

Proyecto Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

Electrolisis a alta temperatura

Autor: José Manuel Rodríguez Cuesta

Tutor: Manuel Felipe Rosa Iglesias

Dep. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Electrolisis a alta temperatura

Autor:

José Manuel Rodríguez Cuesta

Tutor:

Manuel Felipe Rosa Iglesias

Profesor titular

Dep. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2016

Proyecto Fin de Grado: Electrolisis a alta temperatura

Autor: José Manuel Rodríguez Cuesta

Tutor: Manuel Felipe Rosa Iglesias

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mi abuela

A mis amigos

AGRADECIMENTOS

Agradezco a mi familia por la paciencia que han tenido conmigo y la confianza y tranquilidad que me han transmitido en los momentos malos. Así como por haberme dado la oportunidad de poder realizar estos estudios.

A mis maestros, a pesar de que algunas veces hayan sido bastante duros, me han enseñado mucho tanto de materia como sobre mi persona, ayudándome a ganar confianza, independencia y madurez. En particular a mi tutor, Felipe Rosa, por darme la oportunidad de realizar este proyecto y poder conocer sobre esta materia tan interesante.

A mis amigos tanto de dentro como de fuera de la escuela, por ayudarme a que este largo camino no haya resultado tan difícil.

Gracias a todos los que de una manera u otra me habéis apoyado.

José Manuel Rodríguez Cuesta
Estudiante de Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales
Sevilla, 2016

El siglo que comenzamos se propone para convertirse en el siglo del gran cambio energético. La dependencia energética que se ha creado hacia unos combustibles, que además de provocar la emisión de gases de efecto invernadero, tienen fecha de caducidad cercana, está provocando la búsqueda de nuevas alternativas energéticas, hablando en este trabajo de una de ellas: el hidrógeno.

Muchos ya hablan de la "economía del hidrógeno", lo que viene a ser que dicho combustible será el sustituto futuro de los combustibles fósiles, descansando sobre él el desarrollo tecnológico de la humanidad. No obstante, para que esta situación se produzca es preciso que el hidrógeno, que no es una fuente energética, se pueda producir a partir de recursos autóctonos, a bajo coste y de manera respetuosa con el medioambiente.

Hoy día casi todo el hidrógeno se obtiene mediante procesos químicos a partir de combustibles fósiles. Pese a ser la opción más barata y tecnológicamente más madura, tendría más sentido si se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles y sea sostenible, que se base en energía renovables o nuclear. Siendo estas dos las opciones barajadas en el escrito.

Entre las diferentes opciones para la obtención de hidrógeno a partir de estas, la electrolisis a alta temperatura ocupa un lugar destacado, aunque el desarrollo se prevé para el largo plazo. Ya que por ejemplo los reactores actuales no trabajan a una temperatura suficiente para poder llevar a cabo el anterior proceso. Éstos vendrán con la implantación y asentamiento de los reactores de Generación IV.

En este escrito se presenta el hidrógeno como vector energético, se sitúa en el sistema energético actual y se habla del estado del arte tanto de los procesos para su obtención a alta temperatura como de los materiales con mejores características. A pesar de que actualmente no tiene una gran importancia, este proceso está llamado a ser el principal proceso de obtención de hidrógeno, el cual aparece para ser el combustible del futuro.

ABSTRACT

The century that begins is supposed to be transformed in the century of the big energy change. The energy dependence that has been created towards some fuels which, in addition to generate the emission of greenhouse gases, have also an early expiration date, is causing the search for new energy alternatives, making reference in this project to one of them: the hydrogen.

Nowadays, it is possible to talk about the "hydrogen's economy", what might mean that this fuel will be the future substitute of the fossil fuels, resting on it the technological development of the society. However, for this fact to happen, not only does the hydrogen, which is not an energy source, need to be produced from native resources, but its production also needs to be far from expensive and must be respectful with the environment.

At present, almost all the hydrogen is obtained through chemical processes from fossil fuels. Despite being the cheapest and the most technological mature choice, it would make more sense for hydrogen to be the fossil fuels' substitute and to be sustainable, as well as being based on renewable or nuclear energy. These two aforementioned options will be the ones taken into account in this work.

Among the different options for obtaining the hydrogen, it is important to highlight the "electrolysis" at high temperature, whose development is expected, thus, for the long term. Due to the fact that, for instance, current reactors do not work at a sufficient temperature to be able to carry out the previous process, these will come with the implementation and establishment of generation IV reactors.

In this project, the hydrogen will be presented as an energy vector and will be situated in the current energy system. Furthermore, the state of the art of the processes to obtain both high temperature and materials with better properties will be also taken into consideration. While currently it has not a great importance, this process is called to be the main way for obtaining hydrogen, which is likely to be the fuel of the future.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de figuras	xvii
Índice de tablas	xxi
Notación	xxiii
1 Introducción	1
1.1 <i>Petróleo</i>	2
1.1.1 Evolución del petróleo	2
1.2 <i>Energías renovables</i>	5
1.2.1 Introducción	5
1.2.2 General y problemática	6
1.2.3 Necesidad de almacenamiento - Hidrógeno	7
2 Hidrógeno como vector energético	10
2.1 <i>Propiedades</i>	11
2.1.1 Propiedades físicas y químicas	11
2.1.2 Características energéticas	12
2.2 <i>Comparación con otros combustibles</i>	14
2.3 <i>Producción</i>	15
2.3.1 Procesos de producción	17
2.4 <i>Almacenamiento</i>	27
2.4.1 Hidrógeno comprimido	28
2.4.2 Hidrógeno líquido	29
2.4.3 Estado sólido	30
2.5 <i>Pilas de combustible</i>	30
2.5.1 Tipología	31
3 Estado del arte: Electrolisis a alta temperatura	37
3.1 <i>Introducción</i>	37
3.2 <i>Electrolisis a alta temperatura</i>	40
3.3 <i>Estado del arte</i>	51
3.3.1 Materiales	53
3.3.2 Energía nuclear	65
3.2.3 Energía solar concentrada	76
3.3 <i>Aspectos a resolver</i>	81
3.3.1 Otra fuente en desarrollo	84

4	Perspectiva de uso de la electrolisis a alta temperatura	87
4.2	<i>Comparativa de la electrolisis a alta temperatura frente al resto</i>	91
5	Resumen	94
6	Referencias bibliográficas	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Descarbonización de las fuentes de energía. [12]	1
Figura 2: Formación de los combustibles fósiles. [13]	2
Figura 3: Yacimiento de petróleo en Titusville, Pennsylvania. [15]	3
Figura 4: Reparto de las reservas actuales del petróleo. [16]	4
Figura 5: Distribución radiación global horizontal. [12]	5
Figura 6: Reparto del consumo energético en 2010. [27]	7
Figura 7: Sistema energético basado en hidrógeno. [12]	8
Figura 8: Evolución del hidrógeno. [12]	9
Figura 9: Uso del hidrógeno como combustible de automóvil. [26]	10
Figura 10: Diagrama de fases del hidrógeno. [3]	12
Figura 11: El vector hidrógeno visto desde el lado de la producción y de las aplicaciones. [30]	15
Figura 12: Procedencia del hidrógeno actual. [4]	16
Figura 13: Consumo de hidrógeno y distribución según tipo de aplicación. [4]	16
Figura 14: Métodos de producción de hidrógeno. [3]	16
Figura 15: Esquema de una celda electrolítica. [3]	21
Figura 16: Variación de las magnitudes termodinámicas de la reacción de electrolisis con la temperatura (P=1 atm). [3]	22
Figura 17: Métodos de producción de hidrógeno solar. [17]	24
Figura 18: Descomposición fotocatalítica del agua. [19]	24
Figura 19: Ciclo de obtención de etanol mediante fermentación alcohólica. [25]	25
Figura 20: Funcionamiento de la fermentación anaerobia. [34]	25
Figura 21: Producción de hidrógeno fotobiológico. [12]	26
Figura 22: Sistema fotoelectroquímico. [19]	26
Figura 23: Densidad energética por unidad de peso. [4]	27
Figura 24: Densidad energética por unidad de volumen. [4]	27
Figura 25: Mínimo consumo de energía para comprimir hidrógeno desde 1 atm y 20°C. [4]	29
Figura 26: Esquema pila. [31]	31
Figura 27: Descripción funcionamiento pila AFC. [22]	32
Figura 28: Descripción funcionamiento pila PAFC. [22]	33
Figura 29: Descripción funcionamiento pila MCFC. [22]	34
Figura 30: Descripción funcionamiento pila SOFC. [22]	35
Figura 31: Comparación de emisiones de un automóvil Mercedes-Benz Clase A con hidrógeno de distintas procedencias. [35]	38
Figura 32: Obtención del "green hydrogen". [21]	38
Figura 33: Principio de funcionamiento tanto de un electrolizador como una pila de combustible de óxido sólido. [28]	39

Figura 34: Efecto de la temperatura en el voltaje de una celda electrolítica a presión atmosférica. [3]	41
Figura 35: Evolución del potencial de celda con la densidad de corriente	43
Figura 36: Rutas para obtener hidrógeno solar. [39]	44
Figura 37: Esquema de sistema de producción de hidrógeno por panel fotovoltaico. [39]	45
Figura 38: Planta de producción de hidrógeno solar por electrolisis a alta temperatura del vapor. [17]	46
Figura 39: Sistema de torre solar. [33]	46
Figura 40: Esquema de sistema de producción de hidrógeno con generador. [39]	46
Figura 41: Diferentes tipos de colectores solares. [39]	47
Figura 42: Esquema de electrolisis. [24]	49
Figura 43: Central nuclear.	49
Figura 44: Algunas aplicaciones de centrales nucleares. [32]	50
Figura 45: Esquema de reactores según proceso. [38]	50
Figura 46: Coche de hidrógeno. [8]	51
Figura 47: Dependencia de la conductividad iónica del electrolito con la concentración de dopante. [42]	54
Figura 48: Variación de la resistencia de 9ScSZ con el tiempo. [42]	55
Figura 49: Efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica. [42]	56
Figura 50: Conductividad iónica de LaGaO ₃ dopado con diferentes elementos. [42]	57
Figura 51: Conductividad iónica del oxígeno de GDC. [42]	61
Figura 52: Esquema de las generaciones nucleares. [9]	66
Figura 53: Reactores bajo construcción. [23]	67
Figura 54: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por gas. [4]	68
Figura 55: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por plomo. [4]	69
Figura 56: Diseño conceptual del reactor de sales fundidas. [4]	70
Figura 57: Diseño conceptual del reactor de muy alta temperatura. [4]	70
Figura 58: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por sodio. [4]	71
Figura 59: Diseño conceptual del reactor refrigerado por agua supercrítica. [4]	72
Figura 60: Rendimientos en la conversión térmica a hidrógeno con diferentes tecnologías nucleares. [4]	74
Figura 61: Esquema de referencia de un sistema VHTR con producción de hidrógeno. [38]	75
Figura 62: Ciclo solar cerrado. [8]	76
Figura 63: Distribución de plantas en funcionamiento (izq.) o en desarrollo/construcción (dcha.). [41]	77
Figura 64: Esquema del diseño de obtención de hidrógeno. [40]	78
Figura 65: Diseño de un sistema de producción de hidrógeno. [43]	79
Figura 66: Sistema de concentración solar de torre. [24]	80
Figura 67: Esquema de funcionamiento del electrolizador de vapor de alta temperatura. [43]	81
Figura 68: Imágenes de SEM enseñando el daño sufrido en la misma célula. [36]	82
Figura 69: Esquema de variaciones de potencial eléctrico y potencial químico de oxígeno. [36]	83
Figura 70: Perspectivas de evolución con el tiempo de las distintas fuentes de energía para producción de hidrógeno. [11]	89

Figura 71: Potencia eléctrica consumida por una batería de SOEC y PEM. [37]	92
Figura 72: Curvas de polarización para SOEC y PEM. [37]	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Contenido energético de diferentes combustibles (a 25°C y 1 atm). [3]	13
Tabla 2: Tipos de procesos termolíticos. [17]	17
Tabla 3: Balances termodinámicos para la ecuación 1 a diferentes temperaturas y 1 atm. [4]	23
Tabla 4: Comparativa de los distintos procedimientos para almacenar el hidrógeno. [4]	28
Tabla 5: Comparativa de los distintos tipos de pilas.	36
Tabla 6: Diferentes tipos de sistemas de producción de hidrógeno solar. [39]	48
Tabla 7: Conductividad de diferentes materiales de circonio dopado. [42]	54
Tabla 8: Conductividades iónicas de los diferentes materiales de base - LaGaO ₃ a diferentes temperaturas. [42]	58
Tabla 9: Conductividad iónica de los distintos materiales de base cerio a diferentes temperaturas. [42]	60
Tabla 10: Características de los principales reactores de Generación IV. [4]	72
Tabla 11: Resumen de los parámetros usados en el proceso. [38]	76
Tabla 12: Métodos industriales de electrólisis. [40]	79

NOTACIÓN

PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
PYMES	Pequeña y Mediana Empresa
ACS	Agua Caliente Sanitaria
AHTR	Advanced high temperature reactor
AGR	Advanced gas reactor
SFR	Sodium-cooled fast reactor
MHR	Modular helium reactor
VHTR	Very high temperature reactor
YSZ	yttria-stabilized zirconia
SCWR	Supercritical water reactor
PV	Photovoltaic
HOTELLY	High Operating Temperature Electrolysis
I+D	Investigación y desarrollo
I+D+i	Investigación, desarrollo e innovación
CSP	Concentrated Solar Power Plants
LSM	Lanthanumstrontium manganite
EAT	Electrolisis a alta temperatura
HR	Humedad relativa
Faraday, "F"	96485,33289 C/mol
ppm	Partes por millón

1 INTRODUCCIÓN

Fruto de la herencia que han dejado nuestros antecesores, nos ha tocado vivir en una sociedad en la que se ha hecho girar la vida alrededor de un combustible, que además de provocar cambios sobre el mundo, y fomentar a su destrucción, es agotable. Viendo el peligro que tenía la explotación de este combustible y provocando que la burbuja siguiera aumentando, nos hemos conformado con usar de forma irresponsable un combustible que había tardado miles de años en formarse, aún sabiendo que cuando se acabe ya no habrá más hasta dentro de miles de años. Estos son los combustibles fósiles. Es por ello que estamos obligados a realizar otro cambio en todo lo que lleva al uso de energía, como ya se ha hecho en otras ocasiones a lo largo de la historia, consiguiendo mejorar rendimiento, comodidad, etc. De forma esquemática se presenta la evolución de los distintos combustibles que se han venido usando desde alrededor de 1850 hasta la actualidad:

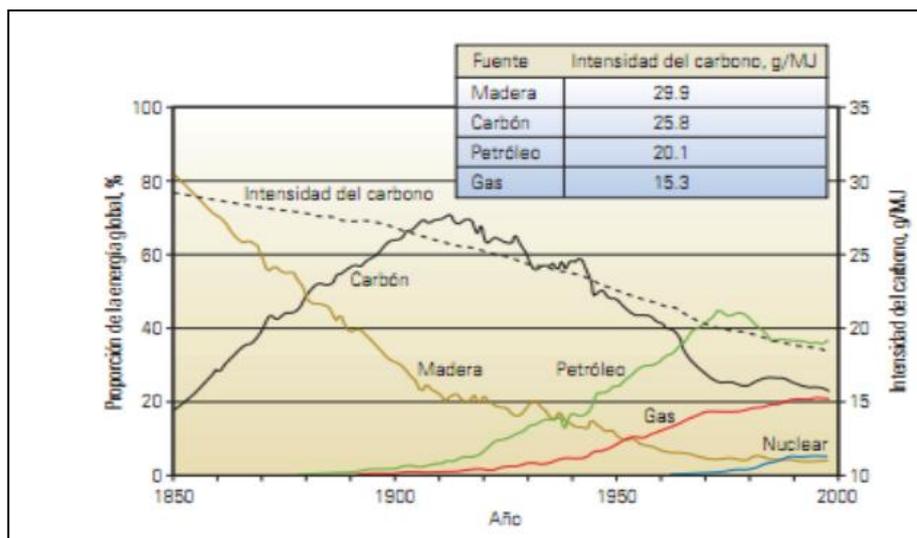


Figura 1: Descarbonización de las fuentes de energía. [12]

Como se puede observar en la figura, el petróleo es el combustible más usado, por ello a la hora de hablar de los combustibles actuales, centraremos especial atención en éste.

Debido a su impacto ambiental y su escasez, en la actualidad se están obligando a cumplir numerosas legislaciones ambientales, que debido al no cese del consumo, se están volviendo cada día más estrictas. Esto provoca que se estén tomando más en serio la búsqueda y la adaptación de otras energías alternativas, de la transformación del sector energético. Estas energías tienen el listón muy alto debido a que ya desde su principio tienen que ser sostenibles, económicamente eficientes, seguras y renovables, entre otras características.

1.1 Petróleo

Un gran porcentaje de la sociedad presente hoy en día no comprende bien el por qué de la posibilidad del fin del petróleo debido a que desconoce el origen del mismo. Para cerciorarnos de que no surja este problema se va a exponer a continuación una breve descripción del mismo.

Los combustibles fósiles, como su nombre bien indica, son restos de organismos vivos que existieron mucho tiempo atrás. La formación del petróleo, que es tan importante en la actualidad, data de la edad jurásica y éste proviene generalmente de organismos marinos. Restos de animales que vivían en los mares y océanos del mundo de millones de años atrás que se mezclaron con diversos sedimentos, arena y barro creando primero rocas y luego petróleo crudo. Los sedimentos que hoy mismo se depositan en el fondo del mar seguramente darán petróleo como resultado dentro de millones de años. A medida que los sedimentos van acumulándose, con el paso del tiempo, la presión de los que van quedando abajo se multiplica, y la temperatura aumenta. Esto hace que el cieno y la arena se conviertan en esquistos y arenisca. Los carbonatos y los restos de caparzones se convierten en caliza y los tejidos blandos de los organismos muertos se transforman en petróleo.

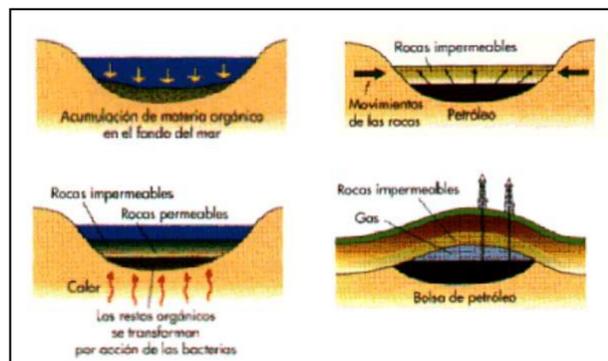


Figura 2: Formación de los combustibles fósiles. [13]

Hoy en día conocido como el "oro negro", petróleo, allí donde se ha encontrado ha provocado una revolución industrial y un aumento inimaginable de la economía, es por ello su segundo nombre. Es importante tener en cuenta que se encuentra irregularmente distribuido por el mundo, y donde se encuentra no se ha dejado de explotar hasta casi su extinción. Por ejemplo, aunque ya nadie vea a Estados Unidos como una potencia petrolera, cabe recordar que durante los primeros setenta años del siglo XX los pozos de petróleo de Texas eran tan representativos de la grandeza de Norteamérica como las cadenas de montaje de Ford de hoy en día.

1.1.1 Evolución del petróleo

El inicio de la era del petróleo, aunque no parezca cierto, se podría datar no hace mucho más de 150 años, alrededor del año 1859, cuando Edwin Laurentine Drake descubrió petróleo a una profundidad de 21,1 metros cerca de la pequeña localidad de Titusville, Pennsylvania, y consiguió extraerlo a un ritmo de 20 barriles al día. Las guerras sirvieron de ayuda a la incipiente industria del petróleo (aunque todavía no se usaba como combustible), que terminó de explotar cuando en 1885, Karl Benz y Gottlieb Daimler, consiguieron poner un

motor de combustión interna sobre ruedas. Poco después, en 1911, abrió la primera gasolinera en Estados Unidos. El crecimiento súbito de la producción de automóviles cogió desprevenido a la industria del petróleo, la cual, en un esfuerzo por ponerse a la altura de la demanda casi insaciable de gasolina, abrió nuevos yacimientos a un ritmo casi semanal. Para apreciar mejor la magnitud de este crecimiento, se recuerdan unos datos extraídos del autor Jeremy Rifkin, "en 1916 circulaban 3,4 millones de coches por las carreteras de Estados Unidos, solo 5 años después de abrir la primera gasolinera. Catorce años más tarde este número aumentaría hasta 23,1". [10]



Figura 3: Yacimiento de petróleo en Titusville, Pennsylvania. [15]

Provocó que hubiera un cambio en la mentalidad global, ya que los automóviles ponían en la carretera a millones de personas, acercó el campo y la ciudad, etc. En definitiva, consiguió acelerar el ritmo de vida de las personas. El mundo se había aventurado en un gran cambio, que no hubiera sido posible si no hubiera sido por el ya conocido como oro negro. Al poco tiempo se había convertido en el centro de casi todo, como bien dijo Ernest Bevin: "Tal vez el reino del cielo esté fundado en la justicia, pero el reino de la Tierra se basa en el petróleo".

Todo avanzó demasiado rápido, tanto que pronto comenzó a aparecer cierta preocupación por las reservas en las zonas americanas, encontrando la solución en la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo). El petróleo, la energía que contribuyó a hacer de Occidente una fuerza política, económica y cultural sin rival en el mundo del siglo XX, podría convertirse ahora en su talón de Aquiles en manos de un mundo islámico decidido a darle la vuelta a la situación y recuperar su estatus anterior como árbitro cultural y espiritual del mundo. Esta afirmación se puede llevar a cabo debido a que diez de los trece países que forman la OPEP son estados musulmanes, y la referencia central religiosa (lugar de nacimiento del profeta Mahoma y guardián de los lugares santos de la Meca y la Medina) se ha convertido a su vez en la referencia central para el petróleo, Arabia Saudí. Así normal que el mundo islámico pueda decir abiertamente que las inmensas riquezas petrolíferas enterradas bajo sus pies son "un privilegio de Alá".

Ésto se ha convertido en un problema debido a los ideales de estas civilizaciones, provocando que en algunas

ocasiones se hayan visto forzados a realizar acciones militares a cambio de petróleo, como el apoyo a los países árabes en la guerra árabe-saudí a cambio de la suspensión de las restricciones petroleras que los países árabes habían impuesto en diciembre del año anterior (una subida a 11,65 dólares el barril).

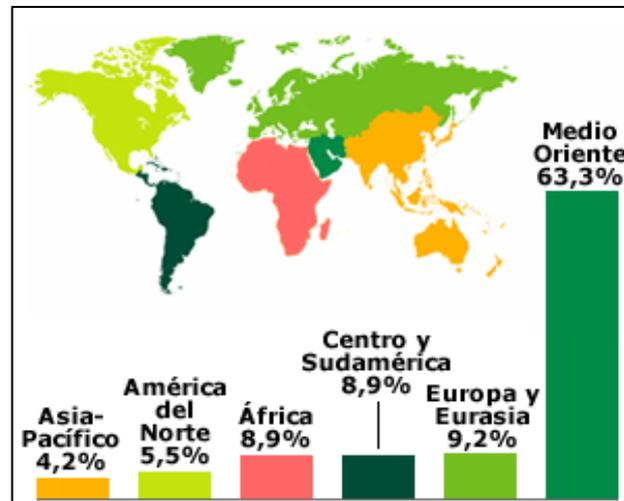


Figura 4: Reparto de las reservas actuales del petróleo. [16]

La figura 4, que se acaba de exponer representa las reservas probadas actuales de petróleo, es decir, las reservas que la industria considera que pueden ser recuperadas en las condiciones económicas y operativas existentes. Como ya se ha hablado anteriormente, la amplia mayoría de las reservas se encuentra en territorio musulmán, siendo alrededor de un 63,3% de las reservas actuales.

El rey Fahd de Arabia Saudí ya se aventuró en afirmar, después de la crisis del petróleo de los años 70, que "después de Alá, el principal recurso en el que podemos confiar es el petróleo". Aunque se equivocaba en el hecho de confiar a largo plazo, ya que tiene fecha de caducidad. Para comprender de forma más profunda porque el petróleo es un recurso agotable habrá que remontarse a las Leyes de la Termodinámica. En las cuales, la segunda de las mismas, dice que siempre que la energía se transforma, una parte de la energía disponible se pierde en el proceso, es decir, ya no está en condiciones de realizar trabajo útil. Todo cuanto existe en el universo según la segunda ley, comenzó siendo energía concentrada disponible y se está transformando con el paso del tiempo en energía dispersa y no disponible. Indudablemente tiene que existir un freno que contrarreste lo anterior, que será la fuente de energía libre, el Sol.

1.2 Energías renovables

1.2.1 Introducción

Antes de hablar de las energías renovables, se debe resaltar que el primer problema a resolver del sistema energético actual no es más que reducir el consumo energético, siendo lo más ecológico. El problema principal de insostenibilidad de nuestra sociedad está en el excesivo consumo y en nuestra dificultad para pararlo.

Aunque ya se ha dejado entender en multitud de ocasiones que la salida más importante para acabar con el problema energético actual sería reducir el consumo, está emergiendo un tipo de energía que podría ayudar a reducir el consumo de las anteriores, como son las energías renovables, cuyo primer principio es el Sol. La humanidad todavía no se ha planteado barajar de forma seria otra opción que sea distinta al petróleo, es por ello que se promueve tanto el uso del carbón, así como el aprovechamiento de los crudos pesados, las arenas asfálticas y el esquisto, todos combustibles sucios que producen importantes emisiones del CO_2 y que podrían agravar el ya peligroso aumento de las temperaturas de la Tierra. De hecho para que nos hagamos una idea de lo peligroso que podría ser esto, es una afirmación decir que producir petróleo sintético a partir de carbón genera un 72% más de emisiones de CO_2 que producir crudo. Y producir petróleo sintético a partir de petróleo de esquisto genera un 39% más de emisiones de CO_2 que producir petróleo crudo. Es imposible exagerar el peligro potencial que plantea este simple hecho termodinámico, sobre todo si tenemos en cuenta la dependencia que puede llegar a desarrollar el mundo respecto al crudo pesado y las arenas asfálticas en los próximos años. Si se incrementara el empleo de crudos pesados, arenas asfálticas y carbón para producir combustibles líquidos sintéticos con lo que suplir las carencias del suministro de crudo barato, el impacto a largo plazo sobre el clima mundial podría ser incluso peor de lo que se prevé actualmente. Por tanto, no estaríamos hablando de una solución, ya que estaríamos hablando del uso de un combustible que tiene también fecha de caducidad y que además provocaría un impacto ambiental fortísimo.

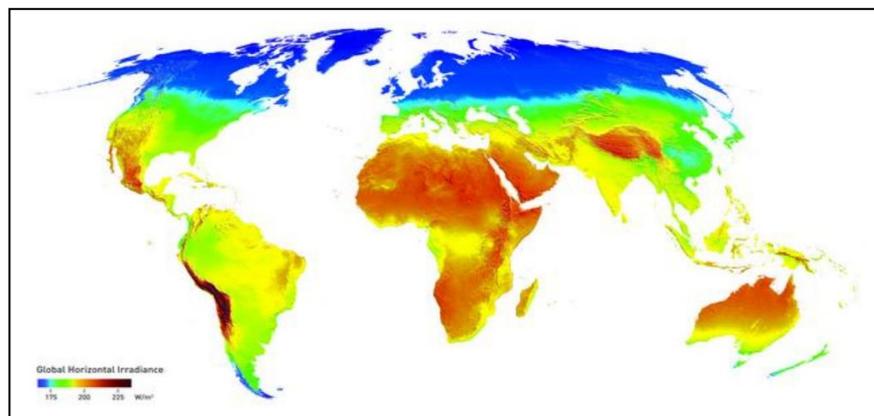


Figura 5: Distribución radiación global horizontal. [12]

Pero, ¿Por qué no hemos buscado otra alternativa al petróleo antes de ver que se iba a tocar techo y que es posible agotarlo pronto? ¿Por qué no nos hemos separado del uso de ese tipo de energía que provocan un impacto tan fuerte sobre el medio ambiente? ¿Por qué no nos hemos centrado en la búsqueda de energía a

partir del Sol, que es la base de todo en este Mundo? Son algunas de las preguntas que ahora, siendo ya demasiado tarde, nos hacemos. La energía solar es la madre de todas las energías renovables, todos los ciclos naturales se mueven con ella, y ese movimiento da origen a las diferentes energías como la energía hidráulica, la eólica o la biomasa entre otras. Aunque empezáramos a consumir muchísimo más de lo que consumimos hoy en día, la energía solar tardaría mucho en agotarse. Hay que tener en cuenta que el Sol baña la Tierra con miles de kilocalorías de calor por metro cuadrado cada día.

En la Figura 5, se puede observar el reparto de la energía solar en el mundo, observando que los países del Mediterráneo, como España, son los que presentan mejores condiciones de Europa. Los continentes con mejores cualidades son Oceanía y África.

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, existían dos opciones, la primera investigar sobre esta energía inagotable o la segunda que fue la tomada, invertir en el petróleo que ya estaba descubierto y era una inversión beneficiosa a corto plazo, que movería muchísimo dinero, aunque sólo nos fuera a traer problemas a largo. Como ya hemos hablado antes, el petróleo no es más que energía solar acumulada durante millones de años, por lo que al gastarse se necesitarán otros millones de años para volverla a conseguir. Pero claro ese inconveniente para una persona con una vida media de 75 años no es planteable, y hace que la idea del petróleo sea mucho más apetecible. Aunque ya dejaría de serlo cuando se empezaron a hacer los primeros estudios, obteniendo como resultado, que si se siguen consumiendo las cantidades consumidas hasta día de hoy, este combustible se agotaría en menos de 50 años.

No se equivocaban al afirmar que "la madre de toda ciencia es la necesidad" ya que ahora que tenemos esa necesidad y esa desesperación por la obtención de energía, es cuando se están realizando numerosos estudios sobre la explotación de las renovables y independencia energética a los combustibles fósiles. Por tanto, ahora sí parece que se puedan empezar a barajar de forma seria, opciones que sustituyan al gran tesoro negro, y sólo volviendo al Sol hay esperanza.

1.2.2 General y problemática

Para comenzar, es importante recordar que las energías renovables son aquellas fuentes de energía que se renuevan de forma continua en contraposición con los combustibles fósiles, de los que existen determinadas disponibilidades agotables en un plazo más o menos largo. Las energías renovables tienen, por ello, un carácter limpio y de bajo impacto ambiental en la etapa de generación. Entre los distintos tipos de energías renovables, podemos encontrar la solar, eólica, geotérmica, la energía del océano, mareomotriz, etc.

En los últimos años el mercado mundial de las energías renovables está creciendo de manera sostenida y robusta. Casi todo el incremento se está centrando en la industria eólica, solar fotovoltaica y biocarburantes. Pero éstas no están del todo bien consolidadas debido a la existencia de algunos inconvenientes tanto de rendimiento, falta de continuidad, etc. En la siguiente figura (figura 6) se representa el reparto del consumo de fuentes de energía en el año 2010.

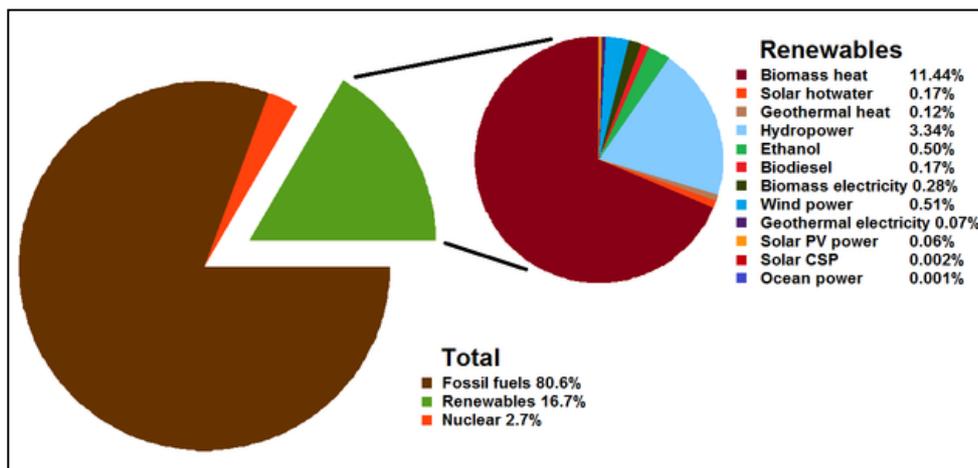


Figura 6: Reparto del consumo energético en 2010. [27]

A pesar del pensamiento de que las energías renovables son totalmente limpias, hay que aclarar que una parte de las energías renovables sí contamina, aunque en pequeña proporción, que son aquellas que se obtienen a partir de la materia orgánica o biomasa. Éstas se pueden utilizar directamente, combinándose o bien convirtiéndose en bioetanol o biogás.

El mayor problema que tiene que hacer frente las energías renovables es que el suministrador, es decir, el medio ambiente, se puede intentar prever (aspectos atmosféricos, noche-día, nubes, etc.) pero no se puede controlar, por lo que necesitamos o que esté conectado a la red o que tenga un sistema de almacenamiento. Con respecto al sistema de almacenamiento, es importante conocer que los sistemas usados hasta la actualidad sí contaminarían, ya que está compuesto por muchos ácidos y al dejarse de usar, provocarían la contaminación. Aunque esto se podría solucionar dándole un papel importante al hidrógeno.

1.2.3 Necesidad de almacenamiento - Hidrógeno

En un escenario de demanda energética creciente como el actual, es de esperar que las energías renovables tengan un papel protagonista. Pero a pesar de su amplia disponibilidad, su desarrollo se encuentra de alguna manera limitada por sus características de variabilidad y estacionalidad. Por ello, para avanzar en la expansión de estas es necesario diseñar sistemas que en los momentos que no sean consumidas almacenen adecuadamente su contenido energético con el fin de poder aprovechar dicha energía en periodos o situaciones de demanda en los que su aprovechamiento directo no sea factible. Se espera que el desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía termine con los problemas de la integración de las renovables en el sistema eléctrico y, en definitiva, permitan inyectar mayores cantidades de esta energía.

Una solución se encuentra mirando al hidrógeno, el cual se puede producir principalmente a través de la electrolisis de agua con excedentes de electricidad de origen renovable o bien mediante conversión de biomasa, y utilizar dicho hidrógeno para producir electricidad en una pila de combustible o en un motor de combustión interna.

No obstante, la idea de utilizar el hidrógeno como vector energética no es nueva, ya en 1874, el popular

escritor de ciencia ficción Julio Verne en su libro "La isla misteriosa", daba una pequeña pincelada de este pensamiento en boca de dos personajes, en el que uno le pregunta a otro por lo que pasaría con el comercio y la industria si Norteamérica se quedara sin carbón y por lo que iban a quemar en lugar del carbón. A lo que el otro personaje le contestó: "Agua". Al crear cierto desconcierto sobre el otro personaje, sigue explicando: "Un día el agua se empleará como combustible, y el hidrógeno y oxígeno que la constituyen se utilizarán, conjuntamente o por separado, para proporcionar una fuente inagotable de calor y luz".

Sólo tenía una leve idea del potencial que podría tener el hidrógeno, pero no se equivocaba. A los 27 años, el presidente de Royal Dutch Shell, pronunció un discurso en el que afirmaba que estaban preparados para el final de la era de los hidrocarburos, y que dejarían paso a un régimen energético nuevo y revolucionario basado en hidrógeno. Aunque, como veremos posteriormente, el hidrógeno es un vector energético, siendo muy difícil encontrarlo libre en la naturaleza, por lo que será de vital importancia establecer fuentes de energía limpias, inagotables y asequibles para producirlo. Un sistema energético basado en el hidrógeno podría ser el que se representa en la siguiente figura (figura 7).

