	18	64	338	69.3	10.45	5.6
10	21	1.25	22	61.9	339	70.4	10.61	5.26
11	21	1.25	22	61.9	339	70.4	10.61	5.13

Tabla 1. Datos experimentales obtenidos en el tanque criogénico cuando se llena de hidrógeno líquido. El color rojo indica experimentos que se iniciaron dentro de la región de dos fases.

Se realizaron 10 análisis para obtener diferentes resultados teóricos en el sistema experimental como se muestra en la Tabla 2, empieza desde un análisis simple hasta el más complicado hasta obtener un modelo teórico que se aproxime al modelo experimental para predecir los resultados en el sistema de llenado en el tanque.

Tabla 2.	Diferentes	tipos	de análisis	teóricos	realizados	en el	sistema	experimenta	1 1.

Análisis	Tipos de análisis teóricos
1	Análisis de llenado en el tanque criogénico de hidrógeno.
2	Sistema de llenado a diferentes entropías en el hidrógeno líquido.
3	Sistema de llenado con pérdidas de presión y transferencia de calor con aislante en la tubería.
4	Análisis en CFD de la tubería con aislante de espuma de poliuretano.
5	Análisis en estado transitorio en la tubería con aislamiento de espuma de poliuretano con cambio de entropía de la bomba de 7 kJ/kg-K.
6	Suponiendo cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K e incluyendo pérdidas de presión, transferencia de calor y aislante en la tubería.
7	Incluyendo la tubería con aislamiento al vacío con cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K.
8	Análisis en la bomba operando a entropía constante s= 2.04 kJ/kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería.
9	Análisis en la bomba con cambio de entropía en la bomba de 2 a 7kJ/kg-K considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería
10	Análisis termodinámico en el interior de la bomba, en la tubería y en el tanque criogénico considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería (sistema completo).

2017

3.3 Análisis 1. Análisis de llenado en el tanque criogénico de hidrógeno.

La Figura 23 muestra el volumen de control en el sistema experimental donde se empezaron hacer los análisis y cálculos para el llenado del tanque criogénico ubicado dentro del vehículo. Se observa que el volumen de control empieza desde la tubería que sale de la bomba y termina en el tanque criogénico.



Figura 23. Volumen de control en el sistema experimental.

Partiendo de la ecuación de la primera ley de la Termodinámica como se expresa a continuación [41]:

$$\Delta U_{sist} = Q - W + \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - \dot{m}_s \left(h_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right)$$
(1)

Donde el trabajo (W) es positivo (+) cuando sale del sistema y negativo (-) cuando entra al sistema; la transferencia de calor es positivo (+) cuando entra al sistema y negativo (-) cuando sale del sistema; \dot{m}_s y \dot{m}_e indican los flujos másicos de la salida y a la entrada; h_s y h_e indican las entalpías de salida y entrada del sistema; $v_s^2/2$ y $v_e^2/2$ son los cambios d energía cinética a la salida y a la entrada del sistema; gz_s y gz_e es el cambio de la energía potencial de la salida y la entrada en el sistema. El cambio de la energía interna ΔU_{sist} es el cambio entre las condiciones finales y las condiciones iniciales y se expresa como m_2u_f -m₁ u_i .

Se realizó un primer análisis en el llenado del tanque, partiendo de la ecuación (1) y realizando el balance de energía de acuerdo a las condiciones siguientes:

- El tanque tiene hidrógeno con condiciones iniciales.
- No hay trabajo, ni transferencia de calor y ni pérdidas de presión en el sistema.
- No hay energía cinética ni potencial.
- Hay entrada de hidrógeno al tanque criogénico.

- El tanque inicialmente tiene condiciones de presión, temperatura y masa.
- El tanque tiene masas de *composite* y aluminio constantes.
- La energía interna del *composite* y del aluminio varía conforme aumenta la temperatura.
- La bomba funciona a entropía constante 2.04 kJ/kg-K.
- El flujo másico es constante cuando entra al tanque criogénico.

Simplificando la ecuación (1) se obtiene el siguiente resultado entre la tubería y el tanque criogénico, tomando en cuenta que no hay pérdidas en la tubería; m_e es el flujo másico; h_e es la entalpía a la entrada de la tubería; $u_f y u_i$ son las energías interna finales e iniciales, respectivamente; $m_{hf} y m_{hi}$ son las masas final e inicial del hidrógeno líquido en el tanque criogénico cuando es llenado; $m_{cf} y m_{ci}$ son las masas del *composite* final e inicial, no cambia durante el proceso de llenado y es de 28.4 kg; $u_{cf} y u_{ci}$ son las energías internas del *composite* final e inicial; $m_{af} y m_{ai}$ son las masas final e inicial del aluminio y es de 37.5 kg en el cual no cambia durante el proceso; $u_{af} y u_{ai}$ son las energías internas del aluminio final e inicial.

$$\Delta U_{sist} = \dot{m}_e(h_e)$$

$$\Delta U_{sist} = u_f - u_i$$

$$u_f = m_{hf}u_{hf} + m_{cf}u_{cf} + m_{af}u_{af}$$

$$u_i = m_{hi}u_{hi} + m_{ci}u_{ci} + m_{ai}u_{ai}$$
(2)

Las energías internas del *composite* (u_c) y del aluminio (u_a) están dadas de la siguiente manera en la ecuación (3) que están en función de las temperaturas (T), la temperatura está en K y las energías en (J/kg).

$$u_{c} = 11.5488036T + 3.11030698 \frac{T^{2}}{2} - 0.0388055309 \frac{T^{3}}{3} + 0.0007718495 3 \frac{T^{4}}{4}$$
(3)
-5.15153348 x10⁻⁶ $\frac{T^{5}}{5} + 1.42533974 x10^{-8} \frac{T^{6}}{6} - 1.42078589 x10^{-11} \frac{T^{7}}{7}$
 $u_{a} = 46.6553T - 7.04488 \frac{T^{2}}{2} + 0.296914 \frac{T^{3}}{3} - 0.00288308 \frac{T^{4}}{4} + 1.35176 x10^{-5} \frac{T^{5}}{5}$
- 3.17364 x10⁻⁸ $\frac{T^{6}}{6} + 2.98673 x10^{-11} \frac{T^{7}}{7}$

Este programa fue realizado con una interfaz entre Refprop y Excel para hacer los cálculos termodinámicos y realizar las comparaciones entre los datos experimentales y teóricos. La bomba opera a entropía constante de 2.04 kJ/kg-K, conforme aumenta la presión en la tubería se va calculando la entalpía (h_e) y después se calcula la energía interna, temperatura y presión final por cada 0.0277 kg/s que se introducen en el tanque criogénico. Inicialmente los tanques criogénicos tienen condiciones iniciales, después son llenados de hidrógeno líquido hasta llegar a una presión final de llenado. La Figura 24 muestra el diagrama del proceso iterativo que se realizó para calcular las condiciones finales en el tanque criogénico cuando se llena de hidrógeno líquido.



Figura 24. Diagrama para el proceso iterativo realizado en Refprop con Excel para obtener los resultados finales para cada prueba en el análisis 1.

3.4 Análisis 2. Sistema de llenado a diferentes entropías en el hidrógeno líquido.

En este análisis se realizaron diferentes llenados de hidrógeno líquido en el tanque criogénico a diferentes entropías de entrada 2, 5, 7, 10, 15 y 25 kJ/kg-K con un flujo másico de 0.0277 kg/s usando la ecuación (2) que se obtuvo anteriormente. La entropía indica las pérdidas de energía en el sistema, por lo tanto a mayor entropía en el sistema, mayor es la pérdida de energía. La Figura 25 muestra el tanque criogénico con condiciones iniciales de presión de 1 bar, masa de 0.1 kg, densidad de 0.66 g/L y temperatura de 37.3 K. Se llenó el tanque hasta una capacidad de 11 kg (151 L) con una presión máxima de 350 bar para los diferentes casos de entropías en el hidrógeno líquido y calcular las condiciones finales en el tanque. Estos análisis se realizaron usando el mismo proceso iterativo para obtener los diferentes resultados.



Figura 25. Tanque criogénico de hidrógeno líquido.

3.5 Análisis **3.** Sistema de llenado con pérdidas de presión y transferencia de calor con aislante en la tubería.

Este análisis fue realizado dividiendo la tubería y el tanque en 2 volúmenes de control como se muestra en la Figura 26. El V.C.1 es la tubería que sale de la bomba y entra al tanque criogénico y el V.C.2 es el tanque criogénico que es llenado de hidrógeno líquido. La finalidad de dividir la tubería que une la bomba y el tanque, es para calcular la entalpía de salida (h_s) en el V.C.1 a causa de la caída de presión y transferencia de calor desde el ambiente; posteriormente calcular la energía interna final en el tanque V.C.2 y conocer las temperaturas y presiones al final del llenado.



Figura 26. Sistema experimental dividido en 2 volúmenes de control.

Para este caso de estudio, se tomaron en cuenta las consideraciones anteriores pero se agregaron las caídas de presión en la tubería. La ecuación (4) muestra el balance de energía de la tubería considerando las pérdidas de carga por fricción y accesorios y la diferencia de alturas para obtener las caídas de presión [42].

$$\frac{P_1 - P_2}{\rho} = h_l + h_{lo} - g(z_1 - z_2)$$
(4)

Donde las pérdidas de carga por fricción y accesorios se calculan de la siguiente manera:

$$h_{l} = f \frac{Lv^{2}}{2D}$$

$$h_{lo} = \sum \frac{Kv^{2}}{2}$$
(5)

El diseño de la tubería a las salida de la bomba y entrada al tanque criogénico, tiene una longitud total de 9.38 m, un diámetro interno de 1 cm, diámetro externo de 1.4 cm, 5 codos (K=0.7) más una válvula (K=0.85) que se ubica a la salida de la tubería considerando las pérdidas por expansión en el tanque (K=1).

Para calcular la transferencia de calor en la tubería se utiliza la ecuación (6), donde está en función de las temperaturas del ambiente y del hidrógeno, el área y el coeficiente global de transferencia de calor. La temperatura en Livermore es aproximadamente de 300 K y la velocidad del aire es de 2.1 m/s aproximadamente [43].

$$Q = UA(T_{air} - T_{hidrogen})$$
⁽⁶⁾

Incluyendo el aislante de espuma de poliuretano en la tubería con diámetro de 30 cm conductividad térmica de 0.023 W/m-K, los coeficientes convectivos internos (h_i) y externos (h_o) , los diámetros internos (D_i) y externos (D_o) de la tubería, (r_1) es el diámetro interno de la tubería, (r_2) es el diámetro externo de la tubería, (r_3) es el diámetro externo del aislante, la longitud total (L) y las conductividades del acero

inoxidable (k_{ac}) y del aislante (k_{aisl}) . El coeficiente global de transferencia de calor, queda de la siguiente manera:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{2\pi r_{1}Lh_{i}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{2}}{r_{1}}\right)}{2\pi k_{ac}L} + \frac{\ln\left(\frac{r_{3}}{r_{2}}\right)}{2\pi k_{aisl}L} + \frac{1}{2\pi r_{3}Lh_{o}}}$$
(7)

Se utilizaron correlaciones para calcular los coeficientes convectivos internos y externos, para el coeficiente convectivo interno se utilizó la correlación de Colburn [44] y para el externo la correlación de Hilpert [45].

