

Método para generar hidrógeno a partir de residuos de aluminio, para alimentar la pila de combustible de un coche de radio control

Method for generating hydrogen from aluminium waste, to feed the fuel cell of a radio-control car

Xavier Salueña-Berna¹, Ramón Mujal-Rosas²,
Jose-María Dagà-Monmany³ y
Xavier Colom-Fajula³

ESEIAAT-UPC. Dpto. Ingeniería Mecánica¹, Dpto.
Ingeniería Eléctrica² y Dpto. Ingeniería Química³
(España)

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8740>

En este artículo se muestra cómo mover un vehículo de radio control (1:12) con el hidrógeno, generado "in situ", de forma sostenible a partir de unas anillas (tiradores) de latas de refresco, de aluminio, en una solución alcalina por la reacción aluminio- agua, utilizando una pila de combustible. El residuo (aluminato de sodio) no sólo es totalmente reciclable, sino que con energía puede transformarse en los productos de origen (aluminio y NaOH). Este sistema ha sido patentado por la UPC – BarcelonaTech [1].

Generalmente las pilas de combustible requieren que el hidrógeno que las alimenta sea puro, seco y a caudal constante, ya que trabajan a potencia nominal en paralelo con una batería auxiliar que absorbe los excesos de energía eléctrica generada, no consumida y que regula el voltaje, el almacenamiento del hidrógeno se suele realizar con depósitos de hidruros metálico[2]. Tecnológicamente, y más en un pequeño vehículo, es complicado dosificar un sólido o líquido para controlar el caudal producido, por lo que inicialmente todo el aluminio y la disolución alcalina están en el interior del reactor. Al entrar en contacto el aluminio con agua en medio alcalino reacciona de forma exotérmica, y no se produce un caudal constante de hidrógeno, sino que inicialmente, después de alcanzar cierta temperatura, se obtiene un caudal muy elevado, para ir disminuyendo dicho caudal con el paso del tiempo [3]. Otro inconveniente de la reacción aluminio-agua en medio alcalino es que, aunque el hidrógeno obtenido sea

de gran pureza, suele arrastrar partículas de NaOH, que podrían alterar el funcionamiento y la durabilidad de la pila de combustible. En esta investigación se propone el uso de alcohol isopropílico para eliminar dichas impurezas y para regular la temperatura y por tanto mantener el caudal constante. Se propone además un modelo obtenido de forma teórico-experimental capaz de caracterizar el caudal de hidrógeno en función de las dimensiones de una chapa de aluminio de pequeño espesor, la molaridad y la temperatura de la disolución. Puede visualizarse un video del funcionamiento del vehículo en [https://vimeo.com/20311112].

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1. MATERIALES

El aluminio utilizado para obtener el modelo teórico-experimental consiste en una lámina de aluminio de 0.5mm de espesor según ISO209: 2007 Al 99.5. Dicho aluminio es igual al utilizado en las anillas de refresco.

En cuanto al hidróxido de sodio, el estudio se ha realizado con disoluciones de hidróxido sódico desde 1M hasta 10M en el ensayo1 y 7.5M en el resto de ensayos, partiendo de disoluciones al 50% (PAN-REAC 142404.0716) y agua destilada.

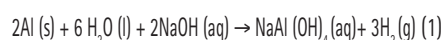
Se ha utilizado alcohol isopropílico de concentración del 99%, la elección del

tipo de alcohol se describe en otro artículo [4] de los autores.

1.2. MODELO TEÓRICO

1.2.1. Reacción química

La reacción química para la obtención de hidrógeno a partir de aluminio y agua en disolución alcalina [5] viene dada por la Ec. (1):



El NaOH impide el pasivado de la superficie de aluminio y puede recuperarse, aunque no de forma inmediata, según la Ec. (2). El $\text{Al(OH)}_3\text{(s)}$ puede transformarse en aluminio con energía eléctrica.