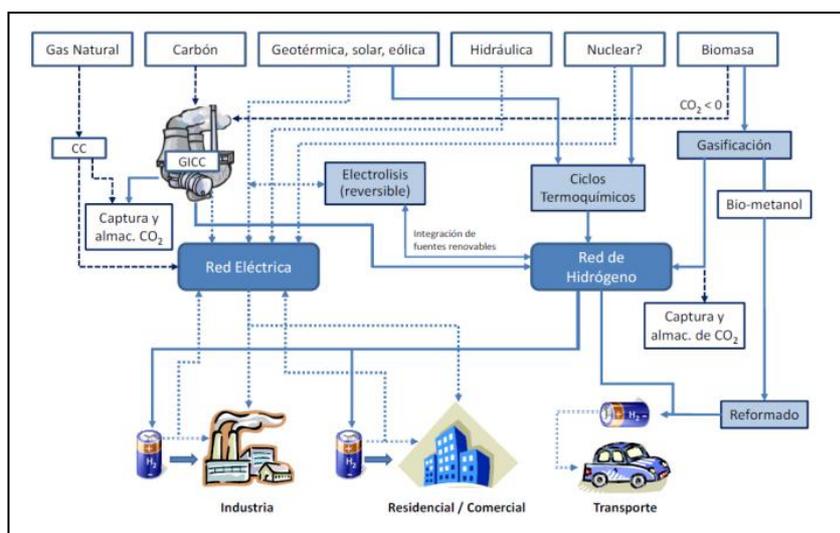


Figura 7: Sistema energético basado en hidrógeno. [12]

El primer científico importante que supo ver todo el potencial del hidrógeno fue John Burden Sanderson Haldane, quien en 1923, dio una conferencia en la que predijo que la energía del hidrógeno sería el combustible del futuro. De hecho sus tesis constituyen un modelo funcional y extraordinariamente detallado sobre cómo se llevaría a cabo más adelante la explotación y el almacenamiento del hidrógeno. Poco a poco se fue desarrollando el hidrógeno como combustible, teniendo sus momentos de mayor investigación en las crisis del petróleo, por ejemplo en la de 1973, en la que se invirtió muchísimo más dinero que cuando se entró en los años 80.

Hasta 1999 no comenzó a verse de manera clara todo el impacto potencial que podía tener la energía del hidrógeno. Ya en el principio del siglo XXI, se empezó a tomar en serio al hidrógeno como posible solución para paliar la dependencia del mundo respecto a las importaciones de combustible fósil, y contribuir a enfriar el peligroso juego geopolítico que se genera entre algunos países productores y el mundo occidental.

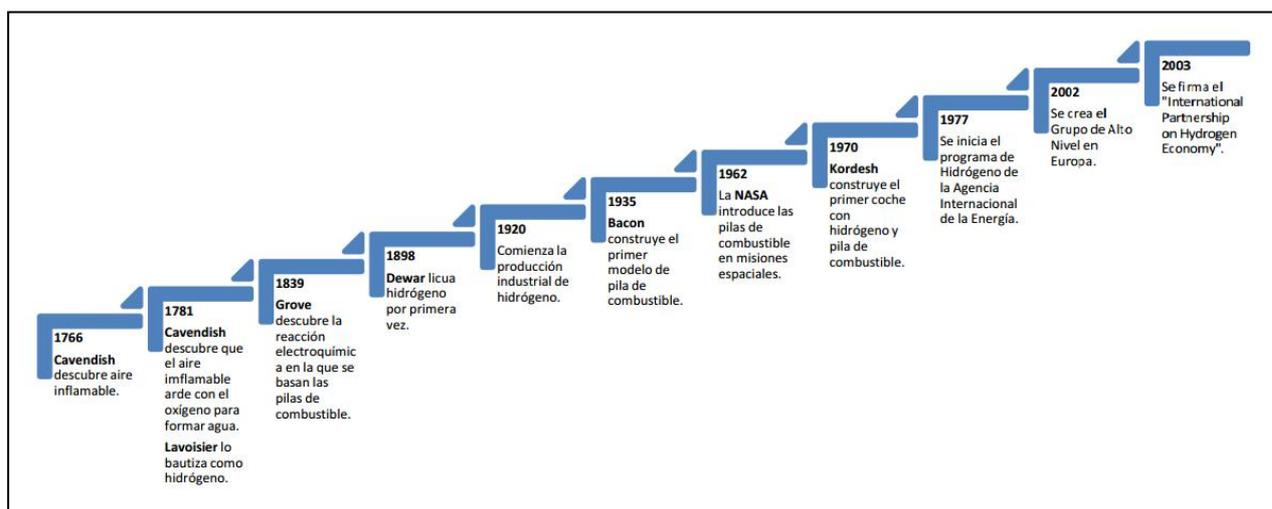


Figura 8: Evolución del hidrógeno. [12]

El principal problema que está teniendo el desarrollo del hidrógeno, es su producción. Existen varias formas de producir hidrógeno, mediante el gas natural por medio de un proceso de reformación con vapor, mediante la reformación del carbón para producir hidrógeno mediante un proceso de gasificación, a partir de gasolina o de biomasa gasificada (todo esto lo veremos con mayor detalle posteriormente). Aproximadamente la mitad de todo el hidrógeno que se produce en el mundo se obtiene a partir del reformado de gas natural, el cual es un combustible fósil escaso, costoso y que en su proceso libera dióxido de carbono. Pero si nuestro problema es la escasez de los combustibles fósiles, ¿cómo vamos a confiar en ellos para producir hidrógeno libre?. Este método no tiene razón en un escenario sostenible y la solución se puede encontrar mirando hacia la electrólisis. Este método es el único capaz de obtener hidrógeno sin utilizar combustibles fósiles en el proceso, basando su funcionamiento en el uso de la electricidad para descomponer el agua en átomos de hidrógeno y oxígeno. Pero a pesar de esto, no es un método demasiado extendido. Esto se debe en gran medida a que los costes de la electricidad empleada en el proceso hacen que no resulte competitiva en relación con el proceso de reformación del gas natural. Posteriormente se entrará en mayor detalle sobre este proceso.

2 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

Como ya hemos visto anteriormente, el modelo económico actual, basado en los combustibles fósiles, presenta serios problemas de insostenibilidad. Por ello resulta evidente la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas, como el hidrógeno. Muchos ya hablan de una real economía del hidrógeno, siendo esto, que dicho combustible será el sustituto futuro de los combustibles fósiles, descansando sobre él el desarrollo tecnológico de la humanidad, como ahora lo hace mayoritariamente sobre los combustibles fósiles. No obstante, para que la economía del hidrógeno pueda ser una realidad es preciso que el hidrógeno, que no es una fuente energética, se pueda producir a partir de recursos autóctonos, a bajo coste y de manera respetuosa con el medioambiente.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y muy común en el planeta Tierra, presente en el agua y aire del planeta, así como en muchos compuestos orgánicos. No se presenta naturalmente como un gas en sí mismo, sino combinado siempre con otros elementos. Es por ello que hay que tener muy en cuenta los procesos de producción. Una vez separado, puede ser utilizado como recurso energético. Pero, éste tiene muy alta energía en relación con su peso, pero baja energía en relación a su volumen. Por esta razón se requiere tecnología especial para almacenar y transportar el hidrógeno. Uno de los aspectos que hacen más atractiva la idea del hidrógeno son las pilas de combustible, como veremos posteriormente, aunque las investigaciones tecnológicas para mejorar la eficiencia y durabilidad de estas se encuentran aún en desarrollo. Los investigadores trabajan para que el hidrógeno sea próximamente la fuente más importante de energía, de cara a solucionar, entre otros, el problema energético del transporte.



Figura 9: Uso del hidrógeno como combustible de automóvil. [26]

El hidrógeno ha sido y es la principal materia prima de numerosos procesos productivos. Puesto que no se encuentra en estado libre, se obtiene industrialmente y esta producción ha sido considerada como tecnología

común en el último siglo.

Además no se debe olvidar que el hidrógeno es un vector energético, esto es, un transportador de energía primaria hasta los potenciales puntos de consumo. Por lo que la cantidad y la calidad de la energía contenida en el hidrógeno están estrechamente vinculadas a las del combustible o la electricidad utilizados en su obtención.

A pesar de que su utilización es una realidad, el hidrógeno presenta actualmente restricciones tecnológicas y económicas como, por ejemplo, sus elevados costes de producción, las dificultades en su almacenamiento o la seguridad en su manipulación, que pueden limitar un uso más extensivo y su participación en un futuro escenario energético.

A lo largo de este capítulo se van a exponer las propiedades más relevantes, sus características energéticas y tanto métodos de producción como de almacenamiento, realizando un breve análisis de las pilas de combustible.

2.1 Propiedades

2.1.1 Propiedades físicas y químicas

A continuación se exponen las principales propiedades tanto físicas como químicas del hidrógeno de forma resumida. Respecto a:

- Estado: A 25°C y 1 atm (101,325 kPa) está en estado gaseoso.
- La temperatura de fusión: $T_{fu.} = -259,2^{\circ}\text{C}$
- La temperatura de ebullición: $T_{eb.} = -252,77^{\circ}\text{C}$
- La temperatura crítica: $T_{cr.} = -239,96^{\circ}\text{C}$
- La masa atómica: $M_H = 1,007940 \text{ kg/kmol}$
- La masa molecular: $M_{H_2} = 2,01588 \text{ kg/kmol}$
- La constante específica del gas: $R' = 4.124,3 \text{ J/(kgK)}$
- La constante de difusión: $D = 0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$
- El calor específico a presión constante: $c_p = 28,623 \text{ kJ/(KmolK)}$
- El calor específico a volumen constante: $c_v = 20,309 \text{ kJ/(kmolK)}$
- La densidad del gas: A 20°C y 1 atm, $\rho_{gas} = 0,0899 \text{ kg/m}^3$
- La densidad del líquido: A -253°C y 1 atm, $\rho_{líq.} = 70,8 \text{ kg/m}^3$

Para comprender mejor las propiedades de este elemento, se adjunta a continuación (figura 10) el diagrama de fases del hidrógeno, a partir del cual se han sacado las temperaturas representativas anteriores.

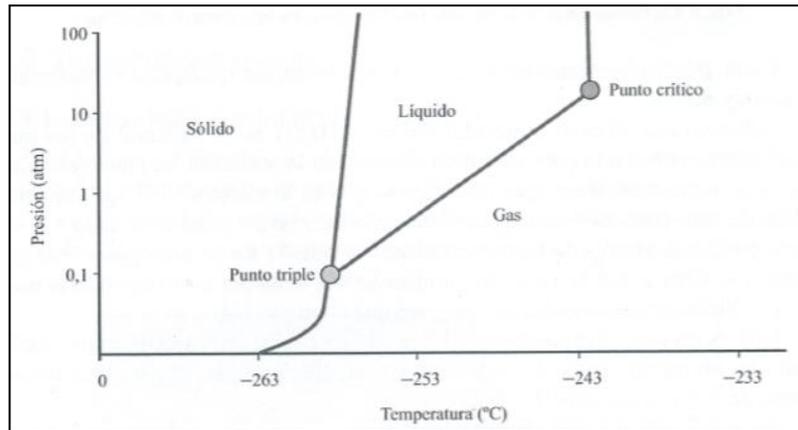


Figura 10: Diagrama de fases del hidrógeno. [3]

En general, los combustibles líquidos ocupan menos espacio que los combustibles gaseosos y son habitualmente más fáciles de transportar y manejar. Por esta razón, la temperatura de ebullición de un combustible es un parámetro crítico, ya que determina la temperatura a la que debe ser enfriado para poder utilizarlo como un líquido.

La temperatura de ebullición de una sustancia pura aumenta con la presión aplicada hasta un valor que suele ser más óptimo para su almacenamiento en estado líquido. En el caso del hidrógeno, la temperatura de ebullición del hidrógeno sólo se puede aumentar hasta un máximo de -240°C a través de la aplicación de aproximadamente 13 bar; más allá de este valor el aumento de la presión no tiene ningún efecto. Aunque se vea el almacenamiento del hidrógeno comprimido muy útil, tiene un gran problema, y es que la energía requerida para dicha compresión es considerable.

Es por su extremadamente baja temperatura de ebullición, que la obtención de hidrógeno líquido es un proceso muy complejo y de alto consumo energético. Además, también debido a su bajo punto de ebullición, el hidrógeno líquido se evapora muy rápidamente por lo que los contenedores deben estar perfectamente aislados para evitar cualquier pérdida.

2.1.2 Características energéticas

Uno de los fundamentos básicos por los que se usa el H_2 como vector energético recae en su alto contenido energético y en el hecho de que la única sustancia que produce, tanto en la utilización eléctrica o calorífica, es agua. Debido a que este agua, que se obtiene como resultado de un proceso de combustión o en una reacción electroquímica dentro de una pila de combustible, se encuentra en forma de vapor, el poder calorífico inferior representa la cantidad de energía disponible para hacer trabajo externo.

Hay que tener en cuenta que el poder calorífico inferior, PCI (cuando en la combustión se produce agua vapor) y superior, PCS (cuando en la combustión se produce agua líquida) denotan la cantidad de energía (J en el S.I.) contenida en un peso determinado de combustible (kg en el S.I.).

En la siguiente tabla se puede observar el PCS y PCI de varios combustibles. A los niveles de presión y temperatura considerados, el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso:

Combustible	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Hidrógeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Diesel	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

Tabla 1: Contenido energético de diferentes combustibles (a 25°C y 1 atm). [3]

Como se puede ver en la tabla 1 el hidrógeno gaseoso es el combustible con el mayor contenido de energía por unidad de masa. Observamos que la cantidad de energía liberada durante la reacción de hidrógeno, en base másica, es aproximadamente 2,5 veces el calor de combustión de los hidrocarburos y 10 veces el del metanol. Por tanto, para una determinada carga, la masa de hidrógeno necesaria es aproximadamente un tercio de la masa de un hidrocarburo. Esta es la razón por la que el hidrógeno se ha utilizado ampliamente como combustible en los programas espaciales donde el peso es crucial.

Por otro lado tenemos la densidad de energía, que expresa la cantidad de energía para un determinado volumen de combustible, mientras que, el contenido de energía indica la cantidad de energía para un peso determinado de combustible. La densidad se estima como el producto del contenido de energía y la densidad del combustible.

Es realmente una medida de cómo los átomos de hidrógeno se empaquetan en un combustible. Por consiguiente, cuanto más complejidad tenga la estructura molecular de un combustible mayor será su densidad energética. Adicionalmente, los hidrocarburos tienen un mayor número de átomos de carbono en cada molécula que incrementan su densidad.

Tomando como base la unidad de volumen, la densidad energética del hidrógeno es muy baja ya que aunque su contenido energético por unidad de masa es el mayor se trata del compuesto más ligero que existe.

La principal consecuencia que ello conlleva es que se necesita mucho volumen para almacenar una cantidad de hidrógeno equivalente en contenido energético a la misma cantidad de un hidrocarburo. Los contenedores para su almacenaje resultan voluminosos y pesados y, por tanto, el almacenamiento de cantidades adecuadas especialmente en vehículos, es un problema significativo.

2.2 Comparación con otros combustibles

El siglo que está comenzando está destinado a ser el llamado "siglo de las energías", debido a que tiene que convertirse en el cual se realice un gran cambio en la estructuración de la energía. El objetivo principal de este siglo será conseguir desplazar a los combustibles fósiles y estructurar la economía con otro combustible. Este podría tratarse del hidrógeno. A continuación se van a comentar algunas ventajas del uso de este frente a los fósiles.

En primer lugar, y siendo una de las más importantes, la no finitud del hidrógeno frente a la finitud de los combustibles fósiles. En recientes análisis, los expertos estiman que no quedan más de 20 años de la era del petróleo barato, pudiendo ya observar algunas subidas de precio significativas. A las reservas del petróleo se estima una esperanza de 40 años, a las de gas natural de 60 y a las de carbón 200, según los datos obtenidos de IEA [44]. A pesar de no estar hablando de números exactos y que pueden verse modificados, lo que queda claro es la realidad de una finitud de estos combustibles.

Por otro lado, la energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Esta conversión directa se lleva a cabo en las llamadas pilas de combustible, capaces de convertir por medios electroquímicos la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Al no hacer falta usar un ciclo termodinámico intermedio, se puede superar las limitaciones impuestas por el rendimiento de Carnot, pudiéndose mejorar el rendimiento.

La distribución de las reservas de combustibles fósiles, como ya se ha hablado con anterioridad, provoca que hayan existido y que sigan existiendo conflictos bélicos por hacerse con el poder de las mismas. Actualmente la amplia mayoría de las reservas se encuentran en países geopolíticamente inestables, provocando que exista una posición de presión desde los países productores de combustibles fósiles. En contraposición, con la economía del hidrógeno no habría este problema debido a que aparecería la llamada generación distribuida, que no es más que el conjunto de pequeñas plantas generadoras de electricidad situadas cerca del usuario final, o en su mismo emplazamiento y que pueden bien estar integradas en una red o bien funcionar de forma autónoma.

A muy tener en cuenta serán también los niveles de contaminación, debido que la población no cesa su crecimiento y tampoco la fabricación, distribución y uso del automóvil. Además del automóvil hay que tener presente las centrales térmicas de carbón y fuel, refiriéndonos a las antiguas, no a las que emplean tecnología de combustión limpia. El problema energético mundial no es sólo el consumo actual de los países desarrollados, sino que hay economías emergentes, como la de India, China, etc. Las cuales están fuertemente pobladas y cuando vayan evolucionando y alcancen las cotas de los países industrializados, la demanda energética llegara a ser grandísima.

Como solución a lo anterior, con la incorporación del hidrógeno, evitaríamos todos los problemas existentes respecto a la contaminación y efecto invernadero. Esto será posible siempre y cuando el hidrógeno se pueda

obtener mediante recursos que no contaminen, debido a que el hidrógeno no es una fuente primaria de energía, sino que es un vector energético. Por ello el hidrógeno será o no "limpio" en la medida en que lo sea su producción.

En la siguiente figura se resume todo el "ciclo" del hidrógeno. En el semicírculo superior se presentan las principales fuentes energéticas de las que se puede extraer, con la indicación de algunos procedimientos; el semicírculo inferior indica los usos finales de la energía, indicando los sistemas de conversión.

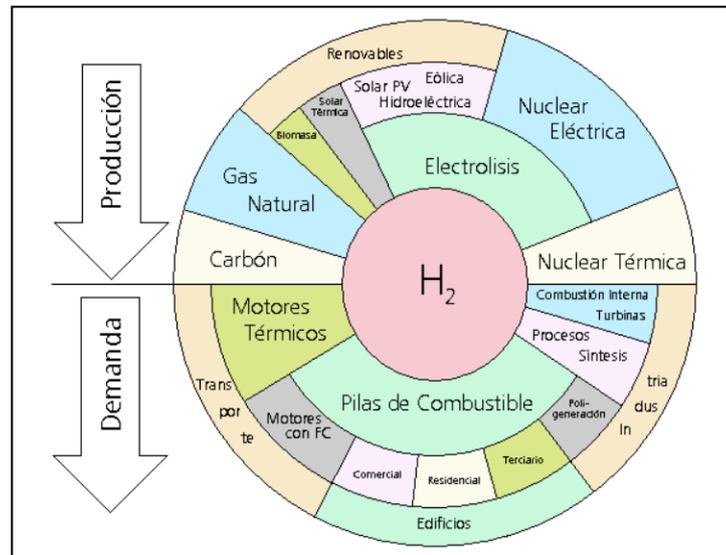


Figura 11: El vector hidrógeno visto desde el lado de la producción y de las aplicaciones. [30]

2.3 Producción

Como ya se ha hablado anteriormente, el hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza, por lo que es necesario obtenerlo a partir de diferentes procesos de transformación. Actualmente los procedimientos para la obtención se encuentran lo suficientemente probados como para que no supusiese un problema en la investigación.

A día de hoy, se producen en el mundo alrededor de 41 millones de toneladas de hidrógeno, representando un valor de 5000 TJ. La demanda de energía primaria mundial en 2003 fue de 4×10^8 TJ, siendo en la Unión Europea de los 15 un valor de $0,62 \times 10^8$. Esto significa que el hidrógeno producido en el mundo cubriría apenas 12 ppm de las necesidades mundiales de energía primaria o 81,2 ppm de las necesidades de la Unión Europea de los 15. Resulta evidente, por tanto, que si se desea alcanzar un escenario de economía del hidrógeno es necesario producirlo de manera masiva y a partir de una elevada diversidad de fuentes en aras a poder garantizar el abastecimiento energético.

En la siguiente figura (figura 12) se representa las fuentes de energía de las que se obtiene el hidrógeno actualmente, produciéndose casi la mitad a partir del gas natural. En concreto, el 96% del hidrógeno requiere como energía primaria combustibles fósiles, siendo el 95% de la producción cautiva, es decir, se produce para consumo propio de las industrias que lo demandan.

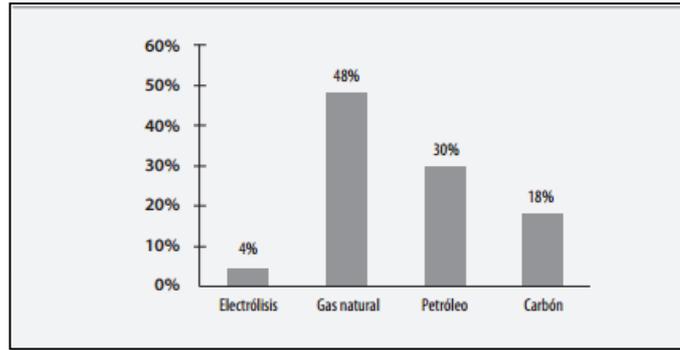


Figura 12: Procedencia del hidrógeno actual. [4]

En la siguiente figura (figura 13) se muestran los usos que actualmente se dan al hidrógeno siendo de tipo químico el 72% y nada para fines energéticos. Estas cifras demuestran que los sistemas productivos actuales no están preparados para satisfacer las demandas de la sociedad de hidrógeno, siendo preciso actualizarlos

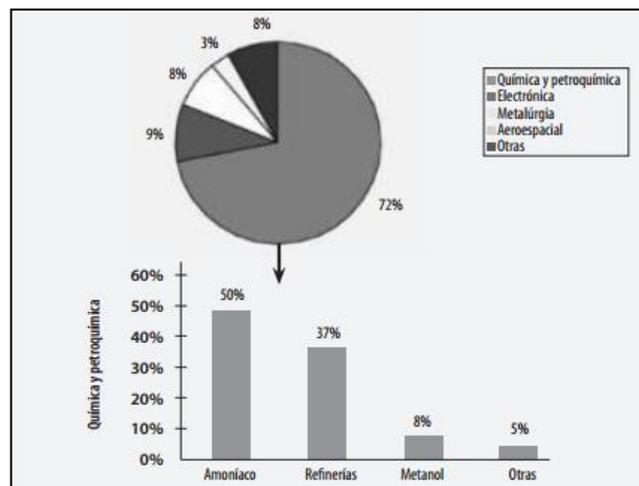


Figura 13: Consumo de hidrógeno y distribución según tipo de aplicación. [4]

Actualmente los métodos para producir hidrógeno son muy variados, admitiendo varios de ellos tanto esquemas centralizados y masivos como descentralizados. En el esquema (figura 14) que se expone a continuación se aprecia que si se realiza una clasificación atendiendo a las fuentes varias de ellas comparten el mismo proceso. Por ello se establecerá una exposición de los métodos de obtención de hidrógeno basada en los procesos y no en las fuentes.

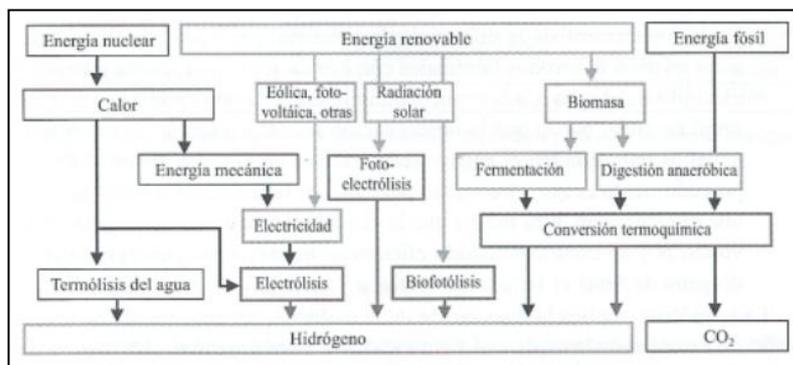


Figura 14: Métodos de producción de hidrógeno. [3]

2.3.1 Procesos de producción

2.3.1.1 Producción de hidrógeno mediante conversión química

Para facilitar la exposición de la producción de hidrógeno mediante conversión química se va a exponer la siguiente tabla en la que se ve reflejada la agrupación en tres clases dependiendo de la temperatura. Esa será la manera que usaremos de explicar los distintos tipos de producción.

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 $M_xO_y \rightarrow xM + \frac{y}{2}O_2$	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

Tabla 2: Tipos de procesos termolíticos. [17]

2.3.1.1.1 Procesos Clase I

Lo integran los llamados ciclos termoquímicos de temperatura moderada, siendo éstos principalmente dos: los basados en la familia del azufre y los del tipo UT-3.

➤ Familia del azufre

Se trata de un ciclo termoquímico desarrollado por "General Atomics" en los años 70 y que requiere básicamente dos niveles térmicos, uno a 850°C para la descomposición de H_2SO_4 y otro aproximadamente a 360°C para la descomposición de HI.

➤ Ciclo UT-3

Es un ciclo desarrollado por la universidad de Tokio y requiere también diversos niveles térmicos, siendo el máximo de 750°C. Precisamente este nivel térmico intermedio provoca un mal acoplamiento con las fuentes de calor disponibles (reactores nucleares de alta temperatura), lo que reduce la eficiencia del proceso. Por otra parte, la separación del hidrógeno de los productos se realiza mediante membranas que operan por debajo de la presión atmosférica, por lo que es preciso comprimir el H₂ y el O₂ con el consiguiente consumo energético.

2.3.1.1.2 Procesos Clase II

Los principales procesos son reformado (reformado con vapor de agua, oxidación parcial, reformado autotérmico), pirólisis y gasificación.

En todos los procesos nombrados anteriormente se produce CO₂ en mayor o menor medida, siendo posible secuestrarlo. Este secuestro resulta necesario si el proceso se aplica a un combustible fósil de cara a lograr la limpieza medioambiental atribuible al hidrógeno. Si el proceso se aplica a biomasa la captura de CO₂ produciría una emisión negativa de CO₂, aunque quizás el coste económico no se vea justificado.

➤ Procesos de reformado

Son los más habituales en los métodos de obtención de hidrógeno. Desde el punto de vista termodinámico se pueden clasificar en los que requieren el aporte de calor desde una fuente externa (endotérmico, como es el caso de reformado con vapor de agua) y los que liberan calor en la reacción (exotérmico, como es el caso de oxidación parcial). En el reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo. A continuación se va a exponer una breve descripción de cada uno de los procesos.

- El proceso de reformado con vapor de agua

El proceso de reformado con vapor de agua se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos y alcoholes. De todos ellos el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural.

Mediante las distintas reacciones del proceso, que no se entrara en mayor detalle, el gas producido se hace circular por un condensador en el que se retira el vapor de agua y finalmente se produce la depuración. El gas que llega a esta unidad es rico en H₂ con CO₂, restos de agua, CO y CH₄. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de absorción-desorción, de donde se obtiene el hidrógeno con una pureza del 99,999%. Los gases adsorbidos constituyen el llamado "gas de cola" que, al ser combustible, se recircula.

El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente el 80%.

- Oxidación parcial

La oxidación parcial consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono, quedando libre el hidrógeno. La reacción de este proceso es exotérmica, pudiendo

prescindir de los quemadores externos para conseguir mantener la reacción.

La reacción del proceso se verifica con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas de 800°C. La elevada presencia de CO en el gas obtenido tiene el riesgo de la deposición de carbonilla, especialmente si la reacción ocurre a presión elevada, lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Esta carbonilla depositada sobre los catalizadores inhibe la contaminación del proceso.

El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO₂ o bien desplazándolo con agua, para obtener más hidrógeno y nuevamente CO₂.

La eficiencia del proceso es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales.

- Reformado autotérmico

Se trata de un método que combina los dos anteriores, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo. El CO producido es desplazado con agua para producir más hidrógeno y CO₂. La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial.

- Procesos de pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido mediante la acción de calor en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. Los productos que se pueden obtener son residuos carbonosos (coque), líquidos hidrocarbonados y gases compuestos por H₂, CO, CO₂ e hidrocarburos.

Otras aplicaciones del proceso de pirólisis podrían ser en primer lugar para obtener el "gas de hulla". Este proceso se efectúa a 1200°C en un horno sin aire, a partir de la hulla. Se obtendrían alrededor de 350 gramos del gas por kilogramo de hulla. Por otro lado, resulta interesante la aplicación en los residuos sólidos urbanos logrando obtener líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtener hidrógeno.

- Procesos de gasificación

Consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene CO, CO₂, H₂ y CH₄, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700 y 1500°C. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como el carbón.

Si la reacción se verifica con aire se obtiene un "gas pobre" que en el caso de proceder del carbón o coque contiene entre un 25 al 30% de CO, 65 al 70% de N₂ y algo de O₂ y CO₂. Para obtener hidrógeno sería necesario efectuar una reacción de desplazamiento sobre dicho gas. Por el contrario, si la reacción se verifica con oxígeno y vapor de agua se obtiene un gas de síntesis que puede ser empleado, además de para producir hidrógeno, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina.

Por tanto desde el punto de vista de la producción de hidrógeno interesan los procesos de gasificación con

vapor de agua y oxígeno puro, ya sean a partir de carbón o de biomasa.

2.3.1.1.3 Procesos Clase III

➤ Termólisis

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. Bajo esta definición el reformado, la gasificación y la pirólisis se pueden entender como procesos de termólisis. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada. Se habla de procesos químicos, en el sentido del apartado anterior, cuando el calor para el proceso se extrae de la propia materia prima a través de la combustión. Por el contrario, se habla de procesos de termólisis cuando el calor procede de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear a alta temperatura.

2.3.1.2 Producción de hidrógeno mediante procesos electroquímicos

2.3.1.2.1 Electrolisis

La electrolisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica, produciendo hidrógeno y oxígeno, como se puede observar en la siguiente ecuación.



El hidrógeno obtenido por electrolisis puede verse como una manera de almacenar energía eléctrica en forma de un gas combustible para su posterior utilización en pilas de combustible o turbinas de gas.

Este proceso se va a explicar con mayor detalle debido a que será el proceso de estudio de nuestro proyecto, particularmente será electrolisis a alta temperatura. Como se verá posteriormente tiene mejores características y es más rentable.

Un electrolizador es el elemento donde tiene lugar la electrolisis. Está formado por un grupo de celdas, cada una de ellas con un electrodo positivo o ánodo y un electrodo negativo o cátodo (figura 15). Los electrodos se encuentran sumergidos en una solución acuosa o de sales fundidas, el electrolito, que permite el movimiento de los iones de la disolución de un electrodo a otro pero no el de los electrones ya que es dieléctrico.

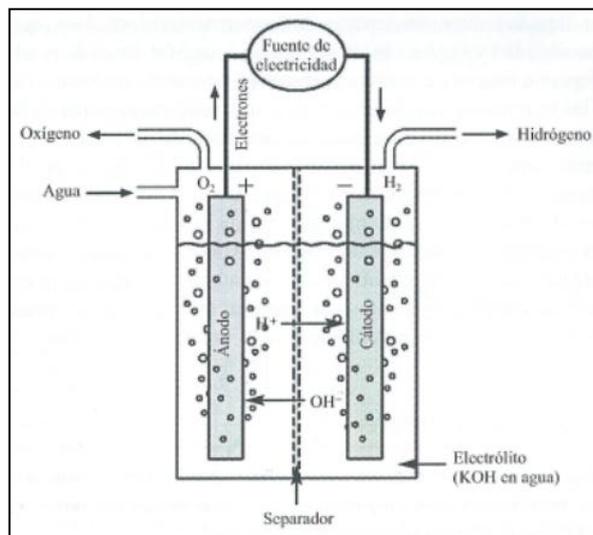


Figura 15: Esquema de una celda electrolítica. [3]

Los electrodos se polarizan utilizando corriente continua, de forma que los iones disueltos en el electrolito se dirigen al electrodo de carga opuesta donde experimentan una reacción electroquímica, como se expone a continuación.

Puesto que el agua pura es poco conductora, para su electrolisis se utilizan disoluciones acuosas de hidróxidos o cloruros de sodio y potasio, ácido hidroclicórico, etc., que liberan iones de H^+ y OH^- .

Los aniones OH^- se dirigen al ánodo donde ceden sus electrones, teniendo lugar la semirreacción de oxidación



Por el contrario, los cationes de H^+ se mueven hacia el cátodo donde captan electrones produciéndose la semirreacción de reducción.



Como resultado de estas semirreacciones en la zona catódica se obtiene hidrógeno molecular en estado gaseoso mientras que en el ánodo se produce oxígeno, siendo la reacción global.



Los materiales de los electrodos y del electrolito las reacciones pueden dar lugar a otros productos. Los materiales usados se verán posteriormente en el apartado 3.2.

Además de los elementos básicos, es habitual que se use un separador de gas o un diafragma, que separa las zonas circundantes a los electrodos evitando que el hidrógeno y oxígeno formados se mezclen y vuelvan a reaccionar, pero permite el paso de iones. Éste se puede observar en la ilustración anteriormente vista.

La cantidad de hidrógeno que se produce en un electrolizador está relacionada con la densidad de la corriente eléctrica, es decir, la cantidad de corriente dividida por el área de electrodo.

Mediante las leyes de Faraday conseguimos obtener una relación entre la cantidad de electricidad que pasa por

una celda electrolítica y la cantidad de productos liberados en los electrodos, de la siguiente manera.

$$m = k * q = k * I * t \quad \text{Ec. 5}$$

Siendo las masas de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo "m", "k" una constante y la cantidad de electricidad "q". Pudiéndose expresar de la segunda forma, siendo la intensidad de corriente "I" y el tiempo que circula "t". También hay que conocer que las masas de diferentes sustancias, liberadas por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las mismas.

La densidad de corriente influye tanto en el voltaje necesario como en el coste de la electricidad. Ya que cuanto mayor sea la densidad de la corriente, mayor será el voltaje necesario y el coste de la electricidad por kilogramo de hidrógeno producido. Por otro lado, los altos voltajes disminuyen el tamaño total del electrolizador y, por lo tanto, el coste del equipo.

La variación de entalpía ΔH representa la energía necesaria para que la electrolisis tenga lugar; parte de esta energía (la equivalente a la energía libre de Gibbs ΔG) se aporta en forma de energía eléctrica mientras que otra parte procede del ambiente en forma de calor ($T\Delta S$, siendo T la temperatura y ΔS el incremento de entropía):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{Ec. 6}$$

Por lo que variando las condiciones de temperatura y presión, las variables termodinámicas varían, es decir, varían la cantidad de energía eléctrica y térmica necesaria para que la reacción tenga lugar.

En la figura 16 se muestra la variación de las magnitudes termodinámicas de la reacción de electrolisis con la temperatura, pudiéndose observar que la demanda eléctrica se va reduciendo a medida que la temperatura de la reacción aumenta, siendo más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua que con agua líquida. A 1000°C la demanda térmica representa el 29,8% de la energía contenida en el hidrógeno producido.