Interno:

$$Nu = \frac{h_i D_i}{k} = 0.023 \,\mathrm{Re}^{0.8} \,\mathrm{Pr}^{0.4}$$
(8)

Externo:

$$Nu = \frac{h_o D_o}{k} = 0.683 \,\mathrm{Re}^{0.466} \,\mathrm{Pr}^{0.33} \tag{9}$$

El área está en función del diámetro externo y de la longitud del tubo, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$A = \Pi d_o L \tag{10}$$

Las suposiciones para el V.C.1 son:

- No hay trabajo
- Existe transferencia de calor en la tubería con el aislante de poliuretano.
- Hay pérdidas de presión en la tubería.
- La energía cinética a la entrada y salida de la tubería es la misma.
- Existe cambio de energía potencial.
- La entropía es constante de 2.04 kJ/kg-K.
- Flujo másico constante.

Simplificando la ecuación (1) de la primera ley de la Termodinámica se obtiene la ecuación (11) donde se calcula la entalpía de salida en función de la transferencia de calor, la entalpía de entrada del tubo y la diferencia de alturas.

$$h_s = \frac{Q}{\dot{m}_e} + h_e - g\Delta Z \tag{11}$$

Las suposiciones para el V.C.2 son:

- El tanque tiene hidrógeno con condiciones iniciales.
- No hay trabajo, ni calor y ni pérdidas de presión en el tanque.
- Hay energía cinética y potencial a la entrada.
- Hay entrada de hidrógeno al tanque criogénico.
- El tanque inicialmente tiene una cantidad de hidrógeno a una temperatura y presión.
- El tanque tiene masas de *composite* y aluminio constantes.
- La energía interna del *composite* y del aluminio varía conforme aumenta la temperatura.
- El hidrógeno tiene entropía constante de 2.04 kJ/kg-K.

Simplificando la ecuación (1) se obtiene la ecuación (12) en el tanque criogénico.

$$U_f = U_o + \dot{m}_e \left(h_s + \frac{v_s^2}{2} + g z_s \right)$$
(12)

Donde las energías internas inicial y final en el tanque se expresan en la ecuación (13), para calcular las energías internas del aluminio y del *composite* se calculan con la ecuación (3) que ya se mencionó anteriormente.

$$u_{f} = m_{hf}u_{hf} + m_{cf}u_{cf} + m_{af}u_{af}$$
(13)
$$u_{o} = m_{hi}u_{hi} + m_{ci}u_{ci} + m_{ai}u_{ai}$$

La Figura 27 es un diagrama donde se muestran los pasos que se realizaron para calcular las temperaturas, densidades y presiones finales en el tanque criogénico cuando se llena de hidrógeno líquido. A la entrada de la tubería se conoce la entropía con la que opera la bomba y la presión en la tubería, en base a estas condiciones se conocen la temperatura, densidad, entalpía, viscosidad, conductividad y se calculan caídas de presión y la transferencia de calor. Posteriormente se calculan las energías internas, temperaturas, densidades y presiones en el tanque.

Los resultados teóricos se determinan cuando el flujo másico de 0.0277 kg/s se introducen al tanque criogénico y va cambiando la densidad, energía interna y la temperatura conforme aumenta la presión. Realizando una serie de iteraciones en el programa Refprop con Excel como se ha realizado anteriormente, se calcularon las caídas de presión, transferencia de calor, densidades, temperaturas, presiones, etc, se llega a los resultados finales para cada caso.



Figura 27. Diagrama para el proceso iterativo y obtener los resultados finales para cada prueba en este análisis.

3.6 Análisis 4. Análisis en CFD de la tubería con aislante de espuma de poliuretano.

Para este análisis se usaron las mismas consideraciones que el análisis anterior, se analizó la transferencia de calor en la tubería con el aislante de espuma de poliuretano y posteriormente se realizaron las simulaciones para obtener las temperaturas de salida de la tubería.

La Figura 28 muestra la geometría realizada donde se ve la tubería de acero inoxidable con un mallado más fino que el aislante. El total de nodos fue de 2 millones con elementos triangulares.



Figura 28. Segmento de la tubería con aislante realizado en Gambit.

La Figura 29 muestra el segmento de la tubería con el aislante cuyas propiedades son: la densidad es de 40 kg/m³, C_p= 1674 J/kg-K y k= 0.023 W/m-K. Se realizaron 10 simulaciones para cada prueba incluyendo el aislante para ver la reducción de la temperatura en la tubería, posteriormente hacer las comparaciones teóricas y numéricas.

Las consideraciones que se usaron para realizar cada simulación fueron:

• Estado estable en la tubería.

- Se usó el modelo de turbulencia k-ε.
- La temperatura del ambiente es de 300 K.
- Las condiciones de frontera fueron el flujo másico y la temperatura a la entrada y la presión a la salida.
- Se programaron las propiedades del hidrógeno a la temperatura inicial en la tubería lo cual fueron constantes en el proceso de simulación.
- La tubería aislada de espuma de poliuretano y el material del tubo es de acero inoxidable. La superficie externa del aislante se encuentra a temperatura ambiente.



Figura 29. Segmento de la tubería con aislante exportado a *Fluent*.

La Figura 30 muestra los contornos de temperatura en la tubería de las superficies cercanas del tubo y el aislante de espuma de poliuretano a la entrada y salida obtenidos en CFD, se observa que no aumentó la temperatura a lo largo de la tubería. Por lo tanto, el aislante cumple para la transferencia de calor sea mínima a lo largo de la tubería.





3.7 Análisis 5. Análisis en estado transitorio en la tubería con aislamiento de espuma de poliuretano con cambio de entropía de la bomba de 7 kJ/kg-K.

Este análisis en la tubería fue realizado en estado transitorio para ver el tiempo que se requiere para que se estabilice el hidrógeno cuando sale de la bomba y pasa por la tubería para entrar al tanque criogénico. Cuando se enciende la bomba inicialmente todo el sistema está a temperatura ambiente 300 K y el hidrógeno sale a una temperatura inicial entre los rangos de 21 a 45 K, entonces hay un choque térmico entre las temperaturas lo cual hace que haya pérdidas de energía ocasionados por el ambiente. Haciendo un balance de energía se resuelven las ecuaciones cuando el tiempo va de 0 a 60 segundos.

Primer paso: se hace un balance de energía entre el ambiente y el aislante de la tubería.

$$Q_{amb} = (UA)_{aisl} \left(T_{amb} - T_{aisl} \right) \Delta t \tag{14}$$

En donde T_{amb} es la temperatura del ambiente, T_{aisl} es la temperatura del aislante, Δt es el incremento del tiempo, Q_{amb} es la transferencia de calor del ambiente hacia el aislante y el coeficiente global de transferencia de calor por el área (UA)_{aisl} se define de la siguiente manera:

$$(UA)_{aisl} = \frac{1}{\frac{1}{h_o 2\pi \operatorname{Re} xt_{aisl}\Delta x} + \frac{Ln\left(\frac{\operatorname{Re} xt_{aisl}}{\operatorname{Ravg}_{aisl}}\right)}{2\pi k_{aisl}\Delta x}}$$
(15)

 h_o es el coeficiente convectivo para flujo externo, Rext_{aisl} es el radio externo del aislante, Ravg_{aisl} es la mitad del radio del aislante, k_{aisl} es la conductividad térmica del aislante y Δx es una parte de la longitud de la tubería.

Segundo paso: se hace un balance de energía entre el metal del tubo y el aislante.

$$Q_{tubo} = (UA)_{tubo} \left(T_{aisl} - T_{tubo} \right) \Delta t \tag{16}$$

Donde T_{tubo} es la temperatura del tubo, $Rext_{tubo}$ es el radio externo del tubo, $Ravg_{tubo}$ es la mitad del radio del tubo, k_{tubo} es la conductividad térmica del tubo y (UA)_{tubo} está dado como:

$$(UA)_{tubo} = \frac{1}{\frac{Ln\left(\frac{Ravg_{aisl}}{Rext_{tubo}}\right)}{2\pi k_{aisl}\Delta x} + \frac{Ln\left(\frac{Rext_{tubo}}{Ravg_{tubo}}\right)}{2\pi k_{tubo}\Delta x}}$$
(17)

Tercer paso: se hace un balance de energía entre el hidrógeno y el tubo.

$$Q_{H2} = (UA)_{H2} \left(T_{tubo} - T_{aisl} \right) \Delta t \tag{18}$$

Donde $Rint_{tubo}$ es el radio interno del tubo, h_i es el coeficiente convectivo para flujo externo y (UA)_{H2} se define como:

$$(UA)_{tubo} = \frac{1}{\frac{Ln\left(\frac{Ravg_{tubo}}{Rint_{tubo}}\right)}{2\pi k_{tubo}\Delta x} + \frac{1}{h_i 2\pi Rint_{tubo}\Delta x}}$$
(19)

Cuarto paso: se realizan los siguientes balances de energía.

$$m_{H2}h_{H2(i)} + Q_{H2} = m_{H2}h_{H2(i+1)}$$
⁽²⁰⁾

 m_{h2} es la masa del hidrógeno, h_{H2} es la entalpía del hidrógeno en diferentes tiempos.

$$\frac{m_{tubo}Cp_{tubo}(T_{tubo(i)}(t=t_o+\Delta t)-T_{tubo(i)}(t=t_o)))}{\Delta t} = Q_{tubo} - Q_{H2}$$
(21)

 m_{tubo} es la masa del tubo, Cp_{tubo} es la capacidad calorífica del tubo y las temperaturas del tubo a diferentes tiempos $T_{tubo(i)}$.

$$\frac{m_{aisl}Cp_{aisl}(T_{aisl(i)}(t=t_o+\Delta t)-T_{aisl(i)}(t=t_o)))}{\Delta t} = Q_{amb} - Q_{tubo}$$
(22)

 m_{aisl} masa del aislante, Cp_{aisl} la capacidad calorífica del aislante y las temperaturas del aislante a diferentes tiempos $T_{aisl(i)}$.

Estas ecuaciones son programadas en el software EES y realiza 600 iteraciones para obtener las temperaturas del aislante, del tubo y del hidrógeno cuando sale de la bomba y pasa por la tubería hasta llegar al tanque criogénico en un tiempo de 60 segundos (s).

3.8 Análisis 6. Suponiendo cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K e incluyendo pérdidas de presión, transferencia de calor y aislante en la tubería.