1.2.2. Superficie activa del residuo de aluminio en forma de lámina

Si se considera una lámina de aluminio de poco espesor, idealmente prismática, de medida $L \cdot a \cdot p$, donde p es el espesor, a es el ancho y L es la longitud, ver Fig. (1), y suponiendo que existe una velocidad de corrosión por superficie v (mm/minuto) debido a la reacción de la Ec. (1), la reducción se producirá hasta que se consuma el espesor.

La superficie activa de la lámina en función de la masa de aluminio inicial $W_{\text{Al},0}$ (g), pureza η (‰) y densidad ρ_{Al} (g/mm³) se describe según la Ec. (3).

La velocidad de corrosión v , depende de la molaridad y de la temperatura de la disolución. Si aumenta la molaridad la reducción del espesor aumentará. En la Ec. (4) se halla de forma semiempírica el parámetro Z siendo M , el valor numérico de la molaridad comprendida entre 1M y 7.5M.

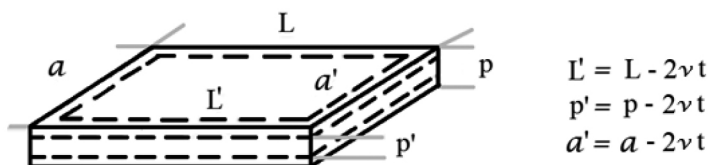


Fig. 1: Representación teórica de la velocidad de corrosión v de una lámina por la reacción aluminio-agua

$$S_{\text{Al},t} = \frac{2W_{\text{Al},0}\eta}{\rho_{\text{Al}} L a p} [(L' + a' + 2v) * (p' + 2v) + (L' * a')] \quad (3)$$

$$Z = -1.59 \cdot \ln M + 60.19 \quad (4)$$

La Ec. (5) describe como varía la velocidad de corrosión v (mm/min) con la temperatura T (K) y la constante de los gases ideales R (kJ K⁻¹mol⁻¹). El valor de la constante A para el aluminio estudiado se ha hallado experimentalmente y es de $1,23 \times 10^7$.

$$v = Ae^{-\frac{Z}{RT}} \quad (5)$$

Como el espesor de la lámina es muy pequeño la reducción sufrida por las caras superior e inferior, es mínima, por lo que la superficie activa pasaría de un valor considerable a cero de forma brusca, cuando el espesor $p' = p - 2vt$ se iguale a cero. En la realidad esto ocurre de forma paulatina ya que en la última fase la lámina flota y desaparece desde los extremos hacia el centro.

1.2.3. Caudal y volumen teórico de hidrógeno

El caudal teórico de hidrógeno $Q_{H_2,t}$ (ml/min) obtenido en función de la velocidad de corrosión, siendo M_{Al} el peso atómico del aluminio puede expresarse según la Ec. (6), suponiendo un comportamiento ideal del gas [6].

$$Q_{H_2,t} = \frac{3W_{Al,0}\eta}{M_{Al} L a p} \left(\frac{RT}{P} \right) [(L' + a' + 2v) * (p' + 2v) + (L' * a')] \cdot v \quad (6)$$

Siendo el volumen teórico total de hidrógeno $V_{H_2,t}$ (ml) obtenido en un tiempo $t = n$ (minutos) para una lámina viene dada por la Ec. (7):

$$V_{H_2} = \frac{3W_{Al,0}\eta}{M_{Al} L a p} \left(\frac{RT}{P} \right) \sum_{t=0}^n [(L' + a' + 2v) * (p' + 2v) + (L' * a')] \quad (7)$$

1.3. VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO

Se han realizado varios ensayos para validar el modelo teórico. Los ensayos se llevaron a cabo en un matraz de 500ml a diferentes molaridades ya diferentes temperaturas. En el matraz se introdujeron 200ml de una solución de NaOH (con o sin 100ml de alcohol isopropílico, según el ensayo). A continuación se introdujeron las muestras de aluminio en el matraz, manteniendo la temperatura constante, y el matraz se tapó herméticamente, conectado a un caudalímetro. El aluminio reaccionó con la solución generando hidrógeno que se enfrió a una temperatura de 15°C antes de la medición del caudal. La prueba terminó cuando todo el aluminio

fue consumido. Se realizaron dos pruebas con cada muestra, obteniendo los valores medios y repitiendo la medida si la variación excedía del 90%. En algunos de los ensayos se midieron las dimensiones, en particular el espesor de las láminas, a intervalos de un minuto con un micrómetro centesimal de incertidumbre expandida $U=0.005\text{mm}$.