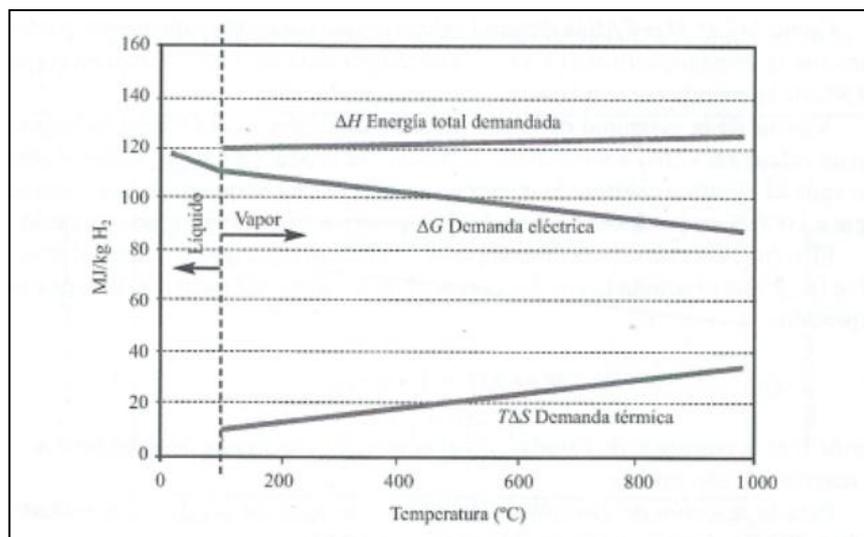


Figura 16: Variación de las magnitudes termodinámicas de la reacción de electrolisis con la temperatura (P=1atm). [3]

Ahora se va a realizar un balance termodinámico para la reacción nombrada al principio del apartado a diferentes temperaturas pero a la misma presión ($P=1\text{atm}$). Los resultados que veremos a continuación sugieren dos formas de llevar a cabo la electrolisis:

	ΔH [kJ/mol]	$T\Delta S$ [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
25°C	286,43	48,72	237,75
1000°C	249,87	72,17	177,6

Tabla 3: Balances termodinámicos para la ecuación 1 a diferentes temperaturas y 1 atm. [4]

Es por lo nombrado anteriormente que se debe hacer una diferenciación dependiendo de la temperatura de operación, ya que puede variar el proceso y sobre todo el rendimiento en gran medida. Dependiendo de esta temperatura, el proceso puede clasificarse en:

- Electrolisis a baja temperatura: El consumo eléctrico es muy elevado, del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido. Si ese hidrógeno se emplea para producir electricidad mediante una pila de combustible con un rendimiento menor del 60% resulta un balance energético deficitario en electricidad. Este procedimiento, por tanto, sólo se justifica para obtener hidrógeno in situ en pequeñas cantidades y en ausencia de otro tipo de suministros. Otra alternativa puede ser la integración con energía renovables en la que se busque una forma de almacenar el potencial eólico excedentario. La temperatura de operación realmente no es 25°C sino hasta 80°C en electrolizadores alcalinos o de membrana de intercambio protónico.
- Electrolisis a alta temperatura. El consumo de electricidad, siendo alto, comienza a resultar aceptable. Para esta operación se precisa de disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura, que puede ser energía solar concentrada o energía nuclear de reactores avanzados. Los electrolizadores también han de ser modificados, pasados a ser de óxidos sólidos. Suele funcionar a una temperatura entre los 700°C- 1000°C. Este proceso todavía se encuentra en la época temprana de desarrollo, esperándose de éste una alta eficiencia.

A continuación se refleja un esquema conceptual (figura 17) donde se puede observar la situación que tiene la electrolisis de alta temperatura entre los métodos de producción de hidrógeno solar. Posteriormente se analizará con mayor detalle.

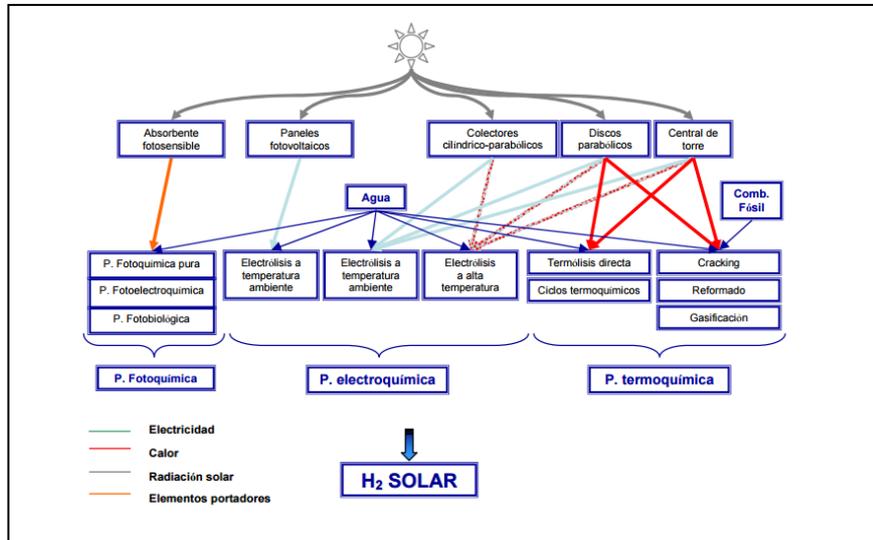


Figura 17: Métodos de producción de hidrógeno solar. [17]

2.3.1.2 Producción de hidrógeno mediante procesos fotoquímicos

2.3.1.2.1 Descomposición fotocatalítica del agua

Mediante el empleo de materiales semiconductores o pigmentos fotosintéticos que absorben energía radiante, denominados fotocatalizadores, es posible separar la molécula de agua en H_2 y O_2 de modo que el proceso está libre de emisiones de CO_2 .

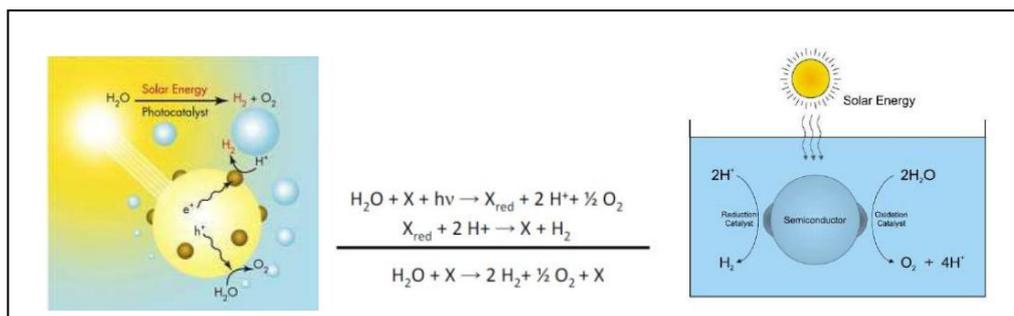


Figura 18: Descomposición fotocatalítica del agua. [19]

Los materiales semiconductores más utilizados son ZnO , Nb_2O_5 , TiO_2 . Este proceso tiene un bajo coste y una elevada eficiencia potencial (actualmente 3-6%).

2.3.1.2.2 Fermentación

Dentro de las formas de producir hidrógeno a partir de biomasa destacan las técnicas de fermentación, que pueden ser de tipo alcohólica o de tipo anaeróbica. Las cuales vamos a nombrar de forma breve.

2.3.1.2.2.1 Fermentación alcohólica

Las plantas almacenan la energía solar captada en forma de hidratos de carbono simples o complejos, a partir de los que se pueden obtener etanol por fermentación siguiendo estas fases, procedimiento de la biomasa, hidrólisis, fermentación y separación y purificación.

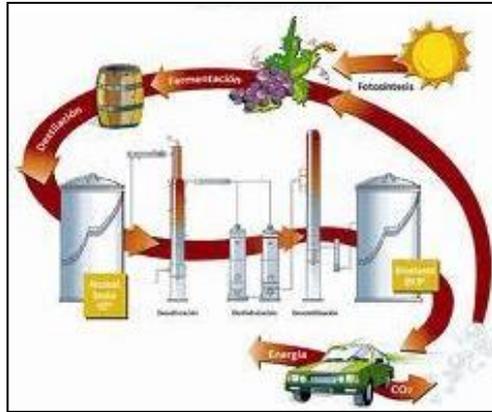


Figura 19: Ciclo de obtención de etanol mediante fermentación alcohólica. [25]

2.3.1.2.2.2 Fermentación anaeróbica

También conocida como digestión anaerobia, se trata de una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases conocida como biogás, y una suspensión acuosa o lodo que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa.

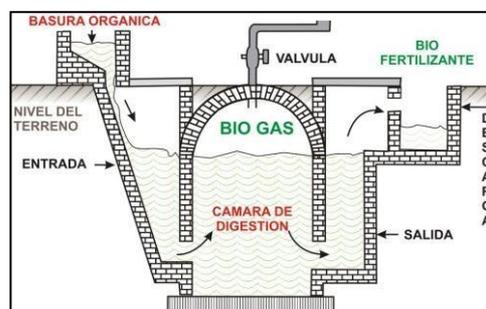


Figura 20: Funcionamiento de la fermentación anaerobia. [34]

La materia prima para producir el biogás es biomasa residual con alto contenido en humedad, especialmente purines ganaderos y lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas. Como variables importantes en el proceso se han identificado la temperatura, la acidez, contenido en sólidos, existencia de nutrientes para las bacterias y ausencia de inhibidores del proceso como amoníaco, sales minerales, detergentes y pesticidas. En función de todas estas variables se logra un biogás con un contenido en CH_4 que oscila entre el 50 y 70%, siendo el resto mayoritariamente CO_2 .

2.3.1.2.3 Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos emplean la luz solar para producir la hidrólisis del agua. Actualmente se conocen dos procedimientos: Los fotobiológicos y los fotoelectroquímicos. Actualmente se trata de procedimiento actualmente en investigación y que se plantean a largo plazo.

2.3.1.2.4 Procesos fotobiológicos

Se basa en la utilización de microalgas o cianobacterias que en ciertas condiciones de cultivo pueden absorber energía solar y descomponer el agua en H_2 y O_2 . Estos microorganismos en sus cloroplastos poseen unas estructuras llamadas tilacoides, en cuya membrana está la maquinaria fotosintética, constituida por una serie de enzimas encargadas de transportar los electrones. En los últimos años se han realizado significativos avances en la interpretación bioquímica de estos procesos, aunque es importante precisar que desde un punto de vista comercial aún no existen realizaciones concretas.

La producción de hidrógeno mediante microalgas se basa en la utilización de energía solar para la disociación fotolítica del agua mediante el transporte de electrones según un proceso secuencial en el que intervienen diferentes enzimas, una de las más importantes es la hidrogenasa, enzima productora de hidrógeno.

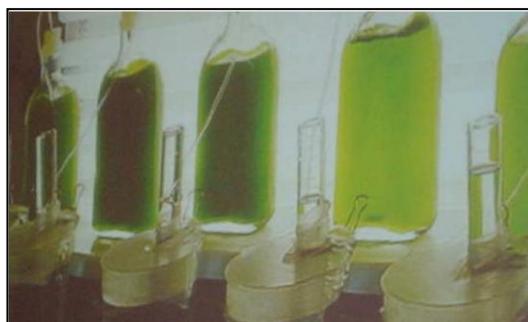


Figura 21: Producción de hidrógeno fotobiológico. [12]

2.3.1.2.5 Procesos fotoelectroquímicos

En este proceso se trata de lograr la electrolisis del agua utilizando la luz solar mediante semiconductores especializados. Diferentes materiales semiconductores trabajan en diferentes longitudes de onda, de manera que las investigaciones se centran en seleccionar aquellos que disocien el agua y sean estables en ella.

El atractivo de este procedimiento radica en que ofrece gran potencial de reducción de costes, presenta una eficiencia un 30% mayor que la electrolisis realizada con células fotovoltaicas y en laboratorio se ha obtenido una eficiencia de conversión sol- H_2 de hasta el 16%.

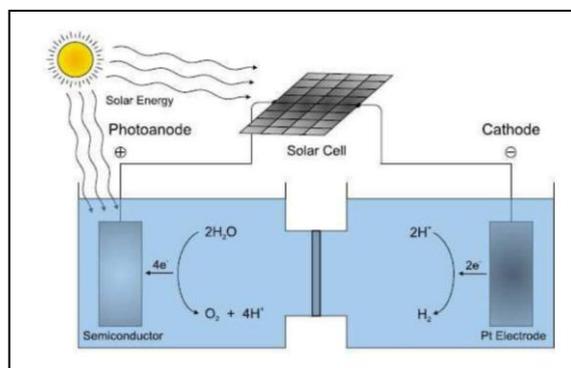


Figura 22: Sistema fotoelectroquímico. [19]

2.4 Almacenamiento

A día de hoy, uno de los grandes problemas de la utilización del hidrógeno se encuentra en su obtención a un precio competitivo comparado con los carburantes habituales. El almacenaje es el otro problema que puede resumirse en seguridad y capacidad. Por ello será importante tener en cuenta que el hidrógeno almacena mucha energía por unidad de masa, pero muy poca por unidad de volumen, como veremos en las siguientes figuras (figura 23 y 24) que se muestran a continuación.

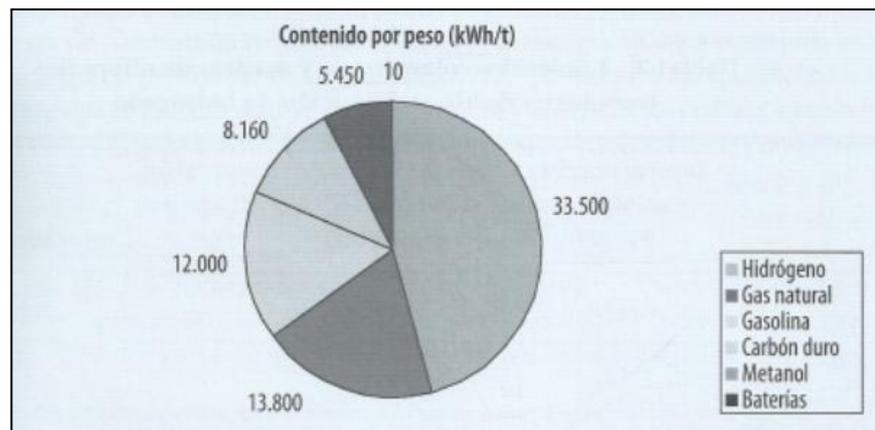


Figura 23: Densidad energética por unidad de peso. [4]

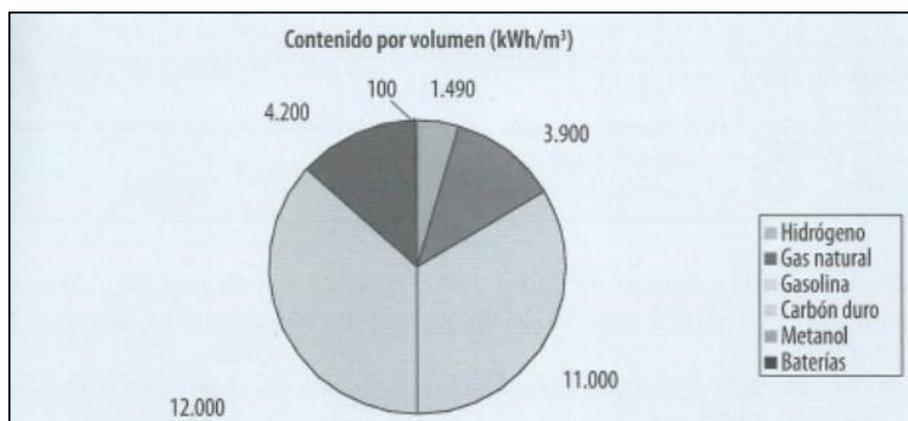


Figura 24: Densidad energética por unidad de volumen. [4]

Este hecho motiva a que el almacenamiento del hidrógeno sea un campo de investigación activo, teniendo mucho peso en la forma de incrementar la densidad volumétrica del procedimiento, relacionado estrechamente con el avance en la tecnología de nuevos materiales.

Al igual que ocurre en los procesos de producción, existen diferentes procedimientos para almacenar el hidrógeno, pudiéndose comparar todos ellos en la siguiente tabla (tabla 4) que expresa las eficiencias volumétricas y másicas para distintas tecnologías de almacenamiento. Como se puede observar, los sistemas de mejores prestaciones desde el punto de vista del hidrógeno almacenado por unidad de peso son el hidrógeno líquido y el comprimido.

	Densidad energética volumétrica teórica [kWh/l]	Densidad energética volumétrica del contenedor [kWh/l]	Fracción másica útil de hidrógeno [%]	Proyección de la fracción másica útil del hidrógeno [%]
H ₂ líquido (1 bar; 20 K)	2,4	1,2	6	12
H ₂ comprimido (700 bar; 300 K)	1,3	1,1	4	9
Carbón activado (100 bar; 300K)	0,6	0,2	1	2
Carbón activado (100 bar; 77 K)	1,9	0,5	4	6
Hidruros metálicos intersticiales	4,2	1,8	1,5	2
Hidruros metálicos complejos	4,2	0,7	5	7
Hidruros químicos	3,7	1,4	6	9

Tabla 4: Comparativa de los distintos procedimientos para almacenar el hidrógeno. [4]

2.4.1 Hidrógeno comprimido

El almacenamiento como gas comprimido es el más sencillo, aunque las densidades energéticas son las menores a menos que se emplee alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión si se asume un comportamiento como gas ideal. El consumo energético de este procedimiento viene dado por la necesidad de comprimir el hidrógeno, debido a que las presiones de trabajo son 200 bar llegando a 700 bar en los equipos más avanzados.

En la siguiente figura (figura 25) se representa la mínima energía de compresión requerida, respecto a la energía química contenida en el hidrógeno, según la presión de almacenamiento. Hay que notar que dichos consumos de energía se han calculado para compresiones isotermas reversibles, siendo los consumos reales mayores.

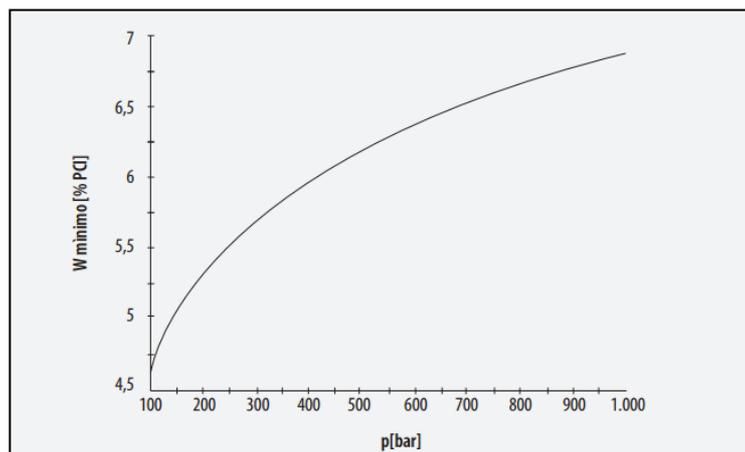


Figura 25: Mínimo consumo de energía para comprimir hidrógeno desde 1 atm y 20°C. [4]

Dentro de las instalaciones de hidrógeno comprimido se pueden distinguir distintas aplicaciones: estacionarias y móviles. Las primeras, a gran escala o a pequeña escala. Las estacionarias a gran escala utilizan espacios naturales y la presión de almacenamiento es baja.

Mientras que en las estacionarias a pequeña escala se almacena en botellas de acero de 20000 kPa en tamaños de 10 o 50 litros con un gasto aproximado de compresión inferior al 10%.

En las aplicaciones móviles se prefiere una alta capacidad, lo que obliga a presiones de 20000 a 70000 kPa, con un gasto de compresión del 8 al 15%.

2.4.2 Hidrógeno líquido

La temperatura de saturación del hidrógeno a 1 atm es de -253°C. Esa es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente, y que por tanto debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Esto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla.

Peso y volumen son mucho menores en este caso que en el anterior. La menor presión disminuye el riesgo. Un aumento de la temperatura produciría pérdidas por sobrepresión.

Este sistema presenta dos problemas, el primero de ellos es que para condensar el hidrógeno a presión ambiente e inicialmente a 20°C representa solo el 3,2% de la energía química contenida en él este procedimiento no es viable, pues exigiría tener un foco térmico de temperatura inferior a -253°C, que en el mejor de los casos, se estaría consumiendo casi un 44% del poder calorífico inferior del hidrógeno almacenado.

El segundo problema sería la necesidad de mantener el recipiente a -253°C. Ello se logra como en los tanques de gas natural, recurriendo a cámaras de vacío en las paredes, aunque en el caso del gas natural la temperatura a la que hay que mantenerlo es de -161,15°C. El consumo energético demandado por este sistema se cifra entre el 1 y el 2% de la energía almacenada.

2.4.3 Estado sólido

El almacenamiento del hidrógeno puede realizarse en forma de hidruros o bien físicamente absorbido en materiales especiales como carbono ultraporoso, entre otros. En primer lugar el almacenamiento en hidruros metálicos se realiza por medios químicos, estableciéndose un proceso de carga del hidruro (absorción) y otro de descarga (desorción). En el proceso de absorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, en el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro. Asumiendo que el calor necesario para la desorción procede de calores residuales se estima que la energía consumida por este tipo de almacenamiento es del orden de 13% del poder calorífico inferior del hidrógeno, siendo por tanto comparable al almacenamiento en hidrógeno comprimido a 700 bar.

Dos métodos más novedosos que se basarían en el empleo de un sólido poroso para adsorber en él el hidrógeno, presentando este procedimiento la ventaja de reducir drásticamente la presión de almacenamiento. Por un lado se encuentran los nanotubos de carbono, que consisten en una especie de grafito enrollado con forma cilíndrica, constituyendo una estructura muy resistente y con numerosas aplicaciones. Pueden almacenar una gran cantidad de hidrógeno, ya sea absorbido en la superficie del nanotubo o dentro de la estructura del tubo.

Por otro lado existen otro tipo de moléculas con esta capacidad, los denominados clatratos. Los clatratos son moléculas de agua que bajo ciertas condiciones de presión y temperatura puede encerrar en su molécula a otras, por ejemplo, metano. Se ha descubierto que los clatratos de agua a 2000 bar y -24°C permiten retener moléculas de hidrógeno.

2.5 Pilas de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo de conversión directa de energía, capaz de transformar en energía eléctrica la energía química de un combustible. Dicha transformación la realiza sin recurrir a un ciclo termodinámico, por lo que no está sujeta a un límite de Carnot. Más del 80% de la energía obtenida a partir de combustibles en las pilas de combustible pueden ser convertidos en electricidad y calor útil, además, pueden operar a la mitad de su capacidad sin disminuir su alta eficiencia de funcionamiento. Un inconveniente fundamental que presentan estos convertidores es su baja tensión, generalmente en torno a 1V; para conseguir tensiones más elevadas deben unirse varias células en serie que constituyen una unidad de orden superior que se ha llamado stack.

Hay diferentes tipos de pilas de combustibles, las cuales veremos posteriormente, pero a continuación se va a exponer el esquema de una de ellas, la PEMFC (pilas de membrana de intercambio protónico), debido a que son las más vinculadas a la utilización del hidrógeno. Como podemos observar está constituida por el ánodo,

electrodo negativo en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación que absorbe los elementos producidos en la reacción electroquímica, el cátodo, electrodo positivo en el que se lleva a cabo la reacción de reducción, el electrolito, una sustancia que facilita el paso de los iones. Como parte de la reacción anódica se producen electrones, que a través de un circuito externo (carga) son suministrados al cátodo, dando lugar a la reacción catódica. El electrolito tiene como misión impedir el paso de los electrones y separar el combustible y el comburente, de modo que la reacción de combustión se reemplaza por reacciones redox en los electrodos.

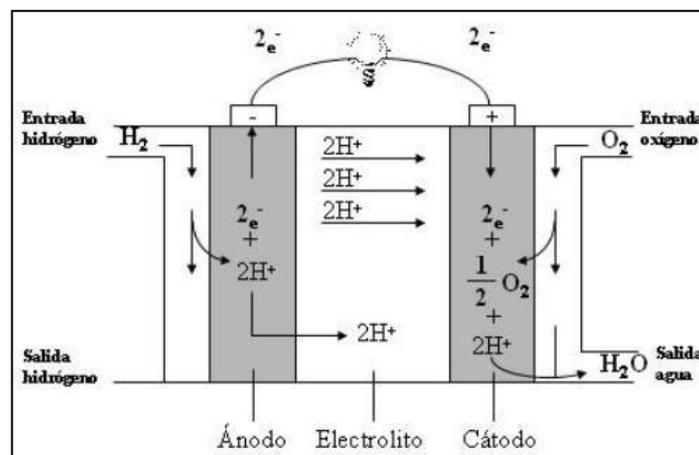
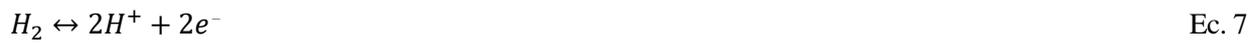


Figura 26: Esquema pila. [31]

Las pilas de combustible trabajan como una batería, con la diferencia de que jamás se descargan ya que en la medida en que se les suple hidrógeno y oxígeno, se mantendrán produciendo electricidad indefinidamente.

Comparadas con las convencionales fuentes de energía, estas pilas son excepcionalmente limpias y eficientes. Su único residuo es agua; de hecho, en algunos tipos de pilas de combustible, dependiendo de qué tipo de electrolito se use, el agua producida puede ser totalmente potable.

2.5.1 Tipología

Existen varios criterios para clasificar las pilas de combustible. El más técnico atiende al electrolito que emplean, según el cual las pilas más conocidas son:

- Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC)
- Pilas alcalinas (AFC)
- Pilas de ácido fosfórico (PAFC)
- Pilas de carbonatos fundidos (MCFC)
- Pilas de óxidos sólidos (SOFC)

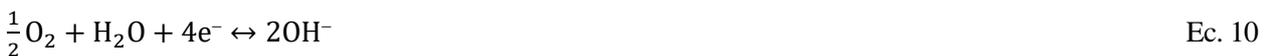
Aunque otro posible criterio de clasificación es según su rango de temperatura de trabajo. Bajo este criterio se clasifican así: Baja temperatura (trabajan a unos 80°C): PEMFC, AFC. Temperatura intermedia (trabajan a unos 200°C): PAFC. Alta temperatura (trabajan a una temperatura entre 650 y 1100°C): MCFC, SOFC.

A continuación vamos a realizar una breve descripción de las distintas pilas. Terminando con una tabla a modo resumen donde se adjuntaran algunos datos, como ventajas, aplicaciones, etc.

2.5.1.1 Pila de combustible alcalina, "AFC"

Las pilas de combustible de electrolito alcalino son pilas de baja temperatura que funcionan según los fundamentos de las pilas de combustible básicas o alcalinas, esto es, la reacción se produce gracias a los grupos hidroxilos.

Las reacciones químicas que se producen son:



Siendo el esquema de esta pila el siguiente:

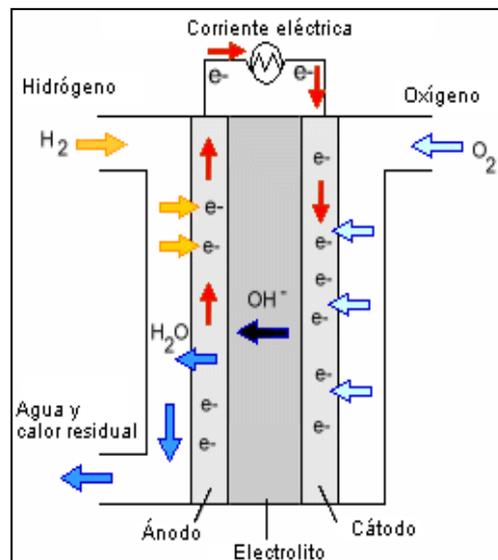


Figura 27: Descripción funcionamiento pila AFC. [22]

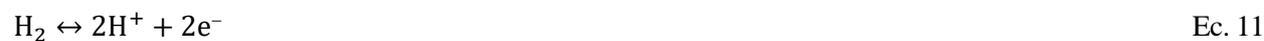
Las principales ventajas de este tipo de pila son en primer lugar las menores pérdidas de activación que sufren las reacciones de las pilas básicas frente a las ácidas gracias a reacciones más favorables, que le permiten trabajar con mayores voltajes. Por otro lado el mejor coste y complejidad asociado al electrolito y electrodos. Presentan un amplio rango de catalizadores. Bajos costes de catalizadores y por último, la cinética electrónica de O_2 es mejor que en las PAFC.

Sin embargo este tipo de pilas tienen el inconveniente de que el electrolito reacciona con cierta facilidad con el dióxido de carbono, provocando pérdidas de efectividad y precipitados que aumentan las pérdidas de carga.

2.5.1.2 Pila de ácido fosfórico, "PAFC"

Se producen las mismas reacciones de una manera similar a la pila de membrana, pero a una temperatura aproximada de 200°C. Es la pila más desarrollada debido a ser la primera en ser descubierta.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo son:



Siendo el esquema de la pila la siguiente:

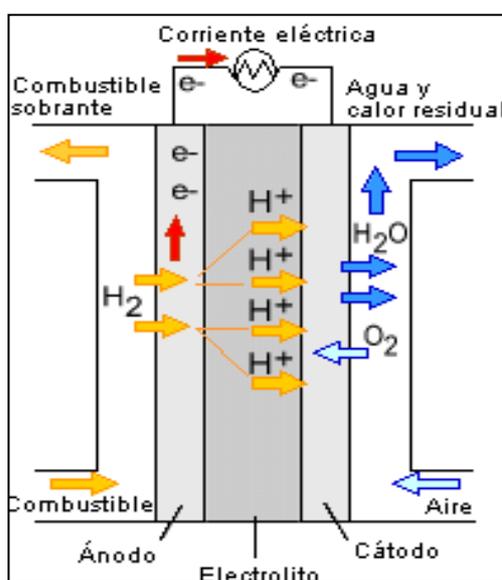


Figura 28: Descripción funcionamiento pila PAFC. [22]

De hecho, lo nombrado anteriormente será una de las ventajas, ya que al ser una de las primeras en ser descubiertas se han ido mejorando los niveles de seguridad y son relativamente eficientes.

Por otro lado aparecen algunos inconvenientes como son el gran tamaño, la pesadez y grandes costes de inversión.

Su principal aplicación es para la cogeneración y producción masiva de electricidad.

2.5.1.3 Pilas de carbonatos fundidos, "MCFC"

La pila de carbonatos fundidos es una pila de alta temperatura que trabaja en torno a los 650°C. Actualmente se encuentra en un estado de desarrollo comprendido entre las pilas de ácido fosfórico y las de óxidos sólidos.

Las reacciones químicas que intervienen son:



Cuyo esquema de funcionamiento se puede observar en la siguiente figura:

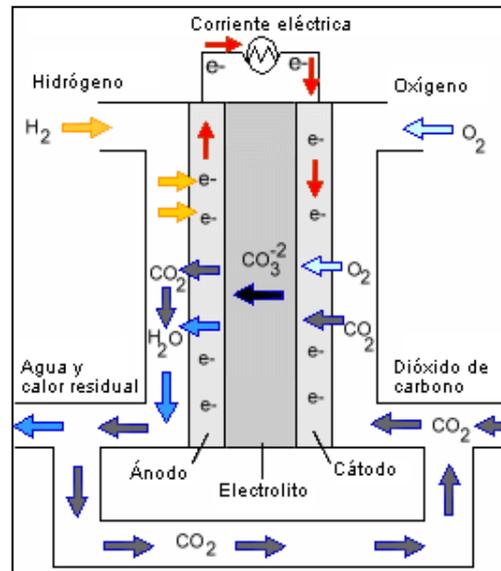


Figura 29: Descripción funcionamiento pila MCFC. [22]

Como ventajas de estas aparece que son silenciosas y altamente eficientes, siendo ideales para la cogeneración. Por otro lado tiene inconveniente respecto a su trabajo, debido a un tamaño grande, debido a temperatura muy altas de funcionamiento, y una inversión elevada (costes).

Su aplicación puede ser para cogeneración y producción centralizada de electricidad (>1MW)

2.5.1.4 Pilas de óxidos sólidos, "SOFC"

La pila de óxido sólido es un dispositivo que usa un material cerámico como electrolito debido a sus temperaturas de trabajo de hasta 1100°C, lo que significa que es completamente sólido. Es por tanto más simple que las otras pilas de media y alta temperatura. Las altas temperaturas hacen que no se precisen metales preciosos como catalizadores.

Las reacciones que intervienen son las siguientes:



Siendo la descripción del funcionamiento el representado en la siguiente figura.

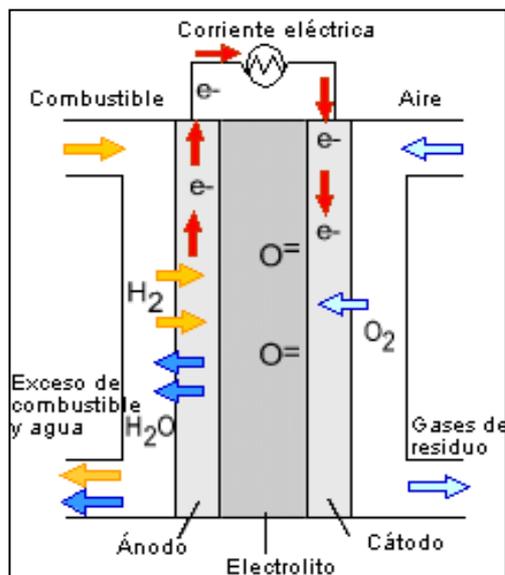


Figura 30: Descripción funcionamiento pila SOFC. [22]

La gran ventaja de estas pilas es su alta eficiencia, determinando su uso en cogeneración (calor). Por otro lado aparece la desventaja del tamaño, debido a las altas temperaturas provoca tamaños grandes. Su uso suele ser estar limitado a gran escala.

Su aplicación suele ser uso residencial y PYMES en generación de energía eléctrica, ACS (agua caliente sanitaria) y energía térmica para calefacción. Por otro lado igual que en el caso de las MCFC, hay que tener en cuenta su aplicación en cogeneración y producción centralizada de electricidad (<1MW).

2.5.1.5 Pilas de membrana de intercambio protónico, "PEMFC"

Las pilas de combustible poliméricas se caracterizan por tener como electrolito una matriz polimérica conductora de protones, siendo por tanto una pila de tipo ácido. La estructura formada entre electrodos y electrolito es muy fina, y suelen estar conectadas mediante placas bipolares formando pilas compactas. Las PEMFC como se puede observar en la tabla operan a temperaturas muy bajas, suficientes para mantener la humedad del electrolito. Esto trae consigo una serie de ventajas e inconvenientes.

El esquema de esta pila es el expuesto al principio del apartado (figura 26).

Las reacciones que intervienen son las siguientes:



Como ventajas de estas pilas se debe tener en cuenta su elevada densidad de corriente y su poco peso, tamaño y coste. Por otro lado como inconveniente habrá que tener muy en cuenta su baja eficacia.

Las aplicaciones de estas pilas están relacionadas al transporte y al uso residencial en producción de calor y electricidad.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Hidróxido potásico	Ácido sulfónico fluorado incorporado en una membrana polimérica conductora de protones con contenido en agua	Ácido fosfórico	Mezcla de carbonatos de litio, potasio, sodio y metales alcalinotérreos	Óxido de circonio con ytrio
Rango de temperaturas (°C)	90-220	60-100	150-220	650	850-1000
Combustible	Hidrógeno	Gas rico en hidrógeno con poco CO	Hidrógeno	Usualmente relaciones de 4/1 de moles de H ₂ /CO ₂	Hidrógeno con CO y CO ₂
Oxidante	Oxígeno	Aire/Oxígeno	Aire seco	Se requiere una composición superior a 2 moles de CO ₂ por cada mol de O ₂	Aire
Potencia (kW)	1-100	20-250	200-1000	250-3000	300-3x105
Eficiencia eléctrica (%)	70	40-50	40-50	50-60	45-55

Tabla 5: Comparativa de los distintos tipos de pilas.

3 ESTADO DEL ARTE: ELECTROLISIS A ALTA TEMPERATURA

3.1 Introducción

La energía que recibimos del Sol todos los días se debe a reacciones de fusión de átomos de hidrógeno que, al fusionarse, forman núcleos de helio y liberan gran cantidad de energía hacia el exterior. Sin la energía que irradia el Sol, la vida en la Tierra no podría sostenerse. Todo esto es gracias al elemento más liviano y abundante del Universo que, como ya se ha comentado, no encontramos en la Tierra de manera libre, el hidrógeno. Siempre encontramos al hidrógeno presente en la materia orgánica y en buena parte de la inorgánica, sin embargo, siempre formando compuestos con otros elementos. Y ese sería el principal problema que impide el cambio hacia un sistema energético basado en el hidrógeno.

