

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Producción De Electricidad Mediante Generación De Hidrógeno Vía Ciclo Termoquímico Solar Con Compuestos Metálicos

Autor: Rafael Castellano Del Río

Tutor: Alberto Gómez Barea

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2021



Proyecto Fin de Carrera
Grado en Ingeniería Química

Producción De Electricidad Mediante Generación De Hidrógeno Vía Ciclo Termoquímico Solar Con Compuestos Metálicos

Autor:

Rafael Castellano Del Río

Tutor:

Alberto Gómez Barea

Catedrático de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Termoquímico Solar Con Compuestos Metálicos

Autor: Rafael Castellano Del Río

Tutor: Alberto Gómez Barea

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Resumen

En el trabajo que se va a desarrollar en este documento se exponen, en primer lugar, algunas de las vías de producción de hidrógeno renovable actuales. A lo largo del mismo se desarrolla una de las vías planteadas, la obtención de hidrógeno renovable mediante ciclos basados en metales mediante energía solar térmica de concentración, con el fin de obtener electricidad renovable.

Para ello, se estudian las vías de concentración solar actuales, definiendo los parámetros característicos de cada una. Se desarrollan los ciclos basados en compuesto metálicos. Una vez definidas se identifican ciertos compuestos metálicos que a priori cumplen unas especificaciones que los hacen interesantes de instaurar en una planta con esta tecnología. Los compuestos metálicos planteados se estudian más a fondo, con el objetivo de ver si alguno de ellos sería implementable con la tecnología actual. A la vez, se expone una técnica alternativa posible para el desarrollo de este tipo de ciclos sin requerir una tecnología más desarrollada a la actual.

Una vez estudiados los compuestos, se selecciona uno, con el objetivo de plantear un ciclo completo, definiendo los balances de materia y energía dentro de cada uno de los equipos requeridos en el mismo.

Además, se estudian los rendimientos alcanzables mediante esta tecnología, con el fin de ver la viabilidad de esta y se presentan algunas modificaciones para valorar el desarrollo de la técnica.

Finalmente se resumen los rendimientos obtenidos tras la simulación de un ciclo ideal que incorporase esta tecnología en la actualidad.

Abstract

This document shows first, some of the actual sources of renewable hydrogen production nowadays, in order to select one to develop and study it deeper. The one that this document is based on is hydrogen produced through cycles based on metals using concentrated solar thermal energy, in order to produce renewable electricity.

To achieve that, actual solar concentration ways and their main parameters are studied, metallic-compounds cycles are studied. Then, potentials metallic compounds are identified and studied to see if any of them is valid to implementate in a plant with this technology. Also, some techniques that reduce required temperature for these processes are shown.

Once cycles are introduced, one of them is chosen and material and energy balances are defined in each of the phases of the cycle.

Cycle performance is calculated and shown, to see if this technique is profitable in energy production terms nowadays.

Índice

Resumen	17
Abstract	18
Índice	19
Índice de Tablas	20
Índice de Figuras	21
Notación	23
1 Introducción	25
1.1 <i>Energía Solar. Usos y Aplicaciones</i>	25
1.2 <i>El Hidrógeno Como Vector Energético</i>	26
1.3 <i>Ciclo Basado en Metales para la Obtención De Hidrógeno</i>	26
1.4 <i>Modelo de Obtención de Hidrógeno planteado</i>	27
1.5 <i>Objetivos e Interés del Proyecto</i>	28
2 Fundamentos Teóricos	29
2.1 <i>Obtención de Hidrógeno Mediante Concentración Solar</i>	29
2.2 <i>Obtención de Hidrógeno en Ciclos Termoquímicos de Concentración Solar vía Compuestos Metálicos</i>	30
2.3 <i>Etapas de un Ciclo Termoquímico Solar de Producción de Hidrógeno vía Reducción/Oxidación de Compuestos Metálicos</i>	32
2.3.1 <i>Etapa Solar</i>	32
2.3.2 <i>Etapa no Solar</i>	36
2.4 <i>Elementos de Captación Solar</i>	37
2.5 <i>Metales</i>	41
2.6 <i>Hidrógeno Producto del Ciclo</i>	42
2.7 <i>Visión Global del Ciclo de Producción de Hidrógeno Termoquímico de Concentración Solar</i>	43
3 Diseño	44
3.1 <i>Ubicación Geográfica de la Planta</i>	44
3.2 <i>Metales Estudiados para Implantación en un Ciclo Termoquímico</i>	45
3.2.2 <i>Propiedades Termodinámicas de los Principales Metales</i>	45
3.2.3 <i>Reducción Carbotérmica de Óxidos Metálicos</i>	48
3.2.4 <i>Selección Del Metal A Estudiar En Una Planta</i>	50
3.3 <i>Ciclo Termoquímico de Obtención de Hidrógeno Planteado</i>	50
3.3.1 <i>Balance de Materia y Energía</i>	51
3.4 <i>Rendimiento del Ciclo Planteado</i>	58
3.4.1 <i>Caracterización Termodinámica del Ciclo</i>	58
3.4.2 <i>Valores de Rendimiento Obtenidos dentro del ciclo Planteado</i>	63
3.5 <i>Conclusiones Generales</i>	66
Referencias	72

Índice de Tablas

Capítulo 2:

Tabla 2.1 – Resumen Tecnologías de Concentración Solar.

Capítulo 3:

Tabla 3.1 – Compuestos No Volátiles.

Tabla 3.2 – Compuestos Volátiles.

Tabla 3.3 – Temperatura Necesaria Diferentes Compuestos.

Tabla 3.5 – Valores Obtenidos Simulación Sin Recuperación De Calor.

Tabla 3.6 – Valores Obtenidos Simulación Con Recuperación De Calor.

Índice de Figuras

Capítulo 1:

Figura 1.1 – Ciclo Simplificado De Obtención De Hidrógeno Usando Compuestos Metálicos.

Capítulo 2:

Figura 2.1 - Vías Producción De Hidrógeno Mediante Concentración Solar. (Steinfeld, 2003)

Figura 2.2 – Ciclo Genérico De Obtención De Hidrógeno Vía Oxidación Metálica.

Figura 2.3 – Esquema De Los Intercambios De Calor Dentro Del Ciclo.

Figura 2.4.- Variaciones De ΔH_{rxn} , ΔG_{rxn} Y ΔS_{rxn} Para Una Reacción Solar Genérica. (Steinfeld Y Palumbo 2003)

Figura 2.5 – Reactor De Dos Cavidades Para La Reducción Cabotérmica Del Cinc (Epstein Et Al., 2006)

Figura 2.6 – Esquema Lecho Fluidizado (Steinfeld Et Al, 1995)

Figura 2.7 – Esquema Del Reactor ROCA (Haueter Et Al, 1999)

Figura 2.8 - Temperatura De La Cavidad Durante El Tiempo De Irradiación Y Porcentaje De Apertura Del Obturador (100%=Completamente Abierto). (Haueter Et Al, 1999)

Figura 2.9 – Tipos De Captadores Solares Más Utilizados

Figura 2.10 – Concentrador Cilindro-Parabólico

Figura 2.11 – Esquema De Un Concentrador Lineal Fresnel (Venegas Coll, 2017)

Figura 2.12 – Diferencia entre CCP y Concentradores tipo Fresnel (Fuente: ConcentraciónSolar.org.mx)

Figura 2.13 - Modelo de Torre Solar de Concentración

Figura 2.14 – Concentrador Solar de Disco

Figura 2.15 – Visión Global Del Ciclo De Obtención De Hidrógeno Mediante Concentración Solar Usando Compuestos Metálicos

Capítulo 3:

Figura 3.1 – Mapa Radiación Solar (Fuente: CTE)

Figura 3.2 – Variación De Energía Libre De Gibbs, Compuestos No Volátiles

Figura 3.3 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos Volátiles

Figura 3.4 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos No Volátiles, Reducción Carbotérmica

Figura 3.5 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos Volátiles, Reducción Carbotérmica

Figura 3.6 – Esquema Del Ciclo Planteado

Figura 3.7 – Variación Magnitudes Termodinámicas Para Reacción Solar

Figura 3.8 – Variación De La Composición Con La Temperatura, Reactor Solar

Figura 3.9 – Esquema Intercambios Materia Y Energía, Reactor Solar

Figura 3.10 – Variación Propiedades Termodinámicas Con La Temperatura, Reactor No Solar

Figura 3.11 – Esquema Intercambio Materia Y Energía, Reactor No Solar

Figura 3.12 – Esquema Intercambio Materia Y Energía, Intercambiador De Calor

Figura 3.13 – Variación Del Rendimiento Exergético Para Distintas Temperaturas Superiores Dentro De Un Ciclo Termoquímico. (Steinfeld, 2003)

Figura 3.14 – Rendimiento En Función Concentración Solar

Notación

M	Metal genérico
M_xO_y	Óxido metálico genérico
T	Temperatura
$\Delta G_{rxn} (T)$:	Variación de la Energía libre de Gibbs
$\Delta S_{rxn} (T)$:	Variación de Entropía
$\Delta H_{rxn} (T)$:	Variación de Entalpía
$\eta_{\text{absorción}}$	Rendimiento de Absorción
$e_{\text{absorbida}}$	Energía absorbida
$e_{\text{concentrador}}$	Energía entranda al concentrador
Q_{total}	Energía total absorbida
Q_{rerad}	Energía reradiada
α_{eff}	Absortancia Efectiva
Q_{apertura}	Energía llega al concentrador
ε_{eff}	Emitancia efectiva
A_{apertura}	Área de apertura
σ	Constante Stefan-Boltzmann
n	Cantidad de moles
\hat{C}	Capacidad concentración energía solar
I	Insolación normal solar
η_{Global}	Rendimiento global de la instalación
η_{Ciclo}	Rendimineto del ciclo
T_L	Temperatura inferior de operación
T_H	Temperatura superior de operación
η_{Carnot}	Rendimiento ciclo de Carnot análogo
T_{LS}	Límite superior de operación
Q_{HX}	Calor intercambiado en el intercambiador
$F_{i,e}$	Caudal de componente i a la entrada
$F_{i,s}$	Caudal de componente i a la salida
T_s	Temperatura de salida
T_e	Temperatura de entrada
Cp_i	Capacidad calorífica componente i
Q_{FC}	Calor intercambiado en la pila de combustible
Q_{C1}	Calor intercambiado en el cooler-1
Q_{C2}	Calor intercambiado en el cooler-2
W_{FC}	Trabajo obtenido en la pila de combustible
Q_{Solar}	Calor entrada reactor solar
P_{planta}	Potencia de la Planta

1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se va a realizar un estudio acerca de una de las vías de producción de energía mediante concentración de energía solar en desarrollo. Para ello, se van a introducir los principales usos de la energía solar en la actualidad para después explicar brevemente el modelo de generación de energía que se va a desarrollar a lo largo del trabajo.

1.1 Energía Solar. Usos y Aplicaciones

La energía solar, al tratarse de un recurso abundante, gratuito y renovable es utilizado en multitud de aplicaciones, con un mismo objetivo, transformar la energía recibida en apta para el consumo, tanto industrial cómo doméstico, dependiendo de la escala a la que se aplique.

Haciendo una clasificación, según su escala y su objetivo, podemos clasificar la energía solar como:

Energía Solar pequeña escala

Esta subcategoría hace referencia a las instalaciones cuyo uso es principalmente el doméstico. La energía solar suele ser consumida en la misma instalación dónde es captada y aunque se pudieran generar excedentes para su importación a la red, este no es el principal objetivo.

Es uno de los principales usos de la energía solar. Dejando a un lado los usos de la energía solar pasiva, se puede subdividir en dos subgrupos:

- **Energía Solar Fotovoltaica – Generación de Electricidad:** Cuando la radiación solar incide sobre una de las caras de las células fotoeléctricas que los componen, se genera una diferencia de potencial que provoca que los electrones salten de un lugar a otro. Este movimiento de electrones genera la corriente eléctrica. (Inarquia.es, 2020).

El objetivo de este tipo de placas es la generación directa de energía eléctrica para el consumidor o la red

- **Energía Solar Térmica – Generación de Calor:** La radiación solar se aprovecha en este tipo de sistemas para la generación de calor, generalmente para producir ACS (Agua Caliente Sanitaria). También puede ser utilizada para aclimatar edificios.

Energía Solar gran escala (Utility Scale)

Esta subcategoría hace referencia a la generación de energía a partir de energía solar a gran escala. De manera general, las principales plantas instaladas se pueden dividir en:

- **Energía Solar Fotovoltaica – Generación de Electricidad:** Generan electricidad, de igual modo que se haría en el uso doméstico, aprovechando la energía solar. Dentro de este tipo de centrales, se puede hacer otra subdivisión, según el uso (o no) de sistemas de concentración de energía solar:

Centrales Fotovoltaicas (PV system, del inglés: *Photovoltaic System*)

Centrales Fotovoltaicas de Concentración (CPV system, del inglés: *Cocentrator Photovoltaics*)

La diferencia entre ambas es el uso de un concentrador, que, cuando se usa reduce el área necesaria para la obtención de una cantidad de energía determinada.

- **Energía Termosolar de Concentración – Generación de Electricidad:** En este caso, la generación de energía eléctrica se produce a partir de vapor turbinado y que previamente ha sido obtenido gracias al calor generado al concentrar una gran cantidad de energía solar sobre una superficie pequeña.

Se observa cómo, las tecnologías implantadas en la actualidad, en su mayoría, tienen como objetivo la producción de electricidad. Es una tecnología bastante desarrollada e implantada en la actualidad, aunque tiene algunos inconvenientes como son la baja eficiencia de las plantas dedicadas a ello y la dependencia de la climatología en su rendimiento.

Ante estos problemas, surgen nuevas vías de aprovechamiento de la energía solar, como la que se va a presentar en este trabajo, la cual aprovecha la energía solar para la producción de hidrógeno, mediante la implementación de un ciclo que se va a exponer más adelante.

1.2 El Hidrógeno Como Vector Energético

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los problemas de la producción de electricidad mediante energías renovables, es la dependencia de la climatología. Esto es debido a la dificultad que presenta para su almacenaje.

El hidrógeno se postula como una potencial alternativa ante este problema. Algunas de sus ventajas son:

- Puede producir energía tanto eléctrica como mecánica, según se use en una pila de combustible o en un motor de combustión respectivamente.
- Su generación se produce a partir de agua, producto abundante en la Tierra.
- El producto de la reacción a partir de la cual se obtiene energía a partir del hidrógeno es agua.

Se observa el potencial carácter renovable y sostenible del hidrógeno como fuente de producción de energía.

1.3 Ciclo Basado en Metales para la Obtención De Hidrógeno

Los metales, tanto puros como presentes en determinados compuestos, en contacto con agua a alta temperatura producen una reacción, dando como productos, por un lado, el compuesto metálico oxidado y por otro, el hidrógeno puro producto de la disociación del agua.

En esta reacción es en la que se va a basar la tecnología que se va a desarrollar en este trabajo. Para poder plantear un ciclo que la aproveche, sería necesario contar con una segunda etapa donde el metal se redujese y quedase puro para volver a utilizarse.

Los óxidos metálicos, para su reconversión (reducción) en metales puros, suelen requerir de altos aportes de energía. Para poder plantear un ciclo donde se obtuviera hidrógeno de manera renovable sería necesario hacerlo a partir de tecnologías de concentración solar.

Cuando la energía solar recibida se emplea para llevar a cabo una transformación química se habla de termoquímica solar (Funken, 1991). El aporte de calor solar para promover una reacción endotérmica, en este caso la reducción del metal, es una fase común a todos los ciclos de obtención de hidrógeno que usan esta metodología.

1.4 Obtención de Hidrógeno mediante ciclos con óxidos metálicos

Con todo lo anterior expuesto, la manera más eficiente de plantear la obtención de hidrógeno mediante el uso de compuestos metálicos es mediante un ciclo que conste de dos etapas:

- Una primera etapa, donde el compuesto metálico oxidado se redujese, quedando como producto el metal puro.
- Una segunda etapa, donde el metal puro, se oxidase, quedando como productos, tanto el metal oxidado como el hidrógeno producto de la reacción.

Además de estas dos etapas, existiría mínimo otra más, donde se obtendría trabajo del hidrógeno. Así pues, el aporte de energía al ciclo se realizaría en la etapa solar, para la reducción del compuesto metálico y el trabajo se obtendría tras el aprovechamiento del hidrógeno, en una pila de combustible.

