

3. SISTEMA DE ENERGÍA DEL HIDRÓGENO

3.1 Producción del Hidrógeno

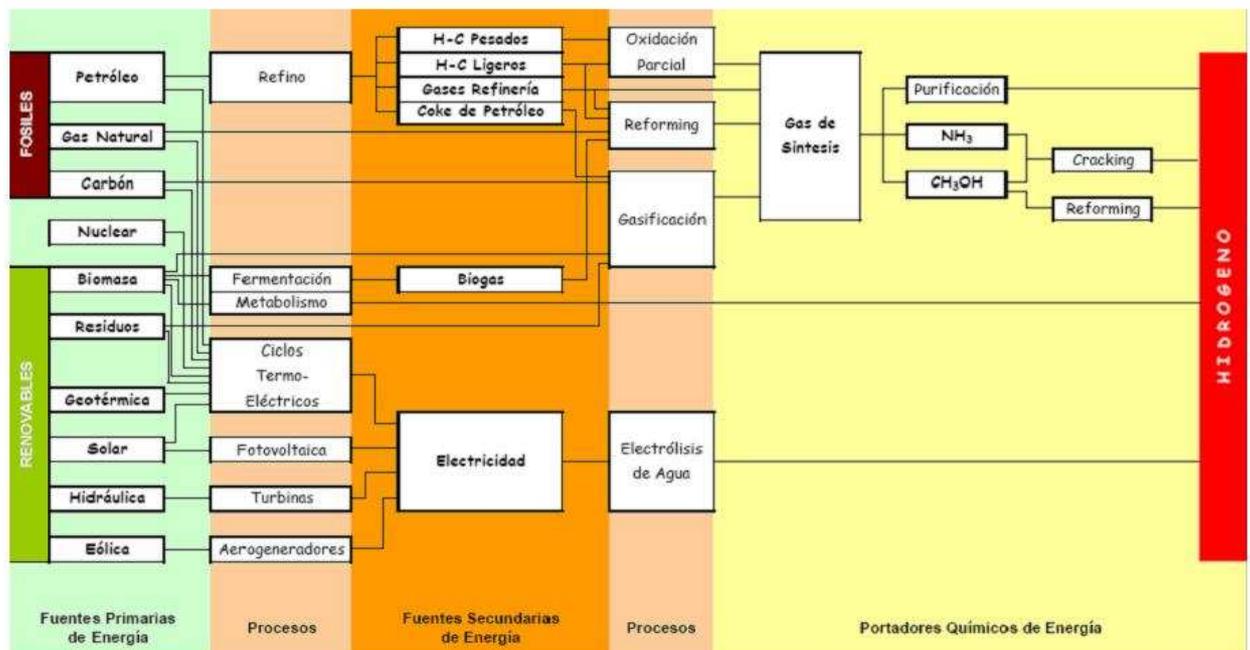
3.1.1 Introducción

El hidrógeno no se encuentra en la naturaleza en su estado elemental, sino que tiene que ser producido a partir de otras fuentes como pueden ser el agua y el gas natural, y con la aportación de energía. Idealmente, la energía aportada sería igual a la energía contenida en el gas sintetizado. Sin embargo, la producción de hidrógeno a partir de cualquier proceso implica una transformación de energía. Y desgraciadamente, las transformaciones de energía siempre tienen asociada pérdidas de energía.

3.1.2 Métodos de producción del hidrógeno

Uno de los grandes beneficios del hidrógeno es que puede ser producido por un gran rango de fuentes potenciales incluyendo el agua, los combustibles fósiles y la materia orgánica. En la figura siguiente se describen las principales vías, no todas, de producción de hidrógeno en la actualidad. Cada uno de los caminos tiene sus propias ventajas e inconvenientes que deben ser consideradas en términos de coste, emisiones, viabilidad, escala y logística.

Vías de producción de hidrógeno



Fuente: INTA

Figura 24 – Vías de producción de hidrógeno.

Hay otros métodos de producción de hidrógeno que todavía están en investigación y desarrollo, pero que puede que algún día lleguen a ser comercialmente viables entre estos están: la fotoelectrolisis, la descomposición térmica del agua, la producción fotobiológica y el “plasmatron”.

El uso del hidrógeno no contamina, sino que solo produce calor y agua, por que promete ser la energía verde por excelencia. No obstante, se necesita una fuente adicional para obtenerlo. Y dependiendo cual sea la fuente elegida se emitirá o no CO₂ a la atmósfera.

Si el hidrógeno se obtiene a partir de un combustible fósil, como es el carbón, el petróleo o el gas natural, durante su producción se producen emisiones de CO₂. A este hidrógeno se le denomina hidrógeno sucio, porque su uso ha implicado la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por el contrario, si el hidrógeno se obtiene a partir del agua y con el aporte energético de energías renovables durante la vida completa del hidrógeno no se habrían producido emisiones de CO₂. En el caso de la biomasa el tema de las emisiones de CO₂ es más complejo, ya que para la producción de hidrógeno se ha emitido CO₂ sin embargo, ese CO₂ fue capturado previamente por las plantas, durante la fotosíntesis para la producción de la propia biomasa. Y todo esto en un ciclo visible por el hombre.*

El caso de la energía nuclear también es complejo, porque la energía nuclear no produce emisiones de CO₂, pero produce residuos radiactivos.

De modo que una posible clasificación de la producción de hidrógeno podría ser:



Figura 25 – Clasificación del hidrógeno en hidrógeno limpio y sucio

* Los combustibles fósiles también capturaron el CO₂ de la atmósfera, pero eso sucedió hace millones de años, y no dentro de un ciclo de vida visible por el hombre.

En la actualidad se están desarrollando métodos de captura de dióxido de carbono, en cuyo caso la producción de hidrógeno a partir de los combustibles fósiles estaría libre de CO₂.

Por otro lado, teniendo en cuenta los métodos de producción, aquellos que no originan la producción de dióxido de carbono, se resumen en: la electrolisis, siempre que la electricidad necesaria provenga de una fuente renovable, los ciclos termoquímicos del agua y la fotólisis del agua.

En cualquier proceso de producción de hidrógeno hay unas entradas (materias primas y energía) y unas salidas (hidrógeno, subproductos y pérdidas de energía). Tal y como se ve en la siguiente figura.

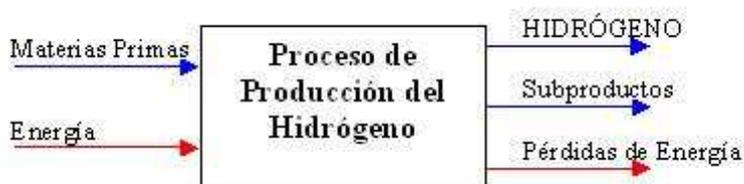


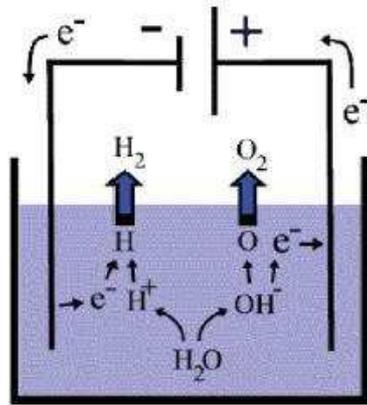
Figura 26 – Entradas y salidas de un proceso de producción de hidrógeno.

