

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR

M^a José Montes, A. Abánades, J.M. Martínez-Val*
**Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible, FFII*
Grupo de Termotecnia, ETSII-UPM

De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, el vector energético hidrógeno, producido a partir de energías renovables, está adquiriendo cada vez más protagonismo. Y dentro de este campo, el hidrógeno producido con energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Con ello se consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar, su carácter intermitente, ya que, aunque existen métodos de almacenamiento de dicha energía, todos ellos presentan muy bajo rendimiento.

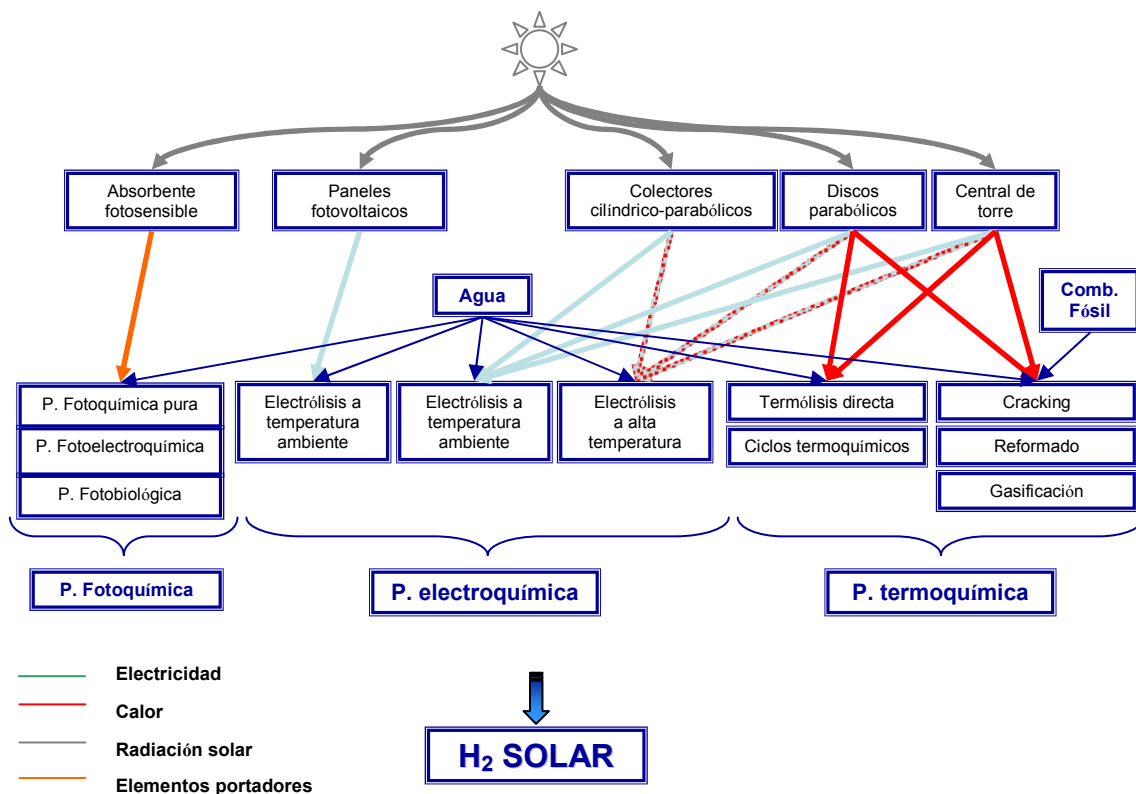


Fig. 1. Métodos de producción de hidrógeno solar

Como se observa en la figura 1, los métodos para producir hidrógeno con energía solar se agrupan en tres grandes conjuntos: procesos fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos, aunque también existen combinaciones de los anteriores (fotoelectrólisis, electrólisis a alta temperatura del vapor, etc.).

Por las posibilidades de desarrollo, el estudio se centrará en los métodos que hacen uso de energía solar concentrada, que son:

- La electrólisis a alta temperatura del vapor de agua, suministrando el calor y la electricidad a partir de colectores cilíndrico-parabólicos, discos parabólicos e instalaciones de torre central. Este método, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, como se verá más adelante.
- Los métodos termoquímicos, entre los que se incluyen: termólisis directa del agua, ciclos termoquímicos, generalmente de dos pasos, basados en la reducción de óxidos metálicos, así como el *cracking*, el reformado y la gasificación de hidrocarburos. Estos procesos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. Para conseguir razones de concentración elevadas se hace uso de dos de las tres configuraciones ópticas más comunes: discos parabólicos y sistemas de torre, ya que con colectores cilíndrico-parabólicos no se alcanza el nivel necesario de temperatura.

El rendimiento global, o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro adecuado para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia. Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costes en los que se incurra para el sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química.

1. Concentración de la luz solar

Para dar sentido al estudio que se va a realizar, resulta imprescindible analizar el motor de los dos procesos que van a ser objeto de análisis: la energía solar concentrada.

La concentración de la luz solar se consigue mediante dispositivos ópticos que reciben el nombre genérico de colectores de concentración. Estos colectores constan de un receptor y del concentrador propiamente dicho. La luz incide sobre el concentrador y es reflejada hacia el receptor, que es el elemento del sistema donde la radiación se absorbe y se convierte en otro tipo de energía, en general energía térmica o química.