En los análisis anteriores la caída de presión y transferencia de calor no tuvieron un mayor efecto en los resultados finales; por lo tanto se decidió analizar la bomba ya que en los resultados anteriores operó a entropía constante. En este análisis se propuso un cambio de entropía en la bomba, entra con un valor de 2.04 y sale a 7 kJ/kg-K con la finalidad de analizar los diferentes cambios en los resultados finales en los tanques de llenado. En el análisis 2 de llenado en el tanque se observó que la entropía máxima en el hidrógeno fue de 7 kJ/kg-K por lo tanto se propuso este cambio para éste análisis y realizar los siguientes cálculos en el tanque. Se usaron las mismas ecuaciones y suposiciones que en el análisis 3, la diferencia fue que la bomba opera con un cambio de entropía.

3.9 Análisis 7. Incluyendo la tubería con aislamiento al vacío con cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K.

Esta nueva tubería aislada al vacío fue propuesta para analizar las pérdidas de energía y ver si es factible hacer el cambio de tubería en el sistema experimental. El sistema de tubería aislada al vacío que se ha propuesto tiene una longitud de 31.5 m, un diámetro interno de 1 cm, diámetro externo de 1.4 m con 4 codos más una válvula que se ubica a la salida de la tubería, este sistema se muestra en la Figura 22. Se utiliza la ecuación (4) para calcular las caídas de presión incluyendo la fricción, los accesorios y la expansión en el tanque. El sistema se divide en 2 volúmenes de control como se muestra en la Figura 26.

Haciendo un balance de energía en la tubería (V.C.1) se realizan las siguientes suposiciones:

- No hay trabajo.
- No existe transferencia de calor en la tubería por el aislamiento al vacío.
- Hay pérdidas de presión en la tubería.
- La energía cinética a la entrada y salida de la tubería es la misma.
- Existe cambio de energía potencial.
- El sistema está en estado estable.
- Cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 KJ/kg-K.
- La masa del hidrógeno a la entrada y salida de la bomba es igual.

Simplificando la ecuación (1) de la primera ley de la Termodinámica se obtiene la ecuación (23) donde se calcula la entalpía de salida en función de la entalpía de entrada del tubo, la diferencia de alturas y la caída de presión.

$$h_s = h_e - g\Delta Z \tag{23}$$

Para el tanque criogénico (V.C.2) se hacen las siguientes suposiciones:

- El tanque tiene hidrógeno con condiciones iniciales.
- No hay trabajo, calor ni pérdidas de presión en el tanque.
- Hay energía cinética y potencial a la entrada.
- Hay entrada de hidrógeno al tanque criogénico.
- El tanque criogénico inicialmente contiene masa de hidrógeno a una temperatura y presión.
- El tanque tiene masas de *composite* y aluminio constantes.
- La energía interna del *composite* y del aluminio varía conforme aumenta la temperatura.
- El hidrógeno tiene entropía de 7 kJ/kg-K.

Simplificando la ecuación (1) se obtiene la ecuación (24) en el tanque criogénico. Con las ecuaciones (3) y (13) calculamos las energías internas iniciales y finales en el tanque como se ha realizado anteriormente.

$$U_f = U_o + \dot{m}_e \left(h_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right)$$
⁽²⁴⁾

La Figura 31 muestra el proceso iterativo para resolver las ecuaciones en el programa Refprop-Excel y obtener los resultados de las condiciones finales en el tanque criogénico al final del llenado de hidrógeno



Figura 31. Diagrama para el proceso iterativo para el análisis con la tubería al vacío.

3.10 Análisis 8. Análisis global en la bomba operando a entropía constante s= 2.04 kJ/kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería.

Este análisis fue realizado en la bomba cuando opera a entropía constante, la Figura 32 muestra las entradas y salidas de hidrógeno que tiene la bomba, entra hidrógeno líquido a 3 bar y 24.5 K con un flujo másico de 0.0277 kg/s (HL), una fracción de hidrógeno sale como gas (HG) que es de 0.000277 kg/s y es regresado al Dewar que es el tanque de almacenamiento y representa el 1% del flujo másico, la otra salida de hidrógeno líquido (HL) es de 0.027423 kg/s que representa el 99% del flujo másico donde se conecta a la tubería para llenar el tanque criogénico.



Figura 32. Esquema de las entradas y salidas de hidrógeno en la bomba.

El análisis en la bomba se hace de manera global, a continuación se presenta el balance de masa en la bomba donde m_1 es el flujo másico de hidrógeno que entra a la bomba, m_2 y m_3 son los flujos másicos de salida de la bomba.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \tag{25}$$

Se realizan las siguientes consideraciones en la bomba:

- No hay transferencia de calor.
- Hay trabajo en la bomba.
- Es un sistema abierto.
- No hay energías cinética y potencial.
- Entropía constante de 2.04 kJ/kg-K.

Resolviendo la ecuación (1) se obtiene la ecuación (26) muestra el balance de energía en la bomba donde el trabajo (W) está en función de las masas (m) y entalpías (h) de la entrada y salidas. "x" es la fracción de hidrógeno líquido.

$$W = \dot{m}_{2}h_{2} + \dot{m}_{3}h_{3} - \dot{m}_{1}h_{1}$$
(26)
$$\dot{m}_{2} = x \cdot \dot{m}_{1}$$

$$\dot{m}_{3} = (1 - x) \cdot \dot{m}_{1}$$

La ecuación para el balance de entropía se representa de la siguiente forma [41]:

$$\frac{dS_{cv}}{dt} = \sum_{j} \frac{Q_{j}}{T_{j}} + \sum_{j} \dot{m}_{i} s_{i} - \sum_{e} \dot{m}_{e} s_{e} + \sigma_{cv}$$
⁽²⁷⁾

Realizando las siguientes consideraciones:

- La bomba está en estado estable.
- No hay transferencia de calor desde los alrededores.

Resolviendo la ecuación (27) se obtiene la ecuación (28).

$$\sigma_{cv} = \dot{m}_2 s_2 + \dot{m}_3 s_3 - \dot{m}_1 s_1 \tag{28}$$

El símbolo σ_{cv} representa la producción de entropía, s_1 , s_2 y s_3 representan las entropías de la entrada y salidas en la bomba. Realizando una serie de cálculos para que la bomba opere a entropía constante $s_1=s_2=2.04$ kJ/kg-K y $s_3=18.5$ kJ/kg-K es diferente por estar en estado gas, con flujos másicos de salida $\dot{m}_2=0.027423$ kg/s (99%) que es la que va hacia el tanque criogénico y $\dot{m}_3=0.000277$ kg/s (1%) se obtuvo una producción de entropía $\sigma_{cv}=0.05$ kJ/K. Una vez que se obtuvieron los resultados del trabajo en la bomba y la entropía de salida a la tubería para llenar los tanques, se realizó el mismo procedimiento que en los análisis anteriores para obtener las temperaturas y densidades finales en el tanque criogénico.

3.11 Análisis 9. Análisis en la bomba con cambio de entropía en la bomba de 2 a 7kJ/kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería.

Este análisis fue realizado usando el mismo procedimiento que el análisis 8 pero con cambio de entropía de 7 kJ/kg-K, para conocer el rango de operación y la generación de entropía en la bomba. La bomba opera con entropías de s_1 = 2.04 kJ/kg-K, s_2 = 7 kJ/kg-K y s_3 = 18.5 kJ/kg-K; con flujos másicos de \dot{m}_1 = 0.0277 kg/s (100%), \dot{m}_2 = 0.027423 kg/s (99%) y \dot{m}_3 = 0.000277 kg/s (1%).

3.12 Análisis 10. Análisis termodinámico en el interior de la bomba, en la tubería y en el tanque criogénico considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería (sistema completo).

La Figura 33 muestra los volúmenes de control que fueron seleccionados para el análisis interno en la bomba, se observa que se seleccionaron 4 volúmenes de control. El V.C.1 es la parte exterior de los pistones, donde el hidrógeno entra a la bomba y al primer pistón y sale una fracción de vapor que es regresado al Dewar, es un balance global en la bomba. El V.C.2 es el primer pistón donde entra el hidrógeno líquido y es comprimido de 3 a 6 bar. El V.C.3 es la sección de la tubería que une los pistones donde el hidrógeno pasa del primer pistón al segundo pistón. Por último, el V.C.4 es el segundo pistón que se conecta hacia la tubería para llenar el tanque criogénico.



Figura 33. Esquema sistemático de la parte interna de la bomba de hidrógeno líquido.

Para el análisis en el V.C.1, que es un balance global donde nada más se analiza la transferencia de calor donde del 100% del flujo másico, nada más se evapora el 1% y el 99% entra a los pistones. Entonces se realizaron las siguientes suposiciones:

• No hay trabajo

- Hay transferencia de calor.
- No hay energía cinética ni potencial.
- Es un sistema abierto donde entra y sale hidrógeno.

Partiendo de la ecuación (1) de la primera ley de la termodinámica se obtiene la ecuación (29). Los subíndices indican hlS (hidrógeno líquido de salida), hvS (hidrógeno vapor de salida) y hlE (hidrógeno líquido de entrada). La transferencia de calor obtenida mediante ésta ecuación (29) va afectar a los demás volúmenes de control para obtener los cambios de entalpías del hidrógeno líquido durante el proceso.

$$Q = \dot{m}_{hlS} h_{hlS} + \dot{m}_{hvS} h_{hvS} - \dot{m}_{hlE} h_{hlE}$$
⁽²⁹⁾

Las condiciones de las salidas y entrada son, \dot{m}_{hlE} = 0.0277 kg/s (100%) a 3 bar y 24.5 K, \dot{m}_{hlS} = 0.027423 kg/s (99%) a 3 bar y 24.5 K que es la que entra al primer pistón y \dot{m}_{hvS} = 0.000277 kg/s (1%) a 3 bar y 24.5 K que es regresado al Dewar. Con estas condiciones se calculan las entalpías de las salidas y entrada del hidrógeno.

El trabajo para el primer pistón (W_1) se calcula para un proceso politrópico (Proceso cuasiestático) con la ecuación (30) que es la relación entre volumen y presión durante el proceso de expansión o compresión utilizados para los dispositivos de pistones. El primer pistón tiene un diámetro de 120 mm con un desplazamiento de 75 mm, con estos datos se calcularon los volúmenes, el hidrógeno líquido entra a 3 bar y sale a 6 bar. Ésta ecuación puede aplicarse para gases o líquidos [46]. El trabajo es positivo cuando es expansión y negativo cuando es compresión. "n" es una constante para un proceso particular y determina si el calor ha sido absorbido, expulsado o permanece constante; y si la temperatura sube, baja o permanece constante durante una compresión o expansión.

$$W_1 = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - n}$$
(30)

 $n = 1.5$

Los valores de "n" están entre 0 hasta ∞ ; si n=0 (proceso isobárico); n=1 (proceso isotérmico); n= 1.5, 1.3, 1.2 (proceso isentrópico); n= ∞ (proceso isocórico).