La eficiencia térmica de un proceso de producción de hidrógeno se puede definir como el poder calorífico inferior del hidrógeno producido dividido entre la energía suministrada al sistema desde todas las fuentes. El hidrógeno útil es aquel que llega al consumidor, por lo tanto los costes de purificación y almacenamiento también deberían ser considerados a la hora de estimar el coste total. Sin embargo, los mayores costes de la producción de hidrógeno resultan de la energía suministrada. El coste de los materiales, suministro de agua, gas natural u otros hidrocarburos, y los procesos finales, la purificación y el almacenamiento, no son especialmente significativos.³⁹

3.1.3 Electrolisis

La electrolisis es la hidrólisis del agua, separación de los átomos que constituyen sus moléculas, por medio de la electricidad. Es el método mejor conocido para la producción de hidrógeno.

³⁹ L. M. Crosbie and D. Chapin. “Hydrogen Production by Nuclear Heat”. GENES4/ANP2003, Sep. 2003, Kyoto, Japón.



Electrolisis

Figura 27 – Esquema de la Electrolisis.

Las reacciones fundamentales que hacen la electrolisis posible son las semirreacciones de los iones del agua:

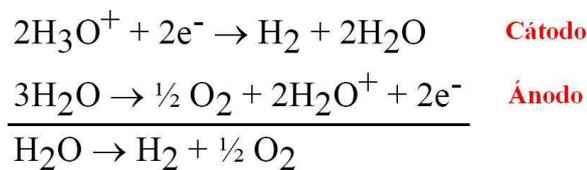


Figura 28 – Reacciones de la Electrolisis.

Los electrodos, el cátodo y el ánodo, se sitúan en la solución y generan el movimiento de electrones. El hidrógeno se forma en el cátodo, mientras que el oxígeno lo hace en el ánodo. Para mejorar la producción de hidrógeno, u oxígeno, por vía de la electrolisis, se suele variar la composición del agua, generalmente con la adición de sales, para aumentar la velocidad de reacción. También se utilizan tecnologías de membrana.

La electrolisis es muy efectiva como medio de producir hidrógeno puro en cantidades pequeñas.

Debido a que la electrolisis utiliza electricidad, la eficiencia térmica del proceso incluye la eficiencia de la generación de la energía eléctrica, así como la electrolisis en sí misma. El proceso de electrolisis tiene una eficiencia generalmente de entorno al 75%. La eficiencia de producción de energía eléctrica varía dependiendo del medio por el que se produzca ésta. Lo que significa que la eficiencia total para la producción de

hidrógeno mediante esta tecnología se encuentra entre el 25-45% o incluso menos si es producido por fuentes de energía renovable.

Por otro lado, debido a que la electrolisis utiliza la electricidad como entrada, no tiene las restricciones geográficas de otros procesos, como son por ejemplo aquellos que necesitan calor. Esto permite una localización flexible y remota de los generadores de hidrógeno, suministrando una generación distribuida para este portador de energía, sin necesidad de transporte físico o almacenamiento a gran escala del gas en sí mismo.

A pesar de que la separación de la molécula de agua por medio de la electrolisis ha sido utilizada durante décadas, este uso ha sido limitado a unidades de producción pequeñas. La electrolisis no ha sido empleada en grandes plantas debido, principalmente, a su baja eficiencia comparada con el reformado de vapor. Existen, de todas formas, algunas grandes plantas de hidrógeno electrolítico que consumen más de 100MW, así como miles pequeñas.⁴⁰

Recientes investigaciones, han mejorado la tecnología y aumentado las eficiencias.

Se han examinado satisfactoriamente células de alta presión y alta eficiencia⁴¹. Teóricamente, la eficiencia en estas unidades es sobre un 90% y cuando se combinan con plantas de potencia de alta eficiencia, esto puede llegar a constituir la mejor eficiencia del rango mencionado anteriormente.

En la electrolisis hay que tener en cuenta tanto la eficiencia del proceso, como la velocidad a la que transcurre. Hay, por lo tanto, múltiples variables al diseñar una célula electrolítica.

La producción de hidrógeno usando la electrolisis tiene el potencial de estar completamente libre de emisiones de emisiones si la electricidad se genera a partir de una fuente de energía renovable limpia como puede ser la energía solar y eólica.

El Departamento de Energía de los Estados Unidos están intentando resolver los problemas asociados a la producción de hidrógeno mediante electrolisis. Han demostrado, que utilizando gas natural en lugar de aire, en el compartimiento del ánodo en un electrolizador de óxido sólido, la electricidad necesaria para la operación sistema

⁴⁰ A. J.Konopka and D. P.Gregory. *Hydrogen Production by Electrolysis: Present and Future*. Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois 60616.IECEC 1975 Record.

⁴¹ A. J.Konopka and D. P.Gregory. *Hydrogen Production by Electrolysis: Present and Future*. Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois 60616.IECEC 1975 Record.

se reduce en gran medida. El sistema tiene la capacidad de producir hidrógeno puro o hidrógeno humidificado en niveles apropiados para usar directamente en una célula de combustible tipo PEM*. Los cálculos preliminares realizados indican que utilizando este concepto el hidrógeno se podría producir a coste competitivo con la gasolina a la vez que bajarían las emisiones de dióxido de carbono.⁴²

El gas natural es usado para depolarizar el ánodo en el electrolizador de base óxida NGASE (Natural Gas-Assisted Steam Electrolyzer). Este proceso reduce el uso de electricidad y por lo tanto reduce los costes de operación. Expertos están tratando de encontrar un sistema que opere en un modo de oxidación total en el cual el vapor en el cátodo es reducido a hidrógeno y oxida los aniones mientras que el metano es oxidado en el ánodo hasta dióxido de carbono y agua. De esto modo, el hidrógeno es producido en el lado del cátodo fácilmente convertido en una corriente de hidrógeno puro por la condensación del vapor de agua acompañante. El sistema podría también ser modificado para funcionar en modo de oxidación parcial. Sin embargo, este sistema de producción no estaría libre de emisiones de CO₂. Habría que estudiar sobre qué es más conveniente, si la disminución del consumo de energía eléctrica o la utilización de gas natural.



Electrolyzer Engineering Test Bed

Figura 29 – Banco de ensayo de un Electrolizador .⁴³

Reflexión sobre los métodos de producción de energía eléctrica

Durante la electrolisis son necesarias grandes cantidades de electricidad, por lo tanto, es muy importante distinguir los distintos métodos de producción de electricidad para tener una visión global sobre la conveniencia o no de utilizar este método en la producción de hidrógeno. El Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía (IDAE) perteneciente al Ministerio de Ciencia y Tecnología, ha realizado un informe

* Ver tipos de células de combustible en el apartado 3.