El balance de energía para un receptor perfectamente aislado, que no se refrigerase por ningún otro medio que no fuese la emisión de radiación correspondiente a su propia temperatura – sin pérdidas por conducción o convección-, sería:

$$\varepsilon_{ef} \cdot \sigma \cdot T_{m\acute{a}x}^4 = \alpha_{ef} \cdot c \cdot G \rightarrow T_{m\acute{a}x} = \left(\frac{\alpha_{ef} \cdot c \cdot G}{\varepsilon_{ef} \cdot \sigma} \right)^{0.25} \quad (1)$$

Donde α_{ef} y ε_{ef} son la absorptancia y la emisividad efectivas del receptor, respectivamente; σ es la constante de *Stefan-Boltzmann*. ($\sigma=5,6705 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$); G es la irradiación solar total que incide sobre el concentrador, multiplicada por la razón de concentración c –que físicamente representa la ventaja que supone incorporar un sistema óptico de concentración de la radiación solar-, y $T_{m\acute{a}x}$ es la máxima temperatura

que puede alcanzar un receptor hipotético, también llamada temperatura estacionaria o temperatura adiabática media.

El máximo valor de la razón de concentración puede determinarse fácilmente mediante un criterio termodinámico. Así, cuando un colector hipotético alcance el equilibrio termodinámico, su temperatura máxima será igual a la temperatura del sol, es decir, $5780K$, bajo la hipótesis de cuerpo negro. Cuando se alcance dicho equilibrio, sea cual sea el material del colector, el valor de α_{ef} y ε_{ef} coinciden, ya que el espectro con que emite el cuerpo es exactamente igual al espectro solar. Si se supone que sobre el colector incide una irradiación de $1350W/m^2$, se tiene, de la ecuación (1):

$$c = \frac{\sigma \cdot T_{m\acute{a}x}^4}{G} \approx 46500 \tag{2}$$

La expresión (1) admite una representación gráfica, de forma que se puede obtener la temperatura máxima de un colector en equilibrio ($\alpha_{ef} = \varepsilon_{ef}$) para un valor de irradiación fijo e igual a $1350W/m^2$.

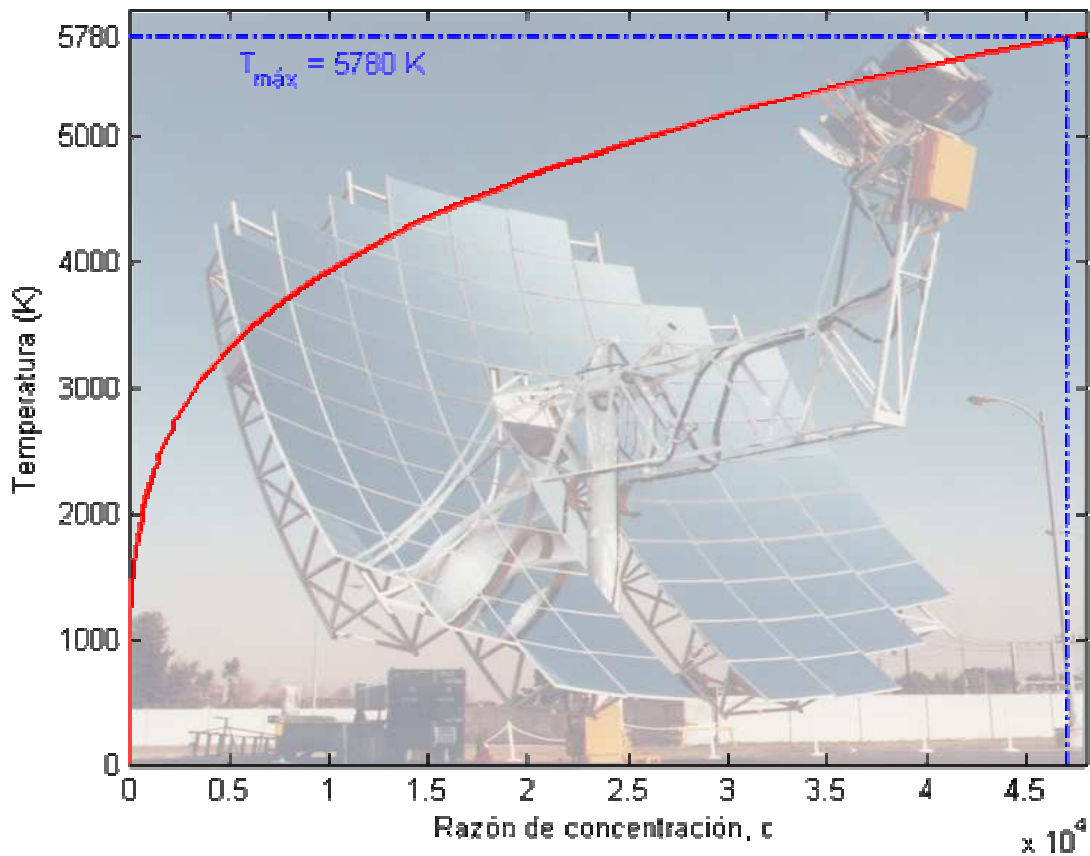
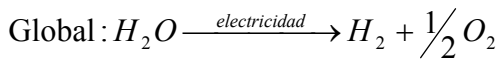
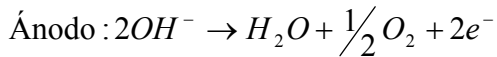
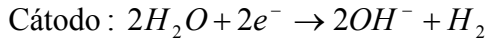


Fig.2. Variación de la temperatura máxima de un colector de concentración en función de la razón de concentración

2. Producción de hidrógeno por electrólisis a alta temperatura del vapor de agua

La electrólisis del agua es una tecnología conocida, en la que se lleva investigando muchos años. De forma teórica se puede afirmar que la electrólisis del agua se produce cuando se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un electrolito:



(R1, R2, R3)

El proceso de electrólisis puede ocurrir tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, en cuyo caso, en lugar de agua, lo que se tiene es vapor. Tal como se dijo en la introducción, este segundo método presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, lo cual se explica de forma gráfica en la figura 3, que muestra la dependencia del proceso de electrólisis con la temperatura.