Para el análisis en el V.C.2 se realizaron las siguientes suposiciones y reduciendo la ecuación (1) se obtiene la ecuación (31):

- Hay trabajo
- Hay transferencia de calor.
- No hay energía cinética ni potencial.
- Es un sistema abierto donde entra y sale hidrógeno.
- El flujo másico es constante.

Conociendo el calor total dentro de la bomba, el trabajo en el primer pistón y la entalpía de entrada se calcula la entalpía de salida (h_{sP1}) con la que sale el hidrógeno líquido del primer pistón. El flujo másico $\dot{m}=\dot{m}_{hls}=0.027423$ kg/s (99%), el trabajo (W) se calcula

con la ecuación (30), la transferencia de calor con la ecuación (29) y h_{eP1} es la entalpía de entrada de hidrógeno líquido del primer pistón.

$$h_{sP1} = \frac{Q - W_1}{\dot{m}} + h_{eP1} \tag{31}$$

Para el análisis en el V.C.3 se realizaron las siguientes suposiciones:

- No hay trabajo
- Hay transferencia de calor.
- No hay energía cinética ni potencial.
- Es un sistema abierto donde entra y sale hidrógeno.
- El flujo másico es constante.

Resolviendo la ecuación (1) se obtiene la ecuación (32) en donde donde $h_{eT}=h_{sP1}$ que es un valor que se obtiene en el análisis anterior, $\dot{m}=\dot{m}_{hlS}$ y Q es la transferencia de calor que ya se obtuvo en el análisis anterior. Se calcula la entalpía de salida (h_{sT}) al final del tubo que une a los dos pistones.

$$h_{sT} = \frac{Q}{\dot{m}} + h_{eT} \tag{32}$$

El segundo pistón tiene un diámetro de 55 mm y un desplazamiento de 150 mm. se utiliza la ecuación (33), con estos datos calculamos los volúmenes V_4 y V_3 para un proceso politrópico que es la relación entre volumen y presión durante el proceso de expansión o compresión.

$$W_2 = \frac{P_4 V_4 - P_3 V_3}{1 - n}$$
(33)

 $n = 1.5$

Para el análisis en el V.C.4 se realizaron las siguientes suposiciones y reduciendo la ecuación (1) se obtiene la ecuación (34):

- Hay trabajo
- Hay transferencia de calor.
- No hay energía cinética ni potencial.
- Es un sistema abierto donde entra y sale hidrógeno.
- El flujo másico es constante.

$$h_{sP2} = \frac{Q - W_2}{\dot{m}} + h_{eP2} \tag{34}$$

En donde $h_{eP2}=h_{sT}$, $\dot{m}=\dot{m}_{hIS}$, el trabajo (W₂) se calcula con la ecuación (33), la transferencia de calor con la ecuación (29).

Para calcular la caída de presión se usa la ecuación (4) y (5); la transferencia de calor con las ecuaciones (6), (7), (8), (9) y (10); la entalpía de salida de la tubería se usa la ecuación (11); para el cálculo de la energía interna en el tanque se usan las ecuaciones (12) y (13).

La Figura 34 muestra un diagrama donde muestra los pasos de manera ordenada donde se realizaron los cálculos para este análisis y obtener los resultados correspondientes que posteriormente serán comparados con los resultados experimentales.



Figura 34. Diagrama para el proceso iterativo y obtener los resultados finales para cada prueba en este análisis.

Capítulo 4.

Resultados.

4.1 Resultados del Análisis 1.

Para el análisis 1 se supone que no hay caídas de presión, ni transferencia de calor y no hay cambios de entropía en el sistema. Por lo tanto, el hidrógeno líquido no sufre ningún cambio en las entalpías. La Figura 35 muestra los comportamientos de densidad (g/L) vs temperatura (K) conforme la presión en el tanque va aumentando. Se observa que los experimentos 4, 5, 7, 8, 9, 10 y 11 tienen el mismo comportamiento ya que el tanque inicialmente tiene hidrógeno en dos fases (líquido-vapor) a 21 K y 1.25 bar. En los demás resultados se observa que los comportamientos son diferentes cuando el hidrógeno está en una sola fase en las condiciones iniciales en el tanque. Hay una línea donde la presión es de 350 bar que indica la capacidad del tanque.



Figura 35. Comparación de resultados teóricos de las 11 pruebas para el análisis 1.

Para realizar las comparaciones gráficas con los datos experimentales se tomaron las pruebas 1, 2, 3, 6, y 10 como se muestran en la Figura 36 para apreciar los comportamientos del hidrógeno cuando va llenando el tanque criogénico. Se observa la diferencia entre los resultados experimentales y teóricos para cada prueba. Haciendo una comparación se aprecia que las temperaturas teóricas son menores que las experimentales y las densidades finales teóricas son mayores a las experimentales. Ningún llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico llegó a la capacidad de 350 bar.



Figura 36. Comparación de comportamientos experimentales y teóricos de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 del análisis 1.

La Figura 37 muestra la comparación gráfica entre las temperaturas finales teóricas y experimentales cuando el tanque es llenado a las presiones finales. Se observa que los resultados experimentales son mayores a los resultados teóricos para éste análisis. Por lo tanto, hay un factor en el análisis teórico por tomas en cuenta que hace que haya esta diferencia de temperaturas, lo cual se va analizar más adelante la tubería y la bomba para obtener resultados teóricos mas aproximados a los datos experimentales.





La Figura 38 muestra la comparación de densidades finales teóricas y experimentales. Se observa que las densidades teóricas son mayores a las experimentales. Tomando en cuenta las consideraciones que se hicieron para este análisis, prácticamente el flujo másico que sale de la bomba y entra al tanque no sufre ningún cambio en la entalpía.



Figura 38. Comparación gráfica de los resultados de densidades finales del análisis 1.

La Tabla 3 muestra los resultados finales que se mostraron en las Figuras 37 y 38. Haciendo comparaciones entre los resultados experimentales y teóricos, así podemos ver los resultados finales y hacer las comparaciones entre los resultados teóricos y experimentales.

	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
Prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	Experimental (g/L)	Teórico (g/L)
1	166.5	219	208.67	16.4	17.2
2	330	153	141.65	38.6	40.97
3	333	87	52.26	58.5	74.82
4	340	74	38,24	64.7	84.41
5	338	67	37.41	67.9	82.69
6	338	84.6	65.35	59.9	68.62
7	338	71.4	38.24	65.8	82.27
8	338	67.1	37.54	67.8	82.65
9	338	64	36.87	69.3	82.96
10	339	61.9	36.53	70.4	83.2
11	339	61.9	36.53	70.4	83.2

Tabla 3. Comparación de resultados finales con el análisis 1.

La Tabla 4 muestra las masas finales de hidrógeno líquido en el tanque criogénico al final del llenado. El tanque criogénico tiene una capacidad de 11 kg, los resultados teóricos muestran que se almacena más hidrógeno en comparación con los resultados experimentales a la misma presión final en el llenado.

Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final
de Prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)
1	166.5	2.47	2.59
2	330	5.82	6.18
3	333	8.83	11.29
4	340	9.75	12.4
5	338	10.28	12.4
6	338	9.05	10.36
7	338	9.93	12.42
8	338	10.24	12.48
9	338	10.45	12.52
10	339	10.61	12.56
11	339	10.61	12.56

Tabla 4. Comparación de masas finales teóricas y experimentales.

4.2 Resultados de Análisis 2.

La Figura 39 muestra la comparación de masas finales cuando el tanque criogénico es llenado a diferentes entropías en el hidrógeno líquido. El análisis se realizó en un rango de entropías de 2 a 25 kJ/kg-K para obtener diferentes presiones finales cuando el tanque almacena los 11 kg (151 L) a 350 bar, que es la capacidad máxima de hidrógeno líquido en el tanque. Se observa que en el rango de entropías de 2 a 7 kJ/kg-K se llega a un rango de presión entre 170 a 350 bar con una masa final de 11 kg. El hidrógeno líquido que entra al tanque con entropía mayor a 7 y hasta 25 kJ/kg-K, la masa final en el tanque es menor cuando llega a 350 bar. Por lo tanto, a mayor entropía en el hidrógeno menor es la masa final en el tanque criogénico a la presión de 350 bar.

La Figura 40 muestra los comportamientos de las densidades finales a las diferentes temperaturas cuando el tanque es llenado de hidrógeno líquido a 11 kg. Se observa que el comportamiento de llenado con entropía de 2 kJ/kg-K la temperatura final es de 32 K con presión final de 100 bar en el tanque; el resultado final con entropía de 7 kJ/kg-K fue de 60.5 K y 350 bar; con entropía de 15 kJ/kg-K los resultados finales fueron de 121 K y 850 bar y los resultados finales con entropía de 25 kJ/kg-K fueron de 220 K y 1532 bar. Conforme aumenta la entropía, aumenta la temperatura y la presión final en el tanque. La línea de 350 bar es la presión máxima en el tanque criogénico.



Figura 39. Comparación de masas finales a diferentes entropías de llenado en el tanque criogénico.



Figura 40. Comportamiento de densidades con respecto a las temperaturas a diferentes entropías de entrada de hidrógeno hacia el tanque.

La Figura 41 muestra los incrementos de las temperaturas conforme el tanque se llena a 350 bar con diferentes entropías de llenado. Se observa el incremento de la temperatura cuando la entropía del hidrógeno líquido va en aumento. Mientras mayor sea la entropía, mayor será la temperatura final en el tanque criogénico cuando el tanque es llenado.

2017



Figura 41. Comportamiento gráfico de las temperaturas a diferentes presiones variando la entropía del hidrógeno líquido.

En la Figura 42 se observa el incremento de densidades a diferentes entropías conforme el tanque es llenado a 350 bar. Cuando el tanque se llena de hidrógeno líquido con entropía de 2 kJ/kg-K se obtiene la mayor densidad en el tanque; aumentando la entropía del hidrógeno la densidad final en el tanque va disminuyendo considerablemente.



Figura 42. Cambio de densidades a diferentes entropías de llenado del hidrógeno a la presión de 350 bar.

La Figura 43 muestra los cambios de la energía interna en el tanque a diferentes entropías de llenado en el hidrógeno a la misma densidad final. Para obtener las propiedades de temperaturas y presión en el tanque están en función de la densidad y la energía interna. Conforme aumenta la entropía en el hidrógeno al llenar el tanque, aumenta la energía interna y la presión rápidamente, disminuyendo la densidad final en el tanque.



Figura 43. Comportamientos de la energía interna a diferentes entropías de llenado a la misma densidad final.

La Tabla 5 muestra los rangos de temperatura en la tubería, la masa, presión y temperatura final en el tanque cuando es llenado de hidrógeno a diferentes entropías. Como se mencionó anteriormente la capacidad del tanque es de 11 kg a una presión final de 350 bar, el rango de temperaturas del hidrógeno en la tubería para cumplir las condiciones del tanque son de 20-60 K en el proceso de llenado, si aumenta más de 60 K entonces se llega rápidamente a la presión final pero con menor masa en el tanque.