⁴²A. L. Vance, J. W. Trent, E.F. See and R. S. Glass. “*High-Efficiency Steam Electrolyzer*”. Lawrence Livermore National Laboratory.

titulado: “*Impactos Ambientales de la Producción de Electricidad. Estudio comparativo de ocho tecnologías de generación eléctrica*” El objetivo del estudio ha sido el de cuantificar de forma científica los daños o impactos ambientales y sociales provocados por las diversas tecnologías de generación de electricidad. Los ocho sistemas de generación que se analizaron fueron cinco convencionales: térmico de lignito, térmico de carbón, térmico de fuel-oil, térmico de gas natural y térmico nuclear. Y tres sistemas con fuentes renovables: eólico, minihidráulico y solar fotovoltaico. Los impactos medioambientales analizados se agrupan en doce categorías y son los siguientes: calentamiento global, disminución de la capa de ozono, acidificación, eutrofización, contaminación por metales pesados, sustancias carcinógenas, niebla de invierno, niebla fotoquímica de verano, generación de residuos industriales, radiactividad, residuos radioactivos y agotamiento de recursos energéticos. La metodología utilizada para la estimación de impactos fue la del **Análisis de Ciclo de Vida (ACV)**. Se trata de una herramienta de gestión ambiental reconocida internacionalmente - Norma ISO 14.040 - y utilizada para identificar de forma objetiva y rigurosa los impactos ambientales de un producto, proceso o actividad “desde la cuna hasta la tumba”, es decir, a lo largo de todas las fases de su ciclo de vida, desde la extracción de las materias primas necesarias para su elaboración hasta su gestión final como residuo.

Los impactos ambientales son difíciles de cuantificar, de ahí que el estudio utilice una unidad, denominada “Ecopunto de impacto”. De forma que los ecopuntos son unidades de penalización ambiental, y cuántos más ecopuntos obtenga un sistema de generación de electricidad, mayor será su impacto, y viceversa.

Los resultados del estudio se presentan a continuación:

Tabla 10 – Cantidad de Ecopuntos en el ACV de distintos sistemas de generación.

Sistema de generación de electricidad	Cantidad total de ecopuntos
Lignito	1735
Petróleo	1398
Carbón	1356
Gas Natural	267
Nuclear	672
Eólico	65
Minihidráulico	5
Solar fotovoltaica	461

Los sistemas de generación de electricidad basados en los combustibles fósiles tradicionales (lignito, carbón, petróleo) son los únicos que superan los 1000 ecopuntos, por lo que resultan como los de mayor impacto medioambiental. Los sistemas de generación de electricidad basado en la energía nuclear y en el gas natural se sitúan en la horquilla entre los 100 y los 1000 ecopuntos y, por lo tanto, en una posición intermedia de impacto.

Los dos sistemas basados en recursos renovables que tienen un mayor grado de desarrollo e implantación en España, el minihidráulico y el eólico, son los que presentan un menor impacto medioambiental, obteniendo una puntuación inferior a los 100 ecopuntos de impacto.

El resultado obtenido por el sistema solar fotovoltaico debe contemplarse con grandes reservas. La penalización ambiental relativamente elevada que recibe es resultado tanto de la inexistencia de una producción industrial en grandes series como de la cantidad relativamente elevada de electricidad que exige la elaboración de las células fotovoltaicas. Dado que dicha energía eléctrica procede de un pool de generación con fuerte componente térmica y nuclear, el elevado impacto de estas fuentes repercute negativamente en el ecobalance final de la solar fotovoltaica. Si la electricidad requerida para la fabricación de las células fotovoltaicas fuera mayoritariamente renovable, el resultado final sería muy diferente.

Los resultados del estudio muestran que las energías renovables tienen, en general, un impacto medioambiental menor que las energías convencionales.

Producir un kilovatio hora (kWh) de electricidad con el mejor sistema renovable, el minihidráulico, tiene un impacto ambiental 300 veces inferior que producirlo con lignito, 250 veces menos que con carbón o petróleo, 125 veces inferior que con uranio y 50 veces menor que generarlo con gas natural.

3.1.4 Reformado de Vapor de Gas Natural

El hidrógeno también puede ser extraído de los hidrocarburos a partir del reformado. Reformado de vapor, o reformado catalítico de un hidrocarburo ligero, como el gas natural, bajo una atmósfera de vapor, es la tecnología dominante para la producción de hidrógeno. De hecho el 95% del hidrógeno producido en los Estados

Unidos es a partir de este proceso⁴³. El hidrógeno producido por este proceso necesita una purificación antes de ser utilizado en procesos posteriores.

El reformado de vapor es un proceso termodinámico que consiste en hacer reaccionar metano, o más comúnmente gas natural, y vapor a una alta temperatura.

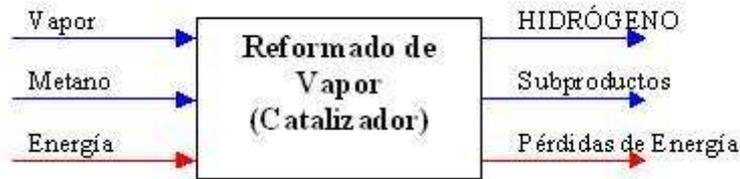


Figura 30 – Entradas y salidas del proceso de producción de hidrógeno mediante reformado de vapor.

Se producen dos reacciones. La primera, la reacción de reformado, que es fuertemente endotérmica, y que transcurre con un catalizador y a una alta temperatura. La segunda reacción es exotérmica. A continuación se produce el proceso de separación, se elimina el dióxido de carbono y se purifica el hidrógeno. Las entalpías de estas reacciones se muestran a continuación.⁴⁴

Step	Reaction Equation	Name	ΔH
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Reforming	205.82
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Shift Reaction	- 41.17
3	Separation Step		-

Figura 31 – Entalpías de reacción del proceso de reformado de vapor de metano.

El proceso convencional transcurre en un reactor químico a temperaturas entre 800-900°C. Cuando estas temperaturas se consiguen con combustibles fósiles, se convierte en el método más barato para producir hidrógeno actualmente. El calor es generalmente suministrado quemando el exceso de metano. Esto conlleva la pérdida de tanto reactante como de algo de producto de hidrógeno. Las eficiencias típicas para un proceso de reformado de vapor son en torno al 70%.⁴⁵

⁴³ <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>.

⁴⁴ L. M. Crosbie and D. Chapin. "Hydrogen Production by Nuclear Heat". GENES4/ANP2003, Sep. 2003, Kyoto, Japón.

⁴⁵ Padro, C.E.G. and Putsche, V., *Survey of the Economies of Hydrogen Technologies*. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-27079, September 1999.