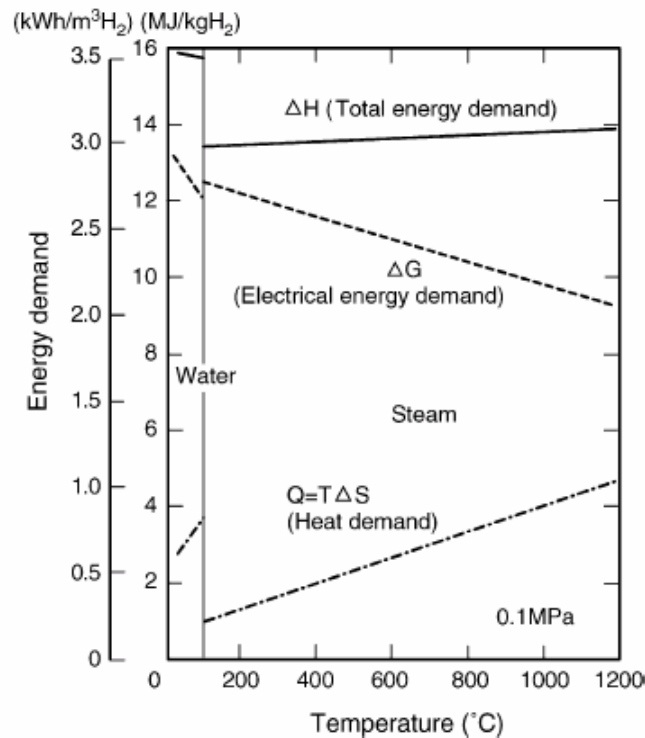


Fig. 3. Demanda de energía para la electrólisis del agua y del vapor.

(Fuente: HINO, R; HAGA, K; AITA, H; SEKITA, K. [2])

La energía total que se requiere (ΔH) para la disociación, bien sea de agua o de vapor, es la suma de la energía libre de Gibbs (ΔG) y de una cierta cantidad de energía calorífica ($T \cdot \Delta S$). La demanda de energía eléctrica, ΔG , disminuye conforme aumenta la

temperatura. Es por ello que la electrólisis del vapor puede producir hidrógeno con una potencia eléctrica menor que la que se requiere para el caso del agua a temperaturas inferiores.

En la figura 4 se muestra de forma esquemática el acoplamiento entre una central termosolar de torre y una planta de electrólisis a alta temperatura del vapor. Esta configuración se ve favorecida, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, por un menor coste energético global, lo cual tiene una explicación sencilla; la energía que se suministra en forma de calor no está sometida al límite impuesto por el rendimiento del ciclo ideal de *Carnot* en la conversión de energía térmica a electricidad. Esta ventaja también va a ser aprovechada por los métodos termoquímicos de producción de hidrógeno, como se verá a continuación.