10010011							
Entropía	Rango de temperaturas	masa final	Presión final	Temperatura final			
S (kJ/kg-K)	en la tubería (K)	(kg/s)	(Bar)	(K)			
2	20-30	11	120	32			
5	20-46	11	255	47			
7	20-60	11	350	60			
10	20-86	9.9	350	73.3			
15	20-132	8.3	350	98			
25	20-276	6.1	350	150			

Tabla 5. Resultados finales en el llenado a diferentes entropías del hidrógeno.

Este segundo análisis se realizó con la finalidad de conocer la entropía máxima y el rango de temperaturas en la tubería para que el tanque sea llenado con la masa de 11 kg

a la presión de 350 bar, la entropía máxima en el hidrógeno es de 7 kJ/kg-K a un rango de temperaturas máximo de 60 K.

4.3 Resultados del Análisis 3.

El análisis 3 consistió en añadir la transferencia de calor y la caída de presión en la tubería aislada con espuma de poliuretano. La caída de presión en todos los análisis estuvieron en el rango de 0.16 a 0.137 bar como se muestra en la Figura 44; solamente se muestran las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10. Se observa que las pruebas tienen el mismo comportamiento y el mismo rango de caídas de presión. Por lo tanto, los cambios de entalpía obtenidos al final de la tubería no sufrieron un cambio mayor por las caídas de presión en la tubería.



Figura 44. Comportamientos de las caídas de presión (DP vs P) conforme la presión aumenta en la tubería.

En la Figura 45 se muestra la comparación de entalpías de entradas (h_e) y salidas (h_s) y transferencia de calor en la tubería cuando la presión aumenta en la tubería. Se observa que las entalpías de salida aumentan muy poco, casi son muy cercanos entre sí cuando el tanque es llenado; por lo tanto, la transferencia de calor en la tubería y la caída de presión en la tubería no influyen en gran magnitud en los resultados teóricos. La entalpía de salida tiene poco incremento, así que se espera que los resultados en el tanque sean similares al del primer análisis.

300 he(P1) 250 hs(P1) •Q(P1) 200 he(P2) he,hs (kJ/kg) hs(P2) 150 •Q(P2) he(P3) 100 hs(P3) •Q(P3) 50 he(P6) 0 hs(P6) 50 100 150 200 0 • Q(P6) Presion (bar)

Figura 45. Comparación de resultados de entalpias de entrada (h_e) y salidas (h_s) incluyendo la transferencia de calor en la tubería con aislante de las pruebas 1, 2, 3 y 6.

La Figura 46 muestra la comparación de los comportamientos experimentales con los resultados teóricos obtenidos con este análisis. Se observa que los resultados teóricos en este análisis siguen siendo muy similares a los resultados obtenidos en el primer análisis. Los resultados teóricos y experimentales de la prueba 1 son muy cercanos entre sí porque la presión inicial en el tanque es alta, por otra parte los resultados mostrados en las pruebas 3 y 10 están muy alejados entre sí porque la presión inicial en el tanque es muy baja.



Figura 46. Comparación gráfica de los resultados teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

La Figura 47 muestra la comparación de temperaturas finales en el tanque cuando es llenado a la presión final entre los resultados teóricos y experimentales. Incluyendo las caídas de presión y la transferencia de calor las temperaturas aumentaron en todos los casos en un rango de 2 a 3 K, este incremento fue muy pequeño porque que las caídas de presión y la transferencia de calor fueron bajas.



Figura 47. Comparación de temperaturas experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

La Figura 48 muestra la comparación de densidades experimentales y las teóricas que fueron obtenidas mediante este análisis. Las densidades teóricas disminuyeron muy poco, sin embargo los resultados teóricos siguen siendo mayores que los resultados experimentales.

La Tabla 6 muestra la comparación de resultados finales de las 11 pruebas que se muestra en las Figuras 39 y 40. En la prueba 1 los resultados teóricos fueron de 209.14 K y 17.16 g/L mientras que los experimentales son de 219 K y 16.4 g/L. Los resultados teóricos de la prueba 3 fueron de 53.51 K y 74.43 g/L y los experimentales son de 87 K y 58.5 g/L. Los resultados de la prueba 6 fueron de 66.0 K y 68.3 g/L y los experimentales son de 84.6 K y 59.9 g/L. Comparando estos resultados del análisis 3 donde se analiza los cambios de energía en la tubería mediante la transferencia de calor y la caída de presión con los resultados obtenidos en el análisis 1 donde se considera que no hay cambios de energía en la tubería ocasionados por la transferencia de calor y la caída de presión, se observa que los resultados son muy cercanos entre sí, hubo un pequeño aumento en las temperaturas y un poco disminución en la densidad. Por lo tanto los resultados teóricos obtenidos experimentales.



Figura 48. Comparación de densidades experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
Prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	Experimental (g/L)	Teórico (g/L)
1	166.5	219	209.14	16.4	17.16
2	330	153	142.16	38.6	40.89
3	333	87	53.51	58.5	74.43
4	340	74	39.15	64.7	81.82
5	338	67	38.31	67.9	82
6	338	84.6	66.0	59.9	68.3
7	338	71.4	38.96	65.8	81.61
8	338	67.1	38.43	67.8	81
9	338	64	38	69.3	81
10	339	61.9	37.56	70.4	82.71
11	339	61.9	37.56	70.4	82.71

Tabla 6. Comparación de resultados obtenidos con el análisis 5 de las 11 pruebas.

La Tabla 7 muestra las comparaciones de resultados finales de las masas experimentales y teóricas. Los resultados teóricos disminuyeron un poco en comparación con los resultados teóricos obtenidos en el análisis 1. Pero aun así los resultados teóricos sobrepasan la capacidad del tanque (11 kg) a la misma presión de llenado.

criogenico.						
Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final			
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)			
1	166.5	2.47	2.56			
2	330	5.82	6			
3	333	8.83	10.38			
4	340	9.75	12.1			
5	338	10.28	12.1			
6	338	9.05	9.81			
7	338	9.93	12.07			
8	338	10.24	12.15			
9	338	10.45	12.23			
10	339	10.61	12			
11	339	10.61	12			

Tabla 7. Resultados teóricos y experimentales de las masas finales en el tanque criogénico.

4.4 Resultados del Análisis 4.

Las Figuras 49 a 53 muestran las comparaciones numéricas (CFD) y teóricas entre las temperaturas de salida con la tubería aislada de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 durante el proceso de llenado. El análisis consistió en obtener las temperaturas de salidas tanto numéricas como teóricas a la salida de la tubería. En las Figuras se observa que la diferencia de temperaturas de salida por ambos métodos es muy cercana a cero. Básicamente las temperaturas de entrada a la tubería de hidrógeno líquido no sufren unos incrementos de temperatura al final de la tubería tanto teóricos como numéricos cuando un flujo másico de 0.0277 kg/s pasa a través de la tubería.










Figura 51. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 3.







Figura 53. Comparación de temperaturas finales entre los resultados teóricos y los numéricos (CFD) al final de la tubería aislada de la prueba 10.

Las Figuras 54 a 58 muestran el tiempo que se requiere para que la temperatura del tubo y del hidrógeno llegue al estado permanente para las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 donde "n" indica el número de segmentos en el que la tubería fue dividida. Como se puede observar en todas las figuras obtenidas en este análisis, en todos los casos se llega al estado permanente entre los rangos 10 a 15 segundos después de haber iniciado el proceso de llenado en la tubería desde un tiempo 0 hasta el tiempo que se estabiliza el hidrógeno líquido con la tubería ya que inicialmente están a temperatura ambiente.

Este análisis es importante porque hay un cambio de energía al momento del choque térmico entre la temperatura del hidrógeno líquido (24.5 K) y la temperatura ambiente (300 K) en la tubería porque puede afectar la masa final de llenado. Se realizaron los 11 casos cuando el hidrógeno pasa por la tubería. El tiempo promedio fue de 12 segundos en que la temperatura del hidrógeno llega al estado permanente.

La temperatura del aislante no sufrió ningún cambio porque donde se tomó la medición fue de 15 cm, cerca de la superficie exterior donde la temperatura del ambiente es de 300 K. Además, la transferencia de calor ocasionada por la temperatura del hidrógeno y el ambiente nada mas afecta al tubo del metal y no el aislante.



Figura 54. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 1.



Figura 55. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 2.



Figura 56. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 3.

2017



Figura 57. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 6.



Figura 58. Comparación de temperaturas entre la tubería y el hidrógeno cuando se llega al estado permanente para la prueba 10.

77

2017

4.6 Resultados del Análisis 6.

Para este análisis se supone un cambio de entropía en la bomba que entra a 2.04kJ/kg-K y sale a 7 kJ/kg-K, incluyendo pérdidas de presión, transferencia de calor y aislante en la tubería. Tomando como referencia la Figura 39 donde se observó que máximo con entropía a 7 kJ/kg-K se puede llegar a las condiciones finales de 11 kg a 350 bar, que son las condiciones de llenado máximas que soporta el tanque criogénico.

La Figura 59 muestra los comportamientos teóricos obtenidos con este análisis y se aproximan a los resultados experimentales, por lo tanto considerar el cambio de entropía en la bomba da resultados teóricos que se aproximan a los experimentales.



Figura 59. Comparación de resultados teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

Las Figuras 60, 61 y la Tabla 8 muestran las comparaciones gráficas y numéricas de las temperaturas y densidades finales en el tanque de llenado de las 11 pruebas. Se observa que los resultados teóricos se aproximaron a los resultados experimentales considerando el cambio de entropía en la bomba.

En la prueba 1 los resultados teóricos fueron de 216.5 K y 16.61 g/L mientras que los experimentales son de 219 K y 16.4 g/L. Para la prueba 2 los teóricos fueron de 152.15 K y 38.87 g/L y los experimentales fueron de 153 K y 38.6 g/L. La prueba 3 muestra que los resultados teóricos fueron de 75.18 K y 63.6 mientras que los experimentales fueron de 87 K y 58.5 g/L.

En la prueba 7 los resultados teóricos son de 57.8 K y 72.31 g/L y los experimentales son de 71.4 K y 65.8 g/L. Los resultados en la prueba 11 fueron de 51.45 K y 75.74 g/L teóricamente mientras que los experimentales son de 61.9 K 70.4 g/L. Comparando los

demás resultados de las diferentes pruebas, se observa que los resultados teóricos se aproximan a los experimentales tanto en las temperaturas como en las densidades finales en el tanque.



Figura 60. Comparación de temperaturas teóricas con experimentales finales incluyendo cambio de entropía de 2 a 7 kJ/kg-K.