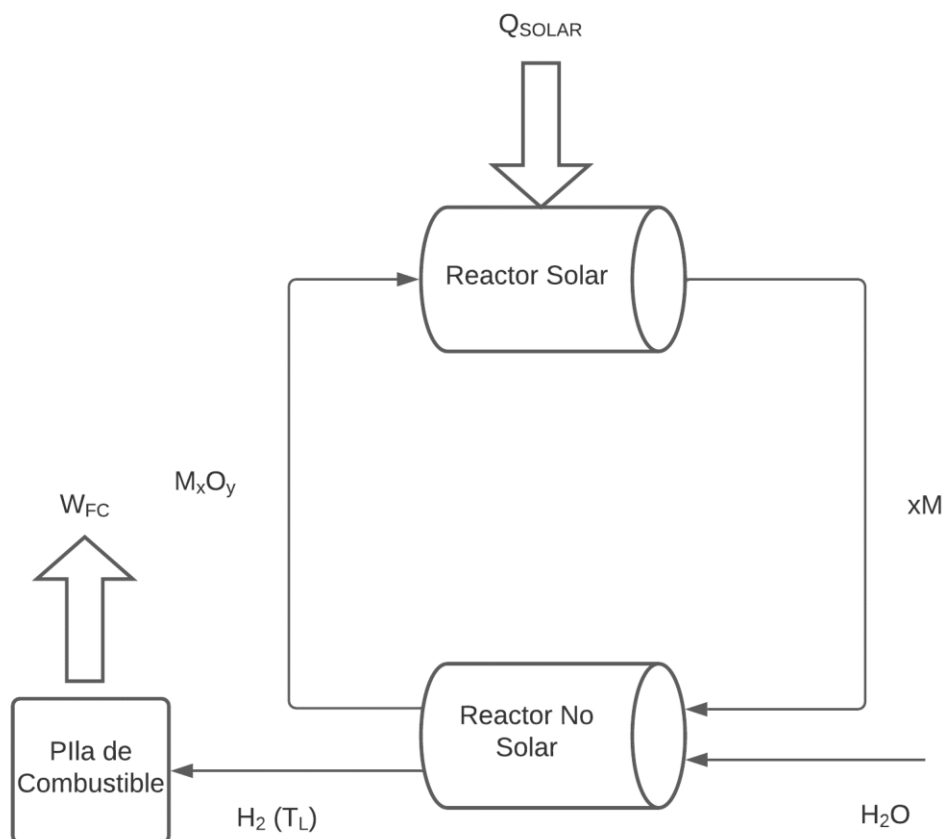


Figura 1.1 – Ciclo Simplificado De Obtención De Hidrógeno Usando Compuestos Metálicos

1.5 Objetivos e Interés del Proyecto

Dado que este tipo de ciclos no están actualmente implementados en la industria, se va a estudiar:

- Viabilidad de implantación de estos con la tecnología actual.
- Estudio de las temperaturas a alcanzar dentro de los reactores.
- Estudio de las variables termodinámicas de interés dentro del ciclo.
- Posibles Metales a utilizar dentro del ciclo y sus temperaturas requeridas.
- Temperaturas alcanzadas mediante tecnologías de concentración solar.
- Definición Ciclo Solar Termoquímico mediante concentración solar usando compuestos metálicos.
- Principales equipos requeridos en el ciclo.
- Estudio rendimientos alcanzables dentro del ciclo.

- Definición de corrientes en el ciclo. Balances de materia y energía en los equipos empleados.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Ya se ha introducido la tecnología que se va a estudiar en este trabajo para la obtención de hidrógeno. En este capítulo se va a explicar con más detalle dicha tecnología, mostrando tanto los ciclos como los elementos de captación solar que requeriría, así como las variables termodinámicas propias de las reacciones que tienen lugar en el ciclo.

2.1 Obtención de Hidrógeno Mediante Concentración Solar

La obtención de hidrógeno mediante energía solar concentrada, se puede llevar a cabo de diferentes formas. En la figura 2.1 (Steinfeld, 2003) se observan las vías en las que se obtiene el hidrógeno en la actualidad.

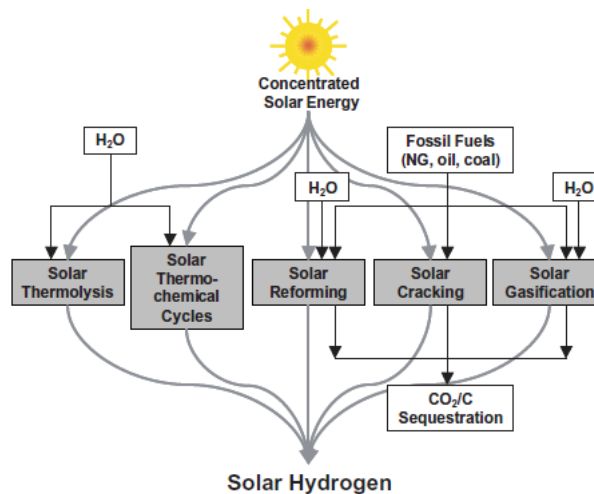


Figura 2.1 - Vías Producción De Hidrógeno Mediante Concentración Solar. (Steinfeld, 2003)

Hay cinco vías de producción de hidrógeno mediante el uso de energía solar concentrada

- **Termólisis Solar**

Este tipo de procesos consisten en aumentar la temperatura de una molécula hasta que se produzca su separación en al menos otros dos compuestos, para el caso del agua, hidrógeno y oxígeno

- **Ciclos Termoquímicos**

En este tipo de procesos, el hidrógeno se obtiene al plantear un ciclo, de al menos dos etapas, en donde en alguna etapa se aprovecha la energía solar para llevar a cabo una reacción, generalmente endotérmica, con el objetivo, directo o indirecto de producir hidrógeno.

- **Reforming Solar**

Este tipo de procesos están basados en introducir especies gaseosa como metano, carbono o monóxido de carbono en un reactor y haciéndolas reaccionar con agua, provocando la disociación de la molécula y la liberación de hidrógeno.

- Gasificación

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso (Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2009)

2.2 Obtención de Hidrógeno en Ciclos Termoquímicos de Concentración Solar vía Compuestos Metálicos

Es la vía de obtención de hidrógeno que se va a desarrollar en este trabajo.

Como ya se ha introducido, lo que hace interesante esta posibilidad es el planteamiento de un ciclo en el que hubiese un flujo continuo de materia, cuya única salida fuese el hidrógeno y algún gas no dañino para la atmósfera.

La obtención de hidrógeno, si se obvian los intercambios de energía dentro del ciclo, podría esquematizarse, para un compuesto metálico genérico M, de la siguiente manera:

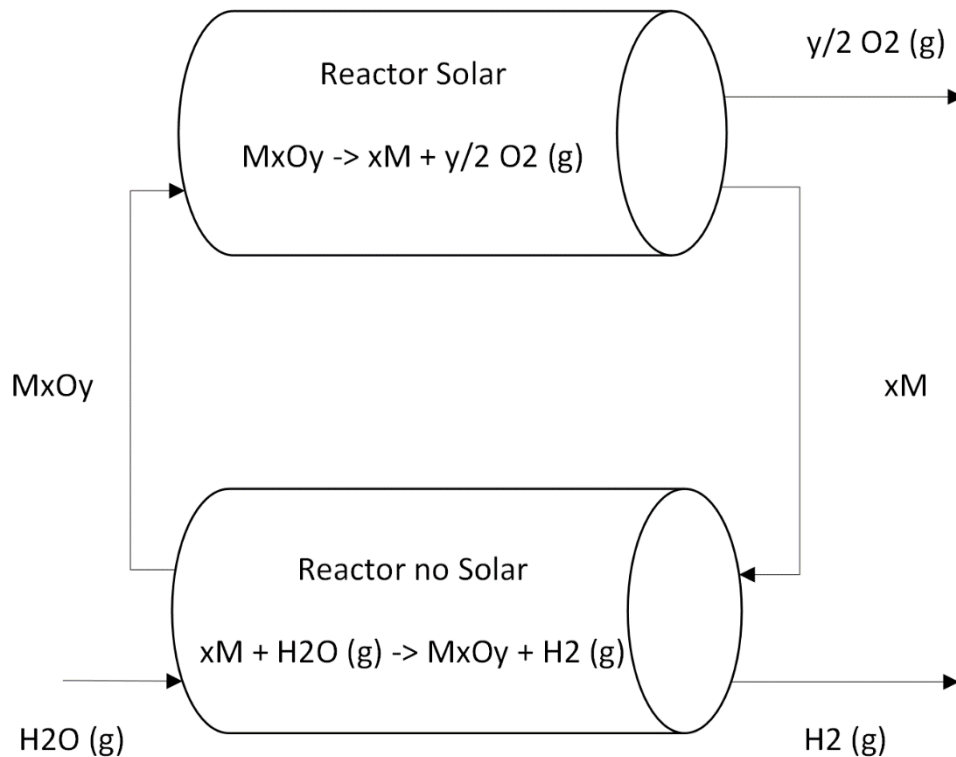


Figura 2.2 – Ciclo Genérico De Obtención De Hidrógeno Vía Oxidación Metálica

Dónde M hace referencia a un compuesto metálico genérico y MO a su forma oxidada.

Se observa cómo, el ciclo estaría dividido como mínimo en dos etapas:

- Una primera etapa, donde el óxido metálico se reduciría, quedando libre de oxígeno.
- Una segunda etapa, donde el metal puro se oxidaría en el proceso de disociación del agua.

La corriente de salida de hidrógeno del segundo reactor, aunque no está representado en la figura, tendría como objetivo ser almacenada en una pila de combustible para la posterior obtención de trabajo.

En relación con los intercambios de energía dentro del ciclo, tomado como volumen de control, quedarían esquematizados de la siguiente forma:

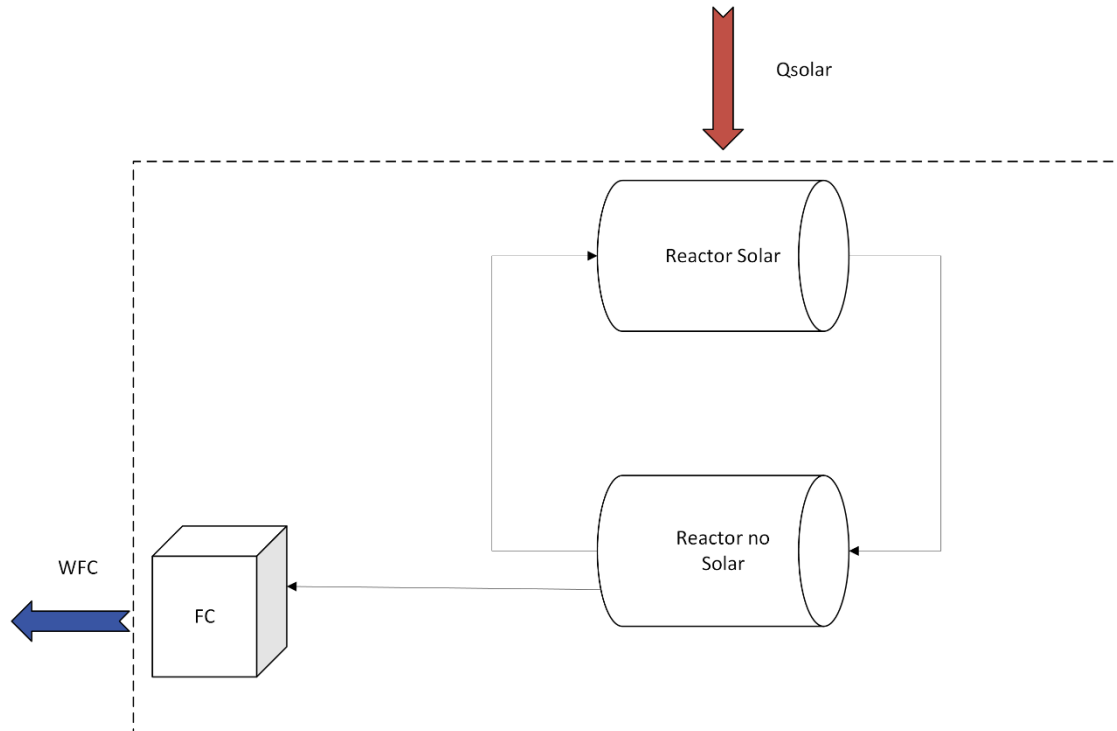


Figura 2.3 – Esquema De Los Intercambios De Calor Dentro Del Ciclo

Sin entrar a analizar los intercambios de energía dentro del ciclo asociados al enfriamiento o calentamiento de las corrientes y los asociados a las pérdidas por reradiación dentro de la absorción solar, el ciclo, básicamente tendría de un aporte de energía solar en la etapa de reducción del metal y una liberación de energía en forma de trabajo en la pila de combustible.

Este tipo de ciclos son especialmente atractivos dentro de las tecnologías de obtención de hidrógeno, ya que ofrecen la posibilidad de gran producción a un bajo coste, al ser el aporte de energía de procedencia solar.

Existen otros tipos de ciclos en función de los compuestos adicionales a los metales y la necesidad de implementación de más etapas, pero dentro de este trabajo se va a estudiar los ciclos de disociación de agua en dos etapas.

2.3 Etapas de un Ciclo Termoquímico Solar de Producción de Hidrógeno vía Reducción/Oxidación de Compuestos Metálicos

2.3.1 Etapa Solar

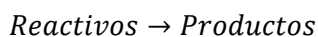
La primera etapa, común a todos los ciclos y compuestos metálicos potencialmente utilizables dentro de esta tecnología, es la etapa solar.

En esta etapa, el calor concentrado mediante los sistemas de captación se aprovecha para llevar a cabo una reacción en la que el óxido metálico, producto de la reacción en la que se produce el hidrógeno, se reduce, quedando disponible para volver a utilizarse en la siguiente etapa.

Las reacciones que se llevan a cabo en este reactor suelen tener un fuerte carácter endotérmico. La reducción de óxidos metálicos es una reacción que generalmente requiere de grandes aportes de energía.

2.3.1.1 Termodinámica Asociada a la Reacción Termoquímica en la Etapa Solar

Considerando una reacción química genérica:



Existen tres variables termodinámicas que son muy útiles a la hora de caracterizarla, más aún cuando se enfoca desde el carácter renovable del que se quiere dotar al ciclo:

- Variación de entalpía de la reacción, ΔH_{rxn} . Este parámetro indica la cantidad total de energía que habría que aportar a la reacción para que esta se lleve a cabo.
- Variación de la energía libre de Gibbs, ΔG_{rxn} . Este parámetro indica la cantidad de energía que tiene que ser suministrada a la reacción para que se lleve a cabo en forma de trabajo, por ejemplo, en forma de trabajo eléctrico.
- Variación de entropía, ΔS_{rxn} . Este parámetro, multiplicado por la temperatura, $T\Delta S_{rxn}$, hace referencia a la cantidad de energía que puede ser suministrada al proceso de forma reversible en forma de energía solar térmica.

Las tres variables, están relacionadas mediante la fórmula:

$$\Delta G_{rxn}(T) = \Delta H_{rxn}(T) - T \cdot \Delta S_{rxn}(T) \quad (1)$$

Cuando la variación de energía libre de Gibbs es igual a cero, la reacción ocurre de manera espontánea y todo el aporte energético necesario viene dado en forma de calor:

$$\Delta H_{rxn}(T) = T \cdot \Delta S_{rxn}(T) \quad (2)$$

Para el caso que se va a plantear en este trabajo, esto ocurre a alta temperatura y se corresponde con la temperatura es la que habría que alcanzar dentro del reactor para dotar al ciclo del carácter renovable deseado.

El comportamiento de las tres variables, para una reacción endotérmica, de forma aproximada, se puede ver reflejado en la siguiente figura (Steinfeld y Palumbo, 2003):

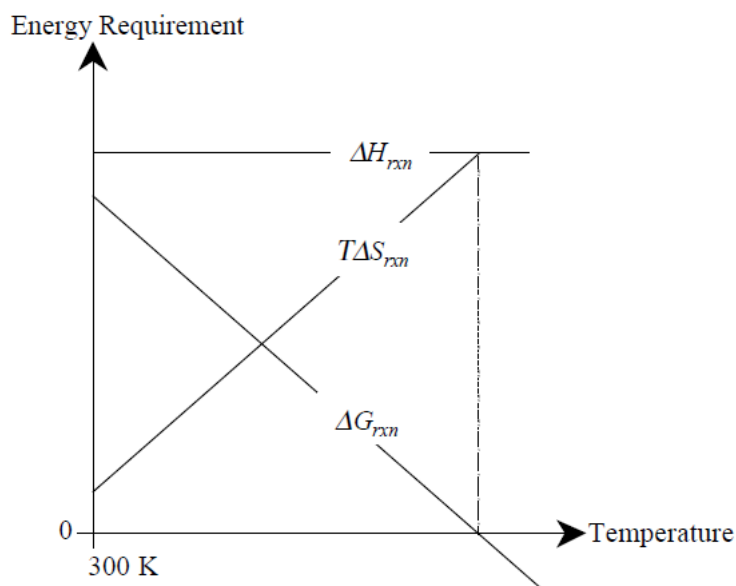


Figura 2.4.- Variaciones De ΔH_{rxn} , ΔG_{rxn} Y ΔS_{rxn} Para Una Reacción Solar Genérica. (Steinfeld Y Palumbo 2003)

En esta figura se muestra gráficamente lo descrito anteriormente. Para la temperatura a la cual la energía libre de Gibbs toma valor cero, la reacción transcurre, de manera espontánea, sólo con el aporte solar.