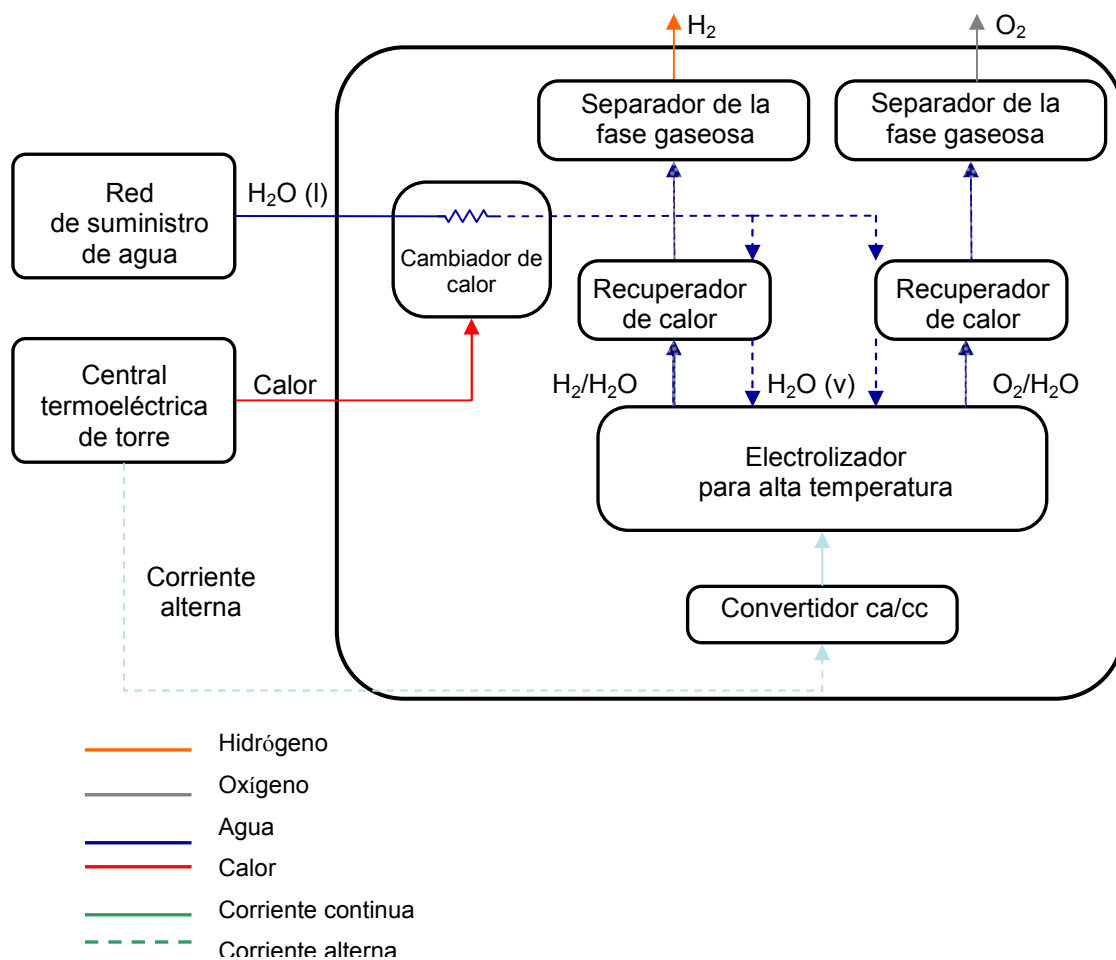


Fig.4. Planta de producción de hidrógeno solar por electrólisis a alta temperatura del vapor

3. Producción termoquímica de hidrógeno a partir de energía solar

Ya se ha mencionado que la producción termoquímica de hidrógeno hace uso de una fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. Aunque el estudio se va a centrar en el ámbito solar, es interesante recordar que la

investigación inicial en este campo estuvo muy ligada al desarrollo de la energía nuclear. Los ciclos termoquímicos no son exclusivamente nucleares, ni exclusivamente solares ya que, en general, se pueden acoplar a ambas fuentes de energía. Puede afirmarse, no obstante, que los que se utilizan con reactores nucleares presentan la característica de emplear temperaturas “moderadas” (no superiores a 1000K), que garantizan un funcionamiento seguro del reactor.

En el caso solar, la limitación de temperatura no es tan restrictiva, aunque siempre existen problemas constructivos y de materiales. Para conseguir elevadas temperaturas se utilizan preferentemente centrales de torre y discos parabólicos, dispositivos que se incluyen dentro de la categoría de colectores concentradores de enfoque. Estos colectores de concentración se diferencian de los fijos o semi-fijos en que poseen un mecanismo de seguimiento del sol; de esta forma, el concentrador siempre está orientado hacia el disco solar y la radiación directa incide perpendicularmente sobre el mismo.

La figura 5 es una imagen tridimensional del seguidor solar que actualmente se está desarrollando en el Grupo de Termotecnia de la ETSII, en colaboración con la División de Tecnología Mecánica de la misma Universidad y la empresa *Inspira S.L.* Del aparato en cuestión se hablará en la última parte de este artículo.

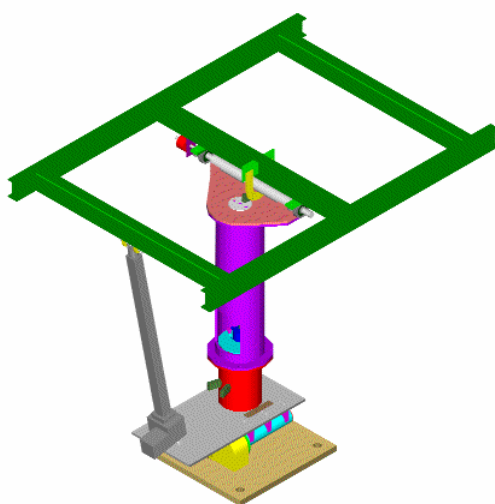


Fig. 5. Estructura del seguidor solar de dos ejes desarrollado para la ETSII por la compañía INSPIRA, en colaboración con Tecnología Mecánica y el Grupo de Termotecnia

Los reactores termoquímicos para producir hidrógeno utilizan normalmente receptores tipo cavidad, en los que la radiación solar concentrada entra por una pequeña apertura y sufre reflexiones múltiples antes de ser absorbida. Cuanto mayor es la razón de concentración, mayor es la temperatura que se alcanza en el receptor, pero también es mayor el coste de la instalación solar. La búsqueda de un óptimo pasa por un estudio de las temperaturas necesarias para cada aplicación, en este caso, los cinco procesos termoquímicos para obtener hidrógeno a partir de energía solar:

- Termólisis directa.
- Ciclos termoquímicos.
- *Cracking*.
- Reformado.

- Gasificación.

Independientemente de que luego se comenten las principales características termoquímicas de cada uno de ellos, interesa destacar que todos ellos presentan una reacción endotérmica con un umbral de temperatura, tal como se aprecia en la siguiente tabla:

Clase I		T ≤ 1000K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas "moderadas"	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	T ≈ 1000
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $CaBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$ $3FeBr_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HBr(g) + H_2(g)$	T ≈ 900
Clase II		1000K ≤ T ≤ 2500K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas elevadas	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM + \frac{y}{2} \cdot O_2$	T ≈ 2500
Descarbonización de combustibles fósiles	Cracking	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \rightarrow xC(gr) + \frac{y}{2} \cdot H_2$	T ≈ 1000
	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y + xH_2O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + xCO$	T ≈ 1100
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados $C_xH_y + xH_2O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + xCO$	T ≈ 1100
Clase III		T > 2500K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	T > 2500

Se puede obtener información interesante si se superponen estos procesos en la representación gráfica de la temperatura máxima en función de la razón de concentración, ecuación (1).