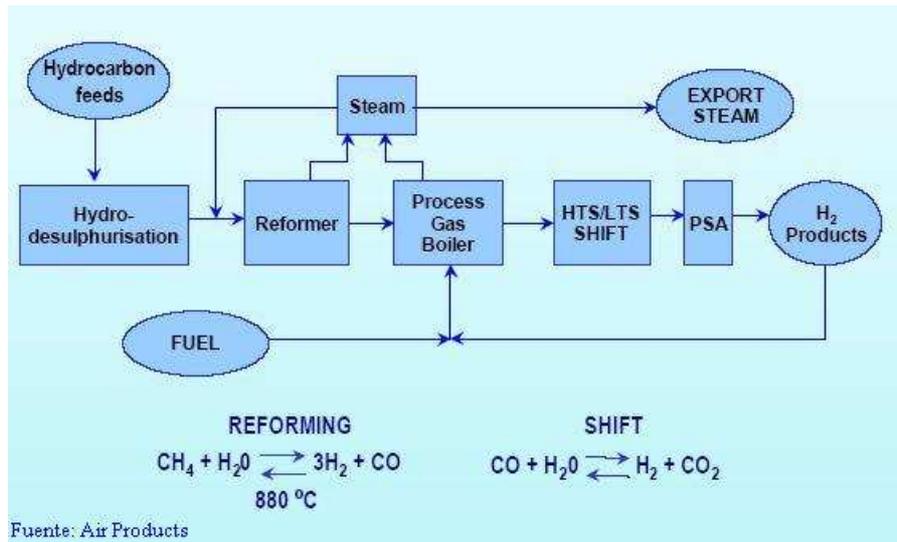


Figura 32 – Diagrama de flujo del Reformado de Vapor de Gas Natural

Una de las principales desventajas que se observan en este proceso es la pureza del hidrógeno obtenido. La pureza del hidrógeno resultante tiene que ser mejorada para muchas de las aplicaciones de hoy en día, en las que se requiere un hidrógeno de alta pureza. El CO_2 se elimina mediante un lavado alcalino, bien con una solución amínica, bien con una solución cáustica regenerativa, y finalmente, gas rico en hidrógeno se refrigera hasta bajas temperaturas y se purifica. Este proceso de purificación incurre en costes, y no es, por ejemplo, necesario en el proceso de electrolisis.

Este proceso de producción de hidrógeno lleva asociada la emisión de gases de efecto invernadero como es el dióxido de carbono. Por tanto se podría enmarcar dentro de los sistemas de producción de hidrógeno sucio.

3.1.5 Gasificación del Carbón

El proceso básico de gasificación del carbón comienza convirtiendo el carbón en estado gaseoso calentándolo en un reactor de alta temperatura. El carbón gaseoso se trata posteriormente con un vapor y oxígeno y el resultado es la formación de hidrógeno gaseoso, monóxido de carbono y dióxido de carbono.⁴⁶

La gasificación del carbón es el método más antiguo de producción de hidrógeno; las plantas llevan operando durante largo tiempo en Europa, Sudáfrica y los Estados Unidos. Además hay grandes yacimientos de carbón en todo el mundo. Este

⁴⁶ “Gasification Technologies,” Fossil Energy.gov, http://www.fe.doe.gov/coal_power/gasification/index.shtml

método de producción se convierte en económicamente viable si el CO₂ es capturado y usado para recuperar el metano atrapado en las minas de carbón.⁴⁷

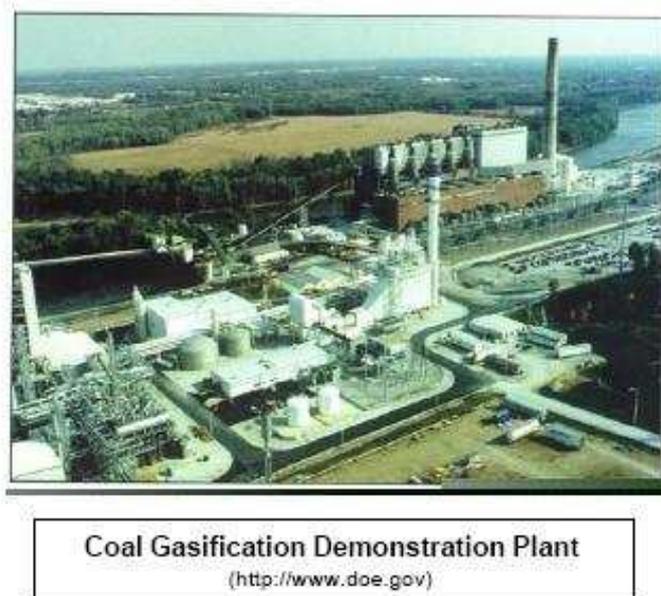
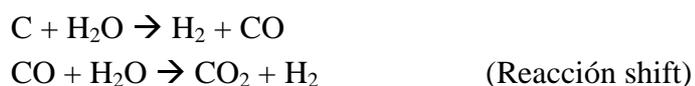


Figura 33 – Planta Piloto de Gasificación de Carbón

Sin embargo, es casi dos veces más caro producir hidrógeno a partir del carbón que a partir del gas natural, debido a ratio hidrógeno carbono, que en el gas natural es de 4:1 y en el carbón es de 0.8:1.⁴⁸ Y, a menos que el dióxido de carbono sea capturado en el punto de producción, las emisiones asociadas a la gasificación del carbón son significativas.

Reacciones para producción de hidrógeno a partir de la gasificación son las siguientes:



La primera reacción convierte el carbono del carbón en monóxido de carbono y la segunda reacción lo convierte el dióxido de carbono. En las dos reacciones se produce hidrógeno. Un diagrama típico de producción de hidrógeno basado en la gasificación del carbón se muestra a continuación:

⁴⁷ “Hydrogen production from coal and coal bed methane, using byproduct CO₂ for enhanced methane recovery, with CO₂ sequestration in the coal bed,” by Robert Williams, Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University, PU/CEES Report No. 309, August 1998.

⁴⁸ <http://www.bellona.no/imaker?id=11191%E2%8A%82=1>

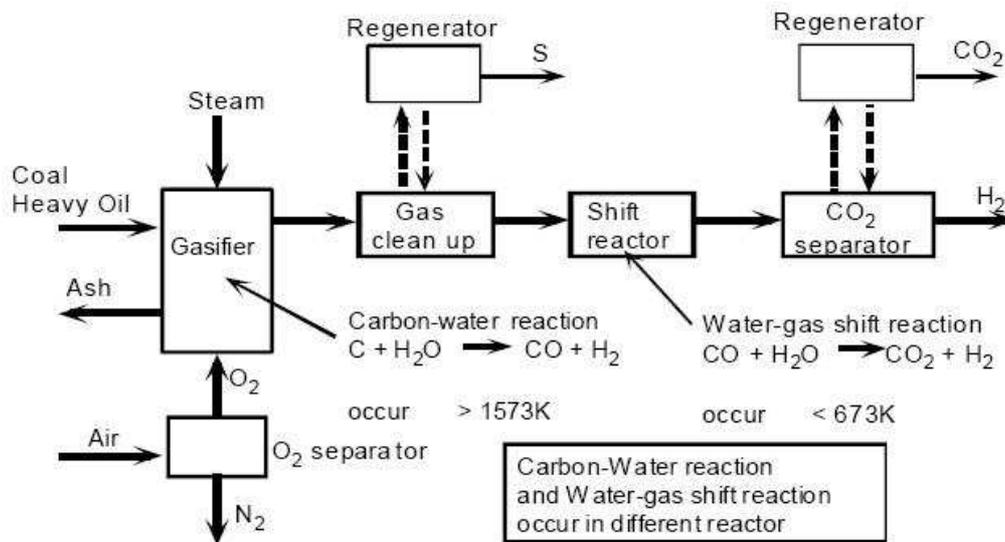


Figura 34 – Diagrama de flujo de la producción de hidrógeno a partir de carbón.