1.3.1. Ensayo 1: efecto de la molaridad

Mediante el *ensayo 1* se pretende hallar de forma experimental cómo se comporta la reacción en función de la molaridad y encontrarla molaridad óptima que consiga descomponer la placa de aluminio en el mínimo tiempo posible para generar el mayor caudal de hidrógeno. Para ello se ensayan láminas de $20 \times 30 \times 0.5\text{mm}^3$ de aluminio a 25°C, en disoluciones de NaOH a diferentes molaridades (1M, 2M, 3M, 4M, 5M, 6M, 7M, 8M, 9M y 10M). Debido a que los mejores resultados se han dado para la molaridad de 7 y 8M, los siguientes ensayos se realizaron a 7.5M.

1.3.2. Ensayo 2: efecto de la dimensión de la lámina

Mediante el *ensayo 2* se realizaron dos experimentos para comparar la generación

de hidrógeno en una disolución de NaOH 7.5M a 25°C en formato de lámina o virutas (*recortes de lámina*), para comprobar si tendrían el mismo comportamiento con

recortes (anillas recortadas). Se ensayó primero una lámina de $20 \times 30 \times 0.5\text{mm}^3$ posteriormente un conjunto de 104 virutas de $2.002 \times 2.002 \times 0.5\text{mm}^3$, para que en los dos ensayos, ambas muestras tuvieran igual superficie de contacto inicial teórica (1250mm^2). Como la pureza del aluminio era del 99.5%, el área inicial era de 1243.75mm^2 .

1.3.3. Ensayo 3: efecto de la temperatura

Mediante el *ensayo 3* se comparó el efecto de la temperatura en la generación del caudal de hidrógeno así como en la reducción de espesor de la lámina, para poder así validar la Ec. (5). Dado el mismo comportamiento el láminas o re-

cortes se utilizó para el ensayo una lámina de $20 \times 30 \times 0.5\text{mm}^3$ en disolución de NaOH 7.5M y se experimentó como se vería afectada para las temperaturas de 25°C, 40°C y 60°C.

1.3.4. Ensayo 4: efecto de la adición de alcohol

Mediante el *ensayo 4* se comparó el efecto de la adición de alcohol isopropílico en la disolución de NaOH 7.5M. Para ello se empleó una lámina de aluminio de $20 \times 30 \times 0.5\text{mm}^3$ a 60°C con y sin alcohol isopropílico.

1.3.5. Ensayo 5: análisis de la pureza del hidrógeno

Para determinar la pureza del hidrógeno se recogieron varias muestras de un litro de hidrógeno, generado, tras un purgado realizado por generación del mismo gas, en una bolsa de Tedlar. A continuación se analizó el hidrógeno obtenido mediante un microcromatógrafo de gases "Agilent 3000A" equipado de 3 módulos independientes provistos cada uno de ellos de un detector de conductividad térmica (TDC) y columnas para medir los gases ligeros (tamiz molecular), hidrocarburos ligeros (Plot U) y compuestos oxigenados (Stabilwax).

La calibración del aparato se hizo a partir de hidrógeno del 99.999% de pureza. Se realizaron tres análisis para cada una de las muestras recogidas.

1.3.6. Ensayo 6: aplicación en un prototipo de vehículo con pila de combustible y anillas de refresco

Para demostrar la validez del modelo y su aplicación en el campo de la ingeniería se ha desarrollado un vehículo de radio control (Fig. 2), con pila de combustible cuyo hidrógeno se ha generado a partir de anillas de refresco de aluminio.