Por este motivo, en los últimos años se han desarrollado tanto reactores como tecnologías de concentración solar, para así poder promover reacciones altamente endotérmicas, únicamente utilizando energía solar, con el objetivo directo o indirecto de producción de energía.

2.3.1.2 Reactores Solares Termoquímicos de alta Temperatura

Los reactores solares involucrados en procesos termoquímicos solares de alta temperatura son una tecnología todavía en desarrollo, aunque muchos se han probado en pequeña escala y posteriormente escalado para ver su funcionamiento a gran escala. Es por ello que, antes de hablar de rendimientos y temperaturas esperados en el ciclo, es interesante ver algunos ejemplos de reactores solares que se han desarrollado en los últimos años.

Hay que mencionar que todos estos reactores que se van a introducir a continuación van acompañados de un sistema de concentración solar, tema que se trata más adelante dentro de este capítulo.

En primer lugar, hay que introducir la parte encargada de recibir la radiación solar concentrada, cuyo nombre es el receptor. Es el encargado de transferir el calor, bien al reactor directamente o a un fluido caloportador, dependiendo del proceso al que vaya destinado esta energía acumulada. Al operar con altas temperaturas, el receptor debe garantizar las menores pérdidas posibles debidas a intercambios de calor con el ambiente.

Si se sigue la clasificación propuesta por Elisa Alonso Romero, 2014; los reactores se pueden clasificar en dos subgrupos:

- **Receptores/reactores de absorción indirecta:** Existe una superficie, normalmente opaca que separa la radiación y el elemento que se pretende calentar.
- **Receptores/reactores de absorción directa:** La radiación solar penetra directamente y es absorbida por el sólido o el fluido que se encuentre en su interior.

La existencia de la superficie opaca suele afectar al flujo de calor que reciben los reactivos, normalmente disminuyéndolo, lo que podría descartar este tipo de reactores para la tecnología que se quiere desarrollar en este trabajo.

A continuación, se van a mostrar algunos ejemplos de reactores que se han probado para llevar a cabo reacciones similares a las propuestas hasta ahora en este documento.

Reactor de dos cavidades para la Reducción Carbotérmica del Cinc – Absorción Indirecta.

Se trata de un modelo de reactor, basado en dos cámaras; en la superior se recibía el flujo de energía solar que, mediante un absorbedor pasaba ese flujo de energía hacia la parte inferior, en la que se encontraba un lecho de óxido de cinc y carbono y se hacía entrar gas de arrastre. Los productos de la reacción, salían, en forma gaseosa arrastrados por el gas de arrastre.

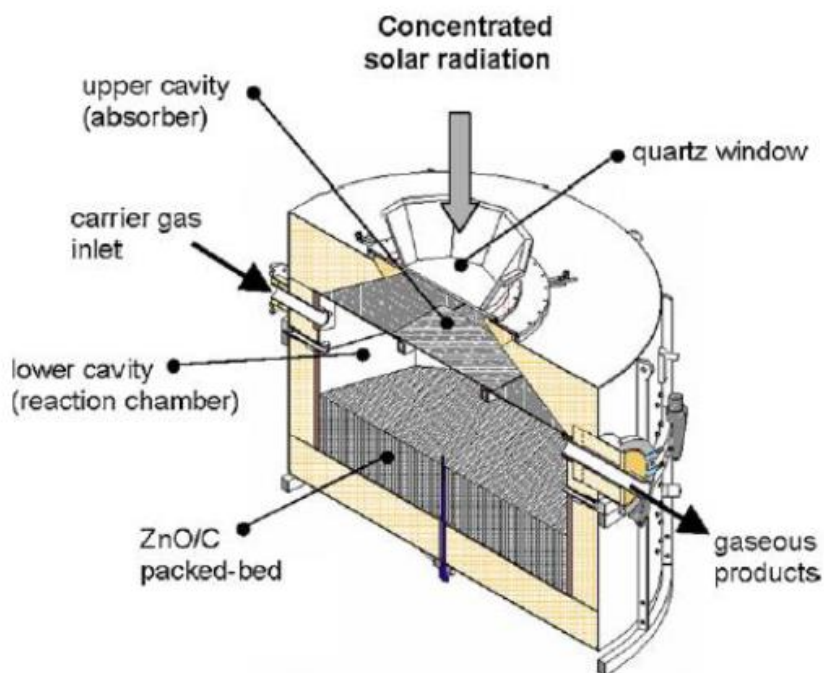


Figura 2.5 – Reactor De Dos Cavidades Para La Reducción Cabotérmica Del Cinc (Epstein At Al., 2006)

Este reactor fue escalado hasta 300 kW y probado en un rango de temperaturas de 1000-1200°C con un rendimiento térmico del 30% (SolarPACES, 2009).

Reactor de lecho fluidizado para la reducción de ZnO con CH₄ – Absorción Directa

Se trata de un reactor, propuesto por Steinfeld et al (1995) para la reducción de ZnO con CH₄. Consiste en un tubo de cuarzo irradiado lateral y uniformemente con la ayuda de una envoltura.

Se ha probado a escala de laboratorio, lográndose temperaturas de hasta 1373K y con conversiones de CH₄ de hasta el 93%.

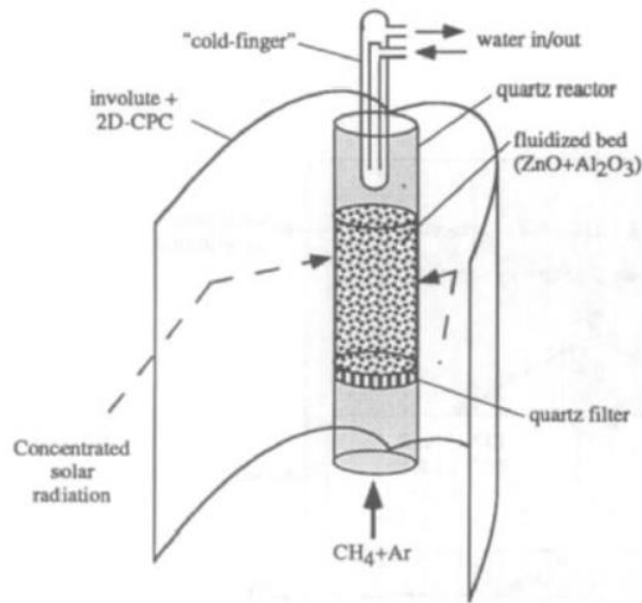


Figura 2.6 – Esquema Lecho Fluidizado (Steinfeld Et Al, 1995)

Reactores Rotativos – Absorción Directa

Puede que este tipo de tecnologías de reactores sean unas de las más idóneas para este tipo de procesos, ya que su desarrollo está muy avanzado en la actualidad. Se trata de reactores, con cierto ángulo de inclinación, que giran alrededor de un eje para reducir los gradientes, tanto de temperaturas como de concentraciones. Este tipo de reactores se pueden adaptar a los procesos de concentración solar, como se va a mostrar a continuación.

Haueter et al. (1999) desarrollaron un reactor concebido para la reducción de óxido de cinc a cinc metálico, cuyo nombre es ROCA.

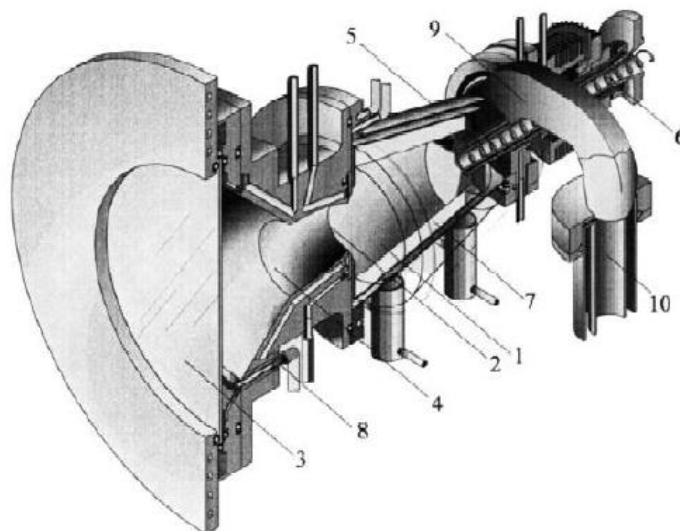


Figura 2.7 – Esquema Del Reactor ROCA (Haueter Et Al, 1999)

El diseño de este reactor permite que la radiación solar, que incide sobre una ventana de cuarzo (3) alcance directamente a los reactivos, lo que provoca que la reacción comience de manera casi instantánea.

Se midieron la temperatura en función de la apertura del obturador y del tiempo, lo que arrojó el siguiente gráfico (Haueter et al, 1999):

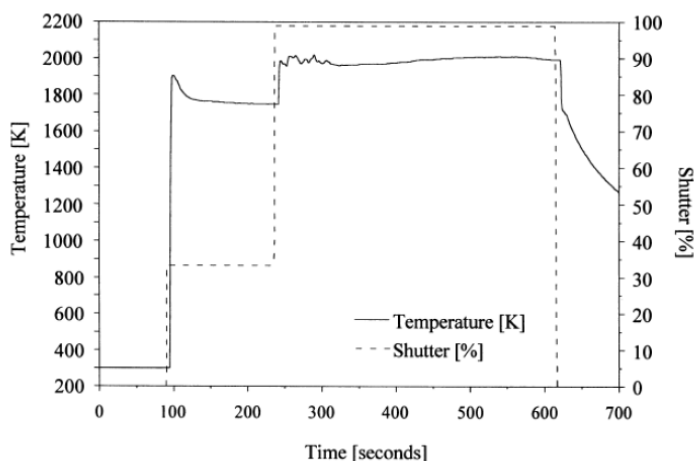


Figura 2.8 - Temperatura De La Cavity Durante El Tiempo De Irradiación Y Porcentaje De Apertura Del Obturador (100%=Completamente Abierto). (Haueter Et Al, 1999).

En el gráfico se observa cómo, con este tipo de reactores se puede llegar a alcanzar temperaturas superiores a las necesarias en muchas de las reacciones termoquímicas presentes en este proyecto.

Esta técnica se ha seguido desarrollando y en la actualidad, existen muchos prototipos de este tipo de reactores que son utilizados para muchas aplicaciones, no sólo termoquímicas.

2.3.2 Etapa no Solar

La segunda etapa, en la que se obtiene el producto deseado (hidrógeno), se produce sin aporte externo de energía. La reacción es exotérmica, aunque el calor desprendido en esta segunda etapa no se suele aprovechar, ya que no es significativo comparado con el que hay que aportar en la primera etapa.

Esta etapa no requiere de un gran esfuerzo para llevarse a cabo, sin embargo, es importante en el ciclo, ya que es la que determina la temperatura inferior de operación, la cual marca el límite en cuanto a rendimiento que podría llegar a tener el ciclo.

2.4 Elementos de Captación Solar

Como se menciona en el subcapítulo anterior, para que se produzca la reducción del metal es necesario suministrar al sistema energía para que la reacción de reducción se produzca.

La reducción de metales, etapa que se quiere conseguir mediante el aporte solar, suele ser una reacción fuertemente endotérmica para la cual hay que suministrar mucha energía.

El principal problema a la hora de abordar el ciclo objeto de este trabajo en la realidad es la obtención de dicha cantidad de energía, ya que suele llevar asociadas altas temperaturas de trabajo, lo cual es complicado cuando se quiere que el proceso sea puramente solar.

Es por ello que los elementos de captación solar que se vayan a utilizar dentro del sistema deben garantizar altas concentraciones de energía.

Atendiendo a los cuatro sistemas de captación solar más utilizados en la actualidad y a su tecnología, se puede hacer la siguiente clasificación: (Najla El Gharbi, 2011)

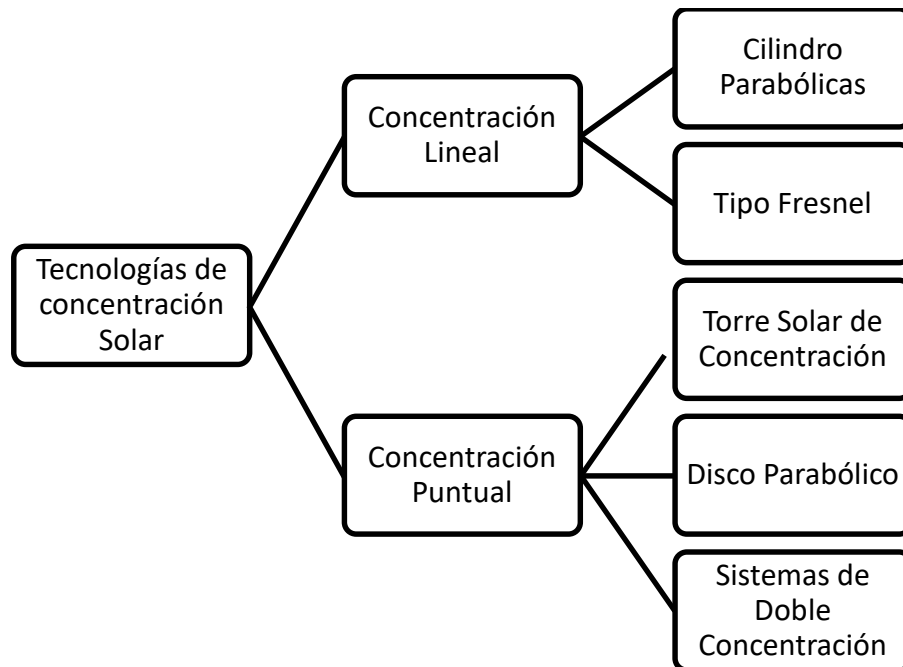


Figura 2.9 – Tipos De Captadores Solares Más Utilizados

Se observa cómo, se distingue entre la concentración en “línea”, es decir, concentrar la energía a lo largo de una línea o en un solo punto.

2.4.1 Concentración Solar Lineal

- Concentradores Cilindro-Parabólicos (Parabolic Trough)

Este tipo de concentrador utiliza hileras de espejos de forma cilindro parabólica. Por el foco de la parábola pasa el receptor, que recibe la radiación y calienta un fluido caloportador.



Figura 2.10 – Concentrador Cilindro-Parabólico

En cuanto a rendimiento, los valores típicos (Steinfeld, 2001) para este tipo de captadores son de 30-100 suns, (1 sun equivale a 1 kW/m^2). La temperatura máxima que se suele alcanzar con este tipo de captadores es de unos 400°C .

En la práctica, la mayor planta de producción de energía instalada está localizada en California y cuenta con 8 plantas CCP con una capacidad instalada de 340 MWe.

- Concentradores Lineales Tipo Fresnel

Al igual que el otro modelo de concentración lineal, en esta tecnología se aprovecha la reflexión de los heliostatos. Estos heliostatos poseen un motor y un sistema de seguimiento, que orienta los mismos en función de la posición del sol.

El receptor, es el elemento que en primer lugar recibe la radiación de los heliostatos, dicho receptor, a través de un receptor secundario redirige la radiación y la concentra en una superficie más pequeña, el absorbedor.