Figura 61. Comparación de densidades finales teóricas con experimentales con cambio de entropía de 2 a 7 kJ/kg-K.

	cambio de entropia en la bomba.				
	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
Prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	Experimental (g/L)	Teórico (g/L)
1	166.5	219	216.5	16.4	16.61
2	330	153	152.15	38.6	38.87
3	333	87	75.18	58.5	63.6
4	340	74	57.43	64.7	72,52
5	338	67	54.53	67.9	74.12
6	338	84.6	78.68	59.9	62.39
7	338	71.4	57.8	65.8	72.31
8	338	67.1	55.44	67.8	74.34
9	338	64	52.3	69.3	75
10	339	61.9	51.45	70.4	75.74
11	339	61.9	51.45	70.4	75.74

Tabla 8. Comparación de resultados experimentales y teóricos de las 11 pruebas con
cambio de entropía en la bomba.

Como se muestra en la Tabla 9, con éste análisis teórico las masas finales en el tanque se aproximaron a los resultados experimentales, se observa que no se sobrepasó la capacidad del tanque (11kg). Por lo tanto, si existe un cambio de entropía en la bomba al momento del proceso de llenado.

Tabla 9. Comparación de masas finales en el tanque criogénico.

Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)
1	166.5	2.47	2.45
2	330	5.82	5.7
3	333	8.83	8.9
4	340	9.75	10.75
5	338	10.28	10.9
6	338	9.05	9.1
7	338	9.93	10.72
8	338	10.24	10.92
9	338	10.45	11.1
10	339	10.61	10.8
11	339	10.61	10.8

4.7 Resultados del Análisis 7.

-

En este análisis se sugirió sustituir la tubería con aislamiento de poliuretano por una tubería con aislamiento al vacío con cambio de entropía en la bomba de 2.04 a 7 kJ/kg-K. Los resultados mostrados en la Figura 62 son muy similares a los resultados del análisis 6, a excepción de la prueba 6 que sufrió un pequeño cambio en el comportamiento al momento de reabastecer el tanque criogénico.



Figura 62. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10 con la tubería aislada al vacío.

La Figura 63 muestra los resultados teóricos de las temperaturas finales para las 11 pruebas considerando el cambio de entropía en la bomba de 7 kJ/kg-K y son comparados con los resultados experimentales. Se observa que ambos resultados son aproximados entre sí para todos los casos.





La Figura 64 muestra la comparación de densidades finales teóricas y experimentales al final del llenado, las densidades teóricas resultaron ser mayores en algunos casos y en otros son muy aproximados con respecto a las experimentales.



Figura 64. Comparación de resultados finales en las 11 pruebas de las densidades finales en el tanque criogénico.

La Tabla 10 muestra la comparación de los resultados finales de las temperaturas y densidades finales de las 11 pruebas que se realizaron experimentalmente y teóricamente en el tanque criogénico de hidrógeno, como se mostraron gráficamente en las Figuras 63 y 64. Haciendo una comparación de resultados con la tubería aislada con espuma de poliuretano en el análisis 6, la diferencia entre ellos es pequeña.

N 1/	D'' F' 1	- 	T (F' 1	D '1 1 F' 1	
Numero	Presion Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
de prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	Experimental (g/L)	Teórico (g/L)
1	166.5	219	216.05	16.4	16.61
2	330	153	152.2	38.6	38.87
3	333	87	75.45	58.5	63.6
4	340	74	65	64.7	69
5	338	67	62	67.9	71
6	338	84.6	78.78	59.9	62.39
7	338	71.4	66.8	65.8	69
8	338	67.1	63	67.8	71
9	338	64	61.12	69.3	71
10	339	61.9	52.1	70.4	75.56
11	339	61.9	52.1	70.4	75.56

Tabla 10. Comparación de resultados experimentales y teóricos obtenidos con el análisis 7 de las 11 pruebas con la tubería aislada al vacío y cambio de entropía.

La Figura 65 muestra las caídas de presión de las pruebas 1,2, 3, 6 y 10, se observa que las pérdidas de presión son bajas en la tubería con aislamiento al vacío, los rangos están entre 0.4 y 0.47 bar para todos los casos cuando la presión aumenta en la tubería.



Figura 65. Comportamientos de las caídas de presión (DP vs P) conforme la presión aumenta en la tubería aislada al vacío.

El cambio de entropía en la bomba provoca que los resultados teóricos se aproximaran a los experimentales, la tubería aislada al vacío es efectiva para reducir la transferencia de calor y la masa en el tanque sea un poco mayor que en el análisis anterior, las masas finales se muestran en la Tabla 11. Las caídas de presión son bajas para ambos casos cuando la bomba opera a entropía constante o cuando hay cambio de entropía.

Tabla 11. Comparación de resultados finales entre las masas teoricas y experimentales	T 11 11 C	•7 1 1	1 0 1	. 1	, <i>,</i> •	• 1
Tabla 11. Comparación de resultados infares entre las masas teoriedos y experimentares	Labla II (Comn	aración de result	tados tinales	entre las masas	teoricas v ev	nerimentalec
	rabla rr. Comp	aracion de resul	aduos minares	chuc has masas	teoricas y en	permicinales.

Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)
1	166.5	2.47	2.5
2	330	5.82	5.87
3	333	8.83	9.6
4	340	9.75	10.7
5	338	10.28	10.9
6	338	9.05	9.42
7	338	9.93	10.82
8	338	10.24	11
9	338	10.45	11.2
10	339	10.61	11.2
11	339	10.61	11.2

4.8 Resultados del Análisis 8.

Se realiza un análisis en la bomba operando a entropía constante de 2.04 kJ7kg-K, considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería. La Figura 66 muestra el rango de trabajo en el cual opera la bomba en los procesos de llenado. El rango está entre 1.1 a 13.3 kW conforme aumenta la presión en la tubería en el llenado del tanque de hidrógeno para las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10. Se observó que la densidad de entrada es de 65.27 g/L y a la salida el rango es de 66.74 a 82 g/L en todas las pruebas.



Figura 66. Rango de operación en la bomba conforme aumenta la presión en la tubería con entropía de 2.04 kJ/kg-K.

La Tabla 12 muestra las comparaciones teóricas y experimentales de los resultados finales entre las temperaturas y densidades, se observa que estos resultados son similares a los resultados obtenidos anteriormente en los análisis 1 y 3.

Número	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
de prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	Experimental (g/L)	Teórico (g/L)
1	166.5	219	209.61	16.4	17.19
2	330	153	143.18	38.6	40.93
3	333	87	53.58	58.5	74.59
4	340	74	38.79	64.7	82.36
5	338	67	38	67.9	82.65
6	338	84.6	65.89	59.9	68.16
7	338	71.4	38.7	65.8	82.2
8	338	67.1	37.7	67.8	82.2
9	338	64	37.4	69.3	82.9
10	339	61.9	37.37	70.4	82.8
11	339	61.9	37.37	70.4	82.8

Tabla 12. Resultados finales en el llenado de hidrógeno en el tanque criogénico.

La Tabla 13 muestra los resultados de las masas finales cuando el tanque criogénico es llenado, los resultados teóricos son similares a los resultados obtenidos en los análisis 1 y 3 donde sobrepasan la capacidad del tanque (11 kg).

Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)
1	166.5	2.47	2.54
2	330	5.82	6
3	333	8.828	10.1
4	340	9.755	12
5	338	10.28	12.1
6	338	9.05	9.8
7	338	9.93	12.1
8	338	10.24	12.2
9	338	10.45	12.2
10	339	10.61	11.7
11	339	10.61	11.7

Tabla 13. Resultados de las masas finales teóricas y experimentales obtenidos con el análisis 8.

La Figura 67 muestra los resultados de las temperaturas y densidades finales obtenidos con este análisis y son comparados con los resultados experimentales. Se ve que los resultados teóricos son similares a los resultados obtenidos anteriormente.



Figura 67. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

La Figura 68 muestra las comparaciones de las temperaturas y densidades finales obtenidas mediante el análisis 8, como se mostraron en la Tabla 12 a las presiones finales de llenado.



Figura 68. Resultados finales entre las temperaturas y densidades teóricas y experimentales.

Este análisis fue propuesto para conocer los rangos de operación en la bomba y la generación de entropía conociendo los flujos másicos, entropías y las entalpías ya que no se conoce el modelo físico de la bomba. Los resultados teóricos que se obtuvieron con este análisis se aproximan a los resultados anteriores; por lo tanto, los resultados no son buenos para la predicción del funcionamiento de la bomba.

4.9 Resultados del Análisis 9.

La Figura 69 muestra el rango de operación en la bomba con el cambio de entropía, se observa que es de 4 a 20 kW conforme aumenta la presión en la tubería. La producción de entropía (σ) fue de 0.18 kJ/K, la densidad de entrada es de 65.27 g/L y a la salida el rango es de 48 a 71 g/L en todas las pruebas.

La Tabla 14 muestra los resultados teóricos obtenidos con este análisis y posteriormente son comparados con los resultados experimentales, se observa que los resultados son aproximados entre sí. Comparando estos resultados teóricos con los anteriores incluyendo el cambio de entropía a 7 kJ/kg-K, se observa que no hay gran diferencia entre ellos.



Figura 69. Rango de operación en la bomba conforme aumenta la presión en la tubería con cambio de entropía 2 a 7 kJ/kg-K.

Número	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Densidad Final	Densidad Final
de prueba	(bar)	Experimental (K)	Teorico (K)	Experimental (g/L)	Teorico (g/L)
1	166.5	219	217.11	16.4	16.58
2	330	153	154.07	38.6	38.46
3	333	87	83.50	58.5	59.99
4	340	74	62.08	64.7	70.14
5	338	67	59.36	67.9	71.84
6	338	84.6	80.92	59.9	61.52
7	338	71.4	63.48	65.8	69.92
8	338	67.1	57.22	67.8	72.67
9	338	64	56.56	69.3	72.82
10	339	61.9	53.32	70.4	74.70
11	339	61.9	53.32	70.4	74.70

Tabla 14. Resultados finales de llenado con el análisis 9 suponiendo cambio de entropía en la bomba.

La Figura 70 muestra las comparaciones de los comportamientos teóricos y experimentales los cuales son muy cercanos entre sí llegando a la temperatura y densidad al final cuando el tanque es llenado de hidrógeno líquido.

2017



Figura 70. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.

El rango de operación de la bomba con el cambio de entropía aumentó en el proceso de llenado y el rango de densidades disminuyó. Por lo tanto, la suposición de este modelo nos ayuda a predecir el rendimiento de la bomba y las pérdidas de energía y densidades en el sistema haciendo una comparación con los datos experimentales.

Las masas finales teóricas de llenado son mostradas en la Tabla 15, donde algunos resultados sobrepasan la capacidad del tanque (11 kg) pero la diferencia es mínima, en comparación con los resultados experimentales son muy aproximados.

incliado.					
Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final		
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)		
1	166.5	2.47	2.51		
2	330	5.82	5.88		
3	333	8.828	9.6		
4	340	9.755	10.9		
5	338	10.28	11.1		
6	338	9.05	9.4		
7	338	9.93	10.9		
8	338	10.24	11.2		
9	338	10.45	11.3		
10	339	10.61	11.1		
11	339	10.61	11.1		

Tabla 15. Resultados finales teóricos y experimentales de las masas a la presión final de

4.10 Resultados del Análisis 10.

Para éste análisis termodinámico se realizó en el interior de la bomba donde se propusieron 4 volúmenes de control analizar los cambios de entalpía en cada sección, en la tubería y en el tanque criogénico considerando caídas de presión y transferencia de calor con aislamiento en la tubería (sistema completo).