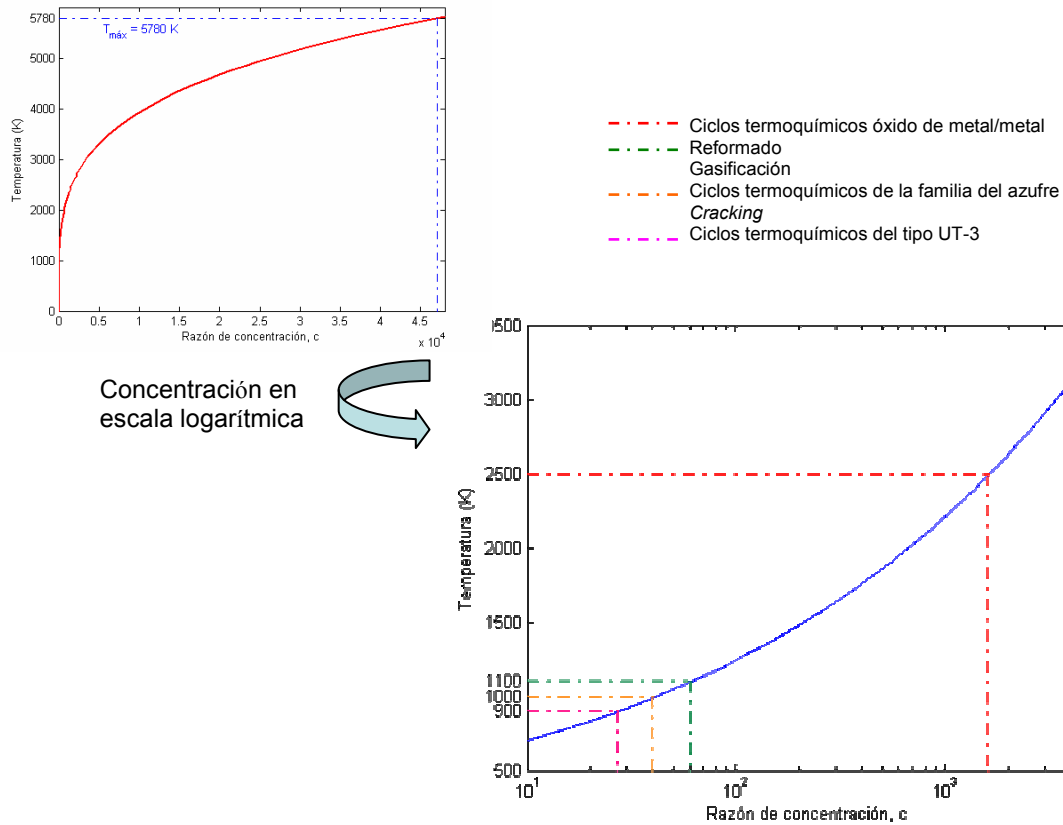


Fig. 6. Temperatura máxima del receptor en función de la concentración. Localización de los procesos termoquímicos en función de la temperatura

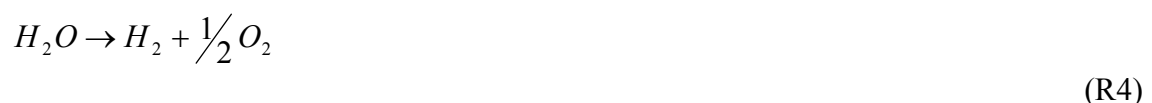
Para temperaturas elevadas, un grado de temperatura más supone un incremento de la razón de concentración cada vez mayor y, por tanto, un encarecimiento excesivo del proceso. De ahí la importancia de caracterizar de forma adecuada todo el proceso de transmisión de calor desde que la radiación solar llega al concentrador hasta que alcanza la apertura del receptor.

Se citan a continuación las principales características de los procesos termoquímicos considerados de forma independiente, es decir, sin tener en cuenta el subsistema solar.

La materia prima a partir de la que se obtiene el hidrógeno es agua en el caso de la termólisis y los ciclos termoquímicos, combustibles fósiles para el *cracking*, y una combinación de combustible fósil y vapor de agua para el caso de gasificación y reformado.

3.1. Hidrógeno a partir de agua por termólisis solar

La termólisis del agua es una reacción de disociación que ocurre en un único paso:



Aunque esta reacción es aparentemente muy sencilla, presenta dos graves inconvenientes que dificultan su desarrollo. Por un lado, las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable (superiores a $2500K$), dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de las pérdidas por re-radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción. Por otro, la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva. Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua.

3.2. Hidrógeno a partir de agua mediante ciclos termoquímicos solares

Los altos flujos de radiación que se consiguen con los sistemas ópticos para concentración solar dan lugar a temperaturas estacionarias por encima de los $3000K$, que permiten que la conversión de la energía solar a energía térmica se realice a temperaturas del orden de los $2000K$ y superiores, que son las que se emplean en los ciclos termoquímicos de dos pasos que se basan en la reducción de un óxido metálico.