El gran motor del desarrollo espectacular de las economías y de los niveles de vida a nivel global ha sido el acceso a la energía que ha supuesto la disponibilidad del petróleo, el "oro negro" como ya se ha denominado anteriormente. Sucediéndose así, a partir de la Revolución Industrial, el carbón y posteriormente el petróleo y sus derivados, se convirtieron en los principales motivos de conflicto entre las naciones debido a su importancia para el desarrollo de la sociedad y a su falta de acceso. Pero, ¿se podrían utilizar recursos energéticos de los que todo el mundo pudiera beneficiarse?

La respuesta se está dejando entrever a lo largo del escrito, y se verá la posición clara a la conclusión, pero adelantando, se dirá que "casi sí". Los avances obtenidos recientemente que pueden hacernos pensar de la posibilidad de otro recurso energético se han debido a que, por primera vez, somos conscientes del impacto tan negativo sobre el medio ambiente por el riesgo real de un cambio climático que podría tener efectos dañinos sobre nuestro entorno, y al conocimiento del próximo agotamiento del petróleo, nos toca buscar, si no un sustituto, sí un producto con capacidades similares a las del petróleo que permita mantener los niveles de desarrollo y de bienestar alcanzados por algunos y su generalización a aquéllos que todavía están a la puerta de una sociedad desarrollada y democrática. Muchas investigaciones se han llevado a cabo para hacer al hidrógeno un combustible competitivo, pero esto no significa que sea un combustible como los demás. De hecho tiene propiedades muy peculiares como ya se ha visto con anterioridad que lo pueden hacer un vector energético muy interesante, aunque tiene el gran problema de su producción.

Para no recaer a la dependencia en el petróleo, se necesitaría algún proceso de producción que no usará ese combustible, es decir, que fuera de alguna manera limpia. Una forma clara de entender la importancia del modo de producción en cuanto a los beneficios medioambientales del hidrógeno se puede observar mediante la siguiente figura, donde se puede ver un ejemplo real de un análisis hecho sobre el consumo de CO₂ a los 1000 km de distintos motores que funcionan con hidrógeno como combustible pero obteniendo ese hidrógeno de

procesos con combustibles fósiles. Todos estos se comparan también con un motor de gasolina normal.

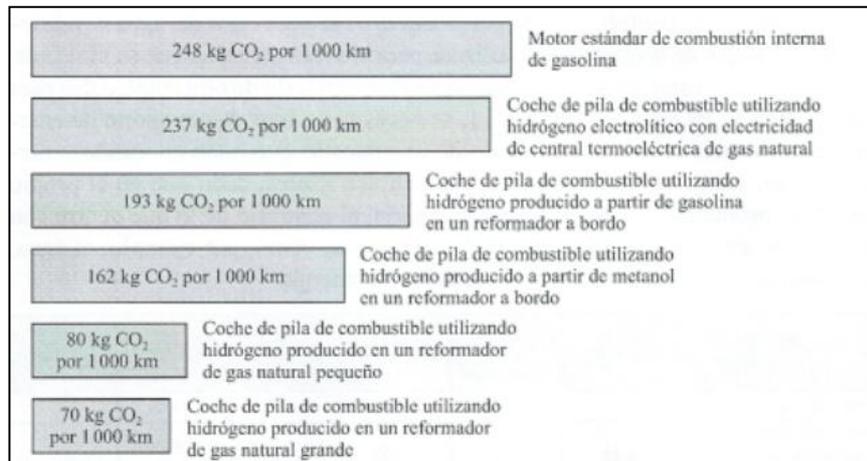


Figura 31: Comparación de emisiones de un automóvil Mercedes-Benz Clase A con hidrógeno de distintas procedencias. [35]

Como acabamos de ver, aunque los sistemas de energía de hidrógeno parecen ser una de las soluciones más efectivas y parecen jugar un papel significativo en proteger el medio ambiente y su sostenibilidad, tienen un gran problema respecto a la producción. Es por ello que existe una incansable búsqueda de obtención de hidrógeno a partir de métodos que no afecten al medio ambiente. A continuación se representa un esquema de cómo producir hidrógeno de manera limpia, el llamado "green hydrogen".

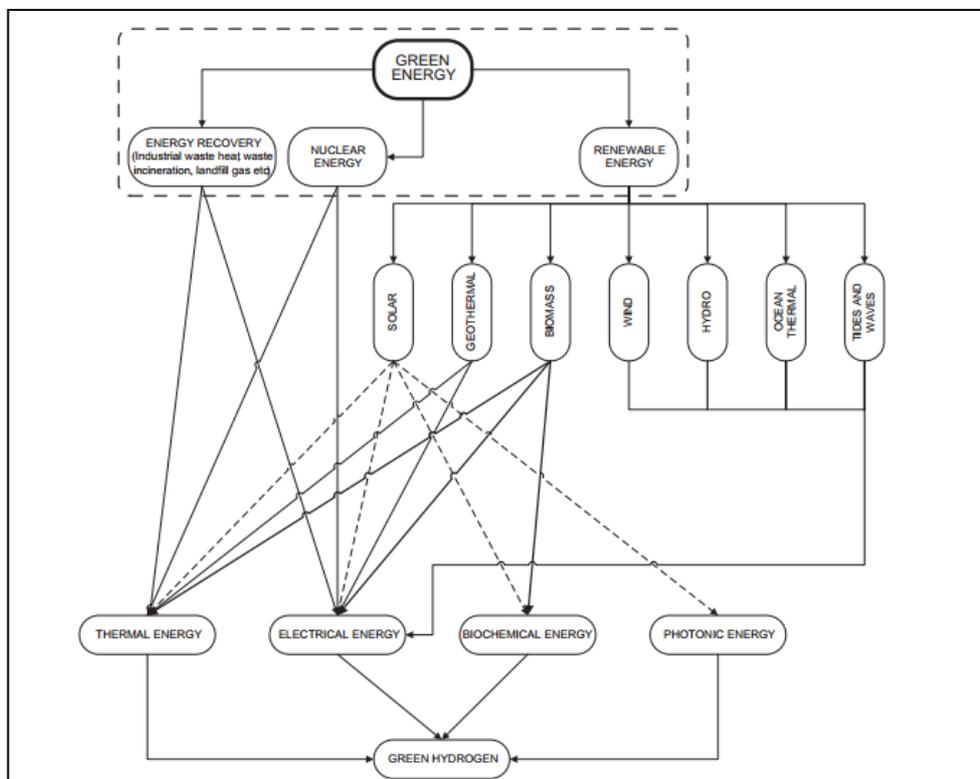


Figura 32: Obtención del "green hydrogen". [21]

Como se puede observar en la parte superior del esquema, las fuentes de energía en las que se basa para

producir hidrógeno de forma limpia podrían ser energías renovables, nuclear o de recuperación. A partir de ellos, los distintos tipos de procesos energéticos que se usan para realizar la obtención se clasificarían en térmica, eléctrica, bioquímica y fotónica. Dentro de la categoría eléctrica se encuentra nuestro tema en cuestión, la electrolisis.

El hidrógeno producido mediante electrolisis puede verse como una manera de almacenar energía eléctrica en forma de un gas combustible para su posterior utilización en pilas de combustible o turbinas de gas.

En este sentido, el proceso de electrolisis no es muy diferente al de la carga de una batería, que también almacena energía eléctrica. De hecho, el hidrógeno y las baterías son competidores como medios de almacenamiento. Comparando, el hidrógeno tiene una densidad energética entre 3 y 10 veces mayor que las baterías electroquímicas avanzadas y por otro lado, las pilas de combustible son más complejas que las baterías electroquímicas.

De hecho el funcionamiento de las pilas se puede comprender como el inverso a la electrolisis, o más bien, el complementario para que se trate de un circuito cerrado. En la electrolisis se añade energía eléctrica a un producto de bajo nivel energético como el agua y se liberan dos gases de alto contenido energético. Mientras que, en una pila de combustible son estos gases los que reaccionan y se combinan para formar agua, produciendo energía eléctrica. Ambos procesos liberan calor, lo que representa una pérdida de energía. Para comprender mejor lo hablado se facilita la siguiente figura donde aparecen dos esquemas de funcionamiento, tanto de la electrolisis como de la descarga de una pila.

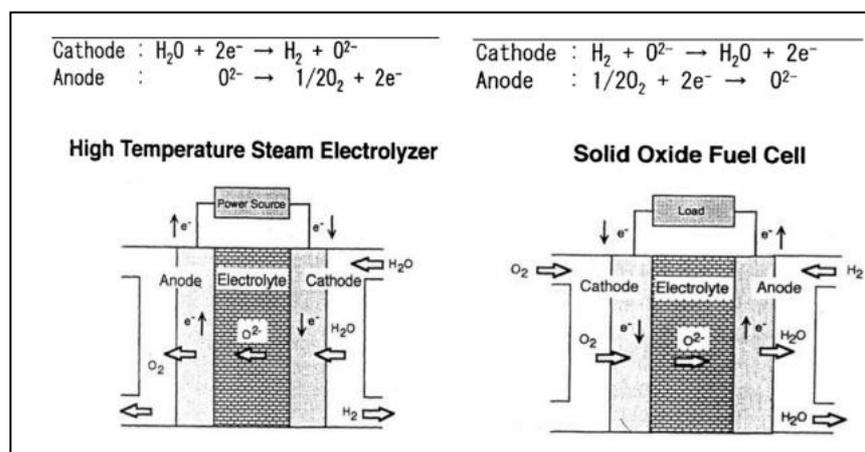


Figura 33: Principio de funcionamiento tanto de un electrolizador como una pila de combustible de óxido sólido. [28]

El consumo de hidrógeno se encuentra en estado creciente aumentando aproximadamente 6% por año, pudiéndose producir de muchas maneras desde un amplio espectro de materias primas iniciales. Como ya hemos hablado, el hidrógeno es producido predominantemente por combustibles fósiles, alrededor del 96% del hidrógeno producido se produce por reformado del gas natural. Aproximadamente el 4% se produce por electrolisis del agua.

Pero, comparando la eficiencia de la electrolisis convencional con la eficiencia total de la producción de

hidrógeno mediante procesos termoquímicos, se comprueba que mediante procesos termoquímicos debe ser superior debido a que el calor se convierte directamente en hidrógeno, mientras que por la electrolisis requiere la previa producción de electricidad a partir del calor con una eficiencia térmica del orden del 40%.

Esta situación podría cambiar al hablar de la electrolisis a alta temperatura, ya que después de numerosos experimentos y avances se ha demostrado que la eficiencia global de producción de hidrógeno mediante este proceso puede alcanzar e incluso exceder el 50% cuando las temperaturas de salida del reactor están por encima de 850°C. A continuación se expone con mayor detalle lo que hace que la electrolisis a alta temperatura resulte bastante más interesante y tenga mayor potencial que la de baja.

3.2 Electrolisis a alta temperatura

La electrolisis a alta temperatura ocurre en el orden de los 700°C-1000°C, es decir, como ya se ha hablado en el apartado 2.3.1.2.1, la electrolisis se da en el vapor de agua, por lo que entre otras cosas, se deben de reemplazar los electrolizadores alcalinos por electrolizadores de óxidos metálicos que son mejores para realizar este tipo de función, así como una fuente térmica que aporte calor al sistema, la cual suele ser la energía solar concentrada o energía de reactores nucleares, las cuales introduciremos de forma breve en este apartado para realizar un análisis más preciso posteriormente. La fórmula de la electrolisis viene regida de la siguiente manera:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{Ec. 19}$$

Siendo ΔH la variación de la entalpía, la cual representa la energía necesaria para que la electrolisis tenga lugar; parte de esta energía (la equivalente a la energía libre de Gibbs, ΔG) se aporta en forma de energía eléctrica mientras que otra parte procede del ambiente en forma de calor ($T\Delta S$, siendo T la temperatura y ΔS el incremento de entropía).

Como se observa en la figura 16 vista con anterioridad, la demanda eléctrica se va reduciendo a medida que aumenta la temperatura a la que tiene lugar la electrolisis, siendo la reducción mucho más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua que con agua líquida. Según lo hablado, la operación a temperaturas elevadas favorecerá la reducción del valor de ΔG , reduciendo por ello el coste energético.

Además de los aspectos comentados en el apartado 2.3.1.2.1 hay que tener en cuenta otros apartados para comprender la gran mejora que supone realizar la electrolisis a alta temperatura.

El voltaje es uno de los elementos más importante a la hora de analizar el proceso. Es importante conocer que el voltaje necesario para descomponer la molécula del agua o potencial reversible (E_{rev}) está relacionado con la energía libre de Gibbs mediante la siguiente expresión:

$$W = \Delta G = n * F * E_{rev} \quad \text{Ec. 20}$$

donde F es la constante de Faraday y n el número de electrones intercambiados en la reacción de electrolisis.

Para la reacción de electrolisis de un mol de agua en condiciones estándar (1bar, 298K) el potencial reversible es igual a 1,23V.

Como se ha visto con anterioridad, la operación de la celda requiere el aporte de una cantidad de energía igual a la suma de la energía libre de Gibbs y energía en forma de calor a través del término $T\Delta S$. Si ambas cantidades de energía se deben suministrar mediante energía eléctrica, el potencial en condiciones estándar se ve incrementado con el denominado potencial térmico (ΔE_Q):

$$\Delta E_Q = \frac{T\Delta S}{n \cdot F} = 0,252 \text{ V} \quad \text{Ec. 21}$$

Por lo que para calcular el mínimo potencial necesario para que toda la energía demandada por la reacción se aplique de forma eléctrica, tendremos que sumar el potencial reversible y el térmico, siendo para el caso en estudio 1,48 V.

En resumen, para llevar a cabo el proceso de descomposición del agua a una temperatura de 25°C se necesita como mínimo aplicar una diferencia de potencial a los electrodos de 1,23 V y añadir calor. A esa misma temperatura, con una diferencia de potencial de 1,48 V no se necesita aporte de calor. A mayores voltajes se libera calor durante la descomposición de agua.

En la práctica el voltaje a aplicar entre electrodos en una celda electrolítica es superior al valor teórico de 1,48 V por la no reversibilidad de la reacción en los electrodos, el efecto de las variables de trabajo (temperatura y presión) fuera de las condiciones estándar y de otros factores relacionados con el diseño de la propia celda. Un ejemplo de esto se da en la ecuación anteriormente vista (ec.22) donde se tiene en cuenta las resistencias óhmicas del electrolito y electrodo.

La influencia de la temperatura en el voltaje de la celda se muestra en la figura 34:

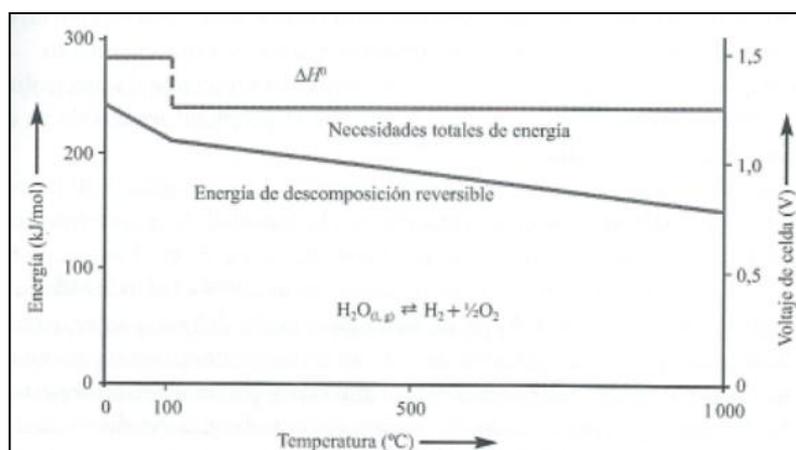


Figura 34: Efecto de la temperatura en el voltaje de una celda electrolítica a presión atmosférica. [3]

A partir de dicha figura se puede comprobar, de la misma forma que en la figura 16, que obtener hidrógeno por electrolisis a baja temperatura supone un consumo energético muy elevado, del orden de la energía

contenida en el hidrógeno producido. En comparación, la electrolisis a alta temperatura se podría llevar a cabo mediante voltajes más bajos pero con un mayor aporte externo de calor. Este hecho es justamente lo que hace ventajoso una frente a la otra, ya que generalmente la energía térmica es más barata que la eléctrica y puede recircularse en el mismo proceso.

Además de la alta temperatura, la presión de trabajo también tiene influencia sobre la diferencia de potencial que debe suministrarse a la celda electroquímica.

La variación de potencial electroquímico (ΔE_p) con la presión se deduce a partir de la ecuación de Nerst, que para el caso del agua y a una temperatura de 25°C toma la siguiente forma:

$$\Delta E_p = \Delta E_p^0 + 0,0189 * \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 22}$$

Siendo ΔE_p^0 el potencial electroquímico a la presión p_0 , igual a 1 atm en condiciones estándar.

No obstante, las presiones no son relevantes para el proceso ya que por ejemplo al aumentar desde la presión atmosférica a 10 bar implicaría tan solo un incremento en el potencial de 0,0435 V. A pesar de esto es importante tenerlas en cuenta para otros factores como puede ser para el almacenamiento. En este aspecto es importante obtener el hidrógeno a una presión tal que no sea necesaria una posterior etapa de compresión para su almacenamiento.

Un aspecto a tener muy en cuenta respecto al voltaje a aplicar entre electrodos es la existencia de sobretensiones. Las sobretensiones provocan que el potencial a aplicar para que se produzca la reacción sea mayor que el potencial reversible. A modo de ejemplo, y teniendo en cuenta sólo las diferencias de potencial que resultan de las resistencias óhmicas del electrolito y de los electrodos, el potencial real necesario quedaría de la siguiente manera:

$$E_{\text{real}} = E_{\text{rev}} + I \Sigma R_i \quad \text{Ec. 23}$$

A continuación se representa la curva de polarización de una celda electrolítica, donde se puede observar cómo el voltaje a aplicar en la celda aumenta con la densidad de la corriente como resultado de la aparición de sobretensiones. En dicha curva, E_1 es el potencial teórico de la celda (E_{rev}), E_2 y E_3 son las sobretensiones del ánodo y cátodo debidas a interfase electrodo-electrolito y E_4 es la caída de tensión debida a la resistencia eléctrica del electrolito. Los términos E_2 y E_3 se pueden minimizar mediante una elección adecuada de los materiales de los electrodos y con el acabado superficial adecuado. El término E_4 depende de varios factores como son la conductividad del electrolito, la permeabilidad de los diafragmas de las celdas, la distancia entre electrodos y la densidad de corriente.

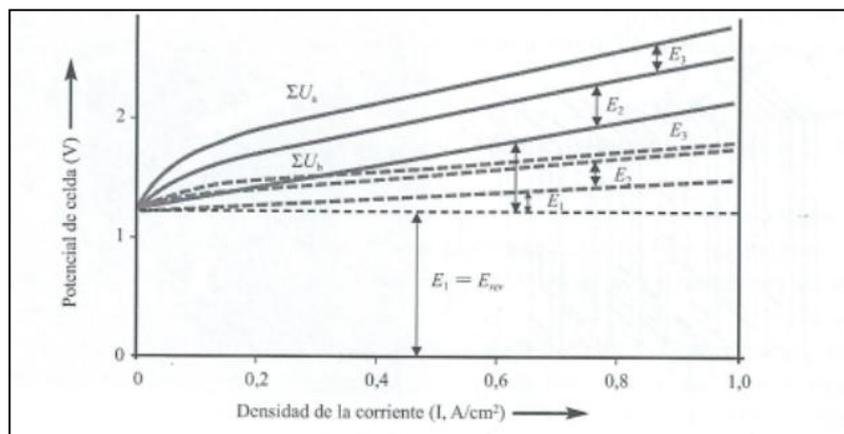


Figura 35: Evolución del potencial de celda con la densidad de corriente

El aumento de la caída de tensión necesaria para operar una celda electrolítica por los factores arriba mencionados se describe a través del rendimiento de la celda que se define como la relación entre el voltaje teórico necesario y el voltaje real (U).

$$\eta = \frac{1,48}{U} \quad \text{Ec. 24}$$

Respecto a los elementos que intervienen en el proceso, uno de los elementos a los que será más importante prestar atención serán los electrolizadores. Para la electrolisis a esta temperatura los electrolizadores usados son del tipo óxido sólido. A pesar de que sus costes sean más elevados que los otros, con estos se consigue evitar los problemas de corrosión, ya que con la alta temperatura se acrecientan. Posteriormente, se verá que hay alguna opción que no sea la de óxido sólido, pero no es lo recomendable.

El oxígeno viaja a través del electrolito mientras que el hidrógeno permanece en la corriente sin reaccionar, de la misma manera que en un electrolizador alcalino. Los electrolizadores de óxido sólido suelen ser óxidos metálicos no porosos de circonio e itrio ($ZrO_2-Y_2O_3$) y conductores de iones de oxígeno a alta temperatura. Es muy importante tener en cuenta los materiales usados ya que la eficiencia dependerá en gran medida de él.

Los materiales típicos utilizados en la célula de electrolizador de sólido óxido son básicamente los mismos a los utilizados en célula de combustible de sólido óxido. El material más común del electrolito es un conductor iónico denso de ZrO_2 dopada con 8% mol Y_2O_3 (YSZ). Este material presenta alta conductividad iónica, así como estabilidad térmica y química a la temperatura de operación (800-1000 °C). Otros materiales que también se consideran, como circonio estabilizado con scandia (ScSZ), electrolitos de base cerio (estructura Fluorita) o galio lantano dopado con estroncio y magnesio (LSGM).

Para el electrodo de combustible (cátodo en el modo de la electrolisis), el material más comúnmente usado es un cermet poroso compuesto de YSZ y níquel metálico. Otros materiales alternativos utilizados también para el electrodo de combustible incluyen cerio dopado con samario (SDC) con nanopartículas de níquel disperso, titanato/cerio compuestos o material de "lanthanum strontium chromium manganite" (LSCM) dopado con perovskita.

Por último, para el electrodo de oxígeno el material más comúnmente usado hasta la fecha es la YSZ compuesto con "lanthanum strontium manganite" (LSM). Materiales de electrodo diferentes a los anteriores también han sido propuestos, por ejemplo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF) y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ (LSCo); "lanthanum strontium cobalt ferrite" (LSCF) y "lanthanum strontium copper ferrite" (LSCuF).

Por otro lado, será importante prestar atención a los recursos de producción de electricidad que se usarán para la electrolisis. Las fuentes de generación de hidrógeno renovables emergen como una forma correcta de almacenar como energía química, la energía que proviene del Sol. Siendo esto muy importante debido a la naturaleza intermitente del Sol.

El potencial estimado de la captura directa de la energía solar es enorme. Cuando la energía solar golpea la atmósfera terrestre, aproximadamente el 30% es reflejado. Después de la reflexión por la atmósfera, la superficie terrestre recibe aproximadamente $3,9 \cdot 10^{24}$ MJ de energía solar incidente cada año, casi 10000 veces más que el consumo energético mundial actual. Por lo tanto, una cosecha de menos del 1% de la energía fotónica podría servir para satisfacer todas las necesidades de energía humana.

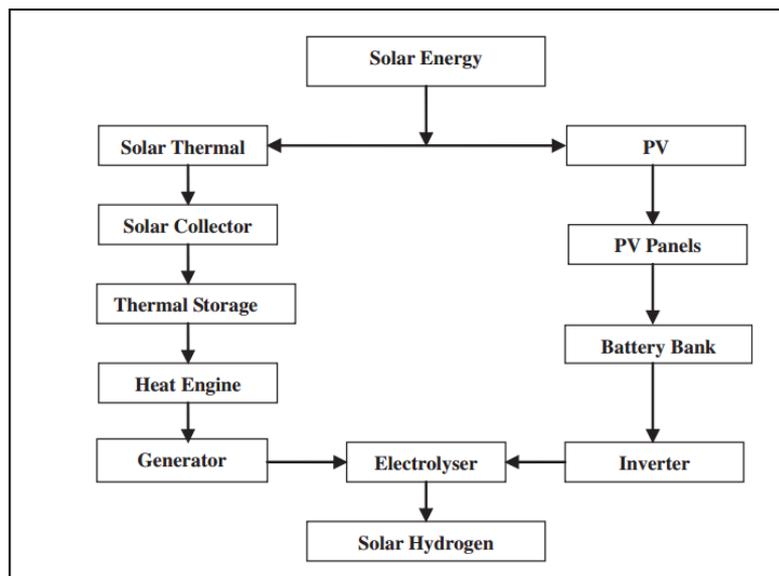


Figura 36: Rutas para obtener hidrógeno solar. [39]

Como se ve en la anterior figura (figura 36), la energía que proviene del Sol podremos aprovecharla para la obtención de hidrógeno mediante dos rutas, por un lado mediante sistemas fotovoltaicos y por otro mediante tecnología térmica solar.

Los sistemas fotovoltaicos dan un nuevo enfoque a la generación de electricidad ya que utiliza energía solar, que está libremente disponible. A partir de esta ruta, la electricidad de corriente directa es generada por los paneles fotovoltaicos y luego almacenada en una batería. La electricidad de corriente directa puede ser convertida a electricidad de corriente alterna usando un inversor de corriente y entonces esa electricidad es usada para hacer funcionar el electrolizador. Aunque la naturaleza intermitente de la radiación solar limita el uso de esta tecnología hasta cierto punto, ya que en los momentos que no hay sol la energía almacenada en la

batería podría usarse para suplir la falta de sol.

Desde una perspectiva de salud, los beneficios potenciales de aplicaciones de la energía solar parecen muy deseables. Los dos inconvenientes de la tecnología fotovoltaica pueden ser conversión de baja eficiencia y alto costo de las células solares pero puede ser superada por la intensa investigación en el mismo.

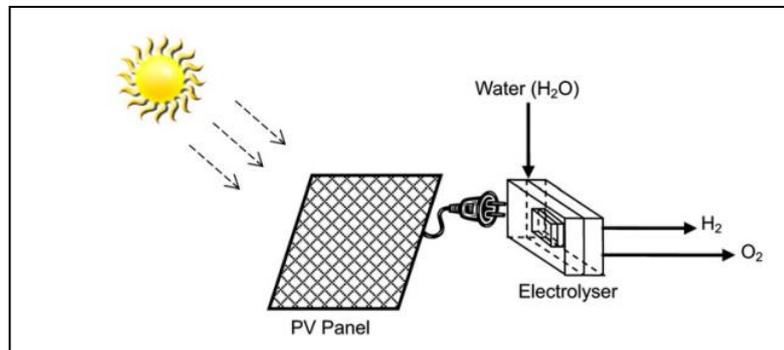


Figura 37: Esquema de sistema de producción de hidrógeno por panel fotovoltaico. [39]

Por otro lado se tiene la tecnología térmica solar, la cual está en su etapa de madurez. A partir de esta ruta, la energía térmica de la radiación del sol primero es recogida y concentrada usando un colector de concentración solar. En estos sistemas también se tiene que usar algún subsistema de almacenamiento térmico debido al discontinuo suministro solar.

De forma esquemática se representan los procesos de una planta de producción de electrolisis de alta temperatura, donde usando una máquina de calor, la energía térmica es convertida en trabajo mecánico, y posteriormente en electricidad a partir de un generador. Esta electricidad es usada posteriormente para la producción de hidrógeno mediante la electrolisis.

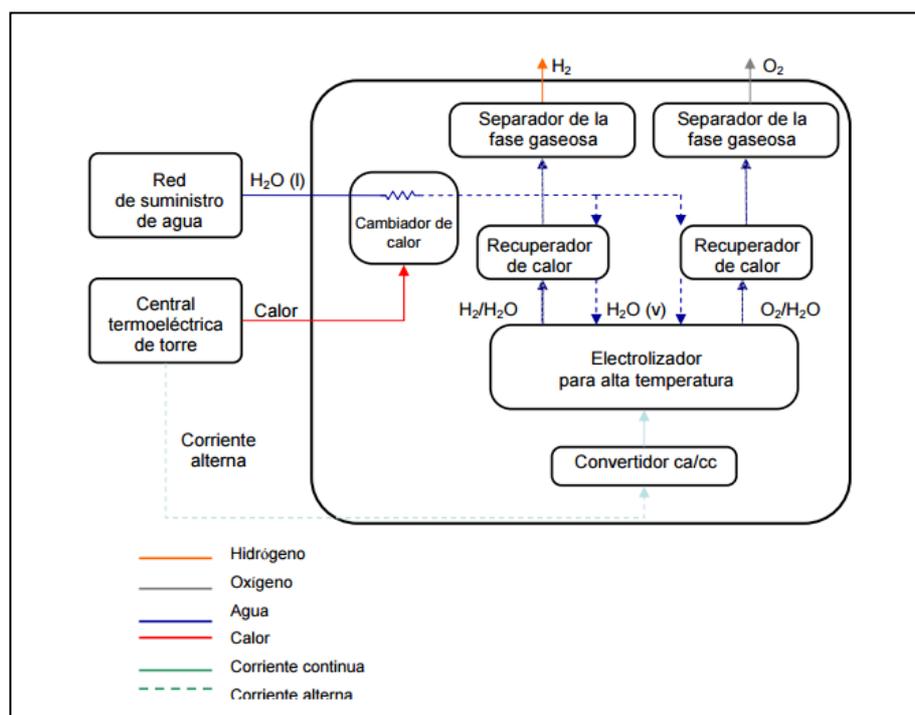


Figura 38: Planta de producción de hidrógeno solar por electrolisis a alta temperatura del vapor. [17]

En el esquema anterior, la captación de energía solar para la obtención de electricidad después de realizarse diversas conversiones se realiza mediante un sistema torre, siendo éste uno de los sistemas más usados para la electrolisis a alta temperatura. Una imagen real de este tipo de sistemas se puede observar a continuación.



Figura 39: Sistema de torre solar. [33]

Otro de los sistemas más usados de obtención de energía solar a partir de concentración es el sistema parabólico. A continuación se representa un esquema de funcionamiento de estos sistemas para conseguir obtener hidrógeno a partir de electrolisis.

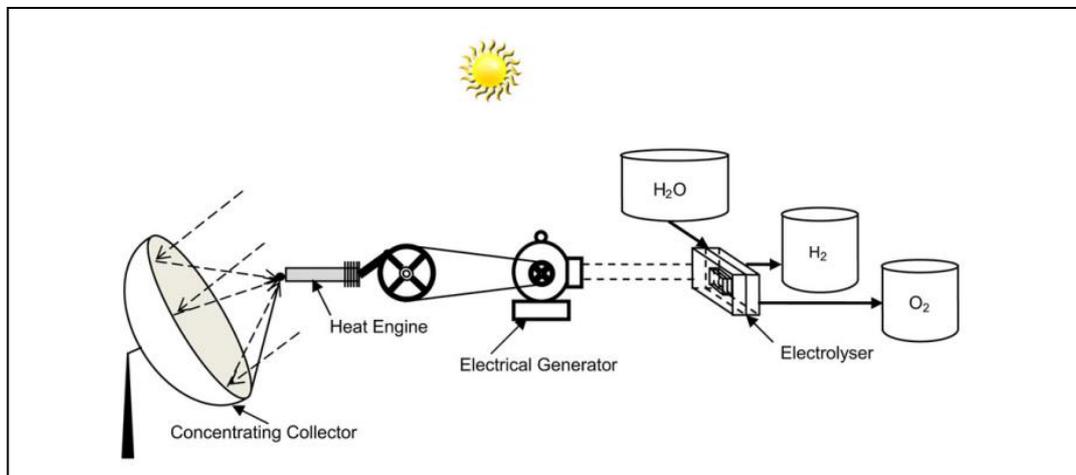


Figura 40: Esquema de sistema de producción de hidrógeno con generador. [39]

El sistema de la figura comprende de cuatro unidades principales: concentrador, motor de calor, generador y electrolizador. La unidad de almacenaje de calor también puede ser añadida al circuito para asegurar el suministro continuo de energía termal de calentar el motor. Cuando la radiación solar golpea al colector, dicha radiación es direccionada y concentrada en la superficie del absorbente, donde el calor que se produce permite el funcionamiento del motor de calor al que está conectado. Hay una parte de la energía que se escapa a la atmósfera, produciéndose una pérdida de energía en el sistema. El trabajo de eje producido por el motor de calor es utilizado para generar la electricidad usando un generador eléctrico. La electricidad generada entonces

es suministrada a la unidad electrolizadora que acciona el proceso de separación en hidrógeno y oxígeno.

Dependiendo de la temperatura necesitada para el proceso, pueden utilizarse diferentes tipos de colectores solares. En la tabla se reflejan los diferentes tipos de colectores solares, información sobre ellos, sus temperaturas, factores de concentración y capacidad de poder.

El colector de placa plana es el más simple, en el que la radiación solar incide sobre una superficie plana transparente que transmiten estas radiaciones a una superficie absorbente de igual tamaño, generalmente compuesta de metales de Cu o Al. Son preferibles estos metales debido a la elevada conductividad térmica y un costo relativamente razonable del material. Punto a señalar es que el flujo solar incidente se absorbe directamente en la superficie del receptor. Más grande el área de superficie de receptor más grande sería la energía térmica disponible.

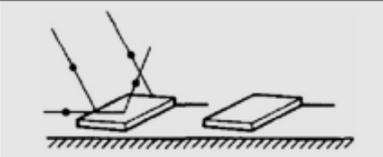
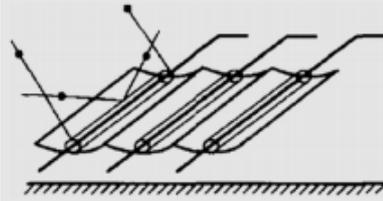
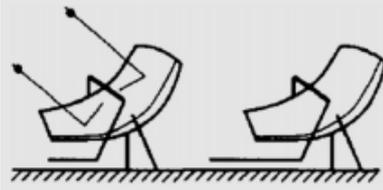
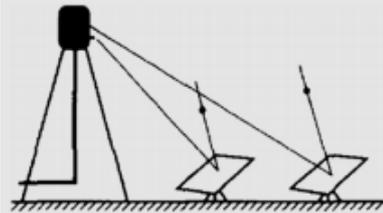
	Flat plate collector	$C = 1$ $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P < 1\text{ MW(th)}$
	Vacuum tube collector	$C = 3$ $T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P < 1\text{ MW(th)}$
	Concentrating solar collector	$C = 40-80$ $T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P < 50\text{ } \& \text{MW(e)}$
	Field mirror collector	$C = 200-700$ $T < 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P < 150\text{ } \& \text{MW(e)}$
	Parabolic collector	$C = 1000-2500$ $T < 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P < 100\text{ kW (th)/E}_{inh.}$

Figura 41: Diferentes tipos de colectores solares. [39]

Como podemos observar en la tabla, los dos tipos de colectores solares que se utilizarían para realizar el proceso de electrolisis a alta temperatura serían los parabólicos y de torre, es decir, los dos últimos.

En definitiva la energía solar concentrada se utiliza como la fuente de calor del proceso de alta temperatura para conducir a reacciones endotérmicas, además de la obtención de electricidad que será el motor del proceso electrolítico. Tecnologías solares de concentración tales como torres solares y platos aplicadas comercialmente para la generación de energía de gran escala en reactores químicos, tienen el potencial de alcanzar eficiencias de conversión de energía solar superiores al 50% y por lo tanto, producir combustibles solares a costes competitivos. Técnicas de producción de hidrógeno basado en energía solar se están teniendo muy en cuenta por el hecho de ser más simple y conveniente que otros métodos debido a la sostenibilidad y la disponibilidad de la energía solar. A continuación se expone una tabla con los distintos sistemas de producción de hidrógeno solar.