La Tabla 16 muestra los resultados de los volúmenes de control 1, 2 y 3. Se observa que el calor total que se transfiere de los pistones hacia el medio del hidrógeno líquido es de 1.26 kW para el V.C.1. Para el V.C.2 se calculó el trabajo realizado por compresión en el primer pistón de 3 a 6 bar y el resultado fue de -0.71 kW; posteriormente se calculó la entalpía de salida y fue de 120.95 kJ/kg. Para la entalpía de salida en el V.C.3 el resultado fue de 166.96 kJ/kg. Estos resultados son constantes en todo el proceso de llenado para los volúmenes de control 1, 2 y 3.

Tabla 16. Resultados de los volúmenes de control 1, 2 y 3.					
	Q (kW)				
V.C.1	1.26				
	P1 (bar)	P2 (bar)	W_1 (kW)	h _{sP1} (kJ/kg)	
V.C.2	3	6	-0.71	120.95	
	h _{sT} (kJ/kg)				
V.C.3	166.96				

Para el V.C.4 los resultados del trabajo y entalpías de salida van a ir cambiando conforme aumenta la presión en la tubería para los 11 casos experimentales.

Las Figuras 71, 72, 73, 74 y 75 muestran las comparaciones de las entalpías de entradas y salidas en la tubería conforme aumenta el trabajo en el segundo pistón en la bomba de hidrógeno líquido. Se calcularon las entalpías a la salida de la tubería incluyendo caídas de presión y la transferencia de calor con aislamiento de espuma de poliuretano. Se observa que las entalpías de salida aumentaron muy poco y son muy cercanos a las entalpías a la entrada. Por lo tanto, las caídas de presión y la transferencia de calor en la tubería no afectaron en las pérdidas de energía en el hidrógeno en el llenado hacia el tanque criogénico.

Las Figuras 76, 77, 78 y 79 muestran la variación de la entropía conforme aumentan la presión en la tubería durante el proceso de llenado en los tanques criogénicos de hidrógeno líquido para las diferentes pruebas. Se observa que en el rango de entropía para el llenado se encuentra de 8 a 12 kJ/kg-K, lo cual es un cambio de energía alto que hace que la presión aumente rápidamente y la masa sea menor en el tanque. Esta entropía es calculada con la entalpía de salida de la bomba y la presión en la tubería.



Figura 71. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 1.



Figura 72. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 2.



Figura 73. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 3.





91



Figura 75. Comparación de entalpías a la entrada y salida en la tubería para la prueba 10.



Figura 76. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 1 y 2 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.



Figura 77. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 3 y 5 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.



Figura 78. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 6 y 7 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.



Figura 79. Variación de entropía en la tubería para las pruebas 9 y 10 para el llenado de hidrógeno líquido en el tanque criogénico.

La Figura 80 muestra la comparación de resultados teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10. Se observa que los resultados teóricos tienen un comportamiento muy cercano a los resultados experimentales, los resultados finales de temperatura y densidad son muy aproximados llegando a la presión final de llenado en el tanque criogénico. La caída de presión y transferencia de calor no tuvieron un mayor efecto en los resultados finales con el análisis interno en la bomba de hidrógeno con entropía variable en la tubería y los resultados teóricos fueron satisfactorios con respecto a los experimentales.

Las Figuras 81 y 82 muestran los resultados teóricos obtenidos en este análisis de las temperaturas y densidades finales que posteriormente son comparados con los resultados experimentales.

En la Figura 81 se observa que las temperaturas teóricas finales en el tanque criogénico son muy aproximadas a los resultados de temperaturas experimentales.

En la Figura 82 se observa que la comparación de densidades finales son muy cercanos los resultados finales. Haciendo una comparación de resultados con el análisis 10 y los análisis anteriores, se observa que con este análisis los resultados teóricos se aproximan un poco más a los resultados experimentales para los 11 casos.



Figura 80. Comparación de comportamientos teóricos y experimentales de las pruebas 1, 2, 3, 6 y 10.



Figura 81. Comparación de temperaturas experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.



Figura 82. Comparación de densidades experimentales y teóricas de las 11 pruebas obtenidas mediante este análisis.

La Tabla 17 muestra la comparación de temperaturas finales y la diferencia en porcentaje entre las experimentales y teóricas. Se observa que para algunos casos donde la presión es mayor inicialmente en el tanque, las diferencias en porcentaje son bajos y fueron de 0.034, 4.96, 3.17 y 1.43%; sin embargo, en los demás casos, la presión inicial en el tanque fue de 1.25 bar y este porcentaje aumentó entre 6.73 - 7.71%. Solamente un caso registró un porcentaje mayor para todos los casos y fue de 11.08%.

Número	Presión Final	Temperatura Final	Temperatura Final	Temperatura Final
de prueba	(bar)	Experimental (K)	Teórico (K)	(%)
1	166.5	219	219.07	0.034
2	330	153	160.60	4.96
3	333	87	84.23	3.17
4	340	74	65.79	11.08
5	338	67	61.83	7.71
6	338	84.6	85.81	1.43
7	338	71.4	66.15	7.34
8	338	67.1	62.37	7.04
9	338	64	59.47	7.069
10	339	61.9	57.72	6.73
11	339	61.9	57.72	6.73

Tabla 17. Diferencia en porcentaje entre las temperaturas finales experimentales y teóricas al final del llenado.

En la Tabla 18 se muestran la diferencia en porcentajes entre los resultados experimentales y teóricos de las densidades finales en el tanque criogénico. Se observa que estos porcentajes son menores y el rango es de 0.37-3.98%; el porcentaje más alto fue de 6.25%.

Número	Presión Final	Densidad Final Experimental	Densidad Final	Densidad Final
de prueba	(bar)	(g/L)	Teórico (g/L)	(%)
1	166.5	16.4	16.46	0.37
2	330	38.6	37.30	3.35
3	333	58.5	59.70	2.062
4	340	64.7	68.74	6.25
5	338	67.9	70.43	3.73
6	338	59.9	59.26	1.05
7	338	65.8	68.41	3.98
8	338	67.8	70.24	3.60
9	338	69.3	71.75	3.54
10	339	70.4	72.66	3.22
11	339	70.4	72.66	3.21

Tabla 18. Diferencia en porcentaje entre las densidades finales experimentales y teóricas al final del llenado.

La Tabla 19 muestra las comparaciones finales entre la masa experimental y la masa teórica de las 11 pruebas cuando el tanque criogénico es llenado a la presión final. Para todos los casos, las masas finales obtenidas por ambos métodos son muy cercanas entre sí.

Número	Presión Final	Masa Final	Masa Final
de prueba	(bar)	Experimental (kg)	Teórico (kg)
1	166.5	2.47	2.48
2	330	5.82	5.63
3	333	8.828	9
4	340	9.755	10.38
5	338	10.28	10.63
6	338	9.05	8.95
7	338	9.93	10.33
8	338	10.24	10.6
9	338	10.45	10.83
10	339	10.61	10.97
11	339	10.61	10.97

Tabla 19. Resultados finales teóricos y experimentales de las masas al final del llenado.

Las diferencias en porcentaje entre las densidades finales son menores que los porcentajes entre las temperaturas. Sin embargo, es importante que el tanque criogénico sea llenado con la cantidad de hidrógeno que se especifica, por lo tanto, la diferencia de

porcentajes entre las densidades es aceptable con este análisis propuesto. Calculando la entalpía de salida de la bomba y con la presión en la tubería se obtienen las demás propiedades como la entropía, densidad, viscosidad, conductividad térmica, temperatura, etc. Con este análisis se observa cómo va cambiando la entropía en el proceso de llenado y los resultados teóricos son más aproximados a los resultados experimentales, anteriormente la entropía se suponía constante. Los cambios de entalpía obtenidos al final de la tubería no sufrieron un cambio mayor por las caídas de presión en la tubería y la transferencia de calor del ambiente hacia la tubería.

Este análisis termodinámico propuesto se puede usar como un modelo termodinámico para analizar el sistema de llenado completo de hidrógeno líquido. Se conoce muy poco el diseño de la bomba pero con la ayuda de los datos experimentales se puede obtener un modelo más aproximado a la realidad.

Capítulo 5.

Conclusiones.

Cuando el sistema experimental no tiene caídas de presión, no hay transferencia de calor del ambiente hacia la tubería y la bomba opera a entropía constante, la masa teórica final de hidrógeno es mayor que la masa experimental cuando el tanque es llenado, en algunos casos la masa final teórica sobrepasa la capacidad del tanque (11kg) pero con una presión final menor a los 350 bar, que es la presión máxima que soporta el tanque criogénico.

En el análisis 2, se comprobó teóricamente que cuando el hidrógeno líquido entra al tanque criogénico a diferentes entropías, la masa final puede ser mayor o menor en el tanque criogénico a la presión de 350 bar. Mientras mayor sea la entropía del hidrógeno, menor será la masa final en el tanque.

Las caídas de presión y la transferencia de calor del ambiente a la tubería no afectan en el cambio de entalpía de salida de la tubería y posteriormente en el llenado del tanque criogénico.

Las caídas de presión en la tubería con el aislante de poliuretano son menores a 0.16 bar, lo cual es una presión muy baja y tiene poco efecto en el cambio de entalpía que no afecta mucho en los resultados finales de llenado.

El aislante de espuma de poliuretano, hizo disminuir la temperatura del hidrógeno que pasa por la tubería, disminuyendo alrededor de 3 a 4 K aproximadamente, pero aun así los cambios de entalpía a la salida de la tubería para entrar al tanque criogénico son menores, lo cual no afecta los resultados teóricos finales.

El análisis transitorio que se realizó para conocer el tiempo en el que se estabiliza el hidrógeno, la tubería y el aislante a la misma temperatura del hidrógeno fue de 12 segundos aproximadamente para todos los casos. Este análisis es importante porque entre la temperatura del hidrógeno y del ambiente hay un choque térmico, lo cual hace que haya un cambio de energía en la tubería y afecta el llenado del tanque.

La tubería propuesta con el aislamiento al vacío, resultó ser eficiente para disminuir las pérdidas de hidrógeno en el sistema y las caídas de presión resultaron menores de 0.5 bar. Con este análisis resuelto no fue necesario sustituir la tubería con el aislante de poliuretano. Las pérdidas de hidrógeno en el sistema no son en la tubería para lo cual se hizo un análisis en la bomba para predecir el funcionamiento de ésta.