Todos estos elementos se pueden apreciar en esta figura (Venegas Coll, 2017):

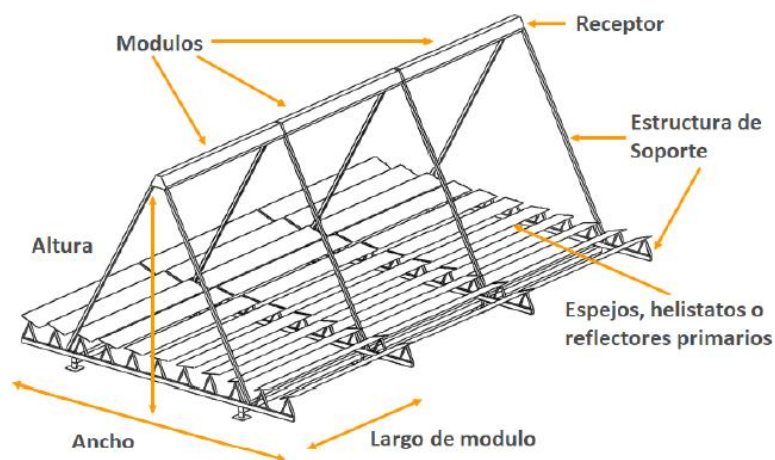


Figura 2.11 – Esquema De Un Concentrador Lineal Fresnel (Venegas Coll, 2017)

Es una técnica bastante similar a los CCP, en esta figura (<http://www.concentrationsolar.org.mx/concentracion-solar/canal-parabolico-y-fresnel>) se muestra la principal diferencia, el uso de los reflectores:

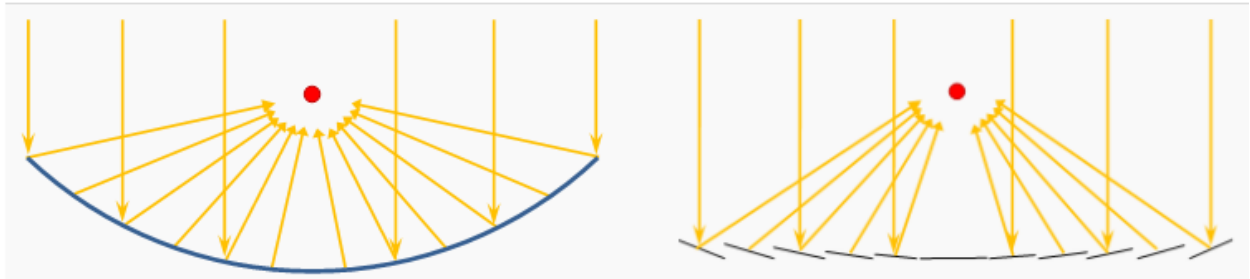


Figura 2.12 – Diferencia entre CCP y Concentradores tipo Fresnel (Fuente: Concentración solar.org.mx)

Al igual que en el anterior caso, la temperatura que se alcanza (Fuente: solar-energía.net) es de unos 450 °C como máximo, los valores de captación solar son de 30-100 kW/m².

2.4.2 Concentración Solar Puntual

- Torres Solares de Concentración

Esta disposición para la concentración de energía solar se basa en una serie de heliostatos (normalmente entre 100 y 1000 unidades) apilados bajo una torre central.

Estos heliostatos reflejan la radiación en un punto de la torre, situado a una altura a la cual se evitan los sombreados de los heliostatos. Además, los heliostatos suelen poseer un Sistema de posicionamiento que aprovecha al máximo la radiación.



Figura 2.13 - Modelo de Torre Solar de Concentración

Es una tecnología bastante asentada y con muchas plantas operando con ella.

Normalmente, las temperaturas a las que se opera son del entorno de los 1000°C y la potencia generada, (Steinfeld, 2003) suele oscilar entre los 500-5000 kW/m².

Esta tecnología en la última década ha experimentado un desarrollo significativo, llegándose a alcanzar temperaturas de 2000°C.

- Concentradores de Disco (Parabolic Disc)

Son dispositivos unitarios, que constan de reflectores, de forma circular, encargados de reflejar la luz solar y concentrarla en un punto; un concentrador, que capta la energía solar del reflector y un sistema de seguimiento, para orientarlos de manera perpendicular al sol, dicho sistema funciona gracias a un motor.



Figura 2.14 – Concentrador Solar de Disco

Los valores, tanto de concentración como de temperatura son superiores a los obtenidos en los concentradores lineales, así pues, un valor típico para la concentración de energía esperado (Steinfeld, 2003) es de 1000-10000 kW/m².

2.4.3 Resumen Tecnologías de Concentración

Tecnología	Tipo de Concentración	Valores típicos de Potencia	Valores típicos de Temperatura
Concentradores Cilindro – Parabólicos	Lineal	30 – 100 kW/m ²	400 °C
Concentradores Tipo Fresnel	Lineal	30 – 100 kW/m ²	400 °C
Torre Solar de Concentración	Puntual	500 – 5000 kW/m ²	2000 °C
Concentradores de Disco	Puntual	1000 – 10000 kW/m ²	2000 °C

Tabla 2.1 – Resumen Tecnologías de Concentración Solar

La capacidad de concentración de energía de los sistemas de concentración lineales es inferior a la que se puede conseguir utilizando tecnología de concentración puntual. Como se va a mostrar a continuación, la energía necesaria para conseguir la reducción del metal es muy alta, lo que obliga a contar con un sistema de concentración puntual en este tipo de plantas.

Este apartado es uno de los limitantes a la hora de operar a escala industrial con este tipo de tecnologías, pero el desarrollo de las tecnologías existentes y la creación de nuevas (ej: sistemas de doble concentración solar) hacen pensar en la viabilidad de este tipo de aplicaciones a medio-corto plazo.

2.5 Metales

Son varios los compuestos estudiados para este tipo de ciclos. A medida que las tecnologías de captación solar se han ido desarrollando, se han ido adicionando más compuestos potencialmente válidos para esta tecnología, ya que el rango de temperaturas alcanzables en el reactor solar es mayor.

Los ciclos con pocas etapas, en particular, los basados en la disociación de agua en dos etapas, ejemplo que se ha planteado en este documento, son muy atractivos, más aún cuando se involucran en ellos metales no tóxicos, lo que los hace más seguros.

A diferencia de los ciclos de electrólisis, en este tipo de ciclos, se espera poder alcanzar mayores rendimientos, ya que no requieren de la transformación intermedia de energía solar en eléctrica. En cambio, en este tipo de ciclos el hidrógeno sería producido indirectamente a través de la energía solar suministrada en la primera etapa, lo que se prevé, podría aumentar los rendimientos.

Uno de los factores que determina el rendimiento que se podría alcanzar en una planta que utilizase esta tecnología es la temperatura necesaria dentro del reactor solar, lo cual viene definido por el compuesto empleado en el ciclo. A la hora de elegir un metal que podría ser utilizado en un ciclo de estas características son varias las premisas que hay que tener en cuenta.

- Los compuestos con temperaturas muy superiores a 2500 K son difíciles de implementar con la tecnología actual.
- Los compuestos que requieran de etapas intermedias electrolíticas tenderán a tener menores rendimientos.
- Deberían evitarse compuestos tóxicos, los cuales son menos seguros. De la misma manera los corrosivos.
- Algunos compuestos requieren de técnicas avanzadas de separación, lo que aumentaría los costes dentro del ciclo.

Atendiendo a estas premisas, los ciclos más estudiados en la actualidad son los basados en el estaño (SnO_2/SnO), manganeso ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$), hierro ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, FeO/Fe), cinc (ZnO/Zn) y cerio ($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$).

Dentro de los metales, se puede hacer una distinción según el estado de agregación a la salida del reactor solar. Los metales con mayor punto de fusión y ebullición, los cuales, con la tecnología actual saldrían del reactor solar en un estado no gaseoso, son denominados compuestos no volátiles. Una de las ventajas de estos compuestos es la facilidad de separación de los mismos en la corriente de salida, ya que se encontrarían en un estado de agregación diferente al gaseoso, estado en el que se encontrarían el resto de productos.

Los metales con menor punto de fusión son denominados compuestos volátiles y abandonarían el reactor solar en estado gaseoso. Para su separación se requeriría de un enfriamiento. Este enfriamiento tiene como desventaja la posibilidad de su recombinación con oxígeno, presente en la corriente de salida.

2.6 Hidrógeno Producto del Ciclo

Una vez obtenido el hidrógeno dentro del ciclo, es almacenado en una pila de combustible. La reacción que se lleva a cabo dentro de la misma es la oxidación del hidrógeno, dando como producto agua:



Para medir la energía liberada en esta reacción dentro del ciclo, se va a hacer uso de la variable termodinámica energía libre de Gibbs de la reacción, la cual aporta el valor de la energía máxima en forma de trabajo que se podría obtener de la reacción a cierta temperatura.

Como el producto de la reacción en la pila de combustible es agua, esta puede ser reutilizada en el ciclo, para volver a producir hidrógeno, quedando así cerrado el mismo.

2.7 Visión Global del Ciclo de Producción de Hidrógeno Termoquímico de Concentración Solar

A continuación, se muestra un esquema global simplificado de cómo quedaría el ciclo global.

Quedan por definir los equipos de acondicionamiento dentro de las corrientes que intervienen en el ciclo, los cuales se van a especificar en el siguiente capítulo, dándose a la vez valores de rendimientos en los cuales están involucrados.

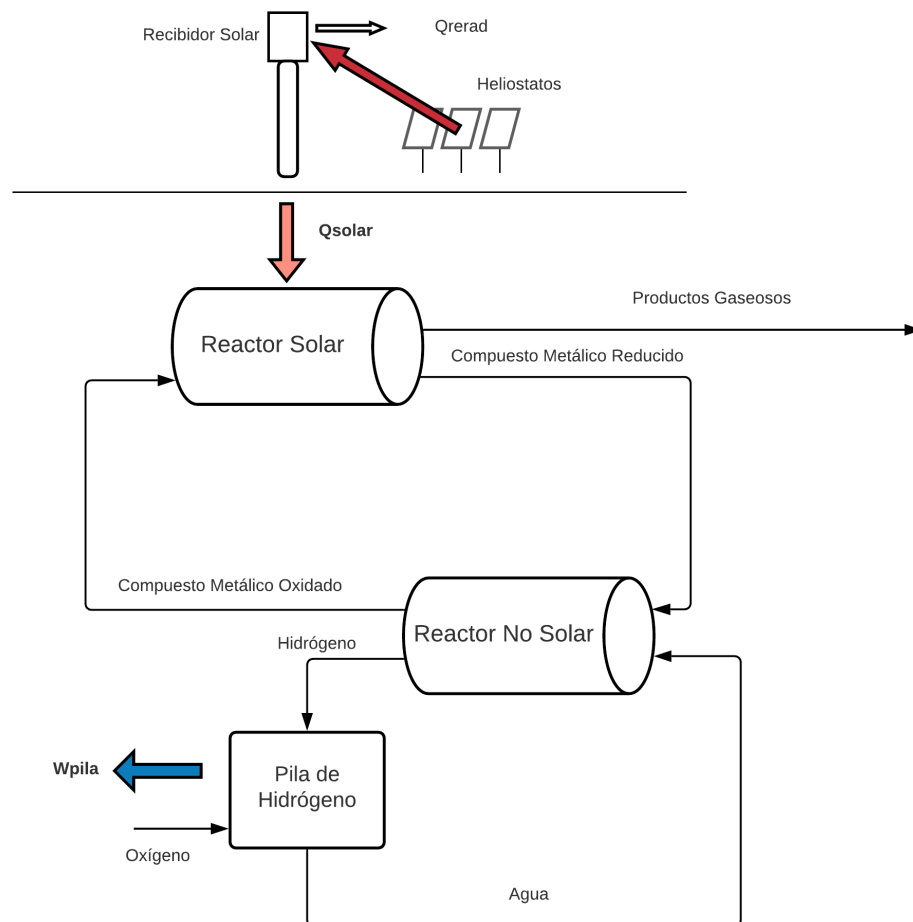


Figura 2.15 – Visión Global Del Ciclo De Obtención De Electricidad Mediante Concentración Solar Usando Compuestos Metálicos

Una vez revisados los aspectos más generales sobre este método de producción de hidrógeno, es el momento de revisar las propiedades termodinámicas de algunos metales propuestos y, una vez seleccionado uno, estudiar un potencial ciclo para el mismo y los rendimientos esperables dentro de él.

3.1 Ubicación Geográfica de la Planta

En procesos donde se requieren altos aportes de energía de procedencia solar, es fundamental el estudio de la ubicación donde dicho proceso se va a instaurar, para ver la viabilidad técnica del proyecto y los valores de radiación esperados.

Zonas Climáticas dentro de la Península

El CTE (Código Técnico de la Edificación) proporciona este mapa:

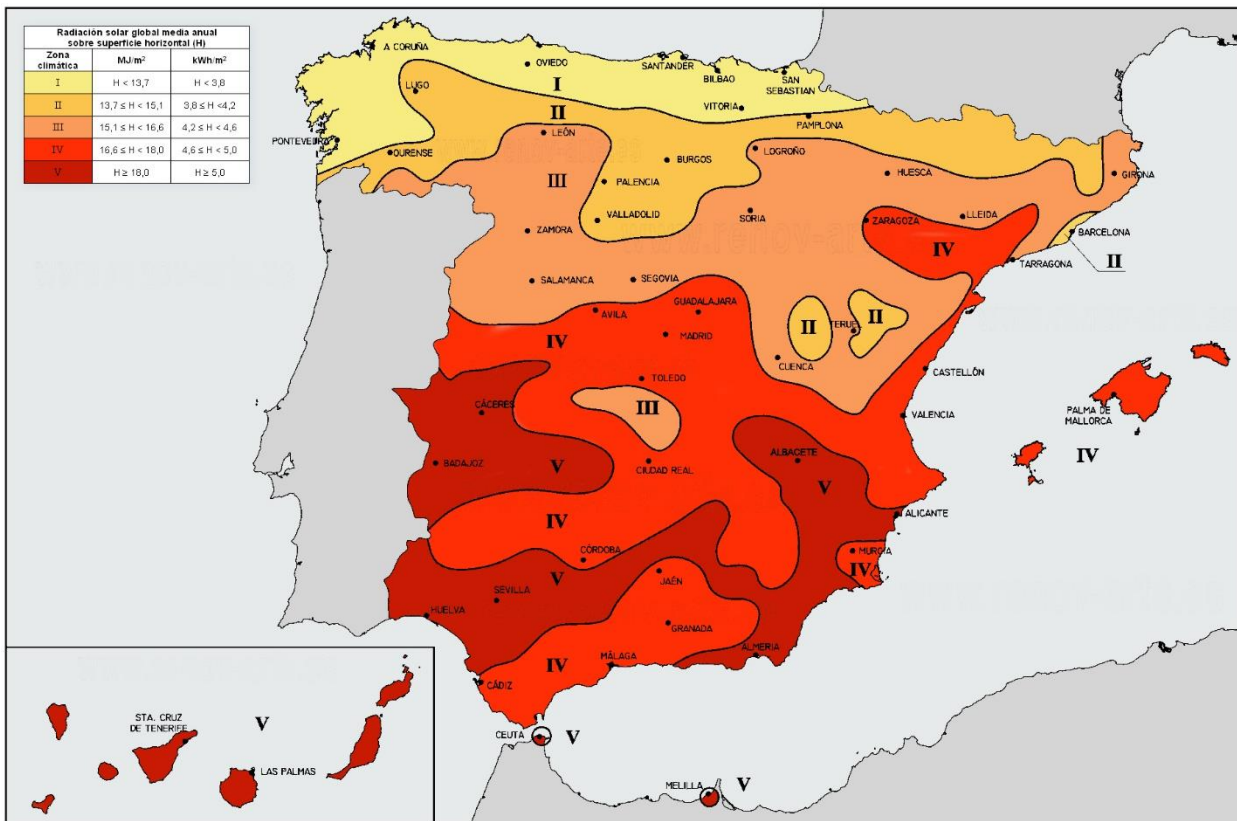


Figura 3.1 – Mapa Radiación Solar (Fuente: CTE)

En él se observa que al sur de la península es donde más radiación solar se recibe en España (Zonas V). Este factor es clave, ya que la tecnología requerirá de grandes cantidades de energía para llevar a cabo las reacciones.

Un valor de radiación normal media diaria mínimo que debería tener la zona en la que se ubique una planta con esta tecnología debería ser entorno a 1000 W/m². Cualquier ubicación dentro de las zonas de mayor radiación diaria de la península deberían, a priori cumplir esta premisa, ya que en algunas se registran radiaciones diarias medias superiores a 4000 W/m².

3.2 Metales Estudiados para Implantación en un Ciclo Termoquímico

Una vez establecida la ubicación y estudiados los niveles de radiación esperados en la misma, el siguiente paso es establecer el metal con el que se va a operar en el ciclo termosolar.

3.2.2 Propiedades Termodinámicas de los Principales Metales

Como se ha detallado en el capítulo anterior, son varios los potenciales metales que se pueden instaurar en una planta de estas características.

Se va a mostrar la variación de las propiedades termodinámicas de los compuestos nombrados en el apartado anterior con la temperatura, para determinar el rango de temperatura con el que habría que operar en función del compuesto elegido.

Para determinar la variación de las propiedades con la temperatura, se va a requerir, en primer lugar, de la ecuación 2.x, la cual relaciona la energía libre de Gibbs, la entalpía y el producto de la entropía por la temperatura.

La entropía se calcula mediante la fórmula:

$$\Delta S_r(T) = \Delta S_r^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (4)$$

Donde $\Delta S_r(T)$ hace referencia a la variación de entropía para la reacción a una temperatura T, ΔS_r^0 a la variación de entropía estándar, a una temperatura T_0 y $C_p(T)$ a la variación de la capacidad calorífica con la temperatura.