Sistema de producción de H ₂ solar	Tipo	Procesos	Producto final
PV	Baja temperatura	Electrólisis	H ₂ , O ₂
Fotoelectroquímico		Fotoelectrólisis	H ₂ , O ₂
Fotobiológico		Fotobiólisis	H ₂
Solar térmica concentrada	Alta temperatura	Termólisis	H ₂ , O ₂
		Ciclos termoquímicos	H ₂ , O ₂
		Gasificación	H ₂ , CO ₂
		Cracking	H ₂ , C
		Reformado de vapor	H ₂ , CO ₂
		Electrólisis	H ₂ , O ₂

Tabla 6: Diferentes tipos de sistemas de producción de hidrógeno solar. [39]

Mediante los sistemas de concentración, que serían lo que aparecen en el apartado de "solar térmica concentrada" de la tabla anterior, se podrían llevar a cabo los procesos de electrolisis, reformado de vapor, etc. Las fuentes químicas para la obtención de hidrógeno son, agua para el proceso de termólisis y los ciclos termoquímicos solares, combustibles fósiles para solar cracking, y una combinación de combustibles fósiles y H₂O para el reformado solar y el proceso de gasificación solar. Puesto que todos estos métodos implican reacciones endotérmicas, hacen uso de la energía térmica de la radiación sola concentrada como fuente de energía de calor de proceso de alta temperatura. Como se puede observar en la siguiente ilustración.

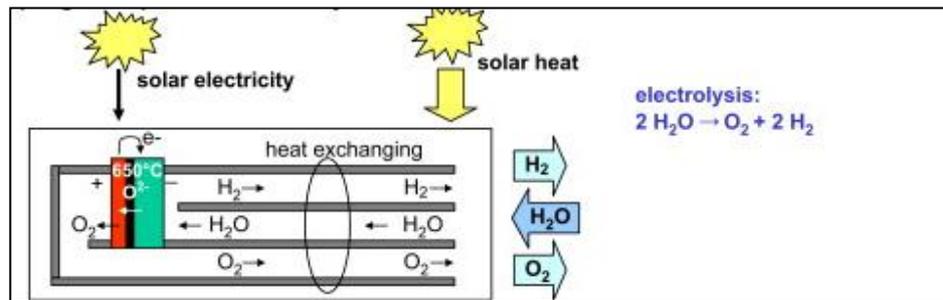


Figura 42: Esquema de electrolisis. [24]

Por otro lado también es importante tener en cuenta la generación de hidrógeno mediante fuentes limpias, aunque no renovables, como es la energía nuclear. La alta temperatura que se alcanza con los reactores nucleares proporciona un nuevo camino para producir hidrógeno con una alta eficiencia. Usando como fuente primaria la nuclear, el hidrógeno puede ser producido a partir de proceso termoquímico o electroquímico.



Figura 43: Central nuclear.

La electrolisis de alta temperatura a partir de energía nuclear consiste en el uso para dicho proceso de electricidad que proviene de la fuente nuclear y el aprovechamiento del exceso de calor que porta el helio con el que se refrigera el reactor. Las propiedades del proceso de producción de hidrógeno determinan los tipos de reactores que pueden acoplarse adecuadamente a la tecnología de producción de hidrógeno correspondiente. El primer requisito de diseño importante para la producción de hidrógeno de esta forma es la alta temperatura, con el fin de lograr mayores eficiencias térmicas. Otro objetivo importante por el que se tiene una alta temperatura es conseguir una mayor conversión de energía térmica a energía eléctrica, reduciendo los costes de capital.

Los reactores que pueden funcionar a altas temperaturas, que veremos posteriormente, pueden ser utilizados en muchos procesos industriales por lo que constituyen una firme esperanza de la industria nuclear para extender su empleo a otros campos diferentes a la producción de electricidad. Pueden verse algunas aplicaciones posibles en la figura 44. Los tipos más probables para un futuro próximo son los de muy alta temperatura en los que el helio puede salir del reactor a temperaturas por encima de 900°C.

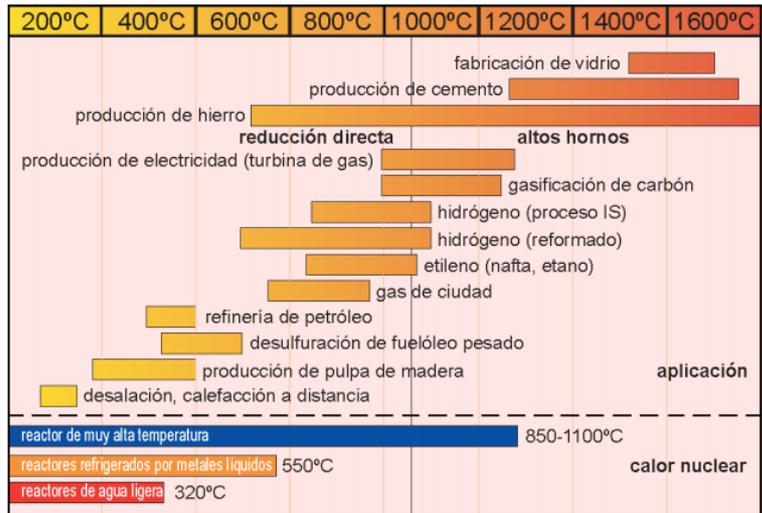


Figura 44: Algunas aplicaciones de centrales nucleares. [32]

Aunque posteriormente veremos los distintos tipos de sistemas de conversión y los distintos tipos de reactores, antes es necesario hacer una anotación. Para la obtención del hidrógeno, de la misma manera que mediante la energía solar, se puede realizar mediante diferentes caminos. Se podrían diferenciar tres, en primer lugar a partir de la electricidad obtenida de la planta nuclear para la electrolisis de agua líquida convencional. Por otro lado, a partir del calor de alta temperatura y de la electricidad de la planta nuclear para electrolisis de alta temperatura. Y por último, a partir de procesos termoquímicos con el calor de la planta nuclear.

En la siguiente figura se puede observar el mapa de producción de hidrógeno mediante los distintos caminos posibles y tecnologías nucleares que pueden considerarse. Posteriormente hablaremos de los distintos tipos de reactores que aparecen en el esquema. Esta misma muestra el rango de las alternativas de tecnología nuclear avanzada que puede conducir la termoquímica, electroquímica y procesos híbridos de producción de hidrógeno, como se ha hablado ya anteriormente.

La electrolisis del agua, a pesar de ser una tecnología comercialmente probada, no puede presentar un método de producción centralizado de hidrógeno de manera eficiente para el futuro. Por otro lado, ésta tiene muy buena eficiencia, siendo éste el tema en cuestión del escrito.

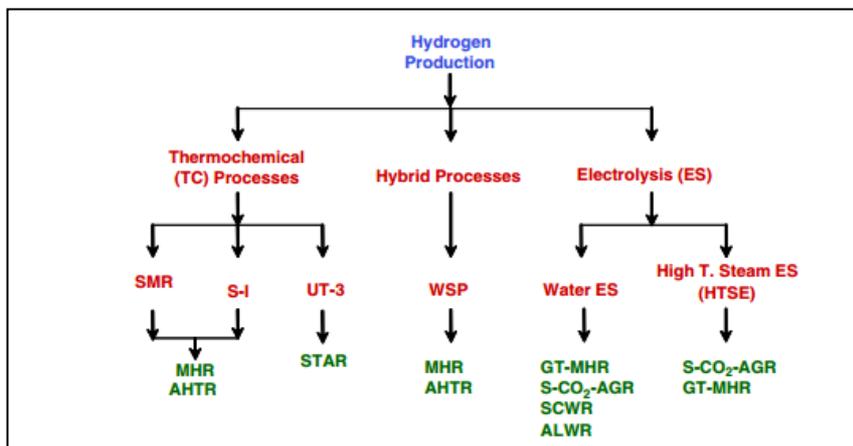


Figura 45: Esquema de reactores según proceso. [38]

3.3 Estado del arte

Como ya se ha hablado, actualmente las fuentes de producción de hidrógeno son los combustibles fósiles, fundamentalmente carbón y gas natural, que se usan en procesos de reformado y gasificación. La penetración en tiempo y envergadura de otras fuentes y tecnologías energéticas requiere analizar hasta que punto esas opciones tecnológicas serán capaces de suministrar energía suficientemente barata y en las cantidades requeridas.

Con independencia del coste económico de producción, la migración a procesos de disociación de agua conlleva un fuerte incremento en la intensidad energética requerida. La sostenibilidad medioambiental en la producción de hidrógeno, claramente tiene un importante coste energético, por lo que sólo aquellas tecnologías energéticas sin emisiones de CO_2 , que puedan ser competitivas a gran escala, pueden ser razonablemente empleadas en la economía de hidrógeno.

En el terreno de los vehículos, el hidrógeno producido a partir de carbón no presenta beneficios medioambientales, y el obtenido a partir de reformado de gas natural prácticamente se iguala a la reducción esperable mediante el desarrollo tecnológico de los actuales motores de gasolina y diesel. Son por tanto las energías renovables y la energía nuclear las fuentes que tienen ante sí el reto final de conseguir la economía de hidrógeno.

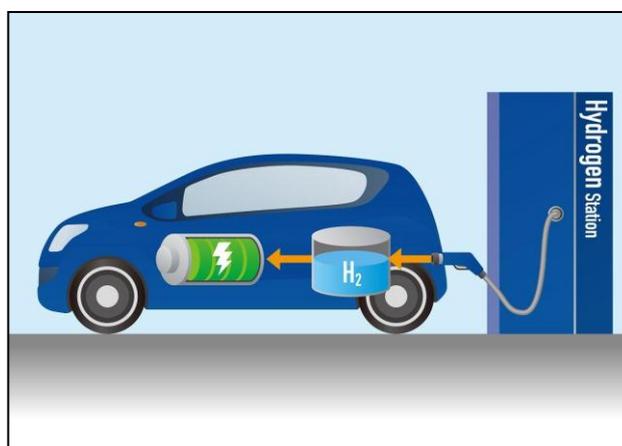


Figura 46: Coche de hidrógeno. [8]

Aunque se piense que se ha descubierto un sistema energético nuevo y se trate como una novedad, ya se habían hecho numerosos experimentos y estudios que nos llevan a las posiciones tecnológicas actuales. La experiencia de mayor envergadura es la realizada en los años ochenta dentro del proyecto HOTELLY (High Operating Temperature Electrolysis). Fue realizado por Dornier y Lurgi desde el año 1970 a 1987, cuando se desarrolló un electrolizador con electrolito de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (10%), siendo el cátodo de cermet de Ni y el material de conexión Inconel 601. Este proyecto se paró en 1987 debido al alto coste del electrolizador y la falta de una perspectiva para una aplicación industrial a corto plazo.

Durante el período del proyecto HOTELLY, la compañía Westinghouse también comenzó a realizar investigaciones sobre la electrolisis a alta temperatura usando SOEC tubular. Las células estaban compuestas

por los materiales tradicionales del electrolito y el electrodo de hidrógeno. El electrodo de oxígeno era un compuesto de óxido de indio y YSZ. Westinghouse decidió parar el desarrollo de las investigaciones por razones similares al anterior.

En 1999, el laboratorio nacional de Lawrence Livermore (Lawrence Livermore National Laboratory, "LLNL") comenzó el desarrollo de los electrolizadores dentro del proyecto NGASE (Natural Gas-Assisted Steam Electrolyser). En ese proyecto, el aire en el electrodo de oxígeno es remplazado por gas natural, que disminuye la tensión de circuito abierto y de tal modo el consumo de electricidad.

El laboratorio nacional de Idaho (Idaho National Laboratory, INL) comenzó sus actividades en la electrolisis de alta temperatura en 2003 en cooperación con Ceramtec, entre otros laboratorios. Los objetivos eran desarrollar y probar componentes combinados incluyendo las pilas.

Por otro lado, en Japón se llevó a cabo el proyecto JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute), el cual se basó en el acoplamiento de un electrolizador de alta temperatura con una planta de energía nuclear abasteciendo vapor a alta temperatura. El HTTR (High Temperature engineering Test Reactor) fue construido en Oarai, donde se llevó a cabo el proyecto. Células tubulares estuvieron operando a temperaturas entre 850-1000°C.

En cuanto a inversiones económicas, en 2009, el gobierno de Obama planeó distribuir 3,4 billones de dólares para la fundación de tecnologías de redes inteligentes, aunque posteriormente se recortaría bastante su cantidad. Ocurriendo lo mismo con el gobierno japonés, que fue el que mayor cantidad de fondos había asignado a nivel mundial para el desarrollo de pilas de combustible y la tecnología de hidrógeno entre 1995 y 2012, el presupuesto finalmente invertido en las pilas de combustible para su investigación y desarrollo (I+D) en 2012 se había reducido también bastante en su cantidad. Por otro lado el gasto europeo en pilas de combustible ha seguido aumentando desde 1990 hasta 2013 a través del programa de marco de la comisión europea. Europa es la segunda mayor inversión en el desarrollo de la tecnología de hidrógeno y pilas de combustible. En el continente asiático, el gobierno chino también se ha comprometido en la investigación de éstos, entre otras cosas fundando el MOST (ministry of science and technology). China considera las pilas de combustible y el hidrógeno como el centro de su estrategia de desarrollo y su ciencia a largo plazo. Por otro lado, Corea del Sur también se encuentra muy involucrado con esa investigación y tiene como objetivo ambicioso suministrar el 20% de los embarques en todo el mundo de las pilas de combustible en 2025.

Como se ha hablado, parece que la Unión Europea está claramente decidida a promover el desarrollo de la economía de hidrógeno, siguiendo los pasos de otros países como Estados Unidos y Japón. Por ello, la realidad actual en Europa muestra que existe un, cada día más elevado, número de instituciones y empresas posicionándose alrededor de la producción de hidrógeno. De momento, en la mayoría de los casos se trata de movimientos de acercamiento donde prima la prospección, la revisión de material y conocimientos de décadas anteriores y la existencia de un elevado número de eventos de divulgación e intercambio de puntos de vista y discusión. Las consultas y reuniones celebradas con centros homólogos en Europa, revelan un alto grado de

dudas en la mayoría de los agentes, que en un buen número de casos llevan menos de dos años aproximándose al tema, en muchas ocasiones atraídos por la potencial existencia de importantes ayudas públicas al I+D+i. Realmente son muy pocos los centros con solera acreditada en experiencia y conocimiento en procesos de producción de hidrógeno, salvo aquéllos centrados en los clásicos procesos de producción por reformado o gasificación de los combustibles fósiles.

El CEA (Comisión de Energía Atómica francesa) llevó a cabo la validación de un proyecto de producción de hidrógeno mediante electrolisis del vapor de agua a alta temperatura con un rendimiento de alrededor del 90%. La directora del CEA, Florence Lambert, se apresuró en afirmar: "Estamos convencidos de que el hidrógeno vector de energía va a desempeñar un papel fundamental en la transición energética. Estos resultados a escala del sistema nos confirman que la electrolisis de alta temperatura es una alternativa factible para producir hidrógeno de forma económicamente viable sin usar recursos fósiles. Nuestra experiencia de varios años en los conversores electroquímicos y la optimización térmica de los procedimientos nos llevan hoy a un nivel de madurez nunca alcanzado".

Numerosos proyectos investigan la tecnología de pilas de combustible, debido a que mediante ésta, el hidrógeno no produce emisiones contaminantes ni contribuye al calentamiento global, dado que solo emite vapor de agua en dichos procesos de conversión energética. No obstante, a pesar de lo sabroso que pueda parecer la idea de las pilas de combustible, tan solo el hidrógeno obtenido a partir de energías renovables garantiza un producto con emisiones cero en la totalidad del ciclo de producción. Es por ello que las iniciativas de ACCIONA Energía en esta área están centradas en la producción de hidrógeno a través de la electrolisis a partir de la electricidad con cero emisiones.

A continuación se va a ver una descripción más detallada del estado del arte de los materiales y de las fuentes.

3.3.1 Materiales

3.3.1.1 Materiales del electrolito

3.3.1.1.1 Electrolito conductor de iones de oxígeno

- Circonio estabilizado

Como ya se ha hablado anteriormente, el material más común del electrolito en SOEC es circonio estabilizado con itrio (YSZ), que exhibe conductividad iónica de altas concentraciones de oxígeno y buena resistencia mecánica.

El dióxido de circonio tiene un alto punto de fusión, aproximadamente 2973 K pero sufre una transformación de fase desde la forma monoclinica hasta la tetragonal a aproximadamente 1373 K, y a la forma fluorita cúbica a aproximadamente 2643 K. Los adversos de la transformación de fase puede prevenirse mediante la adición de algunos óxidos alcalinotérreos o tierras raras. La sustancia dopante es añadida en el enrejado de circonio para estabilizar las estructuras cúbicas y tetragonales y aumentar la concentración de vacantes de oxígeno para aumentar la conductividad del ion oxígeno.

Algunos datos experimentales de la conductividad iónica del ZrO_2 dopado son resumidos en la siguiente tabla.

Material	Conductividad (S/cm)	Temperatura (K)
8YSZ	0,013	1273
10.5YSZ	0,034	1073
10YSZ	$4,52 * 10^{-6}$	673
9.5YSZ	0,057	1173
8YSZ	0,083	1173
CaO – ZrO_2 con 12,5% mol CaO	0,055	1273
La_2O_3 – ZrO_2 con 5% mol de La_2O_3	0,0044	1273
MgO – ZrO_2 con 13,7% mol de MgO	0,098	1273
Sc_2O_3 – ZrO_2 con 9-11% mol de Sc_2O_3	0,28-0,34	1273
Sc_2O_3 – ZrO_2 con 6% mol de Sc_2O_3	0,18	1273

Tabla 7: Conductividad de diferentes materiales de circonio dopado. [42]

El ZrO_2 dopado con Sc_2O_3 demuestra la mayor conductividad iónica debido a que el radio iónico de Sc^{3+} es más cercano al radio de Zr^{4+} . De acuerdo con una investigación llevada por Kilner y Brook, el desajuste de tamaño iónico se relaciona con la entalpía de la asociación, que influye en la conducción de iones de oxígeno. A pesar de su alta conductividad iónica, ScSZ no es ampliamente utilizado como electrolito para la operación de alta temperatura debido principalmente a su alto costo. En comparación, YSZ es mucho más económico y ofrece la mejor combinación de estabilidad y conductividad iónica y, por lo tanto, es el material de elección para el electrolito de la SOEC.

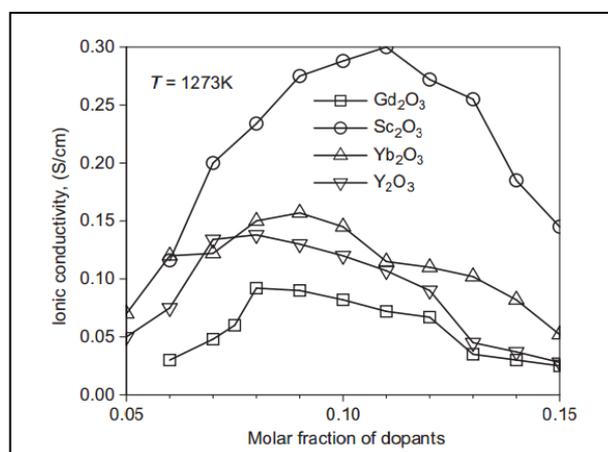


Figura 47: Dependencia de la conductividad iónica del electrolito con la concentración de dopante. [42]

La conductividad iónica del electrolito está influenciada por la concentración de los dopantes. Como se muestra figura 47, la conductividad del ion de oxígeno máxima de YSZ puede obtenerse cuando la fracción molar de Y_2O_3 es alrededor del 8%. Las vacantes de oxígeno son proporcionales a la concentración de dopante, así en bajo dopaje, la conductividad aumenta con el aumento de fracción molar de Y_2O_3 . Cuando la concentración de dopante es alta, las vacantes de oxígeno y los cationes de dopante forman defectos complejos, que se traducen en la bajada de la conductividad.

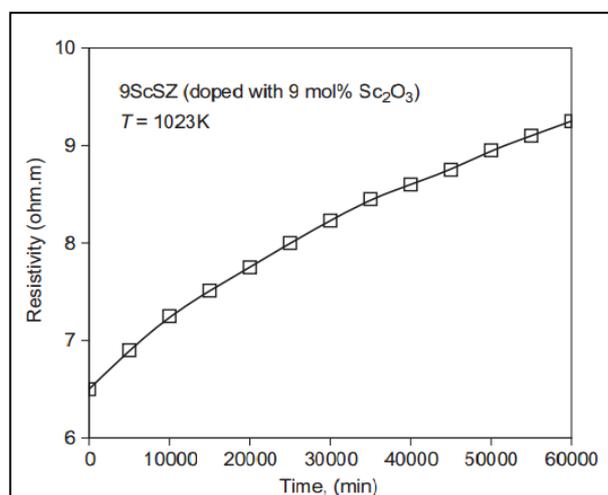


Figura 48: Variación de la resistencia de 9ScSZ con el tiempo. [42]

Aunque el YSZ con 8% mol Y_2O_3 tiene una conductividad iónica óptima, sufre degradación al emplearse durante largos tiempos de operación. Con 7,7% mol Y_2O_3 , la conductividad iónica de YSZ disminuye de 16 a 13,7 S/cm después de 5000 min. Sin embargo, este problema puede evitarse aumentando ligeramente la concentración de dopaje (10 % mol o 9% mol de Y_2O_3).

En comparación con YSZ, ScSZ sufre una degradación más grave de la conducción iónica debido al cambio de fase. Observando la figura 48, se aprecia que la resistencia de 9ScSZ se incrementa en más del 50% después de 60000 min. Del mismo modo, el efecto de envejecimiento de ScSZ puede reducirse incrementando el contenido de Sc_2O_3 , o mediante el dopaje junto a Al_2O_3 o TiO_2 , que puede suprimir el cambio de fase de ScSZ. Otro beneficio del dopaje conjunto a Al_2O_3 es que se puede mejorar la resistencia mecánica debido a que el Aluminio "Al" impide el crecimiento del grano durante la sinterización. Sin embargo, la conductividad del ion de oxígeno disminuye con el aumento del contenido de Al_2O_3 o TiO_2 . Figura 51 muestra el efecto de la temperatura sobre la conductividad del ion de oxígeno del 9YSZ, 9YbSZ y 9ScSZ. Puede verse que en el rango de temperatura de interés, la conductividad del ion de oxígeno disminuye en el siguiente orden: ScSZ > YbSZ > YSZ. A temperatura más baja, la diferencia entre ellos es más evidente, lo que indica que el ScSZ puede usarse como electrolito de temperatura intermedia, siempre que su coste pueda ser reducido considerablemente.

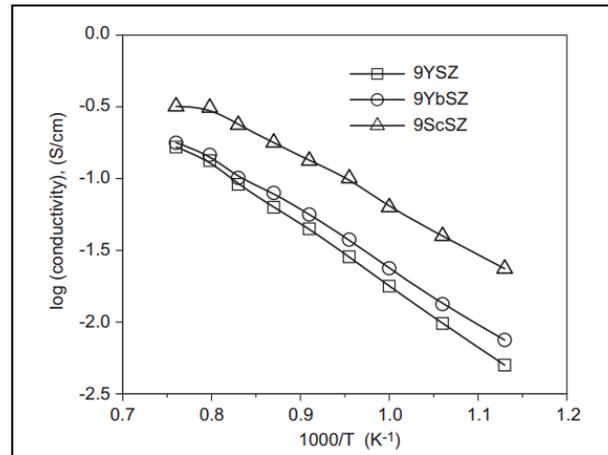


Figura 49: Efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica. [42]

Los límites de grano para el ZrO_2 dopado son también importantes en la determinación de su conducción de iones de oxígeno. Para YSZ y ScSZ, la resistencia de límite de grano es insignificante a una temperatura alta, pero a una temperatura más baja (menor de 1073K para ScSZ), la resistencia de límite de grano se vuelve importante y gobierna la conducción de iones de oxígeno en el electrolito. Este hallazgo indica que la conductividad iónica de ScSZ a una temperatura intermedia puede incrementarse mediante la reducción de la resistencia de límite de grano.

Otros estudios revelan que el espesor del electrolito también influye en la conductividad del ion oxígeno. La conductividad del electrolito YSZ disminuye con el espesor de película para espesores entre 60 y 2000 nm. Para un espesor de la YSZ menor que 60 nm, su conductividad aumenta con la disminución de espesor de la película. Estos fenómenos indican la transición de enrejado para interfaz de difusividad controlada.

El efecto de dopaje conjunto con otros óxidos se ha examinado en los últimos años. Dopaje de ZnO en 8YSZ promueve la densificación de la cerámica YSZ considerablemente. La conductividad iónica de 8YSZ puede ser incrementada con el dopaje de una pequeña cantidad de ZnO. Con un dopaje de 0,5% en peso de ZnO, la conductividad de 8YSZ aumenta de 0,0131 a 0,0289 S/cm a una temperatura de 1073 K. Dopaje de Al_2O_3 en YSZ conduce a la creación de regiones de carga espacial, que a su vez puede aumentar la conductividad iónica. Por el contrario, la presencia de Al_2O_3 también conduce a un efecto de bloqueo que suprime la conductividad. Los efectos combinados resultan en un efecto mínimo sobre la conductividad de YSZ dopado con Al_2O_3 . Recientemente, Bi_2O_3 también ha sido operado y demostrado capaz de estabilizar la fase cúbica de ScSZ a una temperatura menor. A 873 K, una conductividad de 0.18 S/cm se obtuvo de ScSZ con un dopaje de 2 % mol de Bi_2O_3 . Los estudios mencionados indican que el codoping puede ser eficaz para mejorar la resistencia mecánica o la conductividad iónica.

- $LaGaO_3$ dopado

A pesar de la alta velocidad de reacción y de la conducción del ion, la alta temperatura es la que limita la selección de materiales de interconexión y plantea problemas para la estabilidad a largo plazo de los

componentes de la SOEC. Es por ello que haya numerosos estudios en los que se ha exigido operar la SOEC a una temperatura intermedia, entre 673 y 1073 K. El LaGaO_3 dopado fue descubierto con la finalidad de tener una buena conductividad iónica. Mediante algunos trabajos llevados a cabo, se encontró que el dopaje de Sr para los sitios de La podría aumentar la conductividad de LaGaO_3 (figura. 50 izquierda), mientras que la conductividad puede ser reforzada por dopaje de Mg para los sitios de Ga (figura 50 derecha). La conductividad de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ se ha comprobado superior a la convencional de YSZ y ScSZ.

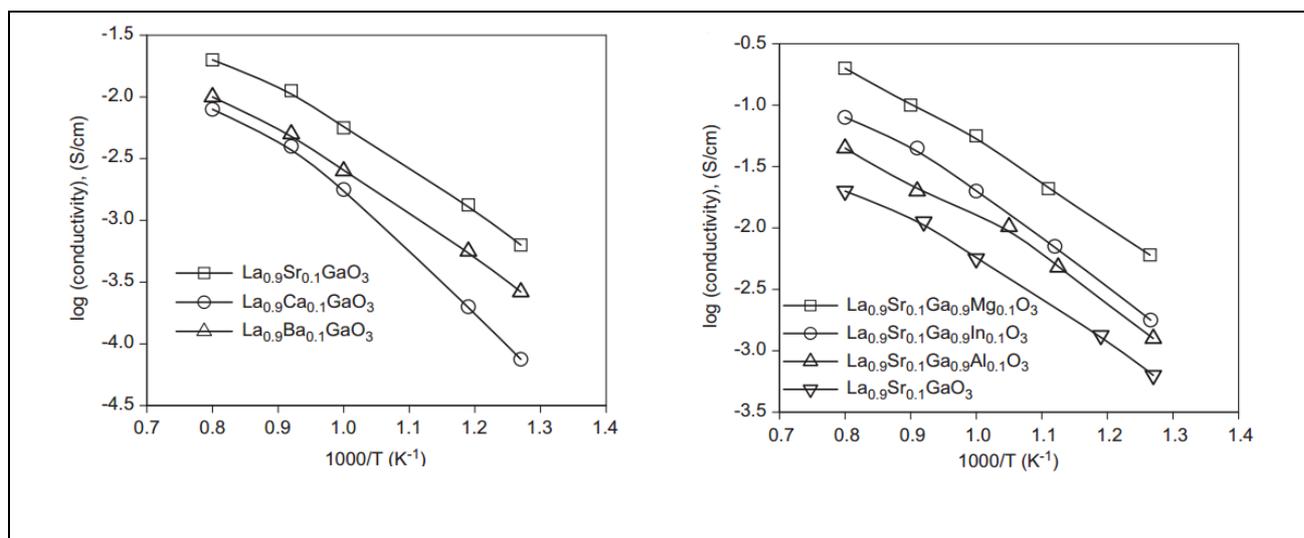


Figura 50: Conductividad iónica de LaGaO_3 dopado con diferentes elementos. [42]

Algunos de los datos de conductividad de este elemento formando distintas combinaciones son resumido en la tabla 8.

Material	Conductividad (S/cm)	Temperatura (K)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$	0,45	1273
	0,17	1073
	0,025	873
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$	0,17	1073
	0,08	973
	0,03	873
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,197	1173
	0,1193	1073
	0,0532	973
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,0782	1123
	0,0606	1073
	0,0263	973
	0,00809	873
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$	0,0196	900
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$	0,051	1073
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{2,85}$	0,051	973
	0,015	873

Tabla 8: Conductividades iónicas de los diferentes materiales de base - LaGaO_3 a diferentes temperaturas. [42]

Puede verse que LSGM demuestra alta conductividad iónica a alta e intermedia temperatura. A 1073 K, la conductividad del LSGM se encuentra alrededor de 0,17 S/cm. Siendo muy superior a la conductividad del YSZ convencional, 0,026 S/cm. La diferencia es más marcada en cuanto baja la temperatura, por ejemplo a 873K, la conductividad sería 0,03 S/cm para LSGM y 0,00173 S/cm de YSZ. Estos datos indican que LSGM podría ser un electrolito prometedor para la electrolisis del vapor a temperatura intermedia. Además, la conductividad del LSGM varía con los diferentes métodos de síntesis, debido a la diferente granulometría y límites de grano.

Igual que para YSZ, la conductividad del LSGM depende de la concentración de dopantes. De hecho se ha comprobado que es muy sensible siendo el contenido óptimo en dopaje de unos 15% mol. Cabe señalar que el

contenido óptimo en dopaje no es el mismo siempre, y puede variar en cierta medida debido al uso de diferentes materiales de partida utilizados y al emplear procedimientos de preparación diferentes, estando generalmente alrededor de 15-20 % mol de Sr y Mg.

LSGM demuestra poca conductividad de electrones y agujeros. En estudios realizados sobre los efectos del tiempo de sinterización y temperatura de operación en la conducción iónica y electrónica del LSGM se encontró que la conductividad electrónica depende altamente de la microestructura de la cerámica. Aumentar el tiempo de sinterización de 0,5 a 40 h había disminuido considerablemente la conductividad electrónica. En comparación, la conductividad iónica se encontró menos sensible a las microestructuras de los materiales. En general, la conductividad perjudicial de electrones/agujero es alrededor de cuatro órdenes de magnitud menores que la conductividad iónica de oxígeno. Por lo tanto, la pérdida de energía debido a un corto circuito interno es despreciable.

Además del dopaje con Sr y Mg, el dopaje junto con otros iones metálicos ha sido investigado con el objetivo de mejorar la conductividad del LSGM o sus otras propiedades, como la resistencia mecánica y algunas características de expansión térmica. Algunos de los probados sería Co o Fe en los sitios de Ga, teniendo un efecto positivo sobre la conductividad, pero inferior a los que se obtenían con los materiales anteriores, debido seguramente al mayor defecto de asociación.

El principal problema del LSGM es su reactividad con el electrodo Ni para formar "lanthanum nickelate". Algunas investigaciones se han orientado hacia la reacción entre el electrolito LSGM con NiO y CeO₂ dopado con Sm (Sm-doped CeO₂, SDC). Se encontró que un compuesto basado en LaNiO₃ se formó en la mezcla de polvo de NiO y LSGM después de cocerse a 1423 K, provocando una pérdida significativa de conductividad. En comparación con lo anteriormente hablado, la reacción entre el NiO y la SDC no fue significativa. También se sacó del estudio que la reacción del LSGM con Ni podría prevenirse mediante el uso de una fina capa intermediaria Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} en la interfase electrodo-electrolito.

- Óxidos basados en cerio

Parecido al LSGM, la cerio dopado se considera como un electrolito prometedor de temperatura intermedia (773-1073 K) debido a su alta conductividad iónica. La conductividad del cerio puede mejorarse por dopaje apropiado de cationes divalentes o trivalentes. De forma semejante al circonio, la máxima conductividad del cerio es obtenida cuando se minimiza la diferencia de radio entre el catión dopante y el Ce⁴⁺. En algunos estudios en los que Gd³⁺, Sm³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, La³⁺ y Ca²⁺ han sido probados como dopante para electrolitos de cerio, se han obtenido conclusiones de forma general como son que el dopaje de electrolitos CeO₂ con Gd³⁺ y Sm³⁺ exhiben una alta conductividad iónica. Algunos datos de conductividad del electrolito de cerio se presentan en la tabla 9. Puede verse que tanto GDC (Gd³⁺-doped CeO₂) y SDC (Sm³⁺ doped CeO₂) presentan buena conductividad iónica a una temperatura intermedia. Si comparamos por ejemplo la conductividad de 25 GDC a 873 K con la conductividad de YSZ convencional a esa temperatura, saldría que esta última es dos órdenes de magnitud menor que la GDC.

Material	Conductividad (S/cm)	Temperatura (K)
15GDC $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	$4,07 * 10^{-2}$	973
25GDC $\text{Ce}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$	$1,01 * 10^{-2}$	873
25GDC $\text{Ce}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$	$7,5 * 10^{-2}$	873
20GDC	$9 * 10^{-2}$	1073
	$4,2 * 10^{-2}$	973
20SDC	$8,8 * 10^{-2}$	1073
	$4,1 * 10^{-2}$	973
20YDC	$7,7 * 10^{-2}$	1073
	$3,5 * 10^{-2}$	973
17SDC $\text{Ce}_{0,83}\text{Sm}_{0,17}\text{O}_{1,95}$	$5,7 * 10^{-2}$	873
20YDC $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	$3,4 * 10^{-2}$	973

Tabla 9: Conductividad iónica de los distintos materiales de base cerio a diferentes temperaturas. [42]

De la misma forma que YSZ, la conductividad de electrolitos de cerio depende de la concentración de dopante. En general, su conductividad aumenta con el aumento de concentración de dopantes y después de alcanzar el máximo, la conductividad disminuye con el aumento de la misma. La concentración de dopantes óptima suele estar en el rango de 15 – 25 % mol. Por ejemplo, la conductividad máxima de GDC y SDC que fue observada en un estudio realizado resultó aproximadamente con un dopaje de un 15% mol con Gd^{3+} o Sm^{3+} . En la siguiente figura se representa el efecto de la concentración de dopantes (Gd^{3+}) en la conductividad iónica de GDC. Se observa que la conductividad del electrolito es sensible a la concentración de dopantes, especialmente a temperatura intermedia y baja.

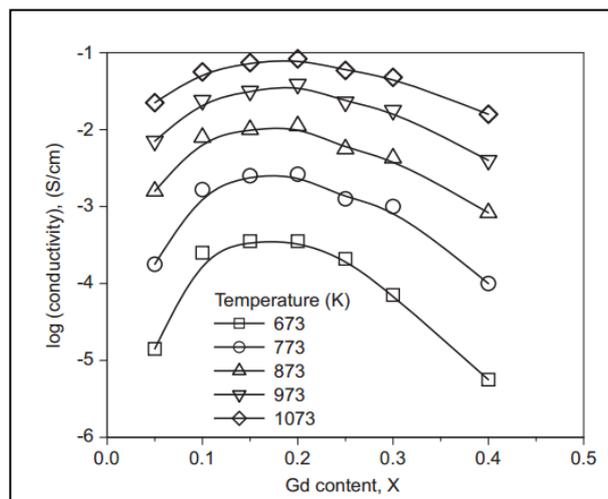


Figura 51: Conductividad iónica del oxígeno de GDC. [42]

Si se analizaran diversos estudios, en muchas ocasiones no coincidirían los datos de conductividad, esto se debe a que los métodos y condiciones de preparación pueden resultar ser diferentes para cada uno dando como resultado microestructuras y límites de grano diferentes. La conductividad se compone de dos partes: la conductividad a lo largo del grosor y conductividad de límite de grano, las dos dependiendo de las microestructuras del electrolito. Luego, una microestructura diferente y la variación de las condiciones de límite de grano pueden conducir a diferentes conductividades y diferentes concentraciones óptimas de dopantes.