Cuando la bomba opera a entropía constante de 2.04 kJ/kg-K, las densidades a la salida son iguales o mayores a las densidades de entrada, lo cual indica que la bomba tiene una mayor eficiencia de operación y que los cambios de energía son menores, sin embargo, los datos teóricos no se aproximan a los resultados experimentales.

Con el cambio de entropía de 2.04 a 7 kJ/kg-K en la bomba, las densidades de salida son menores a las densidades de entrada y los resultados teóricos se aproximan a los experimentales. Por lo tanto, este análisis indica que hay cambios de energía que hacen que las densidades del hidrógeno que salen de la bomba, sean menores a las densidades de entrada.

Los resultados obtenidos con el análisis global en la bomba (análisis 8 y análisis 9), prácticamente son los mismos resultados que en los análisis anteriores donde se suponía la entropía y el cambio de entropía en la bomba.

Con el análisis interno en la bomba (análisis 10) los resultados teóricos se aproximaron a los experimentales, es el análisis más aproximado para todos los casos. Se puede decir que es un modelo termodinámico que se puede usar para las predicciones de llenado de hidrógeno líquido en los tanques criogénicos. En los análisis anteriores la entropía en la tubería era constante para obtener los resultados teóricos finales en el tanque. Con el análisis 10 se observa cómo la entropía en la tubería va cambiando durante el proceso de llenado lo cual es algo más apegado a la realidad. Las caídas de presión y la transferencia de calor resultaron menores por lo cual no se vieron afectados los resultados finales en el tanque. Analizando la bomba internamente se observa que sí hay cambios de energías que afectan a las entalpías en cada sección de la bomba debida a la transferencia de calor que generan los pistones y el trabajo que genera el segundo pistón conforme aumenta la presión.

Dividir en 4 volúmenes de control el interior de la bomba de hidrógeno para predecir su funcionamiento termodinámicamente, resultó satisfactorio para obtener los resultados teóricos cercanos a los experimentales en el llenado del tanque, y predecir los cambios de energías que sufre la bomba en todo el proceso.

La densidad del hidrógeno líquido que entra a la bomba es de 65.27 kg/m³ a las condiciones de 24.5 K y 3 bar, al salir de la bomba cuando pasa por el proceso de expansión y compresión en su interior, hay una disminución de densidad y un incremento en la temperatura, lo cual hace que la entalpía que entra a la tubería se incremente y provoca que aumente rápidamente la presión en el tanque en el proceso de llenado obteniendo menor masa.

Referencias Bibliográficas.

[1] G. D. Berry; J. Martinez Frias; F. Espinoza Loza; S. M. Aceves; "Hydrogen storage and transportation". Encyclopedia of energy Volume 3. Elsevier Academic Press, New York, (2004) 267-281.

[2] Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies: Rev 0, December 2001.

[3] Frank Kreith and Ronald E. West. "A Critical Analysis of Hydrogen Production and Utilization". Fallacies of a Hydrogen Economy. 4/1/2004. Part of book.

[4] Guillaume Petitpas, Salvador M. Aceves, Manyalibo J. Matthews, James R. Smith. "Para- H_2 to ortho- H_2 conversion in a full scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar" International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 6533-6547.

[5] Luis Gutierrez Jodra. "El hidrógeno, combustible del futuro" Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales. Vol 99, Num1, pp 49-67, 2005.

[6] Gene D. Berry and Salvador M. Aceves. "The Case for Hydrogen in a Carbon Constrained world" Journals of Energy Resources Technology. 127 (2), 89-94, (2005).

[7] Consejos de seguridad 13v12 y manipulación del hidrógeno. Abello Linde. <u>www.abellolinde.es</u>

[8] S. Satyapal, FY2006 DOE Hydrogen Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting Proceeding.

[9] H. Barthelemy, "Hydrogen storage-Industrial prospective" International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17364-17372.

[10] W. Peschka, Hydrogen: "The future cryofuel in internal combustion engines", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 1, (1998) 27-43.

[11] D. J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, "Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications" International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 14595-14617.

[12] S. W. Jorgensen, "Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status", Current Opinion in Solid State and Materials Science 15 (2011) 39-43.

[13] S.M. Aceves, G. D. Berry, G. D. Rambach. "Insulated pressure vessel for hydrogen storage on vehicles" International Journal of Hidrogen Energy Vol. 23, No. 1, (1998) 583-591.

[14] H. Y. Chou, A. R. Bunsell, A. Thionnet. "Visual indicator for the detection of endof-life criterion for composite high pressure vessels for hydrogen storage" International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 16247-16255.

[15] K. Mohamed, M. Paraschivoiu. "Real gas simulation of hydrogen release from a high-pressure chamber" International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 903-912.

[16] R. Khaksarfard, M. R. Kameshki, M. Paraschivoiu. "Numerical simulation of high pressure release and dispersion of hydrogen into air with real gas model" Shock waves (2010) 20: 205-216.

[17] L. Yan-Lei, Z. Jin-Yang, X. Ping, Z. Yong-Zhi, B. Hai-Yan, C. Hong-Gang, D. Huston. "Numerical simulation on the diffusion of hydrogen due to high pressured storage tanks failure" Journal of loss prevention in the process industries 22 (2009) 265-270.

[18] C. Cancelli, M. Demichela, N. Piccinini. "Accidental release of hydrogen from a cryogenic tank" Cryogenics 45 (2005) 481-488.

[19] Fouad Ammouri, Jonathan Macron."Estimation of the quantity of product within cryogenic storage vessels" Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 2003–2011.

[20] Caili Wang, Rongshun Wang. "The effects of vertical and horizontal placement on no-vent fill of cryogenic insulated vessels" Cryogenics 50 (2010) 480–485.

[21] T. Christopher, K. Sankarnarayanasamy, B. Nageswara Rao. "Fracture strength of flawed cylindrical pressure vessels under cryogenic temperatures" Cryogenics 42 (2002) 661–673.

[22] Son H. Ho, Muhammad M. Rahman. "Three-dimensional analysis for liquid hydrogen in a cryogenic storage tank with heat pipe-pump system" Cryogenics 48 (2008) 31–41.

[23] Seo Young Kim, Byung Ha Kang. "Thermal design analysis of a liquid hydrogen vessel" International Journal of Hydrogen Energy, Volume 25, Issue 2, (2000) 133-141.

[24] G. Petitpas, S.M. Aceves. "Modeling of sudden hydrogen expansion from cryogenic pressure vessel failure". International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 8190-8198.

[25] Salvador M. Aceves, Guillaume Petitpas, Francisco Espinosa-Loza, Manyalibo J. Matthews, Elias Ledesma-Orozco. "Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels" International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 2480-2489.

[26] S.M. Aceves, J. Martinez-Frias, O. Garcia-Villazana."Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage" International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 1075-1085.

[27] Salvador M. Aceves, Gene D. Berry, Joel Martinez-Frias, Francisco Espinosa-Loza."Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels" International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 2274 – 2283.

[28] T.K. Jagannathan, Srijith Mohanan, R. Nagarajan. "Mechanistic modeling of destratification in cryogenic storage tanks using ultrasonics" Ultrasonics 54 (2014) 76-83.

[29] Rama Subba Reddy Gorla. "Rapid calculation procedure to determine the pressurizing period for stored cryogenic fluids" Applied Thermal Engineering 30 (2010) 1997-2002.

[30] Guillaume Petitpas, Salvador M. Aceves, Manyalibo J. Matthews, James R. Smith. "Para- H_2 to ortho- H_2 conversion in a full scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar" International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 6533-6547.

[31] M. Zhu, R.S. Wang. "Experimental investigation of the influence of different leaking gases on the heat transfer in a HVMLI cryogenic tank after SCLIV" Cryogenics 52 (2012) 331-335.

[32] Gene D. Berry and Salvador Aceves. "The case for hydrogen in a carbon constrained world" Journal of Energy Resources of Technology 127 (2) 89-94 (2005).

[33] Timothy J. Wallington, James E. Anderson, Donald J. Siegel, Michael A. Tamor, Sherry A. Mueller, Sandra L. Winkler, and Ole J. Nielsen. "Sustainable Mobility, Future Fuels, and the Periodic Table" Journal of Chemical Education 90 (2013) 440-445.

[34] Bob van der Zwaan, Ilkka Keppo, Filip Johnsson. "How to decarbonize the transport sector?" Energy Policy 61 (2013) 562-573.

[35] C. E. Thomas "Fuel cell and battery electric vehicles compared" International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 6005-6020.

[36] Frank Kreith and Ronald E. West. "A Critical Analysis of Hydrogen Production and Utilization". Fallacies of a Hydrogen Economy. 4/1/2004. Part of book.

[37] M.D. Paster, R.K. Ahluwalia, G. Berry, A. Elgowainy, S. Lasher, K. McKenney, M. Gardiner. "Hydrogen storage technology option for fuel cell vehicles: Well-to-whell costs, energy efficiencies, and greenhouse gas emissions" International Journal of Hydrogen Energy. Volume 36, Issue 22, 14534-14551, (2011).

[38] Salvador M. Aceves, Francisco Espinosa-Loza, Elias Ledesma-Orozco, Timothy O. Ross, Andrew H. Weisberg, Tobias C. Brunner, Oliver Kircher. "Highdensity automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels" International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1219 – 1226. [40] S. H. Han, D. Chang, J. S. Kim. "Release characteristics of highly pressurized hydrogen through a small hole" International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 3503-3512.

[41] Fundamentals of Engineering Thermodynamics. Michael J. Moran; Howard N. Shapiro. Fifth edition.

[42] Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa. James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson. LIMUSA.

[43] Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Incropera, Dewitt, Bergman, Lavine. Sixth Edition.

[44] Colburn A. P., (1933), "Trans, AIChE", 29, 174.

[45] Hilpert R., (1933), "FouschGeb.Ingenieurwes"., 4, 215.

[46] Thermodynamics An Engineerong Approach, A. Cengel, A. Boles. Fifth Edition.

Salamanca, Gto., a 29 del Marzo del 2017

DR. DONATO HERNÁNDEZ FUSILIER

COORDINADOR DE ASUNTOS ESCOLARES

PRESENTE.

Por medio de la presente, se otorga autorización para proceder a los trámites de impresión, empastada de tesis y titulación al alumnado (a) Juan Gregorio Hortelano Capetillo del Programa de Doctorado en Ingeniería Mecánica y cuyo número de NUA es: 702187 del cual soy director. El título de la tesis es: "Análisis termodinámico del sistema de llenado de hidrógeno en recipientes de presión criogénicos".

Hago constar que he revisado dicho trabajo y he tenido comunicación con los sinodales asignados para la revisión de la tesis, por lo que no hay impedimento alguno para fijar la fecha de examen de titulación.

ATENTAMENTE

Presidente:

Dr Juan Manuel Belman Flores.

Vocal:

Dr: Francisco Elizalde Blancas.

Secretario:

Dr. Armando Gallegos Muñoz.

Vocal:

Dr.J.Jesús Pacheco Ibarra.

DR. Crisanto Mendoza Covarrubias