En el proceso, la reacción del vapor con el carbón se produce en el reactor primario a una temperatura de operación de 1273K, y los gases producidos se introducen en el segundo reactor, que normalmente opera por debajo de los 673K, para producir la reacción shift. El proceso necesita dos reactores para producir hidrógeno debido a que las reacciones primera y segunda transcurren a temperaturas diferentes. Además es necesario un sistema de purificación del gas.

Un nuevo proceso de producción de hidrógeno, denominado HyPr-RING, se está desarrollando en Japón. El concepto fundamental del HyPr-RING es la integración en un único reactor de las reacciones de agua carbono, la reacción shift conversión agua-gas y la reacción de absorción de CO₂.

El proceso HyPr-RING reduce potencialmente los costes de producción de hidrógeno comparado con los métodos convencionales de producción de hidrógeno a partir del carbón y el CO₂ puede ser simplemente recuperado del proceso. El resultado fue de una eficiencia para el proceso con el gas frío de más de un 80%.

3.1.6 Oxidación Parcial de Hidrocarburos

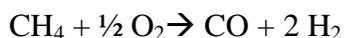
Mediante la oxidación parcial se puede obtener hidrógeno de una gran variedad de materias primas o de subproductos de otras reacciones. Entre éstos se encuentran los hidrocarburos, los residuos industriales, la biomasa, el metano, etc.

Mediante la oxidación parcial con oxígeno, a temperaturas 1150-1350°C se produce un gas bruto compuesto de H₂, CO, CO₂ y CH₄. Las impurezas contenidas en el gas bruto dependen de la composición de la materia prima y de las condiciones de desarrollo del proceso (presión y temperatura), encontrándose el azufre procedente de la materia prima prácticamente en su totalidad en forma de H₂S. Luego se realizan unas etapas de depuración y de acondicionamiento, tras las cuales se obtiene hidrógeno puro.

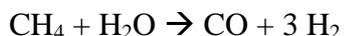


La oxidación parcial se produce para el caso hidrocarburos pesados con una eficiencia del 86%, para el caso del carbón con un 50% y para el caso de la biomasa con un 65%.⁴⁹

La oxidación parcial ofrece algunas ventajas claras con respecto al reformado con vapor en cuanto que utiliza aire, en vez de vapor, y es una reacción exotérmica por lo que no requiere un aporte de energía externa durante la operación. Estas ventajas se contrarrestan con la producción de una cantidad de hidrógeno menor. Por ejemplo en el caso de oxidación parcial o reformado de metano:



Oxidación parcial de metano



Reformado de metano

Por cada mol de metano, en el caso de la oxidación parcial se obtienen dos moles de hidrógeno, mientras que en el caso del reformado se obtienen tres moles.

El proceso industrial de obtención de hidrógeno a partir de oxidación parcial se esquematiza en los siguientes diagramas.

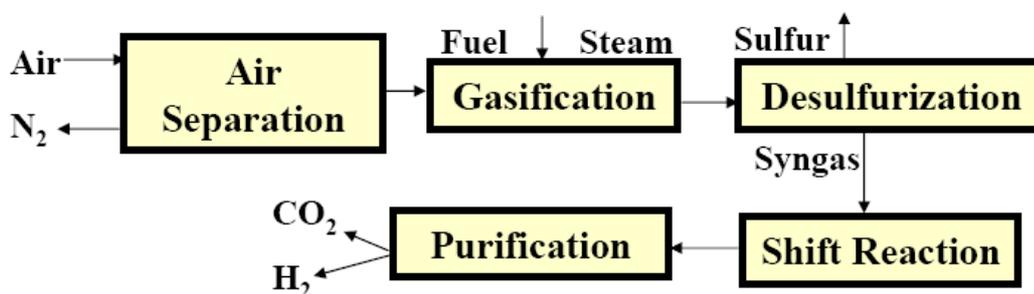


Figura 35 – Diagrama de flujo de la producción de hidrógeno mediante oxidación parcial de hidrocarburos.

⁴⁹ M. Laborde. Universidad de Buenos Aires. Marzo 2004.

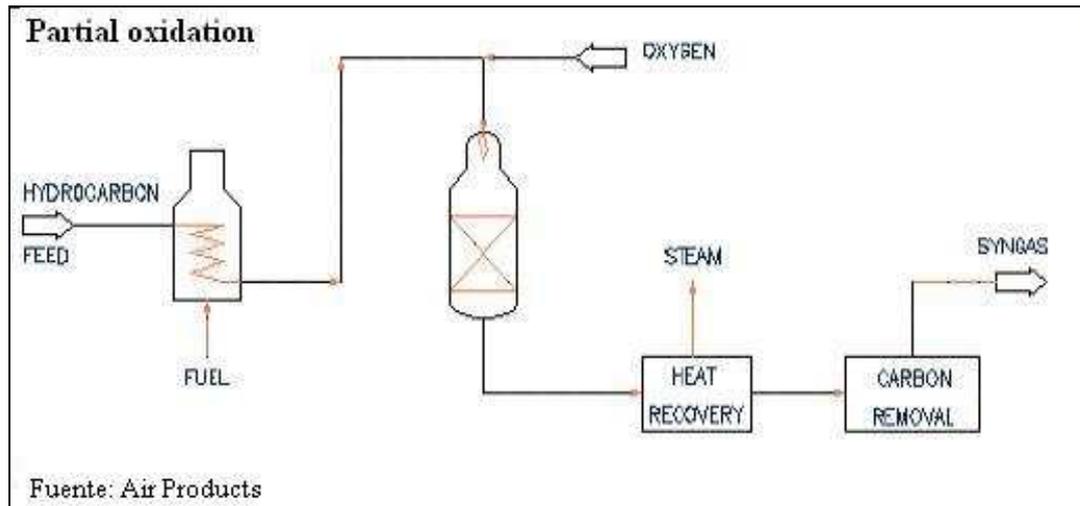


Figura 36 – Esquema de la producción mediante oxidación parcial de hidrocarburos.