El dopaje conjunto podría aumentar la conductividad del electrolito de base cerio. Algunos estudios realizaron ensayos sobre el comportamiento de los electrolitos de cerio dopados conjuntamente por Sm y Gd. Se obtuvo un comportamiento positivo del electrolito dopado de forma conjunta, ya que la conductividad iónica aumentó entre 673 y 973 K. Siendo la concentración total de dopante 15% mol. A pesar de que se haya demostrado que el dopaje conjunto podría ser útil para mejorar la conductividad iónica del electrolito de cerio, los mecanismos no han sido totalmente entendidos y la estabilidad a largo plazo de éstos no ha sido demostrada.

El principal problema del electrolito de cerio es que Ce^{4+} puede reducirse parcialmente a Ce^{3+} bajo un ambiente reductor. Esto es perjudicial por dos cosas, en primer lugar, la conducción electrónica causa un cortocircuito parcial electrónico en el electrolito, reduciendo la eficiencia actual. Y en segundo lugar, ese cortocircuito parcial podría expandirse y llevar a que se produzca un fallo mecánico. La reducción parcial del electrolito de cerio podría resolverse mediante la combinación de éste con otros electrolitos, como YSZ o LSGM, lo que provocaría que se bloquease el ambiente reductor del electrolito de cerio. Se ha demostrado que 1 – 2 μm de espesor de YSZ era suficiente para bloquear la conducción de electrones. Además, el desajuste de expansión térmica entre las dos capas podría ser aceptable si la célula funcionase a una temperatura intermedia (inferior a 1073 K). En conclusión se obtiene que los electrolitos de cerio son prometedores para el uso a una temperatura intermedia.

- Otras cerámicas conductoras de ion oxígeno

La conductividad del ion oxígeno de bismuto a una temperatura intermedia es alrededor de 1-2 órdenes de magnitud superiores a la convencional YSZ. Es por ello que, el bismuto ha sido investigado como posible material de electrolito. Sin embargo, el bismuto se descompone a una presión parcial de oxígeno baja, limitando sus aplicaciones prácticas. Este problema podría ser resuelto hasta cierto punto mediante la combinación de bismuto con otros materiales de electrolito. Es por ello que se han llevado a cabo numerosos estudios para llegar a una solución válida del problema. Por un lado, un estudio realizado evaluaba la solución de $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ como materiales de electrolito posible. Se obtuvo una alta conductividad iónica de 0,1 S/cm a 873 K sin degradación después de un recocido a 923 K durante 300 h. Por otro lado, otro proyecto evaluaba ScSZ dopado con Bi_2O_3 , para su uso como un electrolito. Una alta conductividad iónica de 0,18 S/cm a 873 K se obtuvo con ScSZ dopado con 2 % mol de Bi_2O_3 . A partir de los estudios se podría afirmar que los materiales basados en Bi_2O_3 tuvieron alta conductividad iónica a una temperatura intermedia. Su rendimiento podría mejorarse por dopaje de iones adecuados o la combinación con otros materiales de electrolito. Sin embargo, la estabilidad a largo plazo y la interacción con otros materiales quedan por investigarse.

3.3.1.1.2 Electrolito de conducción protónica

Además de los materiales de conducción del ion oxígeno, también aparecen en el proceso de electrolisis de óxido sólido los materiales de conducción protónica. Los materiales de cerato tales como BaCeO_3 y SrCeO_3 , se han venido estudiando desde hace bastantes años. Midiendo la conductividad de BaCeO_3 dopado con La, Nd y Ho, se obtiene que mediante el dopaje de Nd se consigue mejorar en mayor medida la conductividad iónica del BaCeO_3 . Por otro lado, si se analiza la conductividad de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_{1,45}$ se obtiene que su comportamiento a alta temperatura y alta presión parcial de oxígeno, es de buena conducción iónica y electrónica mientras a baja presión parcial de oxígeno se comporta como un conductor iónico puro. La conductividad de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_{1,45}$ resultó ser 0,011 - 0,016 S/cm a 873 y 1073 K, respectivamente. Por otro lado, después de numerosos estudios se llega a la generalización de que el contenido de dopaje óptima de Gd en BaCeO_3 se encuentra alrededor de 20 – 25 % mol. Por otro lado, otros lo basaron en el dopaje con Ca. Con un contenido en dopaje de 10 % mol, la conductividad de BaCeO_3 dopado con Ca resultó ser $1,0 \times 10^{-3}$ S/cm y $2,2 \times 10^{-3}$ S/cm a 1023 y 1173 K, respectivamente. De la misma manera, también se ha evaluado la conductividad mediante el dopaje con La e Y. El BaCeO_3 dopado demostró una conducción iónica y electrónica de óxidos mixtos, mientras que a baja presión parcial de oxígeno su conducción era casi protónica. De las propiedades eléctricas de las cerámicas conjuntamente dopadas, se sacó que la conductividad de BaCeO_3 conjuntamente dopado con Y y Nd es 0,079 S/cm a 1073 K. Otras cerámicas de conducción protónica, como dopado SrCeO_3 y SrZrO_3 , también se han tanteado. Sin embargo, estos materiales mostraron una conductividad más baja que BaCeO_3 dopado.

3.3.1.1.3 Conclusión

YSZ es el material de electrolito más ampliamente utilizado para la SOEC trabajando a alta temperatura. Aunque ScSZ tiene mayor conductividad iónica que YSZ, no es favorable debido a su alto costo. Cuando la temperatura de funcionamiento es menor, LSGM es un candidato prometedor para el uso como electrolito de SOEC. Aunque, el problema de la reacción entre el electrodo LSGM y Ni queda por resolverse.

La cerámica basada en cerio, tales como GDC y SDC, son también materiales prometedores para el electrolito de temperatura intermedia. Sin embargo, bajo un ambiente reductor, Ce^{4+} puede parcialmente reducirse a Ce^{3+} , provocando que disminuya la eficiencia actual y dando lugar a fallos mecánicos. Este problema podría resolverse por dopaje conjunto o mediante la introducción de una capa de bloqueo para evitar la reducción del electrolito de cerio. Cerámicas conductoras de protones son propuestas como materiales alternativos para uso en electrolito de temperatura intermedia. El $BaCeO_3$ dopado muestra buena conductividad y puede ser aplicado en la SOEC. La selección del material de electrolito adecuado depende de la temperatura de trabajo, costo y la compatibilidad con otros componentes, es decir, materiales del electrodo, siendo para electrolisis a alta temperatura YSZ el más recomendado.

3.3.1.2 Materiales del cátodo

El cátodo de la SOEC apoya la difusión de vapor y el gas hidrógeno y proporciona sitios activos para la reducción de vapor. Como la presión parcial de oxígeno en el lado del cátodo resulta generalmente sobre el rango de 10^{-12} a 10^{-16} bar, es posible el uso de material metálico. Tanto metales nobles, como Pt, y metales no preciosos, como Ni y Co, se pueden utilizar como cátodo de la SOEC. Sin embargo, el uso de electrodo de metal noble no es recomendable debido a su alto costo. Además, el electrodo de metal noble tiene otros inconvenientes, como la formación de óxidos volátiles y envejecimiento de estructuras porosas a alta temperatura.

Debido a que el Ni presenta alta reactividad electroquímica, es ampliamente utilizado en la SOEC y SOFC. Pero, las reacciones electroquímicas sólo toman lugar en el límite de la triple fase de la interfaz de cátodo-electrolito. Con el fin de ampliar la zona de reacción electroquímica, las partículas de Ni se pueden mezclar con partículas conductoras iónicas, generalmente el mismo material que el electrolito, tal como el YSZ. Este tipo de electrodo se llama electrodo de cermet y es ampliamente utilizado.

Convencionalmente, el cermet Ni-YSZ puede ser preparado por sinterización de las partículas de NiO y YSZ, seguidas por la reducción en una atmósfera de hidrógeno. Alternativamente, se puede fabricar el electrodo poroso mediante otras técnicas como la de spray de deposición o por molienda de bolas de alta energía.

El comportamiento electroquímico de los electrodos de cermet de Ni-YSZ ha sido investigado por varios grupos de investigación. Se estudiaron las características de polarización de SOEC usando Ni-YSZ y Pt como material del cátodo. Pero después de numerosos estudios sigue habiendo discrepancias sobre sus aspectos positivos y negativos, por lo que sigue en estudio.

Los estudios sobre el uso de materiales de cátodo se centran en el uso de cermet de Ni-YSZ, siendo los estudios del resto de materiales alternativos muy escasos. Recientemente, el uso de cátodo de cerio dopado con samaria (SDC) mezclado con catalizadores de Ni muy dispersos en la SOEC ha sido evaluado, sacando como conclusión que el mayor rendimiento se obtuvo con una carga del 17 % vol de Ni debido a la eficaz mejora de la velocidad de reacción al aumentar los sitios activos de reacción y reducción de la resistencia electrónica.

De los estudios mencionados en el cátodo de la SOEC, se aprecia que los mecanismos de trabajo no han sido totalmente entendidos todavía. La relación entre la microestructura y el rendimiento electroquímico, así como su estabilidad a largo plazo no ha sido establecida aún.

3.3.1.3 Materiales del ánodo

Sólo dos clases de materiales son factibles como materiales de ánodo de la SOEC bajo ambientes altamente oxidantes. En primer lugar, metales nobles tales como Pt y Au. Y en segundo los llamados "electronically conducting mixed oxide". Similar al cátodo, se excluye el uso de metales nobles debido a la consideración económica. Así, sólo algunos óxidos electrónicamente conductores son materiales convenientes para el uso como ánodo de la SOEC. Hasta ahora, los materiales del ánodo más comúnmente usados son óxidos mixtos con estructura perovskita, tales como el manganato de estroncio de lantano (Lanthanum strontium manganate - LSM).

De la misma manera que el cátodo de cermet de Ni-YSZ, el coeficiente de expansión térmica del ánodo LSM está cerca del coeficiente del electrolito YSZ. Sin embargo, durante la operación, MnO_x podría desprenderse del LSM al YSZ, provocándose la reacción del La_2O_3 o SrO con el YSZ, formando malos conductores como son $La_2Zr_2O_7$ o $SrZrO_3$. Este problema puede ser resuelto dopando más cantidad de MnO_x al LSM en un pequeño porcentaje para que ni La_2O_3 ni SrO quede libre para reaccionar con YSZ.

Se ha estudiado el uso de electrolitos de circonio o cerio en una SOEC, de donde se observó que se podría producir la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Para evitar dicha reducción, una solución eficaz podría ser el uso de un electrolito de doble capa YSZ-SDC. Comparando resultados, en un proceso realizado con cátodo de Ni-YSZ y ánodo $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ (LSM) se obtuvo un potencial operativo de la SOEC más bajo que con el cátodo de Ni-YSZ y ánodo $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ (LSC). Sin embargo, cuando Pt es usada en el cátodo, la SOEC con el ánodo de LSC muestra mejor comportamiento que otra con ánodo LSM.

Recientemente, se han realizado algunos estudios comparando las propiedades electroquímicas de LSM, LSC y LSF ($La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$) para su uso en la SOEC. Obteniendo como resultado de los estudios que el potencial de la SOEC disminuyó de la siguiente manera según el siguiente material de ánodo: LSM – YSZ > LSF – YSZ > LSC – YSZ. También se tiene en cuenta el comportamiento del electrodo compuesto LSC-YSZ, disminuyendo de forma constante el rendimiento durante un periodo de 100 h debido a la reacción entre el LSC y YSZ. Comparando, LSF-YSZ mostró una razonable buena estabilidad a corto plazo a una temperatura inferior a 1073 K. También sacaríamos de conclusión que el compuesto LSM-YSZ podría no ser el material

óptimo para el ánodo de la SOEC.

3.3.2 Energía nuclear

El aprovechamiento de la energía nuclear en la producción de hidrógeno sólo se justifica para procesos que requieren alta temperatura. Los procesos vistos que requieren esta temperatura son los ciclos termoquímicos y electrolisis de alta temperatura.

Los dos aprovechan el calor generado por los reactores para producir hidrógeno. Una de las ventajas de utilizar energía nuclear para este fin es que durante la generación de energía no se emiten gases de efecto invernadero. Además, se pueden producir hidrógeno y electricidad de manera simultánea, lo que permite desplazar la producción hacia el producto deseado dependiendo de las necesidades del mercado.

Mirando al futuro, tanto los ciclos de alta temperatura como los de media, se consideran prometedoras vías para la producción de hidrógeno continua, eficiente y a gran escala ambientalmente y sin emisiones de CO₂. La eficiencia de centrales térmicas supercríticas puede alcanzar el 47 e 49%. Estas plantas son sobre todo alimentadas por carbón y de gas de ciclo combinado y plantas de turbinas de vapor, las cuales pueden lograr eficiencias de 58 e 60%. Centrales térmicas avanzadas modernas pueden alcanzar eficiencias térmicas hasta un 62%. A pesar de estos logros, estas plantas siguen siendo importantes emisores de dióxido de carbono. Por esta razón, confiando en las plantas de no combustible fósil, como las plantas de energía nuclear, se están volviendo cada vez más atractivas. Sin embargo, las plantas de energía nuclear actuales tienen menor eficiencia térmica, con la planta de energía de reactor de agua ligera mejor tener una eficiencia máxima de 34-35%.

El principal problema que presentan las centrales nucleares actuales es que muestran una eficiencia termodinámica que no ha mejorado mucho a lo largo del tiempo, en contraposición con las plantas de combustibles fósiles, que pueden conseguir una eficiencia de hasta un 30% más que las nucleares. Esto se debe también a que los reactores nucleares actuales, por razones de seguridad, la temperatura y la presión del vapor son mucho más bajas que en plantas de combustibles fósiles.

Una forma de optimizar la producción de hidrógeno podría ser produciéndolo durante los periodos fuera de picos de la electricidad o continuamente, pero teniendo un almacenamiento para uso en períodos de picos. Como ya hemos hablado en diferentes ocasiones, el hidrógeno se puede producir de diferentes maneras, electrolisis a alta temperatura, reformado del vapor, etc. Cada proceso de producción requiere una gran cantidad de energía térmica o eléctrica o una combinación de ambas. Uno de los métodos más económicos para la producción de hidrógeno usando energía térmica son los ciclos termoquímicos que utilizan una serie de reacciones químicas y de alta temperatura para convertir agua en hidrógeno y oxígeno. Se ha estimado que la máxima eficiencia teórica para yodo azufre y ciclos "copperechlorine" es de 74%, pero en la práctica, debido a las pérdidas termodinámicas, estos ciclos presentan similares eficiencias térmicas, que van desde 37 a 54%. Por otro lado, otro proceso sería la electrolisis. Para la electrolisis convencional, la eficacia térmica total de la producción de hidrógeno puede variar de un 30% a 41%. Además, en cuanto a lo económico, el coste de

producción de hidrógeno mediante procesos termoquímicos debería ser inferior que por electrolisis porque como hemos visto anteriormente el calor se convierte directamente en hidrógeno, mientras que la electrolisis requiere electricidad producida con una cierta eficiencia.

Es importante conocer, que los reactores nucleares necesarios para llevar a cabo estos procesos no son los de agua ligera de la actual Generación II, ni siquiera los reactores evolutivos de la Generación III. En ellos la temperatura de operación del reactor siempre está por debajo de los 400°C, claramente insuficiente para activar tanto el ciclo termoquímico como para que la electrolisis sea rentable (en ambos caso alrededor de los 900°C). Para esto se requieren reactores de alta temperatura, como algunos de los contemplados por la Generación IV, cuya implantación está prevista a partir de 2030, aunque algunos modelos como los de muy alta temperatura (Very High Temperature Reactor, VHTR), llamada la Planta Nuclear de la Siguiete Generación (Next Generation Nuclear Plant, NGNP), se encuentran en una posición muy avanzada, teniendo que ser completada hacia el año 2021.

Como se ha dejado ver anteriormente, lo más novedoso en cuanto al desarrollo de la energía nuclear se basa en el desarrollo de los reactores de Generación IV. Pero, ¿qué son las generaciones nucleares?

Para facilitar la comprensión de los conceptos de generaciones hablados anteriormente y su estado en la actualidad, sucesión se va a representar la evolución con respecto al tiempo de la Energía Nuclear, representando los Sistemas de Energía Nuclear desplegados no más tarde que el 2030 y que ofrecen significativos avances en sustentabilidad, seguridad, confiabilidad y economía

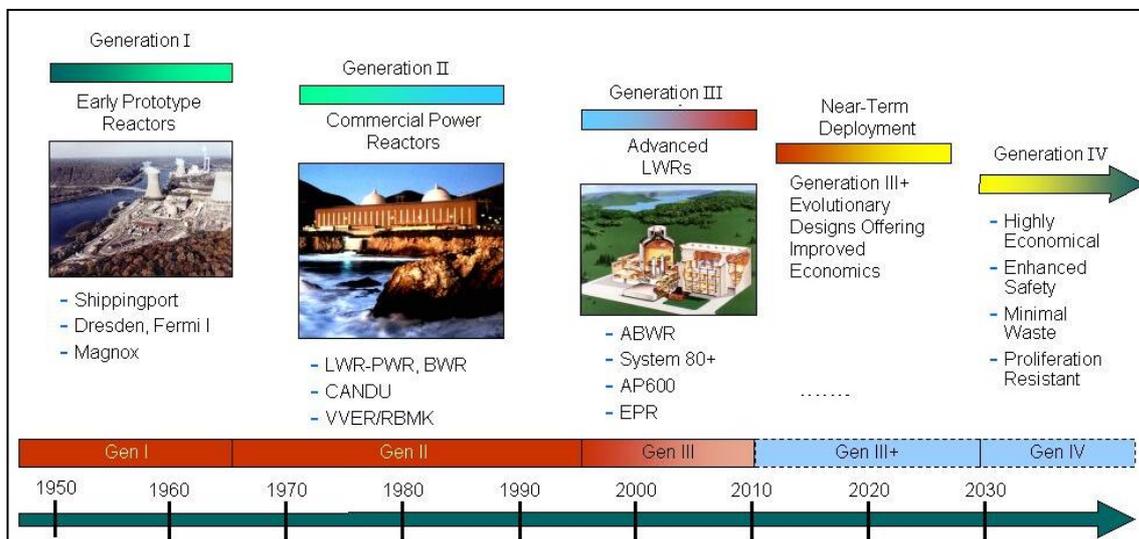


Figura 52: Esquema de las generaciones nucleares. [9]

En el año 2000 la Oficina de Energía Nuclear del Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) convocó a un grupo de altos representantes gubernamentales de nueve países para iniciar conversaciones sobre la colaboración internacional en el desarrollo de los reactores de la Generación IV, formando el “Generation IV Internacional Forum” (GIF). Estos países fueron: Argentina, Brasil, Canadá, Francia, Japón, Corea del Sur, Sudáfrica, Reino Unido y Estados Unidos. Posteriormente se unieron: Suiza (en 2002), la Unión Europea (en

2003), China y Rusia (ambos en 2006).

El GIF sentó las bases para la identificación y selección de seis sistemas de energía nuclear para el desarrollo futuro. Sus diseños tienen espectros neutrónicos térmicos y rápidos (se refiere a la velocidad de los neutrones dentro del reactor. Si el espectro neutrónico es térmico los neutrones se mueven lentamente, y si el espectro neutrónico es rápido, los neutrones se mueven rápidamente), con la posibilidad de trabajar con ciclo de combustible cerrado o abierto, y una amplia gama de tamaños de reactor.

Es importante aclarar que los reactores nucleares de esta generación siguen todavía bajo investigación. Como ya se ha comentado antes los reactores nucleares en operación alrededor del mundo son generalmente considerados sistemas de segunda o tercera generación, siendo ya retirados la mayor parte de los sistemas de primera generación. En la siguiente figura se reflejan los reactores que se encuentran bajo construcción según las generaciones anteriormente diferenciadas.

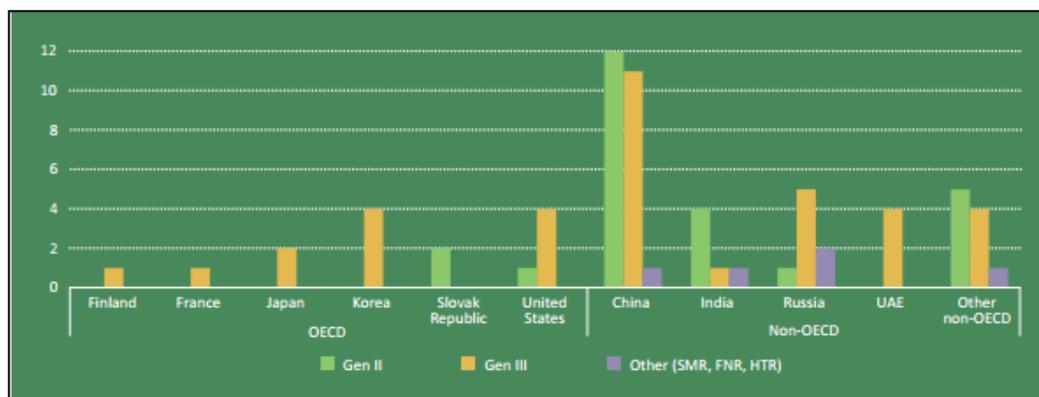


Figura 53: Reactores bajo construcción. [23]

Dependiendo de sus respectivos grados de madurez técnica, se espera que los sistemas de generación IV estén disponibles para su introducción comercial en el período entre 2020 y 2030 o más allá.

Las características más importantes de los reactores de la generación IV son:

- Reducidos costes de inversión, intentando alcanzar entre 1000 y 1500 \$/kWe instalado una vez la tecnología haya madurado.
- Seguridad mejorada a través de diseños más simples y la introducción de elementos de seguridad pasiva.
- Reducción de los residuos generados debido a una mejor utilización del combustible.
- Bajo riesgo de proliferación de armamento debido a que el elevado aprovechamiento del combustible dificulte la extracción de plutonio.
- Generación de calor a temperaturas superiores a 800°C.

Los diseños candidatos para la Generación IV son seis. En las siguientes figuras se presentan los diseños conceptuales de planta y sus principales características se muestran en la siguiente tabla.

➤ Reactor rápido refrigerado con gas (GFR, "gas-cooled fast reactor")

El GFR es un reactor de alta temperatura que utiliza helio como refrigerante. Ofrece la posibilidad de trabajar con ciclo de combustible cerrado. Estos reactores poseen un espectro neutrónico rápido, lo que permite un mejor aprovechamiento del combustible minimizando la cantidad de residuos radiactivos. A su vez la elevada temperatura de salida del refrigerante permite no solo generar electricidad, sino también el uso de ese calor en procesos industriales, por ejemplo en la producción de hidrógeno.

El refrigerante (helio) ingresa en el núcleo del reactor por debajo, y sale caliente por la parte superior del núcleo. Una vez que abandona el reactor, el gas caliente acciona una turbina de gas, que a su vez acciona un generador de energía eléctrica y dos compresores, y cuando el gas sale de la turbina se enfría, se comprime y regresa al reactor.

El calor del gas a la salida de la turbina podría ser utilizado en procesos industriales que requieren calor, por ejemplo en la producción de hidrógeno por procesos termoquímicos. Otra ventaja del espectro neutrónico rápido es la posibilidad de trabajar con materiales fisibles y materiales fértiles.

Es importante recordar que los materiales fisibles son aquellos que pueden sufrir reacciones de fisión con neutrones térmicos o rápidos. Disponen de un número impar de nucleones (protones y neutrones), por ejemplo U-233, U-235, Pu-239 y Pu-241. Los materiales fértiles reciben su nombre porque pueden producir núcleos fisibles por medio de reacciones de captura neutrónica (reacciones entre un núcleo y un neutrón, en las que no aparecen neutrones entre los productos de reacción, sólo el núcleo compuesto y algún fotón de desexcitación en su caso); también pueden fisionarse pero sólo con neutrones rápidos. Poseen número de nucleones par, por ejemplo U-238, Pu-240, Pu-242 y Th-232.

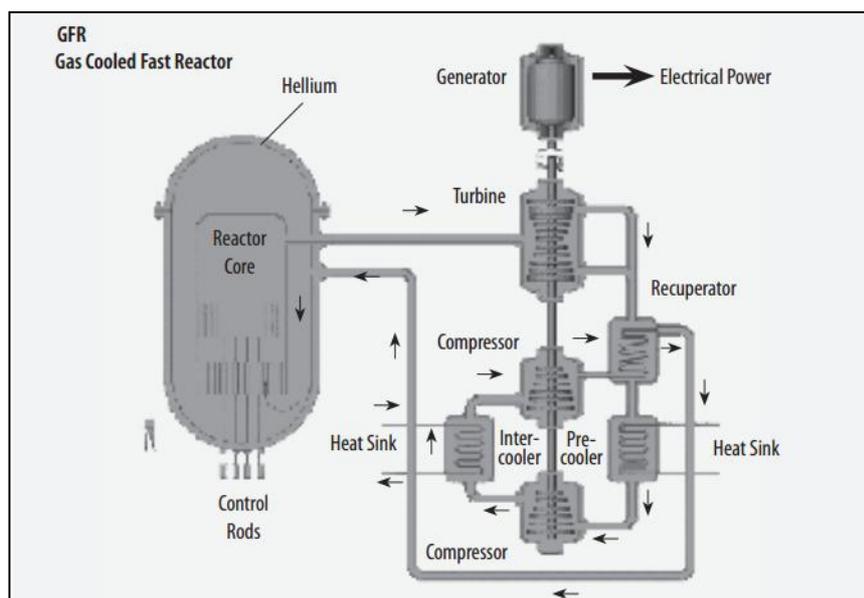


Figura 54: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por gas. [4]

➤ Reactor rápido refrigerado por plomo (LFR-"lead-cooled fast reactor")

Al igual que el GFR, el LFR posee un espectro neutrónico rápido, pudiendo también trabajar con un ciclo de combustible cerrado, teniendo las mismas ventajas comentadas para el reactor GFR.

El LFR utiliza plomo o plomo-bismuto como refrigerante. Este refrigerante es relativamente inerte, lo que le otorga mayor seguridad al sistema, siempre y cuando los problemas de peso y la naturaleza corrosiva del plomo puedan ser superados. El circuito de refrigeración y el sistema de conversión de energía es igual al descrito para el GFR. Está previsto principalmente para producción de electricidad e hidrógeno.

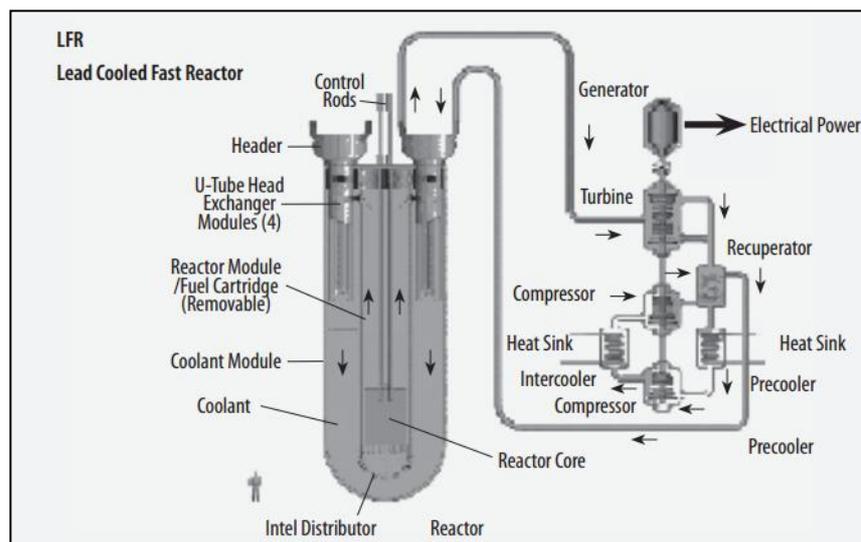


Figura 55: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por plomo. [4]

➤ Reactor de sales fundidas (MSR-"molten salt reactor")

En este sistema el combustible es un líquido (sales fundidas) compuesto por fluoruros de uranio o plutonio disueltos en una mezcla de sales fundidas de sodio o circonio que fluye a través de los canales del núcleo. El calor generado en la sal fundida se transfiere a través de un intercambiador de calor intermedio a un refrigerante secundario (sales fundidas), que luego, por medio de otro intercambiador de calor, le transfiere el calor a un refrigerante terciario (helio), el cual es el fluido de trabajo del sistema de conversión de energía. La temperatura de salida del refrigerante es de 700°C aproximadamente. Este sistema está previsto para producción de hidrógeno y electricidad.

Algunas de las ventajas de este tipo de reactor son su alta nivel de conversión y su capacidad para operar a altas temperaturas, lo que le da un uso potencial en la producción eficiente de hidrógeno.

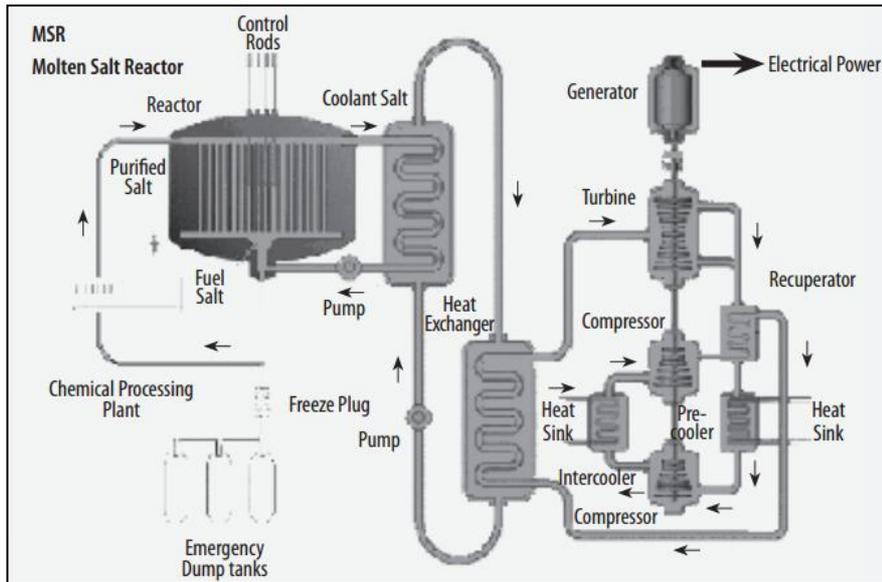


Figura 56: Diseño conceptual del reactor de sales fundidas. [4]

➤ Reactor de muy alta temperatura (VHTR-"very high temperature reactor")

Este tipo de reactores es la evolución de los reactores refrigerados con gas. Utilizan helio como refrigerante y grafito como moderador. Poseen un espectro neutrónico térmico.

El helio del circuito primario atraviesa el núcleo y luego le transmite el calor al helio del circuito secundario en un intercambiador de calor. El helio del secundario caliente ingresa a la planta de producción de hidrógeno.

El objetivo principal de estos sistemas es su aplicación a procesos que requieren calor a alta temperatura, principalmente la producción termoquímica de hidrógeno. La temperatura de salida del refrigerante es de 1.000°C aproximadamente.

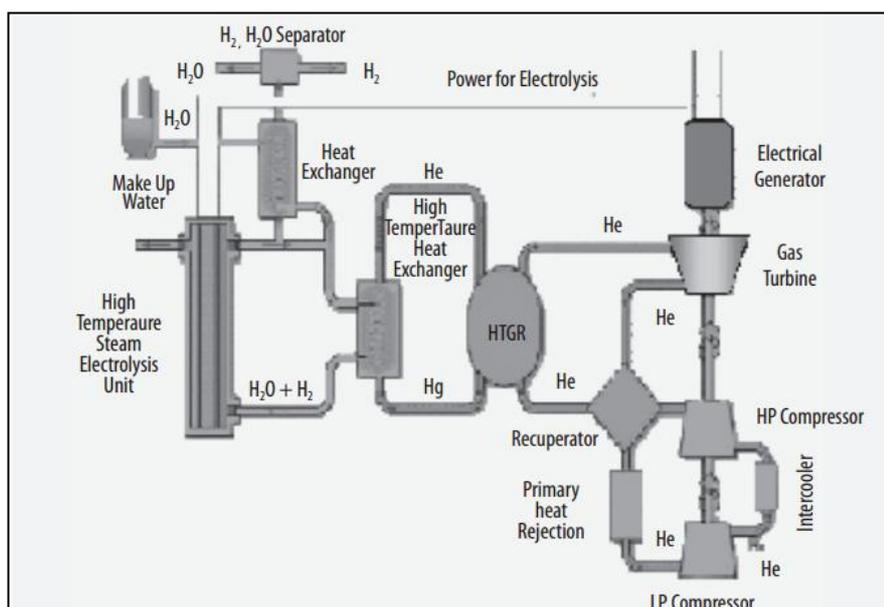


Figura 57: Diseño conceptual del reactor de muy alta temperatura. [4]

➤ Reactor rápido refrigerado por sodio (SFR-"sodium-cooled fast reactor")

Posee un espectro neutrónico rápido y la posibilidad de trabajar con un ciclo de combustible cerrado por lo que, al igual que los GFR, realizan un buen aprovechamiento del combustible. Este reactor puede ser utilizado principalmente para la generación de electricidad. El sistema posee dos intercambiadores de calor de los cuales uno está dentro del reactor. El sodio que está dentro del reactor (sodio primario) atraviesa el núcleo e ingresa al primer intercambiador de calor (el que se encuentra dentro del reactor) que utiliza sodio como refrigerante (sodio secundario). Luego el sodio secundario le transfiere el calor al fluido de trabajo del sistema de conversión de energía. Como fluido de trabajo del sistema de conversión de energía están siendo considerados agua y dióxido de carbono a fin de lograr un alto nivel de eficiencia térmica, seguridad, y confiabilidad.

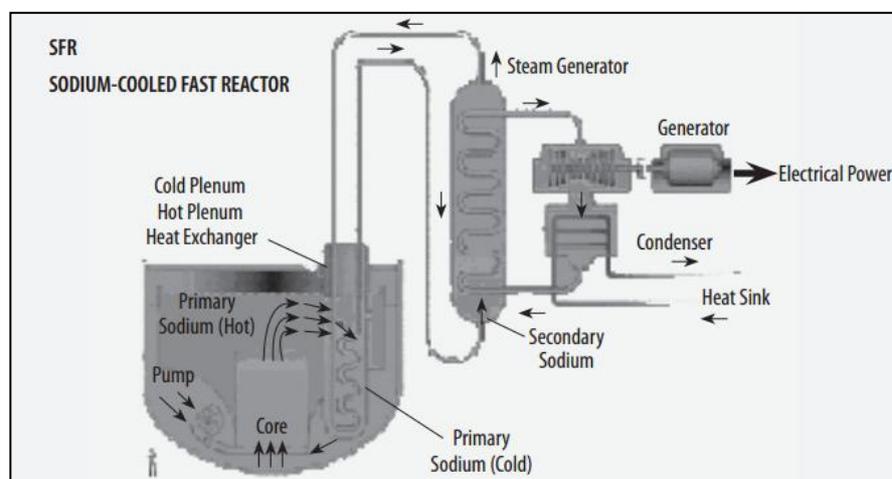


Figura 58: Diseño conceptual del reactor rápido refrigerado por sodio. [4]

➤ Reactor refrigerado con agua en condiciones supercríticas (SCWR-"supercritical water reactor")

Este reactor utiliza agua en condiciones supercríticas como refrigerante, siguiendo un ciclo como en los BWR (Boiling Water Reactor) actuales pero sin ebullición en el reactor. Pueden trabajar con un ciclo de combustible abierto.

El refrigerante (agua en condiciones supercríticas) atraviesa el núcleo y se transforma en vapor, luego el vapor acciona la turbina que a su vez acciona el generador. El vapor que abandona la turbina se condensa en un intercambiador de calor y regresa como líquido al reactor.