La entropía de reacción estándar se calcula según la fórmula:

$$\Delta S_r^0(T) = \sum_{i=1}^{n_p} \nu_{i,p} * (\Delta S_{i,f}^0) + \sum_{i=1}^{n_r} \nu_{i,r} * (\Delta S_{i,f}^0) \quad (5)$$

Donde ν hace referencia al coeficiente estequiométrico de las especies (negativo para los productos y positivo para los reactivos), el subíndice p hace referencia a los productos, el subíndice r hace referencia a los reactivos y $\Delta S_{i,f}^0$ hace referencia a la entropía de formación estándar de un compuesto i.

La entalpía, varía con la temperatura según la fórmula:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (6)$$

Donde $\Delta H_r(T)$ hace referencia a la variación de entalpía para la reacción a una temperatura T y ΔH_r^0 a la variación de entalpía estándar, a una temperatura T_0 .

La entalpía de reacción estándar se calcula según la fórmula:

$$\Delta H_r^0(T) = \sum_{i=1}^{n_p} \nu_{i,p} * (\Delta H_{i,f}^0) + \sum_{i=1}^{n_r} \nu_{i,r} * (\Delta H_{i,f}^0) \quad (7)$$

Donde $\Delta H_{i,f}^0$ hace referencia a la entalpía de formación estándar de un compuesto i.

La capacidad calorífica de cada especie se calcula mediante la fórmula:

$$C_p(T) = A + B * 10^{-3}T + C * 10^5 T^{-2} + D * 10^6 T^2 \quad (8)$$

Donde A, B, C y D son constantes propias de cada compuesto para el que se calcule la capacidad calorífica.

Una vez mostradas las ecuaciones que se van a utilizar para los cálculos, se seleccionan las reacciones con las que se va a trabajar. En este caso, se van a seleccionar 4 reacciones de los metales más estudiados para este tipo de tecnologías. Las propiedades de los compuestos se van a seleccionar del software HSC Chemistry 9.5.

Se van a seleccionar dos reacciones de compuestos no volátiles, la reacción de reducción del dióxido de cerio a trióxido de cerio, donde el cerio se reduce de Ce^{+4} a Ce^{+3} y la reacción de reducción del monóxido de hierro a hierro puro. Además, se van a estudiar dos reacciones de óxidos volátiles, la reducción del monóxido de cinc a cinc puro y la reducción del dióxido de estaño a monóxido de estaño.

Todos los compuestos que se han seleccionado para el estudio de sus propiedades termodinámicas cumplen con las premisas de no toxicidad y no necesidad de etapas intermedias mostradas en el anterior capítulo, lo que los convierten en compuestos a priori aptos, a falta de comprobación de la temperatura necesaria en el reactor solar, para la implantación en un ciclo de disociación de agua en dos pasos.

El objetivo de este cálculo es la determinación de la temperatura a la cual la reacción es espontánea sólo con el aporte solar, por lo que se va a mostrar una gráfica dónde sólo se tenga en cuenta la variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura.

Compuestos No volátiles.

La variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura para las dos reacciones nombradas anteriormente se muestra en la siguiente gráfica:

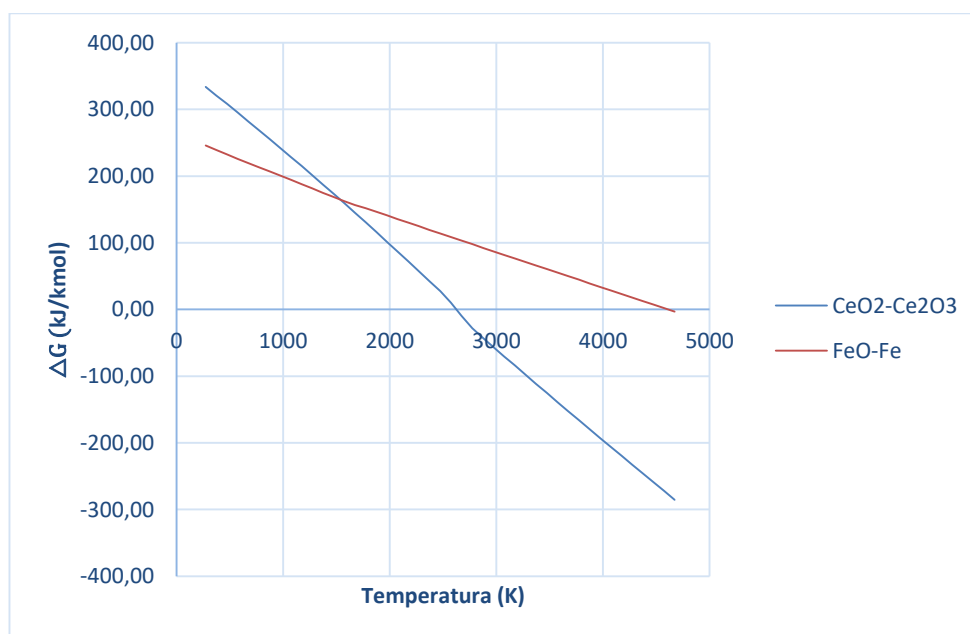


Figura 3.2 – Variación De Energía Libre De Gibbs, Compuestos No Volátiles

Si se resume en una tabla:

Reacción	Clasificación compuesto	Temperatura ($\Delta G_r(T)=0$)
$2 \text{ CeO}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ O}_2$	No volátil a temperaturas alcanzables en la actualidad	< 2700 K
$\text{FeO} = \text{Fe} + 0,5 \text{ O}_2$	No volátil a temperaturas alcanzables en la actualidad	> 4500 K

Tabla 3.1 – Compuestos No Volátiles

Se observa cómo el monóxido de hierro requiere de una temperatura demasiado elevada e inalcanzable con la tecnología actual de concentración solar. Además, a esa temperatura el hierro se encontraría en fase gaseosa, lo cual, pese a ser un compuesto no volátil en los rangos de temperatura actuales alcanzables, lo convertiría en un compuesto volátil a la temperatura a la que habría que operar.

En cambio, el cerio sí que muestra una temperatura alcanzable (o muy próxima) con la tecnología actual.

Compuestos Volátiles

La variación de la energía libre de Gibbs para las dos reacciones seleccionadas se muestra en la siguiente gráfica:

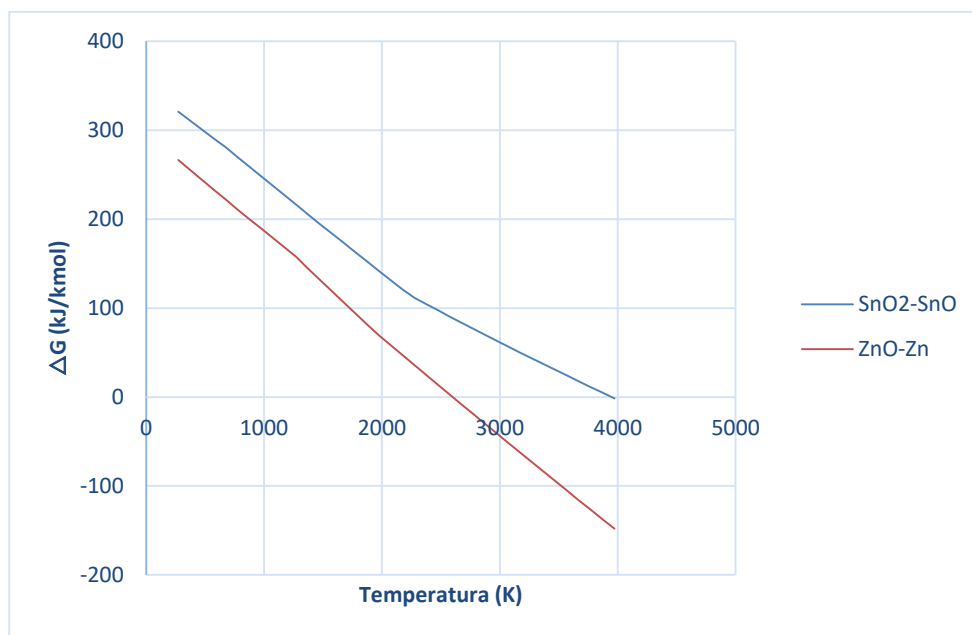


Figura 3.3 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos Volátiles

Reacción	Clasificación compuesto	Temperatura ($\Delta G_r(T)=0$)
$\text{SnO}_2 = \text{SnO} + 0,5 \text{O}_2$	Volátil a temperaturas alcanzables en la actualidad	> 3900 K
$\text{ZnO} = \text{Zn} + 0,5 \text{O}_2$	Volátil a temperaturas alcanzables en la actualidad	< 2700 K

Tabla 3.2 – Compuestos Volátiles

En este caso, el monóxido de cinc es la reacción más favorable para alcanzarse con la tecnología actual. La reducción del dióxido de estaño requiere de una temperatura fuera del alcance en la actualidad, mismo caso que el monóxido de hierro.

3.2.3 Reducción Carbotérmica de Óxidos Metálicos

Ya que la temperatura que se requiere dentro de la etapa solar de este tipo de ciclos es muy elevada, se han estudiado otras posibilidades para hacer que esta disminuya.

Una de las opciones más interesantes planteadas es la adicción de carbono, cuya recombinación con el oxígeno produce monóxido de carbono, lo que provoca que la temperatura a la cual la reacción transcurre de manera espontánea se vea drásticamente reducida.

Como prueba, se van a volver a recalcular las temperaturas necesarias para las cuatro reacciones, pero en esta ocasión adicionando carbono en la reacción.

Compuestos no volátiles

La variación de la energía libre de Gibbs con la temperatura para las dos reacciones carbotérmicas en las que intervienen compuestos no volátiles planteadas, se muestra a continuación:

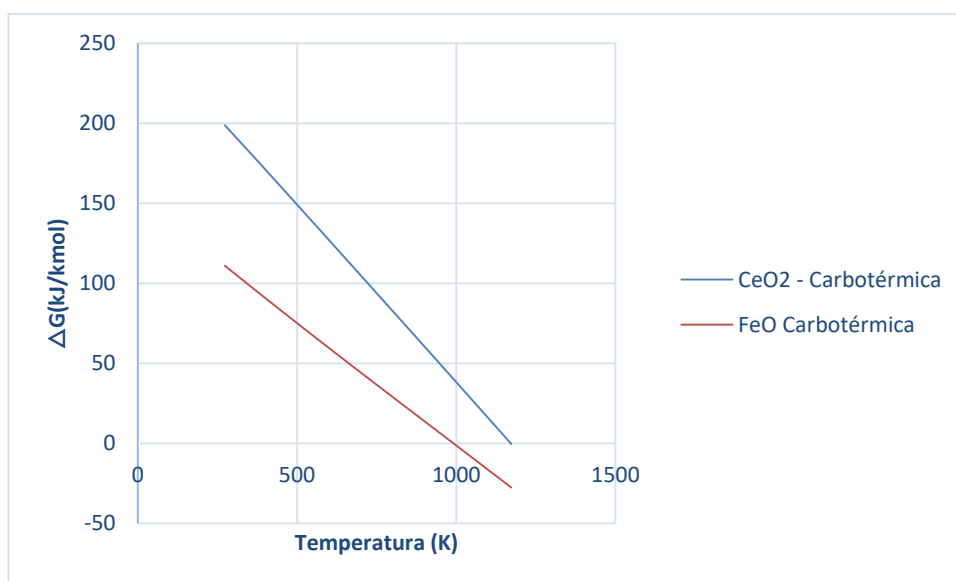


Figura 3.4 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos No Volátiles, Reducción Carbotérmica

Compuestos Volátiles

De la misma manera, para los compuestos volátiles:

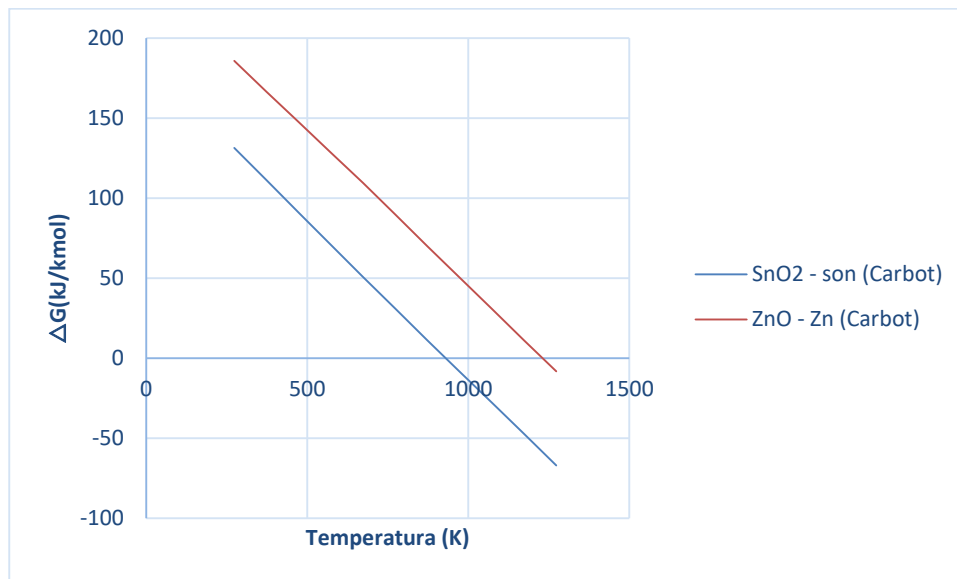


Figura 3.5 – Variación Energía Libre De Gibbs, Compuestos Volátiles, Reducción Carbotérmica

Si se resumen los resultados obtenidos al reducir carbotérmicamente y se comparan con los obtenidos en el proceso sin adición de carbono:

Reacción	Clasificación Compuesto	Temperatura (($\Delta G_r(T)=0$))	Temperatura (($\Delta G_r(T)=0$)) Carbotérmica
CeO₂ - Ce₂O₃	No volátil	< 2700 K	< 1300 K
FeO – Fe	No volátiles	> 4500 K	< 1000 K
SnO₂ – SnO	Volátil	> 3900 K	< 900 K
ZnO – Zn	Volátil	< 2700 K	< 1400 K

Tabla 3.3 – Temperatura Necesaria Diferentes Compuestos

Se observa cómo, sería posible, mediante la adición de carbono, reducir la temperatura necesaria en el reactor solar significativamente.

3.2.4 Selección Del Metal a Estudiar En Una Planta

Se han planteado cuatro reacciones posibles con cuatro compuestos, además de su versión carbotérmica. Se ha comprobado que la reducción carbotérmica es alcanzable con la tecnología actual para todos ellos, pero la implementación de esta técnica es algo más compleja en el reactor, al tener que adicionar carbono, además, uno de los productos del ciclo es monóxido de carbono, frente al oxígeno obtenido en los ciclos donde no se adiciona carbono.

Dentro de los ciclos donde no interviene el carbono, dos reacciones son alcanzables con la tecnología actual de concentración solar, dichas reacciones son las asociadas a los compuestos cerio y cinc.

Ya que el cerio presenta una temperatura de reacción aceptable, no es tóxico, no requiere de etapas adicionales dentro del ciclo y es más fácil de separar, ya que es un compuesto no volátil, se va a seleccionar dicho compuesto para el estudio de su implantación en un ciclo.

3.3 Ciclo Termoquímico de Obtención de Hidrógeno Planteado

Se va a plantear un ciclo termoquímico de obtención de hidrógeno en dos etapas para la reducción del dióxido de cerio, una vez producido, se va a aprovechar dicho hidrógeno, mediante una pila de combustible, para producción de electricidad.

En este ciclo, tendrían lugar dos reacciones, mostradas a continuación:

Reacción Solar:



Reacción no Solar:



Además de estas dos reacciones, se requiere de acondicionamiento de las corrientes del ciclo, para ello se van a utilizar intercambiadores de calor con el objetivo de elevar o reducir la temperatura de las corrientes necesarias.