La Fuel Cell H-12 utilizada es de tipo PEM de la empresa Horizon, cuyo caudal máximo requerido a la potencia de funcionamiento 1,5A-7,8V[11,7W] es de 150ml/min con hidrógeno de pureza 99.995%, según las especificaciones del fabricante. Como el sistema de generación no es completamente hermético y puede contener algo de humedad, el hidrógeno no es totalmente puro y por tanto se requiere dejar la salida de la Fuel Cell abierta para que no se acumule el aire o la humedad en su interior por lo cual el rendimiento de la pila puede disminuir. En el depósito de PVC de 225ml, se introdujeron 15 anillas de refresco de 0,285 gramos cada una, 100ml de disolución de NaOH 4M y 30ml de alcohol isopropílico precalentados ambos a 40°C.

Se filtró el hidrógeno, que arrastra algo de vapor de alcohol, con un filtro con difusor que contenía 50ml de agua destilada. A la salida del filtro de agua, el hidrógeno se secó con gel de sílice 3-6 211335.1210 Panreac y se introdujo en la pila de combustible que se instaló en paralelo, con un diodo de protección, con una batería formada por 6 pilas AA recargables de NiMH de 1.2V y de 1900mAh. Ambos alimentaban un variador de velocidad Byc-mo Speed-PRO, el receptor de radio control, un motor Mabuchi RS-540SH 4.8-7.2V y el servomotor para la dirección. En el experimento se ha medido el caudal de hidrógeno generado a la salida del filtro.

2. RESULTADOS

2.1. RESULTADO ENSAYO 1: EFECTO DE LA MOLARIDAD

En la Fig. (3) se describe la reducción del espesor de la lámina por hora, a lo largo de 3 horas, momento en que la lámina que reacciona en la disolución de 7M, la más rápida de las estudiadas, está a punto de desaparecer.

Se observa que entre 1M y 4M la disminución de espesor es constante pero a partir de 5M se incrementa de forma no lineal hasta 7.5M. Entre 7.5M y 10M se reduce. Según la bibliografía [7] se debe a que un incremento de molaridad com-

porta un incremento de la conductividad lo que facilita la reacción, pero también comporta un aumento de la viscosidad que la perjudica. Se deduce que el punto óptimo está en 7.5M para este aluminio.

2.2. RESULTADO ENSAYO 2: EFECTO DE LA DIMENSIÓN DE LAS VIRUTAS

En el primer ensayo se estudió la generación de hidrógeno a partir de una sola lámina de aluminio, mientras que en este segundo ensayo se analizaron 104 virutas de igual superficie activa inicial que la lámina, en 7.5M, sin alcohol y a 25°C. El resultado se muestra en la Fig. (4), además de los valores teóricos obtenidos según la Ec. (3).

En la Fig. (4) se observa en la gráfica de la izquierda como el caudal de hidrógeno generado en la lámina es constante, mientras que con las virutas el caudal decrece más rápidamente. Este hecho, como se observa en la gráfica de la derecha, se debe a que la superficie activa se reduce más rápidamente en las virutas que en la lámina. Se observa, que el tiempo de la reacción es el mismo ya que depende del espesor p .

2.3. RESULTADO ENSAYO 3: EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se ha validado la Ec. (5), el efecto de la temperatura, introduciendo unas láminas de aluminio, de medidas 20x30x0.5mm³

en una disolución de NaOH 7.5M, manteniendo la temperatura constante, a 25°C, 40°C y 60°C, observándose que la superficie activa teórica dada en la Ec. (3) se adapta perfectamente a la experimental.

2.4. RESULTADO ENSAYO 4: EFECTO DE LA ADICIÓN DE ALCOHOL

Al ser el alcohol de menor densidad que la disolución de NaOH, inicialmente se forman dos fases [5], quedando la lámina sumergida en la fase de disolución de NaOH.

En esta interfase se eliminan las partículas de NaOH arrastradas, por la dificultad de paso entre fluidos. El caudal aumenta con la temperatura y la reacción aluminio-agua es exotérmica, pero debido a que el sistema trabaja en reflujo y como el punto de ebullición del alcohol es inferior al del agua, durante su evaporación absorbe la energía calorífica generada. Este calor latente de cambio de estado es igual a la energía calorífica generada por lo que la temperatura permanece constante, el alcohol posteriormente se enfría y condensa.