Operan en condiciones de temperatura y presión elevadas, cercanas al punto crítico del agua (374°C y 22,1MPa). El espectro neutrónico puede ser térmico o rápido, dependiendo de la cantidad de moderador presente en el núcleo. Para un espectro rápido, el reactor no utiliza material moderador adicional, mientras que para el espectro térmico si se necesita moderador adicional en el núcleo.

Estos reactores poseen algunas ventajas respecto de los actuales reactores de agua liviana (LWR), y señalando algunas de ellas decimos que, los SWCR tienen mayor eficiencia térmica, alrededor del 44% mientras que los LWR tienen un 33-35%. Por otro lado, tienen baja velocidad del fluido másico del refrigerante, debido a la

gran diferencia de entalpía entre los flujos de entrada y salida del mismo. El tamaño del edificio de contención también es diferente, ya que debido a que el refrigerante atraviesa una sola vez la carcasa del reactor, la masa de refrigerante es baja, y como su densidad también es baja, el edificio de contención puede ser más pequeño. Es importante añadir que en el sistema SCWR se eliminan los separadores de vapor, los secadores de vapor, las bombas de recirculación y los generadores de vapor. Por lo tanto estos sistemas son más simples con menor cantidad de componentes que los LWR.

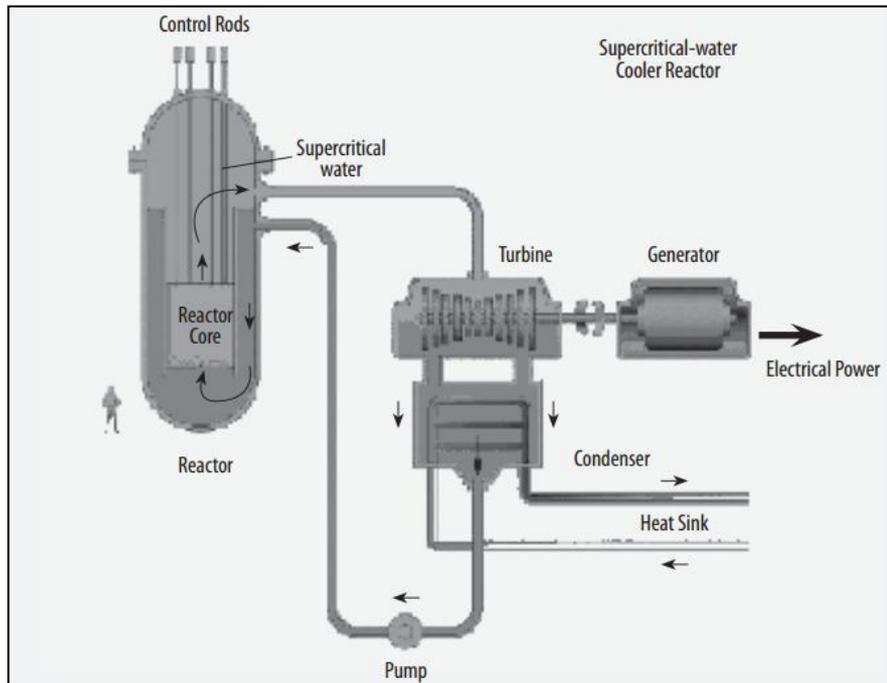


Figura 59: Diseño conceptual del reactor refrigerado por agua supercrítica. [4]

A continuación se expone una tabla resumen de las características de los reactores de la generación IV.

	Espectro neutrónico	Refrigerante	Temperatura (°C)	Ciclo
GRF	Rápido	He	850	Brayton
LFR	Rápido	Pb-Bi	550-800	Brayton
MSR	Epitérmico	Sales de F	700-800	Brayton
VHTR	Térmico	He	1000	Brayton
SFR	Rápido	Na	550	Rankine
SCWR	Térmico o rápido	H ₂ O	510-550	Rankine

Tabla 10: Características de los principales reactores de Generación IV. [4]

Los reactores susceptibles de emplearse para producir hidrógeno siguen todos un ciclo Brayton con

regenerador. Ello es debido al gran desarrollo de las turbinas de gas que les permite operar a las temperaturas adecuadas para estas plantas, algo inviable para las turbinas de vapor, por lo que el ciclo Rankine se reserva para las plantas de menor temperatura.

Haciendo una comparativa de lo anteriormente hablado, de los reactores que se han propuestos como candidatos para la Generación IV, de los que tienen la capacidad de producir hidrógeno, el GFR y el VHTR son refrigerados por helio y concepción modular. En particular el VHTR es un tipo de reactor con una temperatura de salida de gases por lo menos de 950°C. Con este reactor se espera una potencia de 250 MWe. El reactor es moderado por grafito y tiene un núcleo de cerámica. Pequeñas partículas de triso multicapas se utilizan como combustible.

El reactor LFR es refrigerado por plomo y bismuto y el MSR es refrigerado por sales de flúor fundidas. Estos dos diseños admiten potencias como las de los actuales de Generación II (alrededor de 1000 MWe).

Entre los de menor temperatura, sin potencial, por tanto, para producir hidrógeno están el SFR refrigerado por sodio y el SCWR refrigerado por agua en condiciones supercríticas siguiendo un ciclo directo como los BWR actuales pero sin tener ebullición en el reactor. Ambos son de elevada potencia (superior a 1000 MWe).

Típicamente, el reactor de gas de alta temperatura (HTGR) y el reactor modular del helio de turbina de gas (GT-MHR) se refieren para dirigir sistemas de ciclo de Brayton cerrados. En el caso del reactor muy de alta temperatura (VHTR), el reactor de sal fundido (MSR) y el reactor líquido del fluoruro (LFR), por lo general utilizan ciclos calentados indirectamente. Debido al espectro neutrónico las opciones VHTR y SCWR son las que se perfilan con mayores posibilidades para su construcción final.

Por otro lado, se ha demostrado que Torio, siendo cuatro veces más abundantes en la corteza terrestre que los minerales de Uranio, es también un combustible nuclear prometedor. En un ensayo con una planta base con reactor de fluoruro de torio líquido, intercambiadores de calor de alta calidad y turbomáquinas con una temperatura de entrada de 1200 K, puede alcanzar una eficiencia termodinámica de 50% para la generación de energía eléctrica

De los diferentes diseños para producir simultáneamente electricidad e hidrógeno, el más avanzado es el VHTR, cuyo reactor presenta dos variables: una donde el combustible es introducido en elementos prismáticos, y otra con el combustible formando un lecho de bolas (PBWR). Un reactor PBWR de unos 165 MWe será construido por "ESKOM" en Sudáfrica. JAERI comenzó en 2001 un programa basado en el reactor de combustible prismático para diseñar el sistema GTHTR-300. Las características comunes de estas plantas son el empleo de un ciclo directo de helio, temperatura y presión del núcleo de 850°C y 70 bar, respectivamente, y rendimientos eléctricos entre el 45 y el 47%. Las diferencias principales radican en el montaje de la planta de conversión de potencia, pudiendo emplear o no compresión interrefrigerada, utilizando uno o múltiples ejes para las turbinas y compresores, etc. Incluso hay realizaciones con ciclo indirecto. Recientemente se está trabajando en una nueva planta con recalentamiento y ciclo directo que presenta grandes ventajas para el seguimiento de cargas parciales y con capacidad para producir simultáneamente hidrógeno y

electricidad.

A continuación se refleja una figura donde se puede observar la comparación de los distintos métodos de conversión térmica a hidrógeno. Para facilitar su comprensión, se expone el significado de las referencias. En primer lugar, AGR-SCO₂-HTES es un reactor avanzado refrigerado por gas (baja temperatura) siguiendo un ciclo supercrítico con CO₂ y produciendo hidrógeno mediante electrolisis de alta temperatura; GT-MHR-HTES es un reactor VHTR con producción de hidrógeno por electrolisis de alta temperatura y MHR-SI es un reactor de alta temperatura con producción de hidrógeno según el ciclo azufre-yodo, sin producción eléctrica. Como se puede apreciar la mejor conversión térmica se lleva a cabo por electrólisis, especialmente en el reactor AGR, aunque con este sistema la producción eléctrica para la red resulta mucho menor que con el ciclo termoquímico.

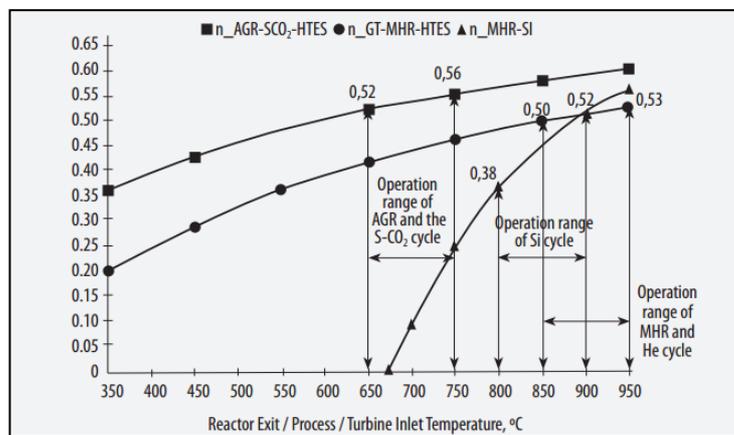


Figura 60: Rendimientos en la conversión térmica a hidrógeno con diferentes tecnologías nucleares. [4]

Una relativamente franca opción para aumentar la eficiencia térmica implica aumentar la temperatura del vapor con gas natural. En dicho sistema, la eficiencia térmica sería probable que rondara alrededor del 40%, siendo similar a los sistemas de combustible fósil. Además, para los reactores de gas refrigerado por ahora es posible aumentar la temperatura del reactor de 850 a 950°C gracias a los avances tecnológicos.

El reactor de gas enfriado moderno es inherentemente seguro y así puede proporcionar una opción estable y flexible adecuada para diversas aplicaciones de suministro de energía. Mediante la aplicación de las tecnologías existentes encarnadas el HTGR y turbina de gas, una central nuclear fue capaz de superar un 50% de eficiencia térmica.

Diferentes configuraciones de ciclos de potencia pueden ser combinados en el mismo sistema nuclear dependiendo de las aplicaciones. Los tipos de reactor HTGR/VHTR, son buenos candidatos para producir hidrógeno y su ciclo de configuración puede variar dependiendo de la tecnología que es usada. En el ciclo regenerativo HTGR, el fluido de trabajo es helio y la eficiencia térmica se ha divulgado para llegar a 47,9% identificadas las variables que tienen mayor influencia en el rendimiento y teniendo previstas unas eficiencias de hasta el 47.5% para el diseño del ciclo combinado directo. Para un diseño sencillo que consiste en una compresión de dos etapas, una turbina de una etapa y un recuperador, determinada la eficiencia térmica óptima

de forma paramétrica variando temperatura y presión. En un futuro se espera que estas puedan ser capaces de eficiencias térmicas que van desde 40 a 50% si no más. La alta eficiencia es especialmente ventajosa debido a que una baja eficiencia no sólo tiene un impacto negativo en cuanto a lo económico sino también con el medio ambiente debido a la contaminación térmica extra. Obligando a realizar esfuerzos para conseguir una planta térmica nuclear con mejores eficiencias.

A continuación se expone un ejemplo práctico para facilitar el entendimiento. En el presente estudio, nos centramos más en el ciclo de Brayton cerrado de helio y en el proceso de calentamiento para la producción de hidrógeno. Para diseñar y construir una unidad de potencia para este sistema, el diseñador debe seleccionar no sólo el diseño de intercambiadores pero también el óptimo (o mejor en algún sentido) de turbo-maquinaria y calor adecuado y parámetros de funcionamiento para ellos. Puesto que la eficiencia de un ciclo de Brayton es fuertemente dependiente en la turbina entrada temperatura y presión de relación, si se utiliza helio como fluido de trabajo el límite superior para la temperatura de la turbina puede ser superior a la de otros gases. Esto es porque el helio no interactúa con las estructuras materiales y potencialmente permite una mayor eficiencia térmica. Ya que no causa corrosión significativa de las estructuras del reactor nuclear, helio puede también ser utilizado directamente como el refrigerante del reactor bajo condiciones de temperatura muy alta. Esta característica de helio aumenta la vida útil de los componentes del sistema que constantemente en contacto con el refrigerante de alta temperatura. Aunque el reactor de la base, como bien helio, puede soportar temperaturas de 1300°C y arriba, en la actualidad, debido a las limitaciones asociadas con otros componentes del sistema, la temperatura de salida del reactor se limita a aproximadamente 1000°C.

El rango de temperaturas del proceso es 800-1000°C. Este rango es el más apropiado de utilizar el calor en el proceso de producción de hidrógeno. Los parámetros de diseño utilizados en el análisis del ciclo son resumido en la siguiente tabla, adjuntando también el diseño del circuito del que se ha hablado.

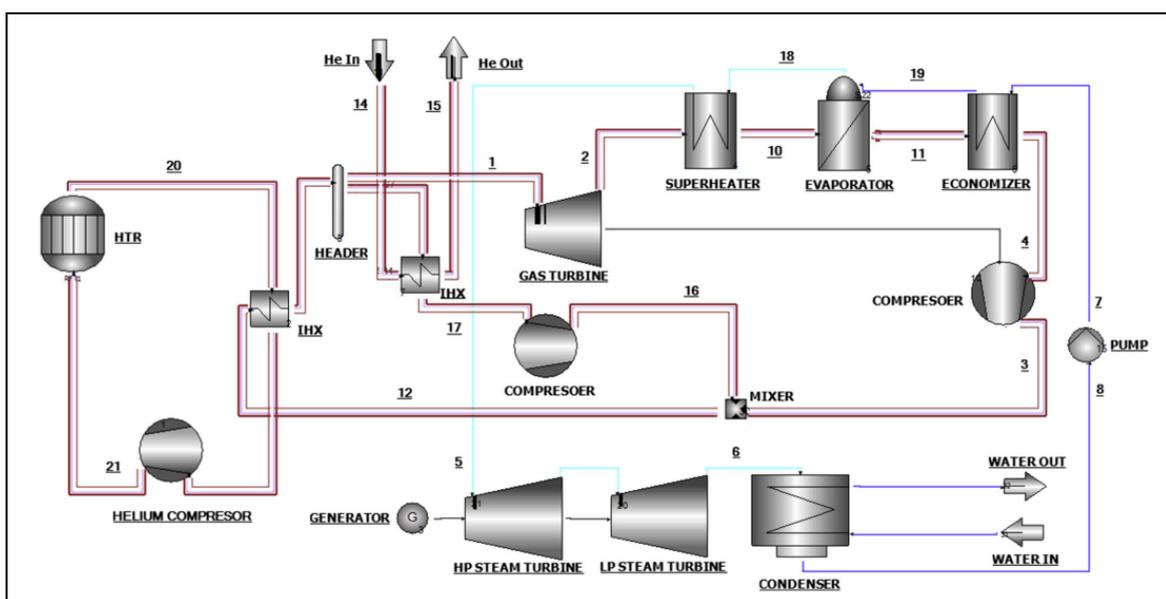


Figura 61: Esquema de referencia de un sistema VHTR con producción de hidrógeno. [38]

Parámetros	Valor
Potencia térmica del reactor nuclear	600 MWt
Temperatura de salida del reactor	850-1000°C
Presión de ciclo primario/secundario	6 MPa
Temperatura de entrada a la turbina de gas	765-950°C
Presión de entrada a la turbina de gas	6 MPa
Eficiencia del generador	98%
Eficiencia isentrópica de la turbina de gas	90%
Eficiencia isentrópica de la turbina de vapor	90%
Eficiencia de los intercambiadores de calor	97%

Tabla 11: Resumen de los parámetros usados en el proceso. [38]

3.2.3 Energía solar concentrada

La producción de hidrógeno a partir de energías renovables se está convirtiendo cada vez más prominente. La generación de hidrógeno a partir de las fuentes de energía renovables emergen como una forma de almacenar, como energía química, la energía que proviene del sol.

En palabras de Winter, un defensor desde hace mucho tiempo de la energía del hidrógeno: "El ciclo solar agua-hidrógeno-agua es el único ciclo material cerrado de todos los sistemas de energía humana. Todos los demás son sistemas abiertos: tomar algo irrecuperable de la corteza de la Tierra, convertir químicamente o nuclearmente y devolverlo a la biosfera, a veces tóxica, radiactiva a veces, y a veces con una influencia climática o un efecto negativo medioambientalmente".

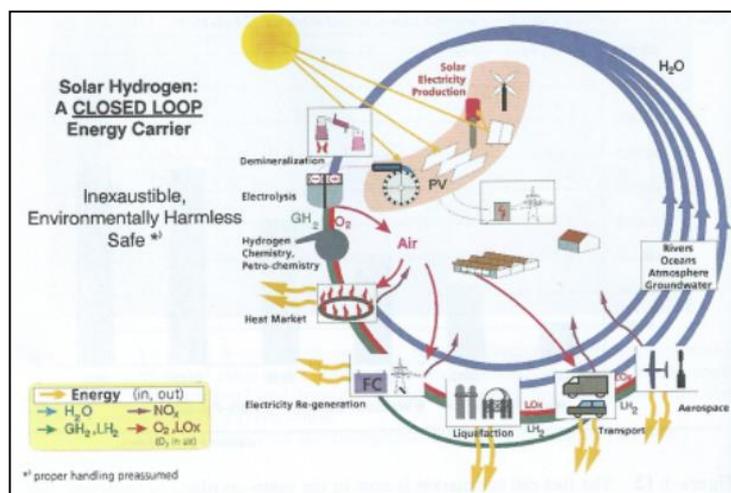


Figura 62: Ciclo solar cerrado. [8]

Se han empeñado numerosos esfuerzos en la mejora de diseño y el desarrollo de las plantas de energía solar de concentración (Concentrated Solar Power Plants (CSP)). La mayoría de ellos para la generación de electricidad en la red y son plantas medianas o grandes que pueden beneficiarse de las economías de escala.

Las tecnologías de concentración solar, como las torres solares y los platos, aplicada comercialmente para generación de potencia a gran escala, tiene el potencial de alcanzar una eficiencia de conversión superior al 50%, y consecuentemente, la producción de combustibles solares a un coste competitivo. Es por ello, que se han visto como una alternativa interesante para producir electricidad. A pesar de que el crecimiento no ha sido tan rápido como se esperaba y algunos proyectos importantes están en pausa o han sido cancelados, como ocurrió en Australia, en los últimos años se puede observar un aumento relevante general de la capacidad de electricidad térmica solar.

A partir de los datos sacados de "CSP today", observamos donde se encuentran actualmente las plantas de energía solar concentrada en funcionamiento Fig.65 izquierda. Siendo la otra imagen la localización de las plantas de hidrógeno que se encuentran en desarrollo, construcción o planteamiento de construcción. Fig. 65dcha

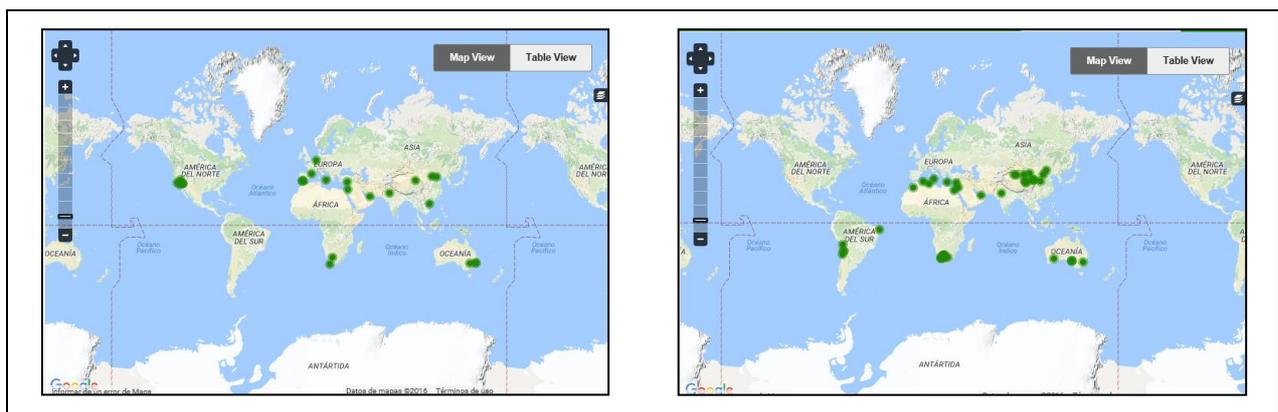


Figura 63: Distribución de plantas en funcionamiento (izq.) o en desarrollo/construcción (dcha.). [41]

Las técnicas de producción de hidrógeno basadas en la energía solar son consideradas más simples y convenientes que otros métodos, por la sostenibilidad y disponibilidad de la energía solar.

Aunque muchos estudios se han dedicado a los electrolizadores de alta temperatura, la mayoría se ha centrado principalmente en el desarrollo de materiales y la experimentación para conseguir, ya sea mejorar el rendimiento a temperaturas reducidas o para identificar material alternativo del electrólito. Pero, no es fácil encontrar trabajos que mirasen hacia la integración de electrolizadores de óxido sólido en un sistema solar de alta temperatura para una mayor eficiencia global de energía y de exergía. Los dos ejemplos que se pueden observar a continuación se tratan de diseños donde se estudian la integración. En estos se puede observar la organización, distribución, orden, etc. de los distintos elementos que se encuentran en un sistema de producción de hidrógeno mediante energía solar.

de calor (HTF) a una temperatura alta que luego puede ser utilizada en un subsistema de ciclo de energía para generación de la misma. Una gran parte de la energía térmica, así como la energía producida por el ciclo de potencia de $s\text{-CO}_2$ Brayton, se utiliza para conducir una SOSE para producir hidrógeno de alta temperatura. Además, para mantener el funcionamiento continuo, se incorpora un sistema de almacenamiento de energía térmica, TES, que utiliza y almacena la producción solar máxima para su uso posterior durante días nublados o por la noche.

El subsistema de helióstatos y torre solar consiste en un campo de helióstatos que tiene un número de espejos distribuidos en matrices circulares para reflejar y concentrar la radiación solar en un receptor central situado en la parte superior de la torre solar. La torre solar se centra en una posición optimizada para interceptar tanto como sea posible de la radiación reflejada por los espejos helióstatos. El HTF circula por el receptor para absorber calor por radiación y se transporta al tanque caliente TES o directamente para el intercambiador de calor de ciclo y calefacción de vapor de potencia. Tecnología de torre solar es capaz de proporcionar temperaturas hasta 2200 K. Esto hace la tecnología de torre solar una opción promisoría de integración particularmente con sistemas como el $s\text{-CO}_2$ Brayton ciclo y alta temperatura SOSE, debido a que estos sistemas demuestran un rendimiento óptimo en altas temperaturas de funcionamiento.

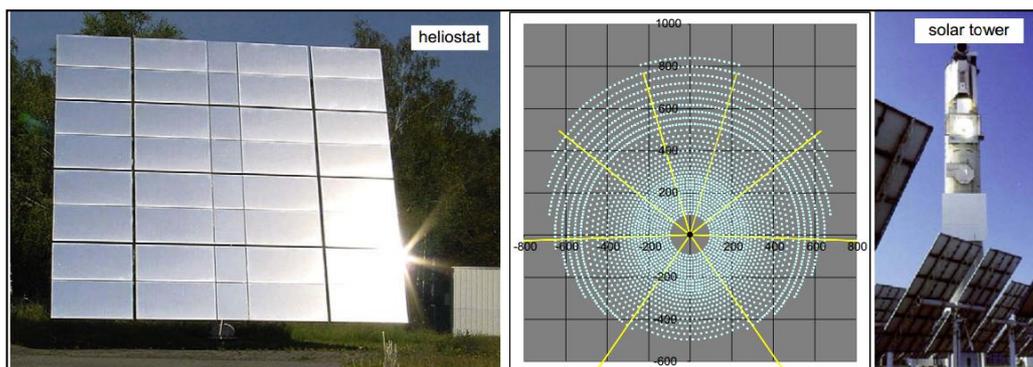


Figura 66: Sistema de concentración solar de torre. [24]

Para terminar con la breve explicación de este estudio, y omitiendo la explicación del resto de subsistemas, se habla del sistema electrolizador, siendo YSZ, el cual ya hemos hablado anteriormente por ser el más común y maduro de los materiales usados para los electrolitos con espesores tan bajos como para reducir la polarización óhmica. Para el electrodo de combustible, se usa cermet Ni/YSZ, mientras que para el electrodo de oxígeno, se adopta LSM. Como se puede ver reflejado en la siguiente ilustración.

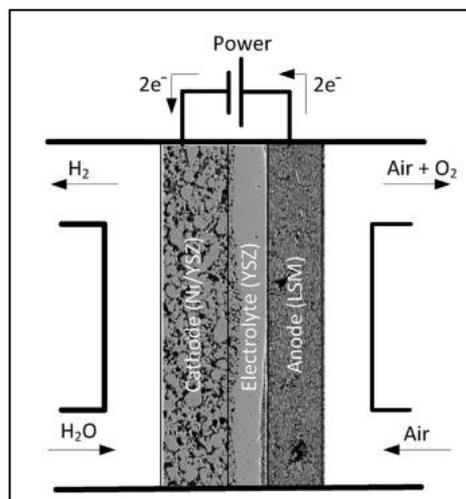


Figura 67: Esquema de funcionamiento del electrolizador de vapor de alta temperatura. [43]

3.3 Aspectos a resolver

Anteriormente ya se han podido sacar algunas conclusiones sobre cuáles serían los aspectos a resolver de esta tecnología. Ahora se van a expresar de forma más concisa, reflejando los aspectos clave de la investigación para EAT están en:

- Mejora de materiales de alta temperatura
- Mejora de catalizadores de alta temperatura
- Tecnologías de capa fina para la deposición en electrodo/electrolito
- Diseño compacto y modularización

Pero entre los problemas más importantes y que deberían de ser uno de los aspectos a resolver sería la degradación de los materiales en las SOEC.

Así se mencionó anteriormente, la degradación a largo plazo es el principal problema para la viabilidad de esta tecnología como un sistema de producción de hidrógeno práctico. Hasta la fecha se han realizado numerosos estudios de degradación a largo plazo y todos ellos han concluido que se tienen que llevar a cabo mejoras en cuanto a este tema antes de poner en marcha su comercialización.

Estudios de envejecimiento de más de 1300 horas fueron hechos en Riso a $850^{\circ}C$, $-0.5 Acm^{-2}$ y 50% HR de vapor, mostrando una tasa de degradación de 2%. Se observó que con impedancia AC la degradación era atribuida en su mayor parte al electrodo de Ni/YSZ. Por SEM también se obtuvo el crecimiento de las partículas Ni así como la presencia de impurezas de Si, relacionado con la variación en las condiciones de funcionamiento de la electrolisis.

También se estudió el comportamiento de una SOEC en una pila con 720 células, después de 1080 horas de operación. En este caso, el electrodo de hidrógeno (Ni-YSZ) operaba en buen estado aparte de las relativamente pocas impurezas de silicio procedentes de la junta. Fue detectada una transición a la fase

monoclínico cerca del borde en algunos casos para el 6ScSZ. También se pudo observar la presencia de Al_2O_3 dopado con Cr cerca de las juntas de las placas bipolares y una difusión de cationes en el electrodo de oxígeno. Además, su mayor problema de degradación es la delimitación del electrodo de oxígeno debido a las presiones parciales de oxígeno en la interfase electrodo/electrolito.

También es frecuente en las células de SOEC la degradación a corto plazo, especialmente cuando funcionan en condiciones extremas como altas densidades de corriente o concentración alta de vapor en el electrodo de combustible. Por otro lado, el comportamiento del electrodo de combustible Ni-YSZ a 1000°C y con altas concentraciones de vapor resultó en la formación de capas de hidróxido o vapor en el cermet, provocando una disminución de su rendimiento. Estudios microestructurales confirmaron un cambio significativo en cuanto a la estructura de Ni-YSZ y la longitud de TPB, sacándose que dos tercios del cermet no se encontraba operativo. Por otro lado la degradación del voltaje celular es predominantemente atribuido a la degradación óhmica y no existe relación directa entre la degradación de resistencia de polarización y polarización de la densidad de corriente de la célula. La degradación se pudo observar también en una degradación de fractura intergranular cercana a la interfase electrodo/electrolito de oxígeno. A través de este límite de grano se encontró un aumento de oxígeno en la zona porosa. Resultados similares que los obtenidos por una SOEC microtubular. Donde, con unas condiciones de operación, densidades de corriente de $-1,75 \text{ Acm}^{-2}$ a una temperatura de 895°C y HR del vapor de 70%, se observó una clara degradación en los datos electroquímicos, pudiéndose observar en las siguientes imágenes. En la siguiente figura (figura 68) se pueden observar distintas imágenes donde se observa el daño sufrido en la misma célula según distintas situaciones, (a) vista general de la célula, (b) origen de la degradación en el límite de grano de YSZ, (c) agrietamiento del electrolito de YSZ y (d) delaminación del electrodo LSM-YSZ.

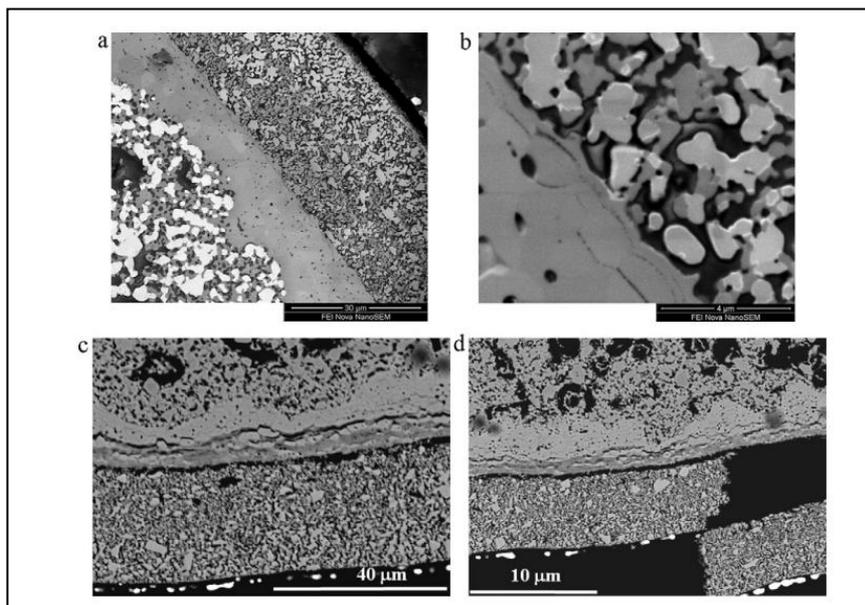


Figura 68: Imágenes de SEM enseñando el daño sufrido en la misma célula. [36]

Otros análisis, detectaron vacíos en los límites de grano del YSZ de la región adyacente al electrodo de

oxígeno, incluso generando grandes grietas en el electrolito. La presencia de exceso de oxígeno cerca de las regiones del electrodo de oxígeno degradado se asocia con la alta pO_2 en la interfaz electrodo-electrolito, produciendo una degradación irreversible del electrolito debido a la electro reducción de YSZ y, en algunos casos, la delaminación del electrodo de oxígeno. Resultados similares usando las células planares de YSZ. Se observó que al operar a densidades de corriente que corresponden a una tasa de conversión de vapor por encima del 100%, o cuando el suministro de vapor se interrumpe bajo una constante conducción electrónica, se produce una corriente en el electrolito YSZ.

Mediante otros modelos se demostró que la conducción electrónica en el electrolito juega un papel crucial en la determinación del potencial químico de oxígeno dentro del electrolito. Bajo ciertas condiciones, altas presiones que pueden desarrollarse en el electrolito muy cercanas a la interfase electrodo/electrolito de oxígeno, se puede conseguir la delaminación del electrodo de oxígeno. También se encontró que cuanto mayor sea la conductividad electrónica de electrolito, menor será la tendencia para crear altas presiones internas. A través de pequeños cambios en la conducción electrónica se pueden provocar cambios de órdenes de magnitud de la presión parcial de oxígeno, y por lo tanto, para la estabilidad del material sería interesante una pequeña cantidad de conducción electrónica a través del electrolito. Las variaciones de forma esquemática del potencial eléctrico y el potencial químico de oxígeno pueden observarse en la figura 69. Donde la figura (a) representa las variaciones esquemáticas del potencial eléctrico y químico de oxígeno a través del electrolito en el modo de celda de combustible. Mientras que la (b) representa un esquema de variaciones de potencial eléctrico y químico de oxígeno a través del electrolito en modo electrolizador.

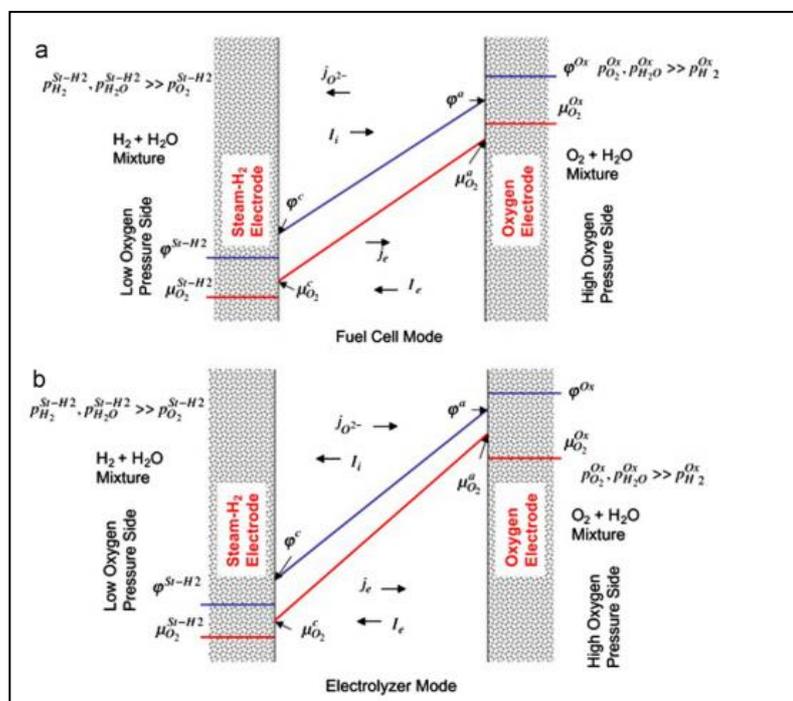


Figura 69: Esquema de variaciones de potencial eléctrico y potencial químico de oxígeno. [36]

En adición, después de la realización de numerosos estudios es importante tener en cuenta la degradación del circonio dopado con cerio y scandia bajo condiciones extremas de la SOEC. Este material presenta una ventaja

en comparación con el estándar YSZ. En este caso, debido a la presencia del dopante Ce^{4+} , que se reduce a Ce^{3+} durante la operación de la SOEC, es posible estudiar la degradación de la transición $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ por estudio vibracional, también mediante la espectroscopia electrónica de micro-Raman de Ce^{3+} y la espectroscopía de luminiscencia de Er^{3+} . Se observa que la reducción de electrolitos se produce cerca del electrodo de Ni-YSZ y luego progresa a lo largo del espesor del electrolito y en algunos casos también está asociado con un cambio de fase del electrolito, de cúbico romboédrico. También se observó que esta degradación se produce cuando las células se encuentran funcionando alrededor de 1,8V.

En resumen, mediante todas las investigaciones llevadas a cabo queda bastante claro que las SOEC todavía no están preparadas para su comercialización y que queda por delante numerosas investigaciones para conseguir mejoras micro estructurales de los materiales ya existentes y/o desarrollo de nuevos materiales.