El ciclo planteado es el siguiente:

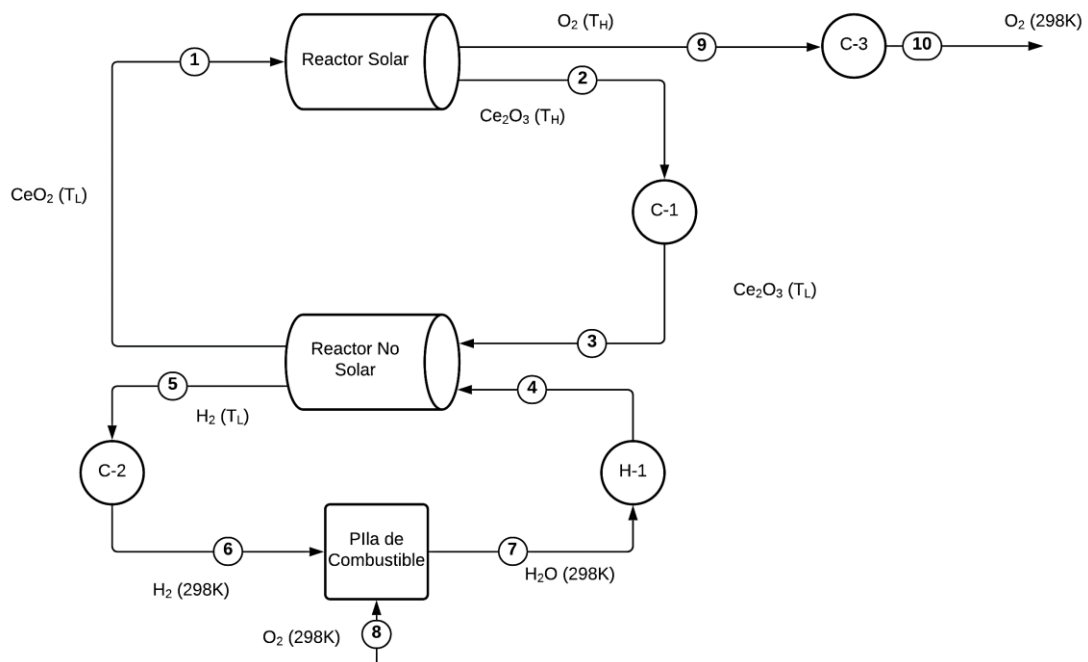


Figura 3.6 – Esquema Del Ciclo Planteado

Dentro del ciclo, aparecen dos temperaturas importantes a la hora de definir los rendimientos en el mismo. Por un lado, aparece la temperatura superior de operación, T_H , para su definición, hay que tener en cuenta conversión a esa temperatura y que la reacción transcurra de manera espontánea a esa temperatura.

La otra temperatura que aparece dentro del ciclo es la temperatura inferior de operación, T_L . Dicha temperatura se obtiene de la aplicación de las ecuaciones termodinámicas $\Delta G(T)$, a la reacción no solar, teniendo en cuenta que la reacción, al igual que la solar, debería de transcurrir de manera espontánea para dicha temperatura.

Por otro lado, aparecen varios intercambiadores de calor dentro del ciclo. Estos intercambiadores están nombrados según su función (C, del inglés *Cooler* y H, del inglés *Heater*) y distinguidos por un número.

La reacción dentro de la pila de combustible, así como la expulsión del oxígeno al exterior se producen a la temperatura ambiente, supuesta 298K.

3.3.1 Balance de Materia y Energía

Se va a plantear un balance de materia y energía para cada uno de los equipos en el ciclo, analizando las corrientes de entrada y salida y la conversión en cada reactor.

3.3.1.1 Reactor Solar

Es la etapa de aprovechamiento de la energía solar concentrada colectada en la torre solar. Dentro de este equipo se produce la reducción del metal. Dicha reacción se va a suponer que transcurre a presión constante y a una temperatura a la cual se logra únicamente mediante el aporte solar.

La reacción que se produce dentro del mismo es la siguiente:



La relación entre la entalpía, la entropía y la temperatura para la reacción se muestra en la siguiente gráfica:

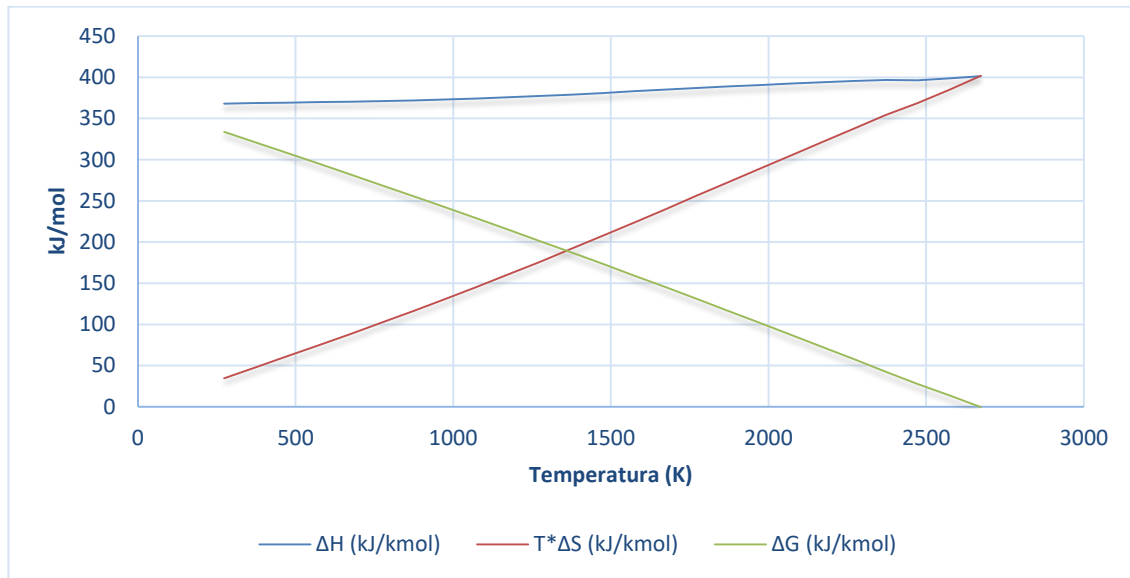


Figura 3.7 – Variación Magnitudes Termodinámicas Para Reacción Solar

El valor de temperatura para la que la energía libre de Gibbs toma un valor de cero es 2673K. Dicho valor es el mínimo a alcanzar dentro del reactor solar. Para ese valor, la energía que habría que aportar a la reacción, la entalpía de reacción tiene un valor de 401,3 kJ/kmol. Al haberse planteado la reacción según la ecuación 10, habría que tener en cuenta que los valores de las magnitudes vienen dados por dos moles reaccionados, así pues, la energía necesaria para que reaccione un solo mol de monóxido de cerio sería la mitad.

Se debe analizar el equilibrio dentro del reactor para poder determinar la conversión dentro del mismo y poder definir las corrientes de entrada y salida en el equipo.

Para ello, se hace uso de las funciones termodinámicas anteriores, hayando, mediante ellas la constante de equilibrio a presión constante, K_p , ya que el reactor se ha supuesto isóbaro.

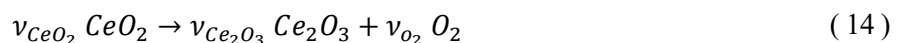
$$K_p = \exp\left[\frac{-\Delta G_r^T}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-\Delta H_r^T + T\Delta S_r^T}{RT}\right] \quad (12)$$

De este modo, la evolución de los productos gaseosos dentro del reactor, al calcular K_p , se podría calcular, teniendo en cuenta la cantidad inicial de cada uno y la presión dentro del mismo.

La presión parcial en equilibrio del oxígeno tendría un valor de:

$$P_{O_2}^{eq} = K_p^{1/\nu_{O_2}} \quad (13)$$

Siendo ν el coeficiente estequiométrico descrito en la reacción:



A partir de la presión parcial, utilizando la ley de Dalton, considerando mezcla ideal de gases:

$$p_i^{eq} = y_i^{eq} * p_T \quad (15)$$

Considerando i un compuesto genérico de la reacción.

El número de moles en la reacción en un instante distinto al equilibrio, se calcularía cómo:

$$N_i^{rq} = N_i^{eq} - N_i^o \quad (16)$$

Siendo los superíndices rq y o indicadores de los moles en la reacción en un instante cualquiera y los iniciales para un compuesto i.

Por otro lado, los moles correspondientes a las fases no gaseosas se calcularían cómo:

$$N_{reactivo,i} = N_{reactivo,i}^o + \frac{\nu_{reactivo,i}}{\nu_{O_2}} * N_i^{rq} \quad (17)$$

$$N_{producto,i} = N_{producto,i}^o + \frac{\nu_{producto,i}}{\nu_{O_2}} * N_i^{rq} \quad (18)$$

De esta forma, simulando las cantidades de las especies en el equilibrio en función de la temperatura a la presión de 1 bar, la evolución de estas sería:

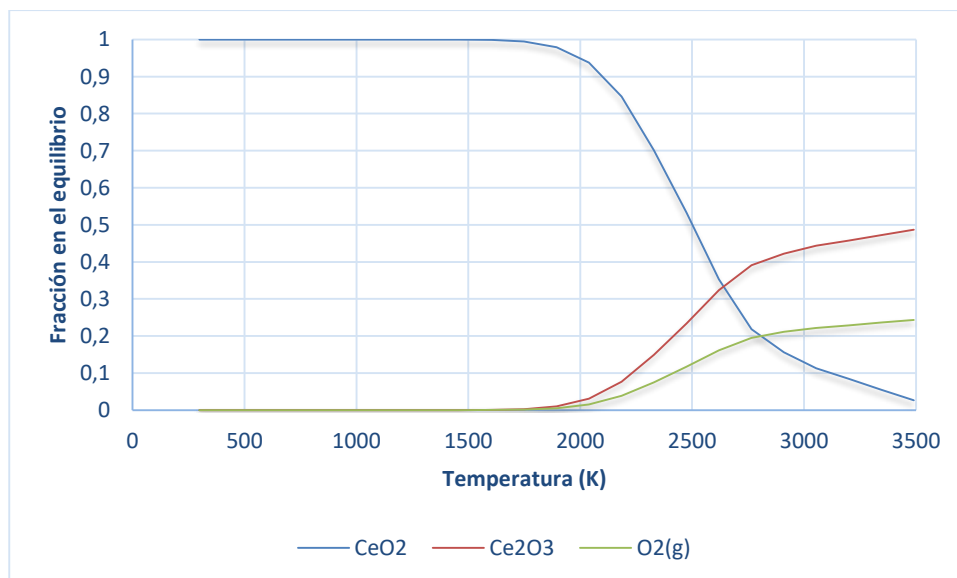


Figura 3.8 – Variación De La Composición Con La Temperatura, Reactor Solar

Se observa cómo la reacción se llevaría a cabo de forma completa a temperaturas superiores a los 3500 K.

Esta conversión podría verse aumentada para una temperatura dada mediante la disminución de presión en el reactor, ya que, según el principio de Le Chatelier, al disminuir la presión en un reactor de volumen dado, la reacción en el equilibrio se desplazaría hacia donde existen mayor número de moles gaseosos, es decir, hacia los productos, aumentando así la conversión en el mismo.

Luego la temperatura elegida para operar dentro del reactor debe ser la menor posible, para que pueda ser alcanzada mediante la tecnología actual y se minimicen las pérdidas por rerradiación, pero consiguiendo conversiones lo suficientemente altas para considerar conversión completa dentro del mismo.

Los intercambios de materia y energía en el equipo, quedarían esquematizados de la siguiente manera:

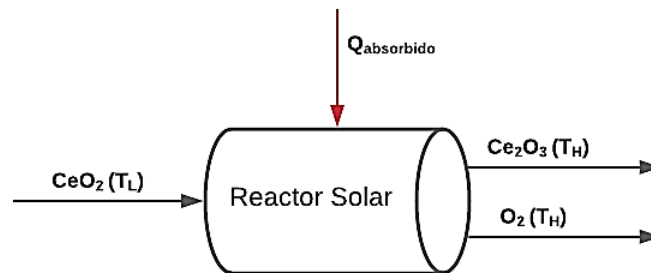


Figura 3.9 – Esquema Intercambios Materia Y Energía, Reactor Solar

Los balances de materia y energía correspondientes



$$\Delta H_{CeO_2}(T_L) + Q_{absorbido} = \Delta H_{Ce_2O_3}(T_H) + \Delta H_{O_2}(T_H) \quad (20)$$

Siendo F_i el caudal molar de un compuesto i y ΔH_i la entalpía de una corriente de compuesto i , en unidades de energía.

Obviando la energía necesaria para el calentamiento del dióxido de cerio en el reactor solar, el balance de energía quedaría:

$$Q_{absorbido} = \Delta H_{Ce_2O_3}(T_H) + \Delta H_{O_2}(T_H) - \Delta H_{CeO_2}(T_H) = \Delta H_r(T_H) \quad (21)$$

Luego, el aporte de calor que habría que hacer en el reactor solar es el necesario para que la reacción transcurra a la temperatura de operación seleccionada.

3.3.1.2 Reactor no Solar

En este equipo se produce la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Las variaciones de las propiedades termodinámicas con la temperatura en esta reacción quedan recogidas en la siguiente gráfica:

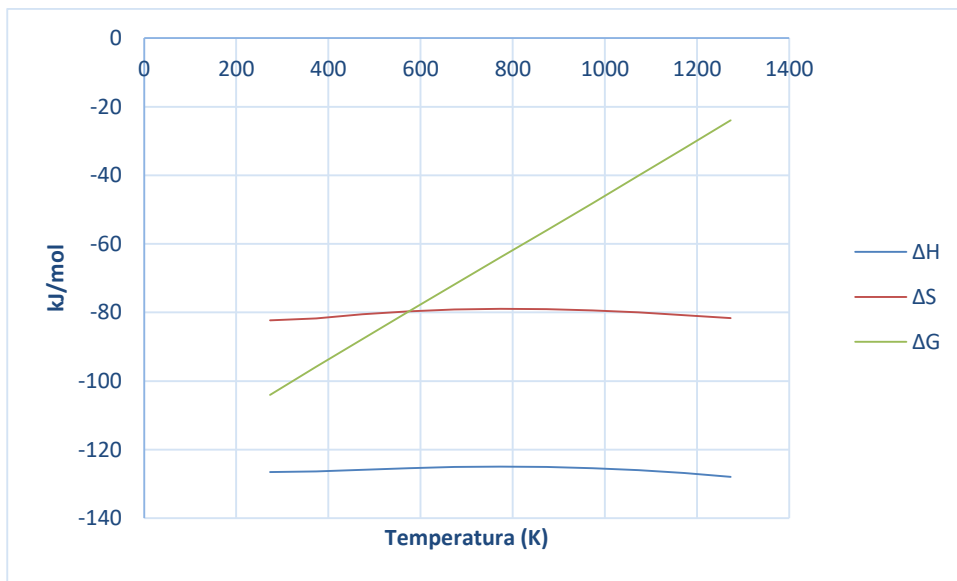


Figura 3.10 – Variación Propiedades Termodinámicas Con La Temperatura, Reactor No Solar

Se observa cómo la reacción es ligeramente exotérmica y que es espontánea en todo el rango de temperaturas planteado.

Los intercambios de materia y energía, tomando el equipo como volumen de control, quedarían esquematizados de la siguiente forma:

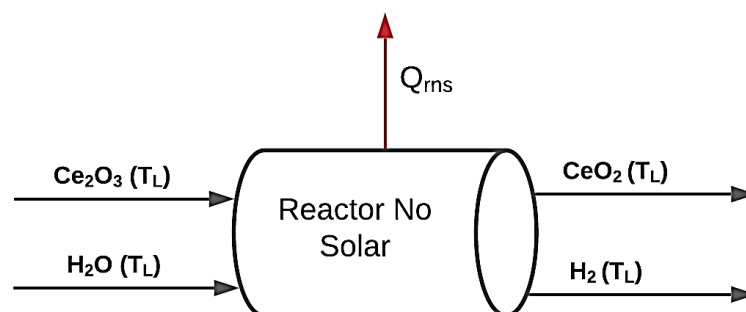


Figura 3.11 – Esquema Intercambio Materia Y Energía, Reactor No Solar

Si se aplica un balance de materia y energía en el reactor, las ecuaciones que se obtienen son las siguientes:



$$\Delta H_{Ce_2O_3}(T_L) + \Delta H_{H_2O}(T_L) + Q_{rms} = \Delta H_{CeO_2}(T_L) + \Delta H_{H_2}(T_L) \quad (24)$$

3.3.1.3 Pila de Hidrógeno

En este equipo se produce la reacción de combustión del hidrógeno obtenido en el reactor no solar.



A una temperatura de 298 K, los valores de las magnitudes termodinámicas para esta reacción son:

T [K]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol]	ΔG [kJ/mol]
298.000	-285.834	-163.319	-237.165

Tabla 3.4 – Propiedades Termodinámicas Reacción No Solar

Valores correspondientes a cada mol reaccionado de hidrógeno.

De esta reacción, es interesante el término de la energía libre de Gibbs, que se corresponde con el trabajo máximo que se podría extraer de la pila de manera reversible. Dicho valor va a ser utilizado más adelante para hallar el caudal necesario de hidrógeno para una potencia determinada.

3.3.1.4 Equipos de Intercambio de Calor

Son los intercambiadores encargados de acondicionar las corrientes que intervienen dentro del ciclo.