3.1.7 La Biomasa

La Biomasa se define como la materia orgánica que esta disponible en una base renovable a través de un proceso natural o como subproducto de un proceso que utiliza fuentes renovables. La mayoría de la biomasa se usa en procesos de combustión en fábricas que producen electricidad como generación de producto de uso final⁵⁰.

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa ofrece la ventaja de proporcionar un portador renovable de energía con una importante reducción de las emisiones de CO₂.

La biomasa puede ser convertida en hidrógeno a partir de distintos métodos:

- Gasificación seguida de una reacción shift.*
- Pirolisis de la biomasa para formar un bioaceite que puede ser convertido a continuación en hidrógeno a través de un reformado catalítico de vapor y una reacción shift.
- Oxidación parcial de la biomasa con agua en estado supercrítico.
- Fermentación de la materia orgánica por bacterias capaces de producir hidrógeno.

⁵⁰ D. A. Bowen, F. Lau, R. Zabransky, R. Remick, R. Slimane, S. Doong. *Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass*. Gas Technology Institute (GTI). Illinois. USA. 2003.

* $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

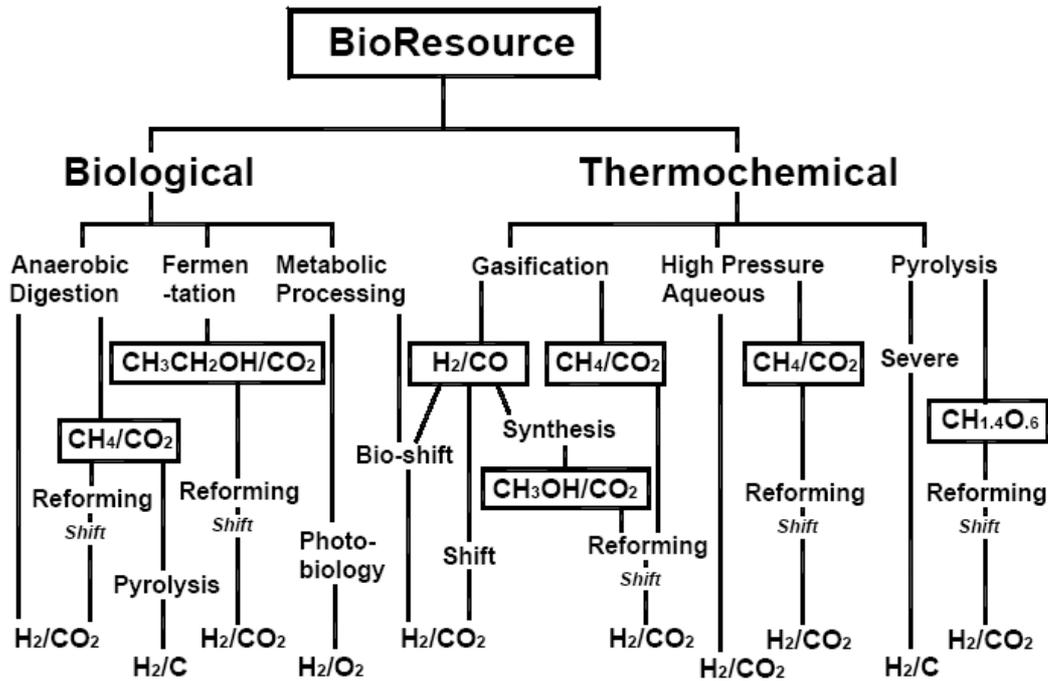


Figura 37- Distintas formas de producción de hidrógeno a partir de la biomasa.

3.1.7.1 Gasificación de la biomasa

En este proceso la biomasa se calienta a alta temperatura en un reactor donde se rompen las uniones de las moléculas que forman la biomasa. Esto genera un gas constituido principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Este metano se transforma en hidrógeno y dióxido de carbono a partir del mismo método de reformado de vapor.

La gasificación de la biomasa presenta una serie de ventajas frente a otros métodos de producción de hidrógeno, como son que las emisiones de dióxido de carbono procedentes de la gasificación de la biomasa no contribuyen al incremento neto de las emisiones de gases de efecto invernadero⁵¹. Por otro lado, la gasificación de la biomasa es actualmente uno de los métodos más avanzados de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables⁵². Y una gran variedad de residuos agrícolas y otras fuentes de biomasa pueden ser utilizadas para producir hidrógeno, y este hecho, permite que este método pueda ser empleado cerca del punto de uso, reduciendo así los costes.

⁵¹ "Hydrogen-Status and possibilities," Russia, England, and Norways combined report 2: 2002: Hydrogen Bellona Report. www.bellona.no : Energy : Hydrogen.

⁵² "Clean Hydrogen Transportation: A market Opportunity for Renewable Energy," by James S. Cannon, REPP Issue Brief No.7, April 1997.

La oportunidad existente por parte de los municipios de convertir las aguas residuales y otros residuos orgánicos en una fuente de energía.⁵³

3.1.7.2 Pirolisis de la biomasa

La pirolisis de la biomasa para la producción de hidrógeno tiene el potencial de ser competitivo económicamente con los actuales procesos comerciales para la producción de hidrógeno.⁵⁴ El concepto tiene algunas ventajas frente a la tecnología tradicional de gasificación. El bioaceite, producido por la pirolisis de la biomasa, se transporta fácilmente de modo que la segunda etapa de reformado de vapor se puede realizar en diferentes localizaciones, cerca de donde se vaya a utilizar o distribuir el hidrógeno. La segunda ventaja es el potencial para la producción y recuperación de un subproducto valioso del bioaceite que puede impactar significativamente en la economía del proceso completo. Por lo tanto una estrategia para incentivar este tipo de producción de hidrógeno, sería el conseguir un subproducto valioso, como podría ser el carbón activo, o los adhesivos.

Un reactor a escala piloto localizado en Scientific Carbons Incorporation, una pequeña compañía en Blankely, Georgia, que produce carbón activo a través de la pirolisis de las cáscaras de cacahuets, está siendo utilizada para examinar la producción de hidrógeno a partir de la biomasa.⁵⁵

3.7.1.3 Oxidación parcial de la biomasa con agua en estado supercrítico

Este tipo de proceso, implica la producción de hidrógeno a partir de los combustibles de “bajo grado” como son las basuras municipales, la biomasa y el carbón con alto contenido en azufre. La oxidación parcial del agua en estado supercrítico (SWPO, supercritical water partial oxidation) implica llevar a cabo reacciones oxidativas en un ambiente de agua en condiciones supercríticas, es decir, vapor a alta presión, en presencia de cantidades limitadas de oxidante, generalmente oxígeno puro o aire.

⁵³ www.energyindependencenow.org

⁵⁴ Mann, M.K. 1995. “Technical and economic analyses of hydrogen production via indirectly heated gasification and pyrolysis,” in Proceedings of the 1995 Hydrogen Program Review, Vol. 1, NREL/CP-430-20036-Vol. 1, pp. 205-236.