El primer paso, endotérmico, es la reducción, mediante energía solar, del óxido metálico (M_xO_y). Como se observa, esta reducción puede ser al metal o a un óxido metálico de menor valencia. También se puede realizar una carboreducción del óxido metálico, utilizando como agente reductor carbón o gas natural. El segundo paso, que no requiere de energía solar, es la hidrólisis exotérmica del agua, acompañada de la oxidación del metal, para formar el hidrógeno y el correspondiente óxido metálico. Ya se ha comprobado experimentalmente que la reacción de separación de la molécula de agua ocurre de forma exotérmica y con una tasa de realización razonable cuando se burbujea vapor a través del metal fundido, a temperaturas del orden de $700K$.

La reacción neta es $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$ pero, puesto que el hidrógeno y el oxígeno se forman en pasos diferentes, no es necesaria una separación de los mismos a altas temperaturas.

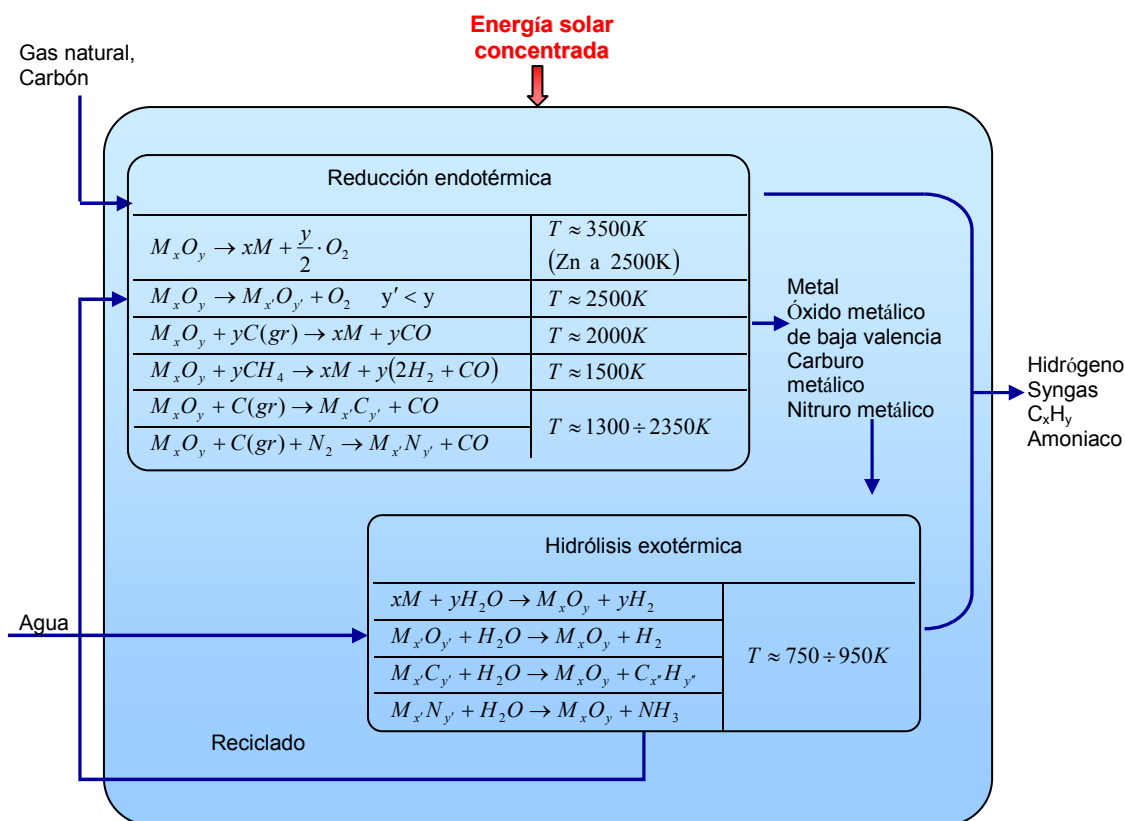
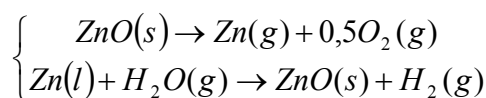


Fig. 7. Ciclos termoquímicos solares de dos pasos para producir hidrógeno

El par redox que se perfila actualmente como más apropiado para el ciclo termoquímico de dos pasos es el del óxido de zinc y zinc:



(R5, R6)

3.3. Hidrógeno a partir de la descarbonización de combustibles fósiles

Se pueden considerar básicamente tres métodos para la obtención de hidrógeno a partir de combustible fósil: *cracking*, reformado y gasificación. El primero hace referencia a la descomposición térmica de gas natural, petróleo y otros hidrocarburos, siendo su reacción global la que se observa en la figura 8. En la misma figura aparece también la reacción química representativa de la gasificación y el reformado, ambos en este caso con vapor. El reformado se practica sobre gas natural, petróleo y otros hidrocarburos ligeros, mientras que la gasificación es típica del carbón e hidrocarburos pesados.