Otra ventaja de la utilización del alcohol, es que el aluminio no reacciona en él y la reacción puede detenerse la reacción controlando el nivel de alcohol- disolución [8].

En la Fig. (5) se analizó el efecto la adición de alcohol isopropílico.

2.5. RESULTADO ENSAYO 5: PUREZA DEL HIDRÓGENO

Se ha analizado la pureza del hidrógeno obtenido con las láminas en previsión de que los residuos de aluminio pudieran contener elementos volátiles o reactivos que generasen algún gas indeseable. No se ha detectado ningún álcali por análisis del PH. Para el caudal generado la pureza del hidrógeno es en todos los casos superior al 98%, siendo las impurezas de aire (<0.06%), alcohol (<0.007%) y agua (>1.28%). Esto se debe a la falta de estanqueidad de las conexiones del sistema, por estar compuesto el equipamiento de vidrio, plástico y tubos de silicona. La aparición de alcohol es despreciable pero al no existir condensador se acumula en el

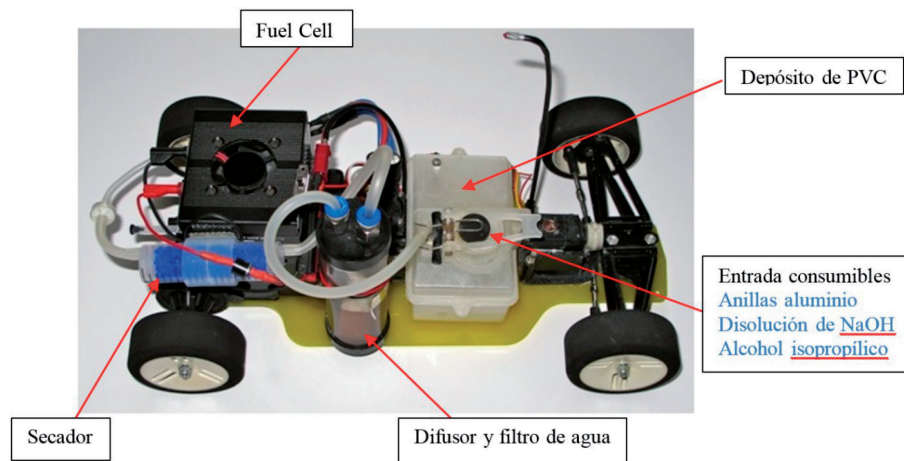


Fig. 2: Zonas de generación, filtrado y secado del hidrógeno para la pila de combustible (Fuel Cell) de un coche de RC. (Fotografía Aleix Llobet)

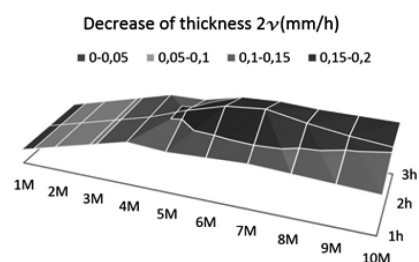


Fig. 3: Disminución del espesor ($2v$) de una lámina de aluminio (mm/h) a diferentes molaridades, a 25°C, durante 3 horas

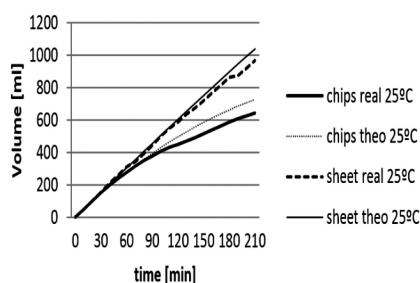


Fig. 4: Comparativa del volumen de hidrógeno generado (izquierda) a partir de 104 virutas de chapa (chips) y de una lámina (sheet), de igual superficie activa inicial y su disminución de superficie activa teórica en el tiempo (derecha)