Todos quedarían representados mediante el siguiente diagrama:

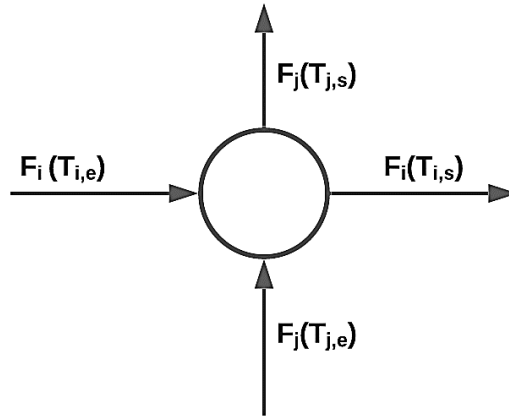


Figura 3.12 – Esquema Intercambio Materia Y Energía, Intercambiador De Calor

Lo interesante de estos equipos, además de conseguir las temperaturas a las que se quiere operar en el reactor, es el aprovechamiento del calor extraído al enfriar corrientes para la mejora del rendimiento del ciclo, opción que se va a plantear más adelante.

El balance de materia en el equipo, teniendo en cuenta sólo las corrientes que intervienen en el ciclo, no las auxiliares utilizadas para la refrigeración o calentamiento, queda definido de la siguiente manera:

$$F_{i,e} = F_{i,s} \quad (26)$$

Al no existir intercambio de materia, la composición de las corrientes de entrada no se verá alterada.

En el balance de energía, se va a tener en cuenta el calor aportado o extraído a las corrientes, mediante la fórmula:

$$\Delta H_{i,e}(T_e) + Q_{HX} = \Delta H_{i,s}(T_s) \quad (27)$$

Donde Q_{HX} hace referencia al calor intercambiado dentro del equipo, cuyo valor puede ser positivo o negativo, en función de si es aportado o extraído. Desarrollando esta ecuación:

$$Q_{HX} = \Delta H_{i,s}(T_s) - \Delta H_{i,e}(T_e) = m_i * C_{p_i} * (T_s - T_e) \quad (28)$$

Donde m_i hace referencia al caudal másico de componente i , y C_{p_i} al calor específico de dicho componente.

3.4 Rendimiento del Ciclo Planteado

Una vez se ha definido el balance de materia y energía dentro del ciclo propuesto y se ha dado un valor a las temperaturas que se necesitan alcanzar dentro del mismo, es el momento de analizar los rendimientos esperados dentro del ciclo, con el fin de ver la rentabilidad real que tendría su implantación

3.4.1 Caracterización Termodinámica del Ciclo

3.4.1.1 Rendimiento Global del Ciclo

El parámetro más importante para medir el comportamiento del ciclo es el rendimiento global del mismo, en él se comparan la cantidad de energía suministrada y la obtenida. Su expresión queda definida mediante la ecuación:

$$\eta_{Ciclo} = \frac{W_{FC,ideal}}{Q_{solar}} \quad (29)$$

En dicha ecuación aparecen los siguientes términos:

- $W_{FC,ideal}$: Cantidad de trabajo que se obtendría de la pila de combustible de manera ideal en su reacción de combustión.
- Q_{solar} : Cantidad total de energía que se aporta al concentrador de energía solar.

Este parámetro da una visión de cómo de eficiente es el ciclo sin el aprovechamiento del calor intercambiado en los intercambiadores de calor utilizados para el acondicionamiento de las corrientes. Si se tuviesen en cuenta dichos intercambios, la ecuación que se tendría que utilizar sería la siguiente:

$$\eta_{Ciclo,RC} = \frac{W_{FC,ideal}}{Q_{solar,RC}} \quad (30)$$

Donde los subíndices RC hace referencia a "Recuperación de Calor". La recuperación de calor quedaría se define mediante la ecuación:

$$Q_{solar,RC} = Q_{solar} - (\eta_{RC}) * Q_{recuperado} \quad (31)$$

Dónde η_{RC} es un factor que hace referencia a la eficiencia de la recuperación de calor y se va a estimar entre 0 y 0,5 a la hora de simular los resultados que se obtendrían de este modo. Por otro lado, el calor recuperado se obtendría mediante la ecuación:

$$Q_{recuperado} = Q_{C1} + Q_{C2} + Q_{C3} - Q_{H1} \quad (32)$$

Mediante estas expresiones será posible evaluar el rendimiento global de ciclo y ver su variación en función del uso o no de recuperación de calor.

3.4.1.2 Rendimiento de Absorción

No toda la energía que se concentra en el concentrador es aprovechada por el reactor, es por ello, que hay que definir el mencionado anteriormente rendimiento de absorción (Steinfeld, 2003):

$$\eta_{absorción} = \frac{e_{absorbida}}{e_{concentrador}} \quad (33)$$

Donde la energía absorbida; $e_{absorbida}$ hace referencia a la energía se suministra al reactor y la energía del concentrador; $e_{concentrador}$ a la energía total que llega al concentrador.

El numerador se puede desarrollar en dos términos, buscando que aparezca la temperatura, el cual es uno de los parámetros más importantes a la hora de definir el ciclo completo.

Cómo se ha comentado anteriormente es lógico pensar que, a mayor temperatura, mayor será la energía que absorberá el reactor. Este pensamiento sería correcto si el sistema fuese ideal, pero, en la realidad, aparece un término que hace que esto no se cumpla, las pérdidas por reradiación, que dependen directamente de la temperatura.

Desarrollando el término del numerador:

$$e_{absorbida} = Q_{total\ absorbido} - Q_{rerad} = \alpha_{eff} * Q_{apertura} - \epsilon_{eff} * A_{apertura} * \sigma * T^4 \quad (34)$$

Se observa que la energía absorbida corresponde con la energía neta que absorbe el reactor, que se obtiene cómo la resta entre el total y las pérdidas por radiación. El primer término, el total de energía absorbida, se obtiene como el producto de la absorptancia efectiva, α_{eff} y el total de calor que entra al concentrador, $Q_{apertura}$ para un área de apertura, $A_{apertura}$. El segundo término, Q_{rerad} se puede expresar como el producto de la emitancia efectiva, ϵ_{eff} , el área de apertura, la constante de Stefan-Boltzmann, σ y la temperatura del receptor solar, T .

Dicho término, debe a la vez, corresponderse con el cambio total de entalpía en la reacción por unidad de tiempo (si el único aporte de energía a la reacción es el solar):

$$e_{absorbida} = n\Delta H_r \quad (35)$$

El denominador se puede expresar cómo:

$$e_{concentrador} = Q_{solar} \quad (36)$$

Dónde Q_{solar} es el total de energía que viene del concentrador.

Luego, el rendimiento de absorción queda:

$$\eta_{absorción} = \frac{e_{absorbida}}{e_{concentrador}} = \frac{\alpha_{eff} * Q_{apertura} - \varepsilon_{eff} * A_{apertura} * \sigma * T^4}{Q_{solar}} \quad (37)$$

Esta fórmula, permite algunas simplificaciones que hacen más fácil el operar con ella para cálculos más sencillos.

En primer lugar, se puede definir la capacidad para concentrar energía solar, \hat{C} :

$$\hat{C} = \frac{Q_{apertura}}{I * A_{apertura}} \quad (38)$$

Donde I corresponde con la insolación normal solar. Un valor aproximado para esta variable, con el desarrollo de la técnica actual, sería de 5000 suns¹.

Tras definir esta variable, se puede simplificar asumiendo que el receptor es un cuerpo negro isotermo perfectamente aislado, esto implica que $\alpha_{eff} = \varepsilon_{eff} = 1$.

Así pues, combinando las ecuaciones (36) y (37) y con la simplificación, queda que:

$$\eta_{absorción} = 1 - \left(\frac{\sigma * T^4}{I * \hat{C}} \right) \quad (39)$$

De esta manera, el aporte total solar quedaría definido tal que:

$$Q_{solar} = Q_{absorbido} + Q_{reradiado} \quad (40)$$

$$Q_{solar} * \eta_{absorción} = Q_{absorbido} \quad (41)$$

3.4.1.3 Rendimiento Ideal Global en la planta

El rendimiento máximo que podría alcanzar el ciclo, se puede calcular estableciendo un ciclo de Carnot análogo,

¹ BHOSALE, R., KUMAR, A., ALMOMANI, F. y GUPTA, R.B., 2017. Solar thermochemical ZnO/ZnSO₄ water splitting cycle for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy [en línea], vol. 42, no. 37, pp. 23474-23483. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.02.190. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.190>.

cuya eficiencia se calcule a partir de las temperaturas inferior y superior del ciclo, en este caso, la temperatura de la reacción no solar y solar respectivamente. El rendimiento del ciclo ideal, sería:

$$\eta_{Ciclo,ideal} = \left[1 - \left(\frac{T_L}{T_H} \right) \right] \quad (42)$$

El rendimiento global de la planta quedaría:

$$\eta_{Global,ideal} = \eta_{absorption} * \eta_{Carnot} = \left[1 - \left(\frac{\sigma * T_H^4}{I * \hat{C}} \right) \right] * \left[1 - \left(\frac{T_L}{T_H} \right) \right] \quad (43)$$

Cabe la posibilidad de pensar que, a mayor temperatura de operación, mayor será el rendimiento del ciclo. Esta afirmación no es correcta, ya que teniendo en cuenta los mecanismos de transferencia de calor, a mayor temperatura, mayor será el gradiente de temperaturas entre el reactor y el ambiente, lo que hará aumentar las pérdidas por reradiación, incluidas en la ecuación 9.

3.4.1.4 Límite Superior Temperatura de Operación

Como se comenta al final del subcapítulo anterior, una mayor temperatura no garantiza un mayor rendimiento.

Si se atiende a la ecuación 11, el límite superior de temperatura se obtendría igualando a cero el rendimiento de absorción, es decir, asumiendo que toda la radiación se pierde por reradiación debido a la alta temperatura. Así pues, el límite superior de temperatura, T_{LS} , quedaría:

$$T_{LS} = \left(\frac{I * \hat{C}}{\sigma} \right)^{0,25} \quad (44)$$

3.4.1.5 Temperatura Óptima de Operación

El rendimiento asociado a la reacción dentro del ciclo depende de muchos parámetros. Algunos de ellos se suelen dar fijados como puede ser la radiación que recibe el mismo.

Si se atiende a la ecuación 10, se podría, fijando algunos parámetros, obtener el valor óptimo de temperatura de operación.

Fijando el rendimiento de absorción como ideal (cuerpo negro) y la temperatura inferior de operación ($T_L=298$ K), dando diferentes valores a la concentración de energía solar y dejando como variable la temperatura superior de operación, con el rendimiento dependiente de ella, se obtendría la siguiente gráfica (Steinfeld, 2003):

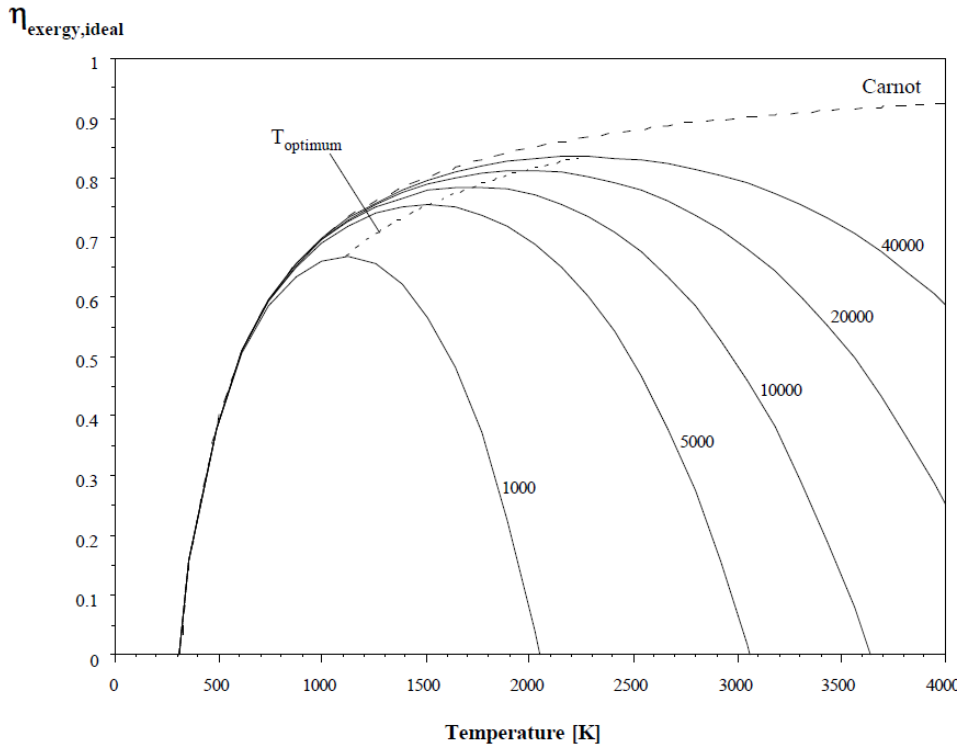


Figura 3.13 – Variación Del Rendimiento Exergético Para Distintas Temperaturas Superiores Dentro De Un Ciclo Termoquímico. (Steinfeld, 2003)

Se observa cómo para cada valor de concentración solar existe una temperatura a la cual, el rendimiento es máximo. Esta temperatura corresponde con el último valor de temperatura en el que las pérdidas por reradiación son menores que la energía solar obtenida.

3.4.2 Valores de Rendimiento Obtenidos dentro del ciclo Planteado

La potencia que se va a plantear para los cálculos, tanto de las corrientes, los intercambios de energía y los rendimientos del ciclo propuesto es de 1 MW.

La potencia se genera en las pilas de combustible, mediante la oxidación del hidrógeno con oxígeno, de esta reacción, se va a utilizar para medir su energía liberada, su energía libre de Gibbs a una temperatura de 298K, valor que se corresponde con el máximo de trabajo que se podría extraer de ella de manera reversible.

De esta manera el caudal de hidrógeno a producir quedaría definido:

$$F_{H_2} \left[\frac{mol}{s} \right] = P_{Planta} \left[\frac{kJ}{s} \right] * \frac{1}{\Delta G_{PC}(T = 298 K) \left[\frac{kJ}{mol} \right]} \quad (45)$$

Sustituyendo por los valores de la planta:

$$F_{H_2} \left[\frac{mol}{s} \right] = 1000 \left[\frac{kJ}{s} \right] * \frac{1}{237,165 \left[\frac{kJ}{mol} \right]} = 4,22 \frac{mol H_2}{s} \quad (46)$$

El balance de materia en el resto de corrientes queda definido mediante el uso de las expresiones anteriormente desarrolladas en los equipos principales.

Las temperaturas a las que se va a operar en el ciclo son de 3000 K para la etapa solar, valor próximo al mayor obtenido mediante tecnologías de concentración solar en régimen permanente (2700°C) pero que garantiza una conversión en el reactor solar lo suficientemente alta como para considerarla completa.

En cuanto a la temperatura del reactor no solar, se va a operar a 400 K, valor al que la reacción transcurre de manera espontánea y para el que el agua se encuentra en estado gaseoso.

El rendimiento de absorción depende, además de la temperatura, de dos variables, la radiación normal media y los valores de capacidad de concentración del sistema de captación de energía solar. El desarrollo de las tecnologías permite un aumento de este parámetro, que está directamente relacionado con el rendimiento global del ciclo, al minimizar las pérdidas por reradiación.

Se van a plantear tres simulaciones para el ciclo seleccionado a través del software Engineering Equation Solver®, con las siguientes especificaciones:

- La temperatura superior de operación será de 2700 K, asumiéndose conversión completa en el reactor solar.
- La temperatura inferior de operación será de 400 K.
- La pila de combustible se va a tratar como un sistema ideal, es decir, el valor del trabajo obtenido se va a obtener a partir de la energía libre de Gibbs de la reacción.

En la primera simulación, se van a mostrar los rendimientos de la planta sin recuperación de calor, caso más desfavorable. En la segunda simulación se va a añadir el calor recuperado en los intercambiadores con un factor de recuperación del 50%. En la tercera simulación, se va a ver cómo varía el rendimiento con el aumento de la capacidad de concentración del sistema de captación, para ver cómo podría evolucionar el ciclo con el desarrollo de estas tecnologías.

Primera Simulación – Planta Sin Recuperación De Energía.

Los resultados obtenidos en la primera simulación son los siguientes:

Simulación para $T_H=2700$ K, $T_L=400$ K, $C=5000$, $I=1000$ [W/m ²]	
Variable	Valor
Q_{Solar}	4,245 MW
$Q_{Reradiado}$	2,558 MW
$Q_{Absorbido}$	1,687 MW
W_{FC}	1 MW
$\eta_{Absorción}$	0,3973
η_{Planta}	0,2356

Tabla 3.5 – Valores Obtenidos Simulación Sin Recuperación De Calor

Se observa cómo, para la obtención de 1 megawatio de potencia en la planta, se requieren de 4,245 megawattios de aporte solar. Las pérdidas por reradiación son elevadas, 2,558 megawattios, esto es debido a la alta temperatura necesaria para que la reacción transcurra de manera espontánea.