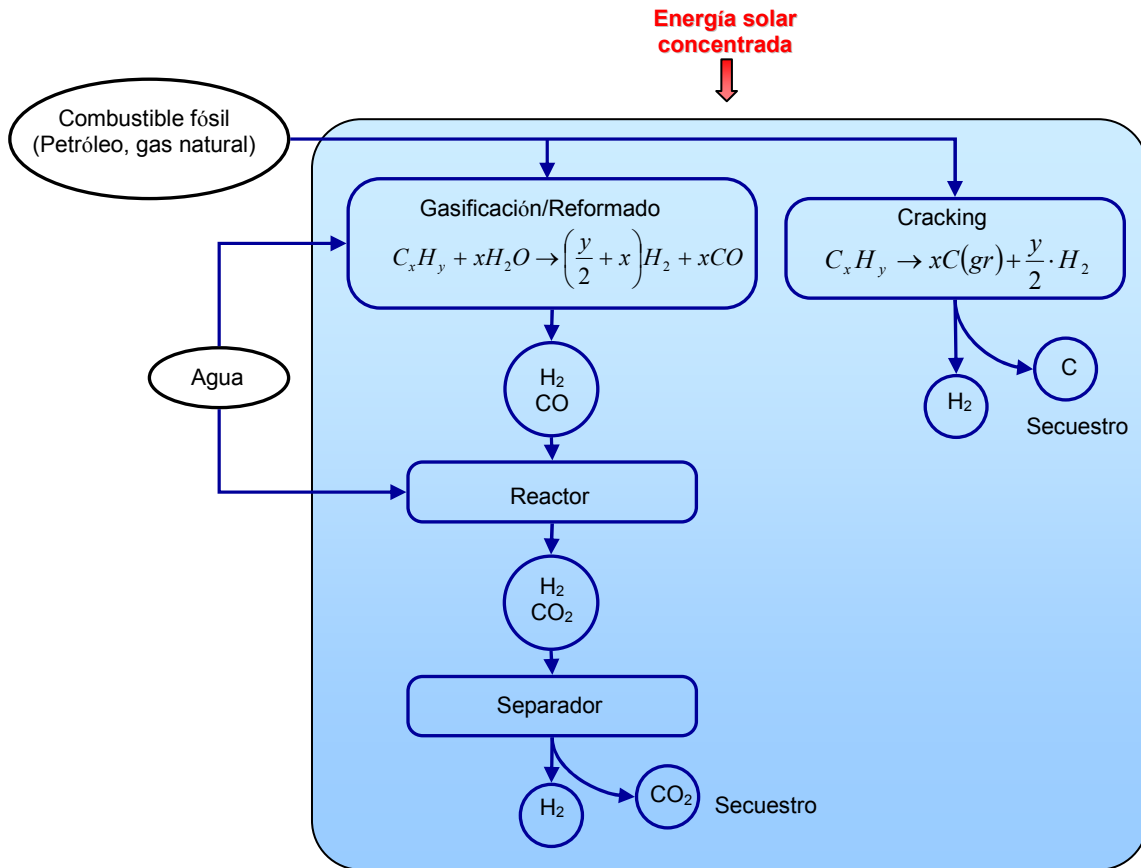


Fig. 8. Producción termoquímica de hidrógeno, a partir de combustibles fósiles y agua

Muchos de estos procesos se realizan a escala industrial, suministrando el calor de proceso quemando una parte significativa del combustible fósil de partida. Si la combustión es interna, existe una contaminación de los productos gaseosos, mientras que, si es externa, se produce una pérdida de rendimiento debido a las irreversibilidades asociadas a la transferencia indirecta de calor. La utilización de la energía solar como fuente de calor del proceso ofrece ciertas ventajas, entre otras, evitar la descarga de sustancias contaminantes a la atmósfera.

3.4. Análisis y optimización de los procesos termoquímicos de producción de hidrógeno a partir de energía solar

Desde el Grupo de Termotecnia de la ETSII, en colaboración con el CADES (Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible) se está realizando un análisis termodinámico de los métodos termoquímicos expuestos para producir hidrógeno a partir de energía solar.

En una primera fase se ha calculado el rendimiento termodinámico de dichos procesos, considerándolos, en primera aproximación, reversibles e ideales. Con el propósito de poder comparar de forma más clara todos ellos, en el caso de que estuvieran constituidos por más de dos pasos, se ha obtenido el ciclo bi-termo equivalente. De esta forma, cada ciclo queda caracterizado por dos temperaturas, una de foco caliente y otra de foco frío y, ocasionalmente, por la presión, en caso de que alguna o todas las

reacciones ocurran de forma presurizada. Como ejemplo, se ha incluido la variación del rendimiento del ciclo ZnO/Zn en función de la temperatura de la reacción endotérmica (T_1 , temperatura del foco caliente) y de la reacción exotérmica (T_2 , temperatura del foco frío).

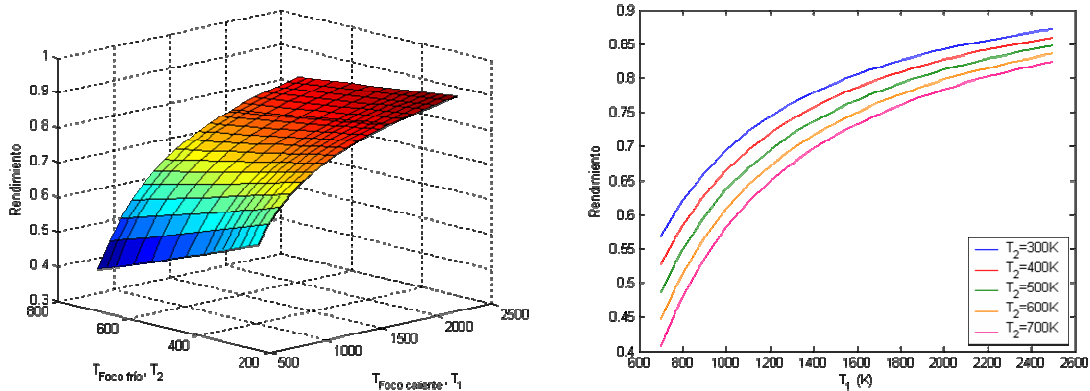
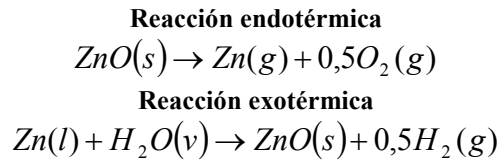