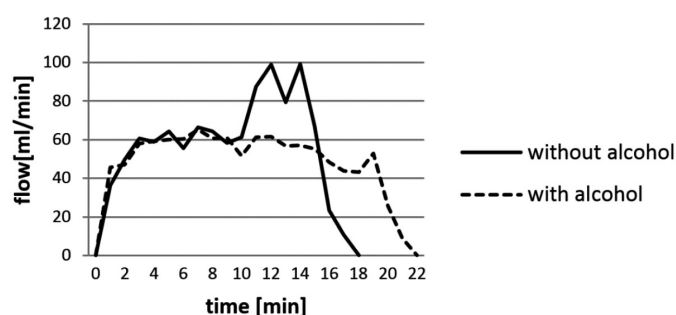


Fig. 5: Comparativa del caudal de hidrógeno generado a partir de una lámina (sheet) a 7.5M, con y sin alcohol isopropílico a 60°C

filtro de agua y con el tiempo puede ser arrastrado por el hidrógeno.

2.6. RESULTADO ENSAYO 6: APLICACIÓN EN COCHE RC CON PILA DE COMBUSTIBLE

En la Fig. (6) se compara el caudal calculado en el modelo teórico con el caudal experimental producido por las 15 anillas. En el modelo se han simplificado las anillas como láminas de 16x25mm² con dos agujeros de radio 5,1mm y 4,7mm de espesor. En el experimento se midió la temperatura en el interior del depósito de generación y la intensidad eléctrica generada por la pila de combustible a la tensión de trabajo [9]. Se comprueba que el caudal obtenido se adapta al modelo teórico y cómo el alcohol regula el inicio de la reacción. Posteriormente, aunque el alcohol no es capaz de controlar completamente la temperatura debida a la reacción exotérmica aluminio-agua, ya que se carece de un sistema de condensación en el vehículo, este impide, en este caso particular, que esta exceda los 68°C. No se muestra en la gráfica, pero sin alcohol, el caudal aumenta descontroladamente al superarse rápidamente los 80°C y abrir la tapa del

depósito por sobrepresión. Aunque en la pila de combustible, debido a que el hidrógeno no es completamente puro, se produce una potencia inferior a la esperada 1.4 A a 7,8V [10,9W] cuando el caudal supera los 150ml/min requeridos según el fabricante, es suficiente para cargar la batería con el motor parado y para ayudar a esta durante la marcha del vehículo, aumentando su autonomía. A máxima potencia el motor del vehículo consume 2.4A a 7,8V, por lo que gracias a la pila de combustible la batería auxiliar necesita suministrar solamente 1A a máxima potencia. La duración de las anillas, es de aproximadamente 30 minutos en funcionamiento siendo 16 minutos a máxima potencia.

3. DISCUSIÓN

En este artículo, se describe un nuevo método para obtener hidrógeno a partir de residuos de aluminio, a caudal constante, independientemente de la cantidad de aluminio que exista en el reactor, utilizando alcohol isopropílico. Para ello, se han determinado las ecuaciones del modelo teórico que permiten hallar el caudal de hidrógeno generado en función de la pureza, las dimensiones de las láminas de aluminio, así como la molaridad y la temperatura de la disolución de NaOH, validándose estas expresiones mediante los correspondientes ensayos experimentales.

Para una molaridad, entre 1M y 4M el caudal de hidrógeno generado es constante, debido a que la reducción de espesor es constante en el tiempo para una temperatura dada, mientras que a partir de 4M, existen variaciones en la reducción de espesor. Este problema se corrige añadiendo alcohol isopropílico a la disolución, lo cual permite que el caudal, sean constantes hasta 7.5M, donde se obtiene el máximo caudal

La pureza del hidrógeno obtenido alcanza un 98% del valor máximo teórico, siendo las principales impurezas, el aire y la humedad, y no presentando elementos que puedan afectar a la durabilidad de la pila de combustible.