⁵⁵ Evans, R; E Chornet, S. Czernik, C. Feik, R. French, S. Philips, J. Abedi, Y. Yeboah, D. Day, J. Howard, D. McGee and M. Realff (2002), *Renewable hydrogen production by catalytic steam reforming of peanut shells pyrolysis products*, American Chemical Society (ACS) Paper presented at the Annual ACS Meeting, Boston, MA.

La oxidación parcial in situ calienta rápidamente el medio de gasificación, dando lugar a menos carbonización y una mejora en la producción de hidrógeno. Las altas presiones, un ambiente acuoso de alta densidad es ideal para la reacción y la gasificación orgánica. El alto contenido en agua del medio favorece la formación de hidrógeno y de productos ricos en hidrógeno y es compatible con pastos con alto contenido en agua como son los fangos y la biomasa, y elimina la necesidad del proceso de secado de los pastos. El alto contenido en agua del ambiente también es efectivo para la gasificación de materiales pobres en hidrógeno como es el carbón.⁵⁶ Actualmente este proceso se encuentra en investigación y desarrollo. A continuación se ha representado un diagrama de flujo del sistema SWPO.

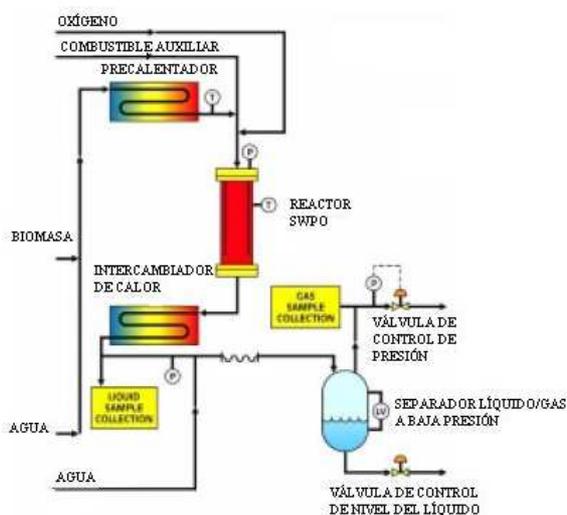


Diagrama de Flujo del Sistema SWPO

Figura 38 – Diagrama de Flujo del sistema de oxidación parcial de biomasa con agua en estado supercrítico.

3.1.7.4 Por Fermentación

La compañía Wageningen UR ha desarrollado un proceso para la producción de hidrógeno que consiste en dos fermentaciones consecutivas. Los méritos específicos del bioproceso son la producción de hidrógeno a pequeña escala a partir de biomasa húmeda.

⁵⁶ Spritzer, M.H. and G.T. Hong, "Supercritical Water Partial Oxidation", poster paper at the Annual Peer Review Meeting, U.S. DOE Hydrogen Program, Berkeley, CA, May 2003; University of Hawaii at Manoa, "Hydrogen Production from High Moisture Content Biomass in Supercritical Water", M.J. Antal Jr. and X. Xu, Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review, Alexandria, VA, April 28-30, 1998a; Yeboah, Y.D. et al., "Hydrogen from Biomass for Urban Transportation", Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review, Golden, CO, May 6-8, 2002.

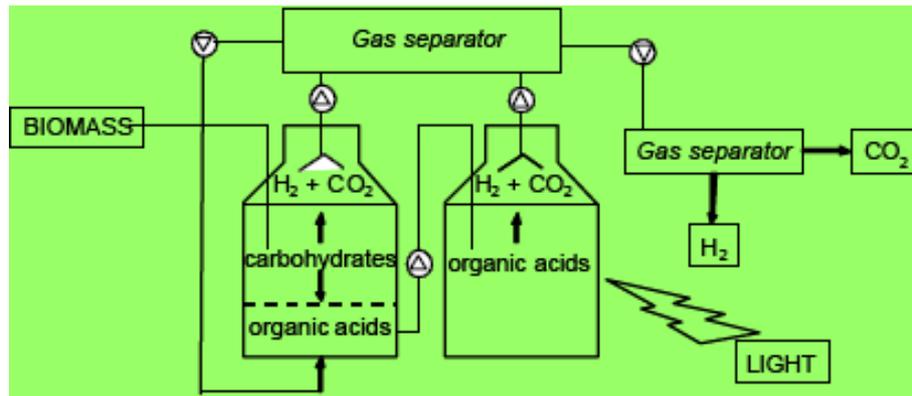


Figura 39 - Bioproceso de producción de hidrógeno a partir de la biomasa⁵⁷

La primera fermentación la realiza una bacteria termofílica a una temperatura de 70°C. Las concentraciones típicas de los gases de escape se encuentran entre el 50% en la primera fermentación y superior al 85% en la segunda. Estos gases de escape pueden alimentar directamente una célula de combustible tipo PEM.*

La bacteria termofílica produce hidrógeno libremente en la glucosa, xilosa, oligosacáridos y almidón. La celulosa puede ser fermentada en hidrógeno con una tasa de conversión baja. Para emplear biomasa lignocelulósica son necesarios pretratamientos e hidrólisis. Durante la fermentación de una bacteria termofílica como por ejemplo la *Caldicellulosiruptor saccharolyphilic* se producen como subproductos ácido acético y en mucha menor medida ácido láctico. Los dos ácidos están listos para ser convertidos en hidrógeno y CO₂ por una bacteria fotoheterotrófica como puede ser la *Rhodobacter capsulatus*, a temperatura ambiente y en presencia de luz.

La compañía Wageningen UR ha desarrollado un diseño conceptual para una planta de producción de H₂ a partir del vapor de pieles de patatas.

Por otro lado, el grupo de Biotecnología de la Universidad Estatal de Iowa (Van Ginkel *et al.*, 2001) ha desarrollado un nuevo proceso de fermentación que convierte las corrientes de residuos orgánicos en gas rico en hidrógeno. El proceso emplea mezclas de cultivos microbiológicos disponibles en la naturaleza, como son el compostaje, los fangos digestivos anaeróbicos y el suelo, para convertir los residuos orgánicos en gas rico en hidrógeno. Se obtuvo con tratamientos de calor, control del pH y control de la retención hidráulica temporal en el sistema de tratamiento, un cultivo enriquecido en una bacteria productora de hidrógeno, la *Clostridia*.⁵⁸

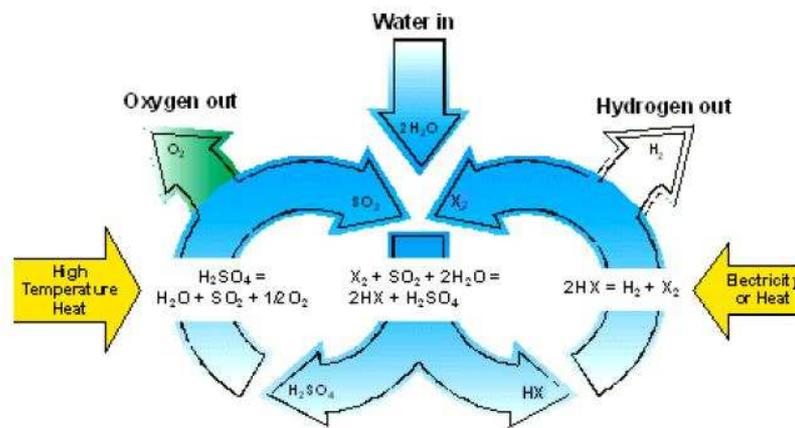
⁵⁷ www.biohydrogen.nl

* Ver Tipos de células de combustible apartado 3.4

⁵⁸ Shihwu Sung, Dennis A. Bazylnski, Lutgarde Raskin Dept. of Civil and Construction Engineering Iowa State University. 2003