Fig.9. Variación del rendimiento termodinámico en el ciclo ZnO/Zn, en función de las temperaturas del foco caliente y del foco frío

Como se aprecia en la figura, los rendimientos teóricos que se obtienen son muy elevados. En la práctica, estos rendimientos, aunque altos, son sensiblemente inferiores, ya que hay que tener en cuenta las pérdidas, principalmente de dos tipos:

- Pérdidas por re-radiación, en el reactor termoquímico.
- Pérdidas en el proceso de enfriamiento, generalmente brusco, de los productos obtenidos en la reacción endotérmica y que van a ser utilizados como reactivos en el paso exotérmico.

Como conclusión importante, se ha podido observar la importancia de modelizar de forma adecuada la transferencia de calor en el subsistema solar, estableciendo un análisis de sensibilidad de las prestaciones del mismo. Se pretende determinar así el grado de fiabilidad de la superación de la temperatura umbral de la reacción endotérmica, cuestión que se abordará no sólo de forma teórica, sino también de forma experimental, tal y como se describe a continuación.

4. Análisis y diseño del sistema de concentración de la radiación solar

Como parte del proyecto PROFIT “Heliotérmica. Modelización a escala de sistemas térmicos de energía solar”, el Grupo de Termotecnia en colaboración, como ya se ha dicho, con la División de Tecnología Mecánica y la empresa *Inspira S.L.*, ha realizado el diseño de un seguidor solar, que actualmente está en fase de fabricación. Este

seguidor solar se ha diseñado con el objetivo de poder admitir, en un futuro, un concentrador solar tipo paraboloide.

Un seguidor solar se debe mover de tal manera que, en todo momento del día entre crepúsculo y ocaso, esté orientado de forma perpendicular a los rayos solares. Para ello, el seguidor que se ha diseñado dispone de dos ejes. El eje vertical proporciona el movimiento en ángulo de azimut, mientras que el eje horizontal en ángulo de elevación. Los detalles sobre estos dos ejes se aprecian en las figuras 10 y 11.

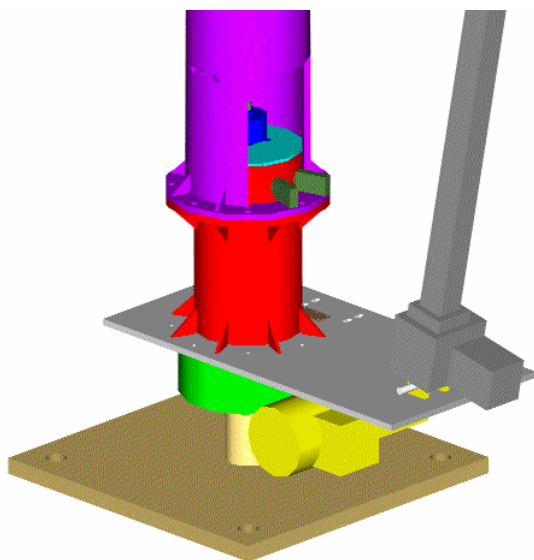


Figura 10. Vista tridimensional del azimut del seguidor solar

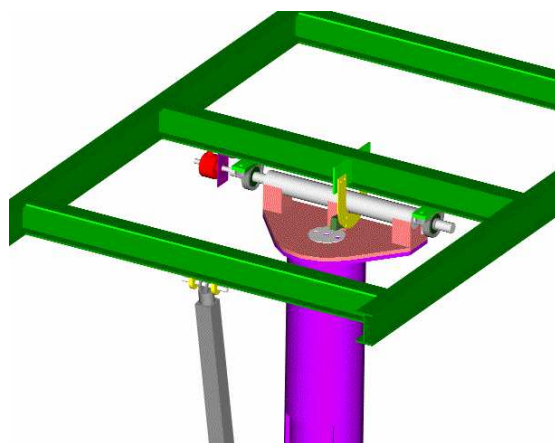


Figura 11. Vista tridimensional de la elevación del seguidor solar

La construcción, instalación y puesta a punto del seguidor solar constituye todo un reto de ingeniería industrial, cuya superación marcará un primer paso hacia un futuro Laboratorio Energético del Hidrógeno, en el complejo tecnológico de la UPM, en el Área Tecnológica del Sur, en Getafe.

Bibliografía

- [1] **GLATZMAIER, G; BLAKE, D; SHOWALTER, S.** "Assessment of Methods for Hydrogen production using Concentrated Solar Energy". NREL/TP-570-23629. Enero, 1998.
- [2] **HINO, R; HAGA, K; AITA, H; SEKITA, K.** "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam". Nuclear Engineering and Design (2004)
- [3] **PERKINS, C; WEIMER, A.W.** "Likely near-term solar-thermal water splitting technologies". International Journal of Hydrogen Energy 29, (2004)
- [4] **SCHUCAN, T.** "Case Studies of Integrated Hydrogen Systems". International Energy Agency. Hydrogen Implementing Agreement. Task 11: Integrated Systems.
- [5] **STEINFELD, A.** "Solar thermochemical production of hydrogen-a review". Solar Energy 30, 185-190 (2004)

Webgrafía

<http://aeh2.org/>

<http://www.energiasostenible.net>
<http://www.nrel.gov/hydrogen/>
<http://www.shec-labs.com/>