El rendimiento global del ciclo es de 0,2356, un valor que podría mejorarse, cómo se va a observar a continuación, con el aprovechamiento del calor obtenido en el enfriamiento de las corrientes, lo que aumentaría el calor obtenido dentro del ciclo o con el desarrollo de la tecnología de captación, mediante la obtención de mayores ratios de concentración de energía solar.

Segunda Simulación – Planta con Recuperación de Energía

En este caso, se va a suponer que un cincuenta por ciento del calor recuperado en los intercambiadores se aprovecha, introduciendo el término en el rendimiento, el nuevo rendimiento se calcularía:

$$\eta_{Planta,RC} = \frac{W_{FC}}{(Q_{Solar} - Q_{Recuperado} * \eta_{RC})} \quad (47)$$

De este modo, los resultados obtenidos en la planta serían:

Simulación para $T_H=2700$ K, $T_L=400$ K, $C=5000$, $I=1000$ [W/m²], $\eta_{RC} = 0,5$	
Variable	Valor
Q_{Solar}	4,245 MW
$Q_{Reradiado}$	2,558 MW
$Q_{Absorbido}$	1,687 MW
$Q_{Recuperado}$	1,921 MW
W_{FC}	1 MW
$\eta_{Absorción}$	0,33973
$\eta_{Planta,RC}$	0,3044

Tabla 3.6 – Valores Obtenidos Simulación Con Recuperación De Calor

Se observa cómo el rendimiento de la planta aumenta sustancialmente al recuperar el calor intercambiado en los intercambiadores de calor, luego esta es una opción que podría hacer a los ciclos de esta tecnología más viables.

Tercera Simulación – Mejora Concentración Solar

Las pérdidas por reradiación dependen de la capacidad de captación solar del sistema, parámetro definido por la letra C. Las mejoras en cuanto a sistemas de captación hacen que cada vez más esta variable sea mayor para los sistemas actuales, es por ello que se va a realizar una simulación con el fin de poder ver cómo afecta al rendimiento el aumento de este parámetro.

Simulando, incluyendo en el rendimiento la recuperación de calor anteriormente definida, se obtiene mediante el software EES la siguiente gráfica:

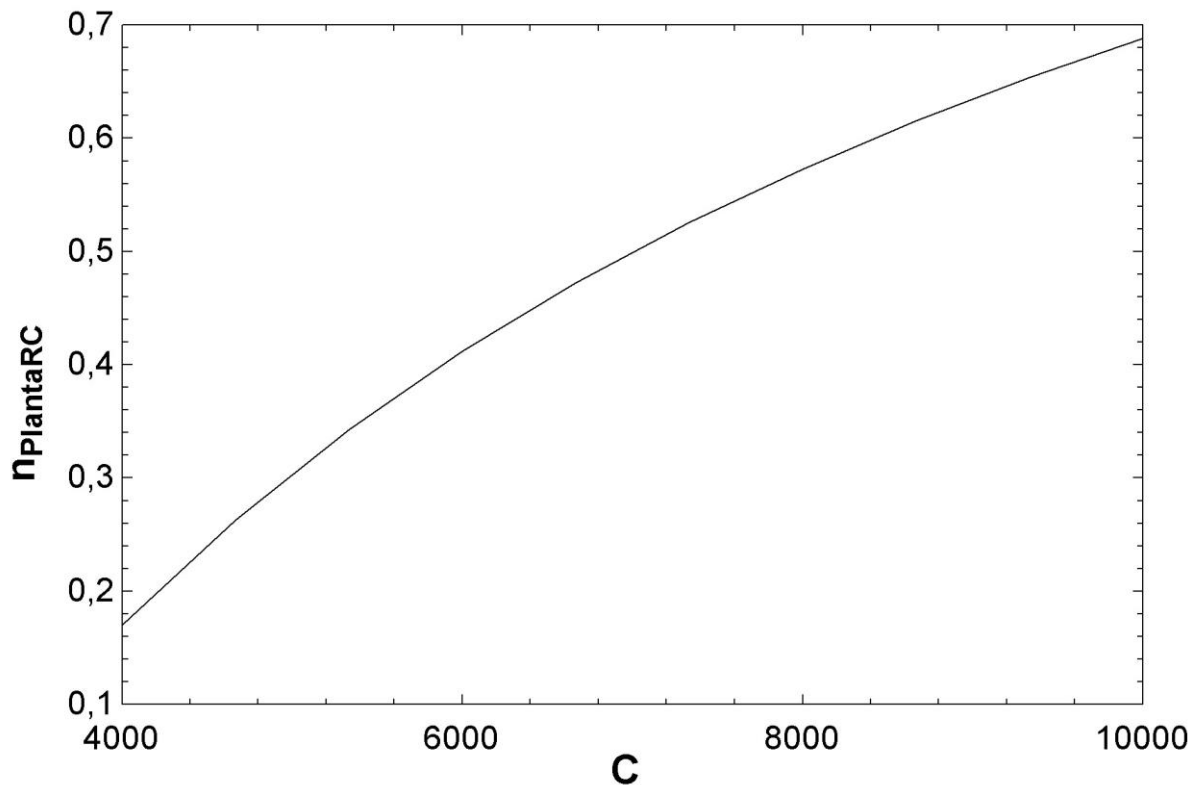


Figura 3.14 – Rendimiento En Función Concentración Solar

Se observa cómo, al disminuir la energía reradiada, el rendimiento aumenta, al ser esta la única pérdida de energía del sistema. En la actualidad se están desarrollando sistemas de captación que logran niveles de concentración superiores a 10000 suns, el doble del valor usado para el cálculo del rendimiento del ciclo planteado.

3.5 Conclusiones Generales

Los resultados obtenidos en una hipotética planta solar de concentración solar con esta tecnología implantada son:

- Rendimiento de 0,2356 para una planta sin recuperación de calor.
- Rendimiento de 0,3044 para una planta con recuperación de calor.
- Potencial mejora del rendimiento a medida que se desarrolle la técnica de concentración solar y se minimicen las pérdidas por reradiación.

Son resultados que, combinados con el poco impacto ambiental de una hipotética planta con esta tecnología, hace de esta una fuente de obtención de energía muy interesante.

Pese a que se ha supuesto conversión completa en el reactor, la cual no se alcanzaría a la temperatura fijada (2700 K), a medida que las tecnologías de concentración solar se desarrollen, la temperatura alcanzable aumentará a la vez que lo hará la capacidad de concentración solar, lo que permitiría obtener unos valores de rendimiento similares a los mostrados en este trabajo.

ANEXOS

Anexo 1 – Calor Específico, Entalpía De Formación Y Entropía De Formación De Las Especies Del Ciclo.

H2O			
Range	1	2	3
Tmin (K)	273.15	298.15	1100.00
Tmax (K)	495.00	1100.00	2800.00
Phase	l	g	g
H kJ / mol	-285.830	-241.826	0.000
S J / (mol * K)	69.950	188.832	0.000
Cp coefficient A J/(mol*K)	186.884	28.408	31.437
Cp coefficient B	-464.247	12.477	14.105
Cp coefficient C	-19.565	1.284	-24.952
Cp coefficient D	548.631	0.360	-1.832
Cp coefficient E	0.000	0.000	0.000
Cp coefficient F	0.000	0.000	0.000

O2					
Range	1	2	3	4	5
Tmin (K)	100.00	298.15	700.00	1200.00	2500.00
Tmax (K)	298.15	700.00	1200.00	2500.00	4500.00
Phase	g	g	g	g	g
H kJ / mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S J / (mol * K)	205.149	0.000	0.000	0.000	0.000
Cp coefficient A J/(mol*K)	29.780	22.060	29.793	34.859	32.693
Cp coefficient B	-6.177	20.887	7.910	1.312	3.137

Cp coefficient C	-0.021	1.621	-6.194	-14.140	-17.302
Cp coefficient D	15.997	-8.207	-2.204	0.163	-0.214
Cp coefficient E	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cp coefficient F	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

H2		
Range	1	2
Tmin (K)	50.00	298.15
Tmax (K)	298.15	5000.00
Phase	g	g
H kJ / mol	0.000	0.000
S J / (mol * K)	130.679	0.000
Cp coefficient A J/(mol*K)	22.496	25.855
Cp coefficient B	17.044	4.837
Cp coefficient C	0.365	1.584
Cp coefficient D	11.122	-0.372
Cp coefficient E	0.000	0.000
Cp coefficient F	0.000	0.000

Ce2O3				
Range	1	2	3	4
Tmin (K)	298.15	1300.00	2350.00	2390.00
Tmax (K)	1300.00	2350.00	2390.00	2523.00
Phase	s	s	s	s
H kJ / mol	-1812.400	0.000	0.000	0.000
S J / (mol * K)	148.800	0.000	0.000	0.000

Cp coefficient A J/(mol*K)	114.778	306.779	2016.806	160.000
Cp coefficient B	38.325	-89.592	-1051.334	0.000
Cp coefficient C	-7.709	-963.322	-16987.119	0.000
Cp coefficient D	-0.009	18.238	170.382	0.000
Cp coefficient E	0.000	0.000	0.000	0.000
Cp coefficient F	0.000	0.000	0.000	0.000

Ce2O3		
Range	1	2
Tmin (K)	298.15	2753.00
Tmax (K)	2753.00	5000.00
Phase	s	1
H kJ / mol	-1090.400	80.000
S J / (mol * K)	62.300	29.059
Cp coefficient A J/(mol*K)	70.496	120.000
Cp coefficient B	9.484	0.000
Cp coefficient C	-10.396	0.000
Cp coefficient D	0.000	0.000
Cp coefficient E	0.000	0.000
Cp coefficient F	0.000	0.000

Anexo 2 – Balance de Materia de las Corrientes del Ciclo

Corriente	Unidad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Caudal Másico	kg/s	1.45	1.38	1.38	0.08	0.01	0.01	0.08	0.07	0.07	0.07
Caudal Molar	mol/s	8.433	4.217	4.217	4.217	4.216	4.216	4.216	2.10825	2.108	2.108
Temperatura	K	400	2700	400	400	400	298	298	298	2700	298
Presión	Bar	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CeO2	kmol/s	8.433	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce2O3	kmol/s	0.000	4.217	4.217	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H2O	kmol/s	0.000	0.000	0.000	4.216	0.000	0.000	4.216	0.000	0.000	0.000
O2	kmol/s	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.108	2.108	2.108
H2	kmol/s	0.000	0.000	0.000	0.000	4.216	4.216	0.000	0.000	0.000	0.000

Anexo 3 – Código Simulación EES

```
//Planta//
T_amb=298 [K]
W_FC=1000000

//Reacciones//

Delta_H_r=400*1000 [J/mol]           "Entalpía de reacción en el reactor solar"
Delta_G_PC=237,165*1000 [J/mol]     "Energía libre de Gibbs en la pila de combustible"

//Corrientes en el ciclo//

F_H2O=F_H2
F_Ce2O3=F_H2
F_H2=1/2*F_CeO2
F_Ce2O3=2*F_O2

//Intercambiadores de calor//
cp_Ce2O3=180 [J/(mol*K)]
cp_O2=29,4 [J/(mol*K)]
cp_H2=30,127 [J/(mol*K)]
cp_H2O=45,873 [J/(mol*K)]
cp_CeO2=98,145 [J/(mol*K)]

//Cooler 1//
Q_cooler1=(F_Ce2O3)*cp_Ce2O3*(T_H-T_L)

//Cooler 2//
Q_cooler2=(F_H2)*cp_H2*(T_L-T_amb)

//Cooler 3//
Q_cooler3=(F_O2)*cp_O2*(T_H-T_L)

//Heater 1//
Q_heater1=(F_H2O)*cp_H2O*(298-T_L)

//Reactor Solar//
Q_absorbido=F_CeO2*Delta_H_r/2+F_CeO2*Cp_CeO2*(T_H-T_L)

//Pila de Combustible//
W_FC=Delta_G_PC*F_H2           "Potencia obtenida en la pila de hidrógeno"

//Rendimientos del ciclo//
n_ absorcion=1-(sigma#*(T_H^4))/(I*C)
C=5000
I=1000 [W/m2]
T_L=400 [K]
T_H=2700 [K]
Q_solar=Q_absorbido+Q_reradiado
Q_solar=Q_absorbido/n_ absorcion
n_planta=W_FC/Q_solar

//Calor Recuperado//
N_HX=0,5
Q_HX=Q_cooler1+Q_cooler2+Q_cooler3-Q_heater1
Q_solarRC=Q_solar-Q_HX*n_HX
n_PlantaRC=W_FC/Q_solarRC
```

REFERENCIAS

- [1] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) (2013). Hoja de Ruta del Hidrógeno. Una apuesta por el hidrógeno renovable. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699.
- [2] Steinfeld, A., Sanders, S. Y Palumbo, R. (1999). Design Aspects Of Solar Thermochemical Engineering—A Case Study: Two-Step Water-Splitting Cycle Using The Fe₃O₄/FeO Redox System. *Solar Energy*, vol. 65, no. 1, pp. 43-53. ISSN 0038-092X. DOI 10.1016/S0038-092X(98)00092-9.
- [3] Haueter, P., Moeller, S., Palumbo, R. Y Steinfeld, A. (1999). The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide - Solar chemical reactor design. *Solar Energy*, vol. 67, no. 1-3, pp. 161-167. ISSN 0038092X. DOI 10.1016/s0038-092x(00)00037-2.
- [4] Dirección General de Industria, Energía y Minas de la Comunidad de Madrid y Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid (2012). *Guía Técnica de la Energía Solar Termoeléctrica*.
- [5] Bhosale, R., Kumar, A., Almomani, F. Y Gupta, R.B. (2017). Solar thermochemical ZnO/ZnSO₄ water splitting cycle for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23474-23483. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.02.190. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.190>.
- [6] Steinfeld, A. Y Palumbo, R. (2003). Solar Thermochemical Process Technology. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, vol. 15, pp. 237-256. DOI 10.1016/b0-12-227410-5/00698-0.
- [7] Moratilla, B.Y. Y Linares, J.I. (2007). *El hidrógeno y la energía*. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. ISBN 9788493277291.
- [8] El Gharbi, N., Derbal, H., Bouaichaoui, S. Y Said, N. (2011). A comparative study between parabolic trough collector and linear Fresnel reflector technologies. *Energy Procedia*, vol. 6, pp. 565-572. ISSN 18766102. DOI 10.1016/j.egypro.2011.05.065. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.05.065>.
- [9] Elisa Alonso Romero. (2014). Tesis Doctoral - Desarrollo De Un Reactor Solar Para El Estudio De La Etapa De Reducción De Ciclos Termoquímicos Basados En Óxidos Metálicos No Volátiles
- [10] Steinfeld, A. Y Palumbo, R. (2003). Solar Thermochemical Process Technology. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, vol. 15, pp. 237-256. DOI 10.1016/b0-12-227410-5/00698-0.
- [11] Steinfeld Adinberg R, Epstein M, (2004). Experimental study of solar reactors for carboreduction of zinc oxide. *Energy* 29, 757-769.
- [12] Steinfeld A, Frei A, Kuhn P, Wuillemín D, (1995). Solar thermal production of zinc and syngas via combined ZnO reduction and CH₄ reforming processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 793 - 804.

- [13] Haueter P, Moeller S, Palumbo R, Steinfeld A, (1999). The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide-Solar chemical reactor design. *Solar Energy*, 67, 1-3, 161-167.
- [14] ABANADES, S., (2019). Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy. *ChemEngineering*, vol. 3, no. 3, pp. 1-28. ISSN 23057084. DOI 10.3390/chemengineering3030063.
- [15] STEINFELD, A., SANDERS, S. y PALUMBO, R., (1999). Design aspects of solar thermochemical engineering - a case study: two-step water-splitting cycle using the Fe_3O_4/FeO redox system. *solar energy*, vol. 65, no. 1, pp. 43-53. issn 0038092x. doi 10.1016/s0038-092x(98)00092-9.
- [16] STEINFELD, A. y FLETCHER, E.A., (1991). Theoretical and experimental investigation of the carbothermic reduction of Fe_2O_3 using solar energy. *Energy*, vol. 16, no. 7, pp. 1011-1019. ISSN 03605442. DOI 10.1016/0360-5442(91)90061-P.
- [17] MARÍA ORFILA. (2018). producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos. Tesis Doctoral. Escuela Internacional de Doctorado.