Se ha ensayado el sistema en un coche RC con una pila de combustible de 12W con un generador y filtro de bajo coste utilizando anillas de aluminio, disolución de NaOH 4M y alcohol isopropílico. Aunque se ha reducido el rendimiento un 7%, respecto al hidrógeno puro, el sistema es capaz de cargar la batería a motor parado o aumentar la autonomía y la potencia en funcionamiento con una batería auxiliar de 7.2V 1900mAh.

Actualmente se estudia extrapolar este sistema a vehículos eléctricos de baja potencia como bicicletas o motocicletas sustituyendo las anillas de refresco por briquetas de residuos de aluminio en polvo.

REFERENCIAS

- [1] Salueña, X., Llobet, A. (2011). Vehículo eléctrico de Radio Control. Patente: P-201100237.
- [2] Schlapbach, L., Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, Vol: 414, P: 353-357.
- [3] Parmuzina, A.V., Kravchenko, O.V., Bulichev, B.M. y col. (2009). Oxidation of activated aluminium with water as a method for hydrogen generation. *Russian Chemical*. Vol: 58, P: 493-498.
- [4] Salueña-Berna, X., Mujal-Rosas, R., Dagà-Monmany, J.M., Martínez-López, J. (2016). Aprovechamiento de residuos de aluminio industrial para la obtención controlada de hidrógeno mediante la reacción aluminio-agua. *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*. Vol: 49: Número: 576, P: 269-277.
- [5] Shaytura, N.S., Laritchev, N.M., Laritcheva, O. y col. (2010). Study of texture of hydroxides formed by aluminum oxidation with liquid water at various activation techniques. *Current. Applied Physics Journal*. Vol: 10, P: S66-S68.
- [6] Mahmoodi, K., Alineiad, B. (2010). Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminium with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol: 35, P: 5227-5232.
- [7] M. Mladoková, M. Molnárová-Plechová "kinetics and mechanism of the reaction of aluminum in aqueous solution of sodium hydroxide" *Chemical Paper* 39 (2) 229-235 (1985)
- [8] Salueña-Berna, X., Dagà-Monmany, J.M., Martínez-López, J. y col. (2014). Method for generating hydrogen by means of reaction with aluminium. Patente: W-0201411839-A1.
- [9] Hakenjos, A., Muentert, H. y col. (2004). A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*. Vol: 131, Issues 1-2, P: 213-216.

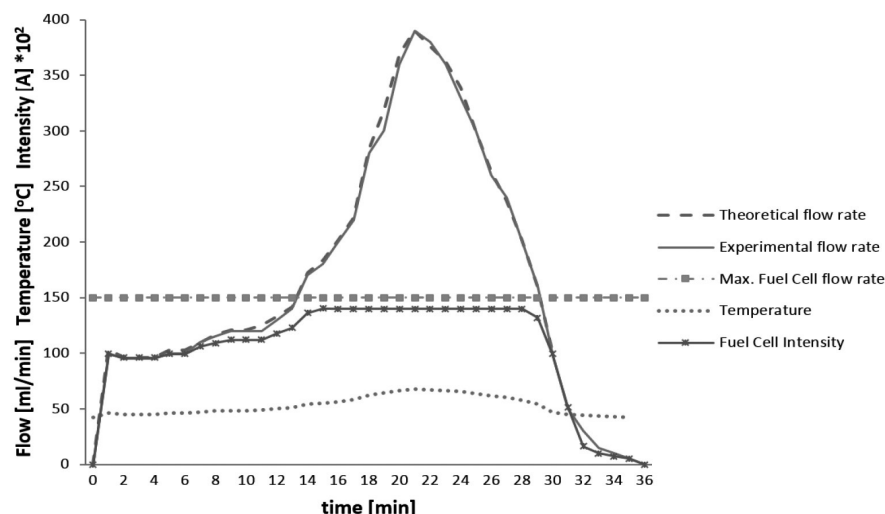


Fig. 6: Comparativa del caudal teórico de hidrógeno $QH_{2,t}$ generado a partir de 15 anillas y el obtenido en el depósito del vehículo en las condiciones del ensayo. Se muestra también la intensidad generada por la pila de combustible (Fuel Cell) durante el ensayo