3.3.1 Otra fuente en desarrollo

Hablando de otro proceso que haya que tener muy en cuenta tenemos los procesos termoquímicos. Éstos son otros procesos en los que se tiene depositada la confianza, como gran solución a medio-largo plazo para la producción masiva de H_2 limpio a partir de energía solar o nuclear. Éste se propone como la solución para tener rendimientos mucho mayores, debido a qué, a partir de la electrolisis se tiene un rendimiento de un 35% en la conversión eléctrica y un 70% en el electrolizador, estaríamos hablando de eficiencias en el entorno del 25%. Con tecnologías avanzadas, difícilmente este valor sobrepasaría el 32%. El objetivo de los ciclos termoquímicos es superar ese valor, aunque el resto no es nada sencillo. Si bien algunos ciclos pueden alcanzar el 50% de rendimiento teórico, un análisis detallado de las irreversibilidades asociadas a algunas etapas, junto con el rendimiento previsible en el sistema de aporte de calor, hacen temer una importante reducción en dicho valor. Solamente la unión de rendimientos aceptables, con la obtención de sistemas capaces de suministrar energía térmica a precios competitivos, puede dar una oportunidad clara a estos procesos.

Las temperaturas requeridas para la disociación térmica directa del agua son muy elevadas, lo cual plantea severos problemas de materiales y fuertes pérdidas por radiación en los reactores, a lo que se une la dificultad en el proceso de separación del H_2 y O_2 producidos. La disociación directa por vía térmica del agua es hoy poco más que un ejercicio de investigación académica. Los ciclos termoquímicos sortean el problema de la separación y permiten reducir la temperatura de operación en el proceso de disociación.

La búsqueda de los ciclos termoquímicos adecuados comenzó ya en los años sesenta. Cabe señalar que la primera tarea que se creó, en el Acuerdo de Implementación de Hidrógeno de la Agencia Internacional de la Energía, fue precisamente sobre ciclos termoquímicos. El número de posibles ciclos teóricos se cuentan por millares, por lo que una actividad muy habitual durante los años setenta y ochenta fue la colaboración de listados y clasificaciones mediante las comparaciones multicriterio, en las que la eficiencia jugaba un papel fundamental.

En general ha sido siempre la industria nuclear la que con más fuerza ha estudiado y promovido este tipo de

ciclos, con el fin de encontrar un proceso químico que permitiera una buena integración con el calor suministrado por un reactor nuclear.

En los últimos dos años se está produciendo un resurgimiento en la actividad de I+D en ciclos termoquímicos. La mayor parte de dicha actividad se registra en el ámbito solar y nuclear. Junto a algunos desarrollos que describiremos a continuación, también se observan un número importante de estudios de prospectiva y de análisis de ciclos, reeditando en buena medida los trabajos ya realizados con anterioridad en los años ochenta. Principalmente los grupos de procesos retenidos en la actualidad para un estudio detallado son: ciclos basados en el azufre, ciclos con óxidos volátiles y ciclos con óxidos no volátiles. En los ciclos retenidos, los rendimientos termodinámicos se mueven entre el 35-50% y las temperaturas entre 1000-2200°C.

A pesar de las muchas ventajas que tiene el uso de los ciclos basados en azufre, los retos en estos son importantes. A los problemas de corrosión en la etapa sulfúrica, se añaden los problemas de corrosión en las membranas que se utilizan en la etapa yodhídrico para la separación de I_2 y el H_2 . Una operación extraordinariamente costosa es la separación de HI y el agua. La técnica actual basada en el uso del ácido fosfórico es costosa y afecta fuertemente a la eficiencia. La separación de H_2SO_4 y el HI es también una etapa clave en la sección Bunsen y enormemente costosa.

Mientras que la energía nuclear se utiliza de manera limitada en procesos termoquímicos a temperaturas en el entorno de los 900°C, esto no ocurre con la energía solar. Las tecnologías de concentración solar permiten alcanzar con costes razonables temperaturas mayores de 1726,85 °C y flujos por encima de los 5MW/m². El menor número de etapas es fundamental para la solarización del proceso y su adaptación a las fluctuaciones inherentes al recurso solar.

Además de la producción de hidrógeno, los ciclos de Zn presentan el atractivo de poder usar directamente el Zn, si se quiere, como vector energético. Las baterías de Zn-aire son ya comerciales, y algunos fabricantes están persiguiendo un análogo de la pila de combustible para los automóviles a partir de baterías de Zn-aire recargables mecánicamente.

Se necesitarán varias décadas hasta que la tecnología solar esté preparada para trabajar con ciertas garantías en los rangos de operación que demandan estos procesos de óxidos metálicos. Aún así las incertidumbres tecnológicas son de gran envergadura. Es por ello que se vea necesario buscar óxidos modificados que permitan trabajar a temperaturas menos exigentes, pero manteniendo al mismo tiempo unas características aceptables en términos de captación de oxígeno y liberación de hidrógeno en la etapa de hidrólisis.

También conviene mencionar que a largo plazo se recogen otras opciones prometedoras, pero que hoy en día están en un estado muy incipiente de desarrollo. En este grupo cabe mencionar la producción fotocatalítica, fotoelectroquímica y la producción fotobiológica.

Tanto la producción fotocatalítica como fotoelectroquímica se están teniendo en cuenta en la realidad, por ejemplo, en el programa de hidrógeno de Estados Unidos se plantea un ambicioso objetivo, consistente en alcanzar el 10% de eficiencia en la conversión solar a hidrógeno. La investigación en fotoelectrodos y

semiconductores vuelve sus ojos hacia este campo y conviene que CIEMAT mantenga una vigilancia activa, en particular a través de la unidad de fotovoltaica. Por otro lado, el grupo de detoxificación solar de la PSA (plataforma solar de Almería) cuenta con experiencia en el uso de semiconductores para fotocátalisis, y podría adaptar su conocimiento a este tipo de procesos fotocatalíticos para producción de hidrógeno.

En el campo de producción biológica se buscan métodos y conceptos innovadores para mejorar la productividad. Una propuesta que está siendo analizada por diversos grupos en Estados Unidos y Europa es la integración de diversos procedimientos con distintos tipos de microorganismos. El grupo de fermentación de la Unidad de Biomasa podría en su momento utilizar sus capacidades en el desarrollo de procesos de fermentación para ese tipo de aplicación.

4 PERSPECTIVA DE USO DE LA ELECTROLISIS A ALTA TEMPERATURA

La energía juega un papel crucial en el mantenimiento de la existencia de los seres humanos. Puesto que los combustibles fósiles y el uranio, los cuales son las mayores fuentes de energía actuales, no son esperanzadores para que se puedan usar en los próximos miles de años bajo las condiciones de consumo existentes, se busca de manera impaciente como resolver el sistema energético. Hay que tener en cuenta que el escenario energético actual es bastante difícil, debido a que cada vez se evidencia un mayor número de elementos que añaden complejidad al siempre difícil ejercicio de la prospectiva tecnológica energética y de la elaboración de proyecciones a futuro, por lo que aventurar cuáles serán las tecnologías energéticas dominantes cuando el petróleo se agote es un tema a debatir.

Para establecer un sistema energético para los siguientes mil años con estos recursos, deben aplicarse las siguientes medidas:

- El período recuperable de los recursos fósiles debe extenderse desde los cien años actuales a los mil años mediante la reducción de su consumo.
- Debe establecerse un cambio del uso de uranio por el uso de plutonio para asegurar que la energía nuclear esté disponible para mil años.
- La introducción de las energías renovables debe incrementarse dramáticamente para utilizar sus recursos, que son prácticamente infinitos.

También es razonable esperar que nuevos recursos energéticos, como la energía de fusión, se desarrollarán en el futuro. Sin embargo, sería muy importante que el uso de energía procedente de recursos actuales fuera sostenible por los siguientes mil años, puesto que la energía se encuentra íntimamente relacionada con la existencia de los seres humanos.

Para mantener los sistemas energéticos con los recursos disponibles, una transformación es requerida en términos de uso de la energía. Es decir, las energías renovables y energía nuclear deben desempeñar un papel creciente en el complemento de los recursos fósiles, aumentando cada vez más su uso para los mismos fines que los fósiles, como combustible, calor, electricidad, etc. Sin embargo, actualmente, las energías renovables y nucleares sólo se convierten en electricidad y calor. Puesto que no son fáciles de almacenar electricidad y calor, es difícil utilizar las energías renovables y nucleares para complementar el suministro de combustible para el transporte, entre otros. Con el fin de expandirlas en el campo de combustibles, se requiere su disponibilidad a través del tiempo y del espacio similar a la de los recursos fósiles.

Uno de los caminos más innovadores para ello es producir hidrógeno mediante la electrolisis del agua, un

recurso ilimitado. El hidrógeno producido de esta manera no sólo apoyara el uso de las pilas de combustible sino también permitiría disminuir el consumo de los recursos fósiles, facilitando la diversificación de fuentes. Al mismo tiempo, ese proceso necesitaría un sistema de almacenamiento de energía eléctrica, el cual permitiría su disponibilidad en cuanto al tiempo y espacio, facilitando también el ajuste de la oferta y la demanda.

Centrándonos en la electrolisis a alta temperatura, la cual será importante tener en cuenta por su potencial internacional en sistemas de concentración solar o en reactores nucleares de generación IV refrigerados por helio. Por ese motivo, la electrolisis de alta temperatura se está empezando a tener muy en cuenta en algunos grupos de Europa y Estados Unidos. En este método se aporta electricidad y calor a la reacción de descomposición acelerándose la cinética, reduciéndose la pérdida de energía debido a la polarización de electrodo y aumentándose la eficiencia del sistema total.

La electrolisis es una tecnología esencial para asegurar energía para los siguientes mil años dentro de las restricciones ya conocidas de las reservas de combustible fósil. La investigación en EAT se orienta a demostrar una reducción neta del consumo energético de los electrolizadores comerciales, buscando en algunos casos el objetivo de reducción del 35%. La ganancia en eficiencia se consigue reduciendo al mínimo el voltaje de circuito abierto con el que el electrolizador de vapor está forzado a funcionar y mediante diseños compactos. Las tecnologías de deposición de capa fina para la deposición en electrodo/electrolito están resultando de gran importancia y lo seguirán resultando.

También son necesarios procesos innovadores para surtir la gran cantidad de hidrógeno si se convierte en el combustible del futuro. Debido a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un plazo bastante corto, el desarrollo de las tecnologías debe ser reforzado y apoyado por los instrumentos de Investigación y Desarrollo (R&D, "Research and Development"). Donde, los procesos de alta temperatura son precedidos como uno de los caminos más prometedores para la producción masiva de hidrógeno.

Los proyectos que se están generando por el programa del marco europeo de investigación, (FP, "European Research Framework Programme"), contienen una cantidad considerable de estudios sobre las tecnologías de hidrógeno para aplicarse a corto y medio plazo. El problema, es que las estrategias para la producción masiva a corto y medio plazo de forma satisfactoria todavía no han sido alcanzadas. En la siguiente figura (figura 70) se puede observar la relación de las necesidades de Investigación y Desarrollo de procesos a alta temperatura en relación con el mapa de ruta de implementación estratégica.

La producción a corto plazo se basará en la conocida producción centralizada a partir del reformado de combustibles fósiles y, en menor medida, en electrolisis a partir de electricidad fósil, nuclear o renovable, así como en la producción de hidrógeno descentralizada a partir del reformado. En este periodo creemos que se podrán plantear algunos proyectos de I+D orientados a la utilización de la energía eólica para electrolisis, y también algunos proyectos que encuentren nichos de aplicación en el reformado de subproductos y residuos bioderivados. A medio plazo, podría aparecer la electrolisis a alta temperatura, junto con procesos

termoquímicos de gasificación de biomasa y algunos procesos de descarbonización o valorización de combustibles fósiles. Y a partir del año 2025, deberían aparecer, con el objetivo de poner en marcha procesos de producción masiva, los ciclos termoquímicos alimentados por energía solar o nuclear.

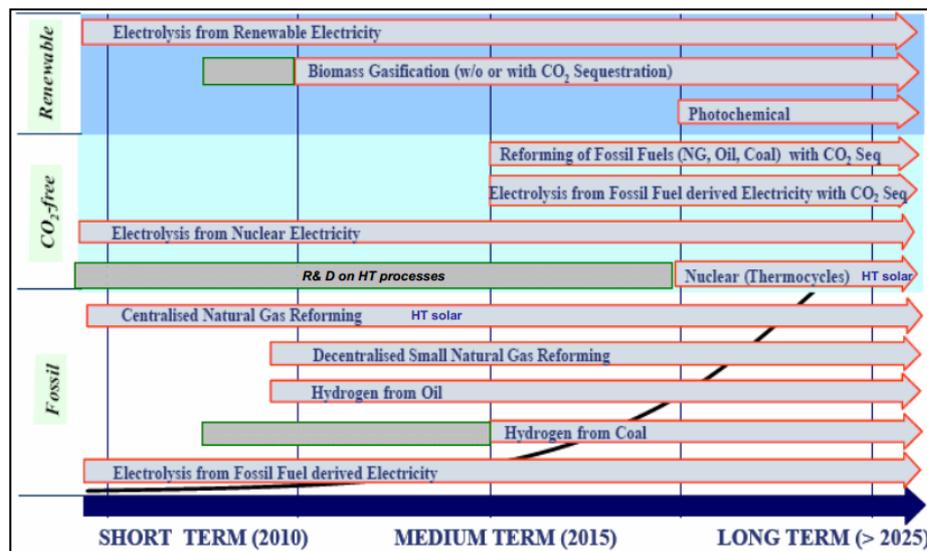


Figura 70: Perspectivas de evolución con el tiempo de las distintas fuentes de energía para producción de hidrógeno. [11]

Es difícil prever el desarrollo de la economía del hidrógeno hasta 2050, pero hay que hacerse al pensamiento de qué se presenta como única alternativa al petróleo que aparece en el panorama actual. Siendo obvio que ahora los progresos se van a encontrar más desconectados de los progresos hechos anteriormente en las células de combustible. En los últimos diez años, programas de hidrógeno en muchos países se han enfocado principalmente en aplicaciones de transporte con el foco principal en las células de combustible.

Por otro lado, con vistas al futuro cercano la primera aplicación para la que se usará el hidrógeno será en la industria del petróleo, para explotar hidrocarburos pesados (residuos del refinado, conchas bituminosas, carbón líquido,...) así como biomasa para hacer combustibles sintéticos para motores. Se necesitan grandes cantidades de hidrógeno y la producción desde agua en lugar de material carbonoso reducirá las emisiones CO_2 de forma eficiente. Además, se producirá un beneficio económico ya que el precio de mercado de las fuentes de carbono aumentará en cuanto comiencen a escasear los suministros. Esta aplicación justifica la necesidad de desarrollar plantas de producción masiva de hidrógeno, especialmente por procesos de alta temperatura utilizando calor solar o nuclear.

Otra aplicación de hidrógeno será el almacenamiento de energía intermitente y sobre todo renovable. El aumento de la producción de electricidad de estas fuentes, requiere implementar tecnologías de estabilización de redes eléctricas. Esto conducirá en un plazo medio a un segundo mercado para las grandes cantidades de hidrógeno. Para asegurar que la producción de electricidad es adecuada según la tarifa de consumo, requiere que cualquier exceso de potencia debe almacenarse durante períodos de menor consumo para uso durante el horario pico. Centrales de bombeo son ya ampliamente utilizados para alisar los picos, pero la capacidad de

este recurso se está convirtiendo en limitado de forma rápida. Hidrógeno puede ser la solución adicional para el almacenamiento de la electricidad y uso de ella eficientemente mediante pilas de combustible o plantas de ciclos combinados de potencia. Parte de la labor futura a corto plazo debe contener evaluaciones técnico-económico para describir acontecimientos necesarios y escenarios de introducción de mercado.

Para lograr la mejor eficiencia en tal escenario, la energía primaria no tiene por qué ser a partir de la transformación en electricidad y luego se convierte en hidrógeno por electrolisis. De hecho, una mayor eficiencia suele ser alcanzada usando la alta temperatura nuclear y el calor solar en plantas de cogeneración electricida-hidrógeno para equilibrar la oferta y la demanda.

A largo plazo, la demanda principal será el uso de hidrógeno para aplicaciones de transporte (vehículos de pila de combustible). Por lo tanto la producción de hidrógeno debe ampliarse masivamente para abandonar los combustibles fósiles.

En la actualidad tanto en Estados Unidos a partir de INEEL/ceramatec, como Europa se encuentran muy involucrados en la revisión de esta tecnología. En este último se está llevando a cabo un proyecto STREP Europeo denominado Hi2H2, el centro Risoe en Dinamarca, junto con EiFer/EDF en Alemania, está desarrollando un nuevo electrolizador basado en el uso de materiales y tecnologías que han sido obtenidas en los últimos diez años con pilas de combustible de óxido sólido. El objetivo de Hi2H2 sería desarrollar y evaluar un convertidor electroquímico de óxido sólido para EAT (electrolisis a alta temperatura). Se pretende demostrar una degradación inferior al 1%/1000 horas para una pila de 5 x 5 cm² durante un periodo de 2000 horas. Cabe reseñar también que el Comisario de la Energía Atómica francés (CEA) está promoviendo un proyecto de demostración en Islandia con este tipo de tecnología alimentada térmica y eléctricamente a partir de energía geotérmica, y que pretende suministrar 200L de hidrógeno por hora.

A pesar del potencial interés de la EAT como proceso de ahorro de energía eléctrica, es más que dudoso que finalmente se imponga el proceso alotérmico. La experiencia más contrastada es la que en los años ochenta obtuvo Dornier en Alemania; el proceso alotérmico, con aporte externo de energía térmica que podría ser de origen nuclear o renovable, es hasta un 4% más eficiente que el autotérmico. En principio la eficiencia del proceso alotérmico se ve incrementada si aumentamos la cantidad de energía térmica que es transferida en la celda electrolítica, pero desafortunadamente la densidad de corriente (A/cm²) disminuye, lo cual implica que serían necesarias superficies activas superiores e intercambiadores de calor más sofisticados. Parece que la mejora en eficiencia del proceso con aporte externo de calor se va a ver contrarrestada por el incremento de la inversión. De todo ello se deduce que lo prudente es esperar a que se desarrolle en un futuro cercano la tecnología de electrolizadores a alta temperatura, como ya se ha hablado anteriormente, para posteriormente embarcarse en desarrollos que impliquen la integración de fuentes de energía renovables o calor de origen nuclear.

4.2 Comparativa de la electrolisis a alta temperatura frente al resto

La electrolisis a alta temperatura es casi comparable con la conversión química de hidrocarburos o de energía de carbón de hidrógeno, ya que ninguno de estas conversiones sólo está limitado por el rendimiento de una máquina térmica y su transformación emite CO₂. Por lo tanto, las posibles fuentes de energía térmica para EAT son de índole no química, incluidos los reactores nucleares, colectores solares y fuentes geotérmicas.

Si uno tiene una fuente de calor a alta temperatura de bajo costo, otros métodos de producción son posibles. En particular, puede referirse a la ciclo-azufre yodo termodinámico. Producción termoquímica podría alcanzar una rentabilidad superior a EAT, debido a que ningún aparato eléctrico es teóricamente necesario. Por otro lado, se podría argumentar que una producción a gran escala termoquímica requerirá avances significativos en materiales que pueden soportar altas presiones, altas temperaturas, ambientes altamente corrosivos. Pero, por desgracia nos encontramos con estas dificultades también para la electrolisis de alta temperatura.

Una de las comparativas existentes de las SOEC, que se realiza a 700-1000°C, es con las PEM, que se realiza a una temperatura 40-80°C. Para comprender mejor la diferenciación de manera termodinámica, repasaremos algunos conceptos y fórmulas ya vistas anteriormente.

Realizando un análisis termodinámico de cada una de ellas, tenemos en primer lugar de la SOEC:



En segundo lugar de la PEM:



La combinación de las dos primeras o de las dos últimas da la reacción total de la electrolisis del agua.



La reacción anterior es endotérmica y la energía total requerida por la reacción viene determinada a partir de:

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{G} + T\Delta\text{S} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde ya se ha visto anteriormente el significado que tiene cada uno de los términos. La mínima energía eléctrica requerida para que se produzca la reacción, disminuye con el aumento de la temperatura y de hecho esta será la principal ventaja de ésta respecto a la de baja temperatura. De hecho, puede llegar a representar el 93% de la energía total requerida a baja temperatura, por ejemplo a 100°C ($\Delta\text{H}=242$ kJ/mol ; $\Delta\text{G}=225$ kJ/mol) y sólo el 76% a alta temperatura, por ejemplo a 800°C ($\Delta\text{H}=250$ kJ/mol ; $\Delta\text{G}=190$ kJ/mol).

Es por ello, que centrándonos en un punto de vista estrictamente termodinámico, un SOEC requiere menos energía eléctrica que un PEM porque trabaja a mayor temperatura.

La potencia eléctrica específica requerida por SOEC y PEM se compara en la siguiente figura. Donde se pueden observar el cambio del comportamiento de las baterías al cambiar algunas características. Para las baterías SOEC se observa el comportamiento al cambiar el porcentaje de vapor a la entrada estando a presión ambiente. Por otro lado, con la figura se puede ver el comportamiento de las baterías PEM frente a una variación de la presión.

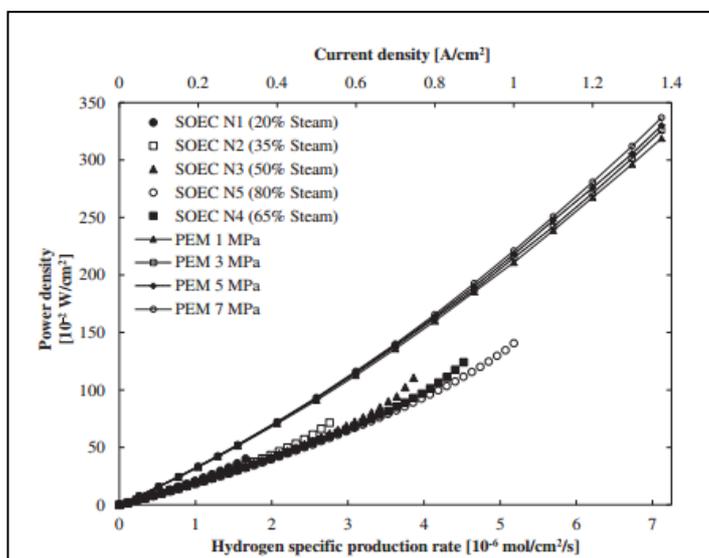


Figura 71: Potencia eléctrica consumida por una batería de SOEC y PEM. [37]

Las pilas de SOEC muestran un consumo eléctrico menor que las pilas PEM, como ya hemos hablado anteriormente. La eficiencia de los sistemas PEM decrece casi linealmente con el incremento de la densidad de corriente, cada vez mayor ya que las irreversibilidades aumentan, como se podría ver directamente en los cálculos del trabajo de Domenico Ferrero, Andrea Lanzini, Massimo Santarelli y Pierluigi Leone, [37]. La tendencia creciente del consumo exergético está vinculada a este aspecto. La eficiencia de los sistemas SOEC tiene un comportamiento totalmente diferente y aumenta con el aumento de la densidad de corriente. Este comportamiento se justifica teniendo en cuenta el efecto positivo sobre el balance energético del sistema del calor endógeno producido en la pila SOEC que aumenta con la densidad de corriente. El consumo exergético del sistema SOEC disminuye con el aumento de la producción de hidrógeno debido a la eficiencia energética crece con el crecimiento de la densidad de corriente que permite una mejor utilización de la energía primaria suministrada al sistema.

Esos resultados sugieren que los sistemas PEM trabajan de forma más eficiente a baja corriente de densidad, sin embargo esta condición no es conveniente desde el punto de vista económico, porque aumenta la superficie activa que requiere la pila. Por ello, estos sistemas no son muy eficientes. Por otro lado los sistemas SOEC trabajan eficientemente a una alta densidad de corriente, condición que reduce la área activa requerida, sin embargo no es óptimo para operaciones duraderas con células SOEC. Para poder tener un valor para comparar se expone que la densidad de corriente recomendada para SOEC es $0,25 \text{ A cm}^{-2}$, mientras que para la PEM es $0,5 \text{ A cm}^{-2}$.

Por otro lado, en la siguiente figura se representa una comparación entre las baterías PEM y SOEC en cuanto a la variación del voltaje de la célula con la densidad de corriente. En este caso también se valorara la diferencia de características dentro de cada tipo de batería.

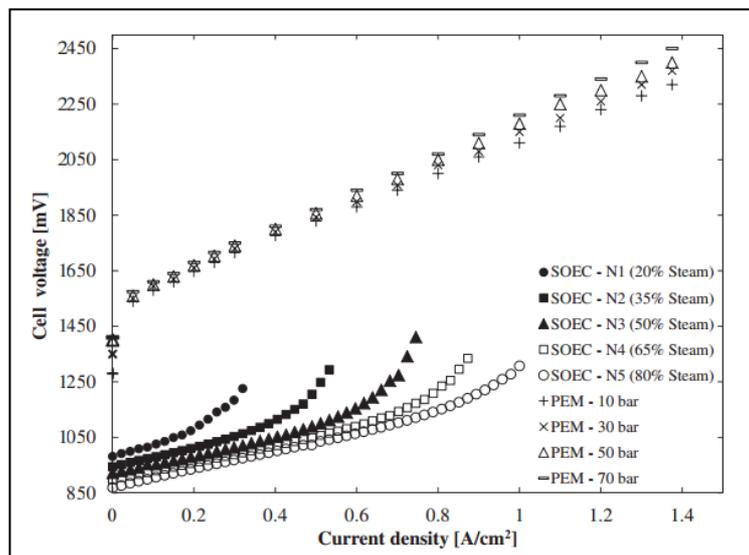


Figura 72: Curvas de polarización para SOEC y PEM. [37]

Como se puede observar en la anterior figura las células de alta temperatura demanda voltajes más bajos debido a que se aporta calor por otro lado. Mientras que para las de menor temperatura (PEM) los voltajes son más altos, lo que conlleva un mayor gasto económico. Todo esto se puede entender mejor observando el apartado 3.2. La alta temperatura también favorece la actividad del electrodo y ayuda a reducir las sobretensiones anódicas y catódicas. Por lo tanto, es posible aumentar la densidad de corriente eléctrica a temperaturas más altas y, por consiguiente, reducir las pérdidas de polarización, que produce un aumento en la eficiencia del proceso. Por lo tanto, respecto a la polarización también es ventajoso la electrolisis a alta temperatura.

5 RESUMEN

A lo largo del escrito se ha recordado en diversas ocasiones el principal inconveniente del hidrógeno, no poderlo encontrar en estado libre en la Naturaleza. Es por ello que el hidrógeno por sí sólo no supone la solución al problema energético, ya que se necesita de otra fuente para obtenerlo. Es importante que quede claro el concepto de hidrógeno como portador energético, ya que aunque el sistema de conversión final sea muy eficiente, mediante las pilas de combustible (al no estar sometidas al rendimiento de Carnot pueden alcanzar eficiencias muy elevadas), es preciso considerar todo el ciclo de vida, siendo consciente de que los consumos energéticos tanto en la propia obtención como en el acondicionamiento para el almacenamiento y transporte pueden ser elevados.

La electrolisis de alta temperatura aparece como una próxima solución para que la obtención de hidrógeno sea rentable, eficiente y sin consumo de combustibles fósiles. A lo largo del escrito se han presentado las investigaciones más avanzadas respecto a ésta, dando a entender que es posible un sistema energético basado en el hidrógeno, aunque quede mucho trabajo por delante.

Por un lado se ha comentado la obtención a partir de la energía solar de concentración, la cual se ve como la solución debido a que sistemas como los de torre pueden alcanzar eficiencias de conversión de energía solar superiores al 50%, produciendo combustibles solares a bajo coste. A pesar de esto, el crecimiento no ha sido tan rápido como se esperaba, produciendo el cierre o la pausa de proyectos.

Por otro lado también se analiza el proceso en los reactores nucleares, donde se tiene mucha esperanza puesta debido a los reactores propuestos de alta temperatura para la Generación IV, los cuales podrían llegar a alcanzar los 1000°C, satisfaciendo las necesidades de los procesos electrolíticos. Los reactores que se encuentran en funcionamiento en la actualidad son los de Generación II o Generación III, que no son capaces de satisfacer estas necesidades debido a que la temperatura de operación en ellos siempre estará por debajo de los 400°C. Se espera que la implantación comience a partir de 2030.

Por último, es muy importante tener en cuenta los materiales usados para realizar el proceso electrolítico, pudiendo variar muchísimo la eficiencia del proceso dependiendo de nuestra elección. Los últimos estudios realizados en cuanto a los componentes de una SOEC han sido recopilados en el escrito. Para el trabajo de la celda a alta temperatura, YSZ parece ser la mejor opción para el electrolito, debido a su alta conductividad iónica y su bajo coste. Además se ha hablado de su buena compatibilidad con los materiales del electrodo. Por otro lado, los cermetos de Ni-YSZ y LSM-YSZ son los más usados para el material del cátodo y del ánodo de una SOEC. Aunque como se expone en el escrito, se están planteando opciones para usar otros materiales, como LSF en vez de LSM, para mejorar el comportamiento.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aguer Hortal, M., Miranda Barreras, A.L. *El hidrógeno, fundamento de un futuro equilibrado*. Madrid: Díaz de Santos, 2007. ISBN 9788479788094.
- [2] Beltrán Martínez, J.C. *Práctica de laboratorio: Obtención de hidrógeno por medio de electrolisis utilizando un medio de producción híbrido*. Sinaloa: Universidad Politécnica de Sinaloa, 2014. Disponible en: <http://www.academia.edu/10332592/Electr%C3%B3lisis>
- [3] Llera Sastresa, E., Zabalza Bribián, I. *Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos*. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011. ISBN 9788415274940
- [4] Linares Hurtado, J.I., Moratilla Soria, B.Y. *El hidrógeno y la energía*. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificada Comillas, 2007. ISBN 9788493277291
- [5] Rosa, Manuel Felipe, Martínez, José Javier. *Aplicaciones estacionarias de pilas de combustible: generación distribuida y aplicaciones domésticas*. Fundación Banco Santander. Cuadernos de Sostenibilidad y Patrimonio natural (pp. 92-103). 2008
- [6] Romero, M. *Generación de hidrógeno con energías renovables*. Fundación Banco Santander. Cuadernos de Sostenibilidad y Patrimonio natural (pp. 92-103). 2008
- [7] Elías Castells, X., Bordas Alsina, S. *Energía, agua, medioambiente territorialidad y sostenibilidad*. Madrid: Díaz de Santos, 2011. ISBN 9788499690094
- [8] Pagliaro, M., Konstandopoulos, A. *Solar hydrogen, fuel of the future*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2012. ISBN 9781849731959
- [9] Ball, M., Wietschel, M. *The hydrogen economy, opportunities and challenges*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2009. ISBN 9780521178549
- [10] Rifkin, J. *La economía del hidrógeno*. Barcelona: Paidós, 2002. ISBN 9788449319600
- [11] Stolten, D. *Hydrogen and fuel cells. Fundamentals, technologies and applications*. Alemania: WILEY-VCH, 2010. ISBN 9783527327119
- [12] Tapia Martín, E. *Estudio de alternativas para la producción de hidrógeno con ciclos termoquímicos y energía solar térmica de alta temperatura*. Sevilla: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Sevilla, 2012.
- [13] Disponible en:
https://iesvillalbahervastecnologia.files.wordpress.com/2010/09/fuentes-energia_combustibles-fosiles.pdf
- [14] Plou, J., Durán, P., Peña, J.A. *Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes*

- basados en energía solar y de alta temperatura*. Zaragoza, 2014. Disponible en: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://digital.csic.es/bitstream/10261/110635/1/BoletinGEC_034_art3.pdf&gws_rd=cr&ei=UCeOV4C1Bsm0gAas86-YCw
- [15] Cabovolo. Historia, inventos, vidas y sitios diferentes. Enero 2010 Disponible en: <http://www.cabovolo.com/2009/12/primer-pozo-petroleo-edwin-drake.html>
- [16] BP, Informe 2004. Disponible en: http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/sustainability/group-reports/sustainability_report_2004.pdf
- [17] Montes, M.J., Abándes, A., Martínez-Val, J.M. *Producción de hidrógeno a partir de energía solar*. Centro de Análisis de Desarrollo Energético Sostenible. Madrid.
- [18] Sattler, C., Hinkley, J.T., Monnerie, N. Graf, D., Ewan, B., Le Nauour, F., Stein, W. *INNOHYP CA - Final Report*. France: Centre de Grenoble. 2006
- [19] Ruíz Navarro, A. *Hidrógeno y energías renovables*. Ariema
- [20] International Energy Agency, *Technology Roadmap hydrogen and fuel cells*, OECD/IEA, París, 2015
- [21] Dincer, I. *Green methods for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 2012; Vol. 37, Iss. 2, 1954-1971
- [22] Energías renovables. *Pilas de combustible: tipos*. Disponible en: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/hidrogeno/pilas-combustibles-tipos/>
- [23] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives 2012*, OECD/IEA, París, 2012
- [24] Pregger, T., Graf, D., Krewitt, W., Sattler, C., Roeb, M., Moller, S. *Prospects of solar thermal hydrogen production processes*. International Journal of Hydrogen Energy 2009; Vol. 34, Iss. 10, 4256–4267.
- [25] Energía agraria. Disponible en: <http://energiarural.energia-rural.com/2013/11/06/biocarburantes-para-autoconsumo/>
- [26] Recurso sostenible. Disponible en: <https://recursostenible.wikispaces.com/%E2%80%A2El+hidr%C3%B3geno+como+combustible>
- [27] Estructplan. 2013. Disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=3313>
- [28] Kasai, S. *Hydrogen electrical energy storage by hightemperature steam electrolysis for next-millennium energy security*. International Journal of Hydrogen Energy 2014; Vol. 39, Iss. 36, 21358-21370.
- [29] Funk, J.E. *Thermochemical hydrogen production: past and present*. International Journal of Hydrogen Energy 2001; Vol. 26, Iss. 3, 185-190
- [30] Agroecosistemas. *Energía y sostenibilidad*. Disponible en: <http://www.agroecosistemas.cl/?q=aggregator/sources/5&page=2>

- [31] Herrera, P. *Máquinas térmicas*. Disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos64/maquinas-termicas/maquinas-termicas2.shtml>
- [32] Gutiérrez Jodra, L. *El hidrógeno, combustible del futuro*. V Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica 2005; Vol. 99; Iss. 1, 49-67
- [33] Opex-Energy. *Principio básico de funcionamiento de una planta termosolar*. Disponible en: http://opex-energy.com/termosolares/funcionamiento_termosolar.html
- [34] Biodisol. Disponible en: <http://www.biodisol.com/que-es-el-biogas-digestion-anaerobia-caracteristicas-y-usos-del-biogas/digestion-anaerobia-proceso-de-produccion-de-biogas-biocombustibles-energias-renovables/>
- [35] College of the Desert, 2001.
- [36] Laguna-Bercero, M.A. *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*. Journal of Power Sources 2012; Vol. 203, 4-6
- [37] Ferrero, D., Lanzini, A., Santarelli, M., Leone, P. *A comparative assessment on hydrogen production from low- and high- temperature electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy 2013; Vol. 38, Iss. 9, 3523-3536
- [38] Jaszczur, M., Rosen, M.A., Sliwa, T., Dudek, M., Pienkowski, L. *Hydrogen production using high temperature nuclear reactors: Efficiency analysis of a combined cycle*. International Journal of Hydrogen Energy 2016, Vol. 41, Iss. 19, 7861-7871
- [39] Joshi, A.S., Dincer, I., Reddy, B.V. *Solar hydrogen production: A comparative performance assessment*. International Journal of Hydrogen Energy 2011, Vol. 36, Iss. 17, 11246-11257
- [40] Balta, M.T., Kizilkan, O., Yilmaz, F. *Energy and exergy analyses of integrated hydrogen production system using high temperature steam electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy 2016, Vol. 41, Iss. 19, 8032-8041
- [41] CSP today. Disponible en: <http://es.csptoday.com/> (última visita: 09/2016)
- [42] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C. *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. International Journal of Hydrogen Energy 2008, Vol. 33, Iss. 9, 2337-2354
- [43] Dincer, I., AlZahrani, A.A. *Design and analysis of a solar tower based integrated system using high temperature electrolyzer for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy 2016, Vol. 41, Iss. 19, 8042-8056
- [44] International Energy Agency, *World energy outlook 2002*, OECD/IEA, París, 2002