3.1.8 Ciclos de Hidrólisis Termoquímica

En el curso de las últimas décadas, han sido inventados muchos ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno a partir del agua. Se ha demostrado que los ciclos termoquímicos de hidrólisis (TCWCs, thermochemical water splitting cycles) tienen un potencial de eficiencias de liberación global del sistema de un 40%⁵⁹. Entre los TCWCs más estudiados están los ciclos de halógenos de azufre. Una representación del mismo se puede observar en la figura siguiente.



Schematic Diagram of Sulfur-Halogen Cycle
(X= iodine or bromine)

Source: Florida Solar Energy Center (FSEC)

Figura 40 – Esquema de un ciclo termoquímico de hidrólisis

En la actualidad hay dos fuentes de alta temperatura potencialmente disponibles para ser utilizadas en este proceso termoquímico. Y éstas son un concentrador solar térmico con un sistema de receptor central, y los reactores nucleares.

Las empresas General Atomics Corporation, en colaboración con la universidad de Kentucky, y Sandia National Laboratories, después de analizar más de 100 diferentes ciclos de hidrólisis termoquímica, centraron el estudio en dos ciclos: el proceso UT-3 desarrollado por la universidad de Tokio y el ciclo de sulfuro de yodo desarrollado por General Atomics. A continuación se presentarán éstos más un tercero, SynMet, desarrollado por el Instituto Paul Scherrer de Suiza.

⁵⁹ Ali T-Raissi . *Analysis of Solar Thermochemical Water-Splitting Cycles for Hydrogen Production*. University of Central Florida. Florida Solar Energy Center (FSEC). 2003.

3.1.8.1 Ciclo del Azufre-Yodo

El ciclo de Azufre-Yodo fue desarrollado en General Atomics, INC. (GA) y se describió por primera vez a mediados de los setenta. Es un ciclo termoquímico de hidrólisis del agua. Consiste en tres reacciones químicas, que juntas suman la disociación del agua. Las reacciones se detallan a continuación.

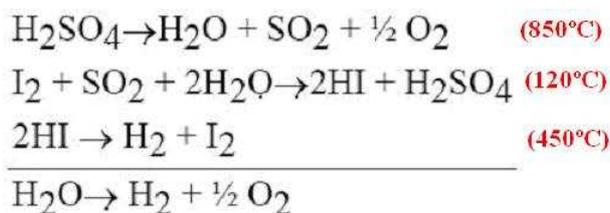


Figura 41 – Reacciones del ciclo Azufre-Yodo

Las temperaturas que aparecen entre paréntesis son las temperaturas mínimas necesarias para que se produzca la reacción.⁶⁰ Las reacciones primera y tercera son endotérmicas, mientras que la segunda es exotérmica.

Teóricamente y tal y como aparece en la figura siguiente, el único reactante que necesitaría ser añadido en el ciclo es agua.

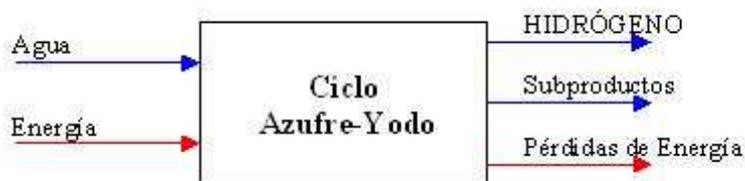


Figura 42 – Entradas y Salidas del ciclo Azufre-Yodo

A continuación se muestra de forma gráfica el ciclo.⁶¹

⁶⁰ L. M. Crosbie and D. Chapin. "Hydrogen Production by Nuclear Heat". GENES4/ANP2003, Sep. 2003, Kyoto, Japón.

⁶¹ U.S. Climate Change Technology Program – Technology Options for the Near and Long Term. Noviembre 2003

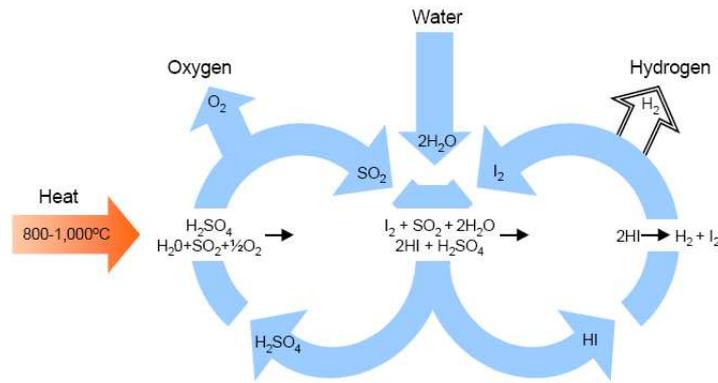


Figura 43 – Ciclo de Azufre-Yodo.

Todos los reactantes son regenerados y reciclados. En el ciclo de azufre-yodo, la mayoría del calor suministrado va a la disociación del ácido sulfúrico.⁶²

La eficiencia del ciclo azufre-yodo no es simple de estimar porque el proceso es complejo. Para calcularla hay que tener en cuenta las entalpías y la energía libre de Gibbs de las reacciones. En la siguiente tabla se detallan:⁶³

Reaction Equations	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol
$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	-52.626	-10.737
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	44.348	-16.412
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	-4.210	10.818

Figura 44 – Reacciones del ciclo Azufre-Yodo

La tabla anterior podría sugerir que hay energía liberada por el proceso, y que la energía suministrada es despreciable; sin embargo, no es así. Es necesario suministrar una gran cantidad de energía en la separación de los procesos. Además, las etapas del ciclo transcurren en distintos estados de fase, la mayoría líquidos. Es necesario un modelado complejo para determinar y predecir la eficiencia del ciclo. Se podría sugerir que una eficiencia térmica realista de la producción de hidrógeno sería del 50%.⁶⁴ La empresa General Atomics también ha conseguido un 50% de eficiencia global al implementar el ciclo.

⁶² L. C. Brown, G. E. Besenbruch, K. R. Schultz (General Atomics), A. C. Marshall, S. K. Showalter, P. S. Pickard (SNL), J. F. Funk (Univ of Kentucky). *Nuclear Production of Hydrogen Using Thermochemical Water-Splitting Cycles*. International Congress on Advanced Nuclear Power Plants (ICAPP) Embedded Topical Meeting, June 9–13, 2002, Hollywood, Florida.

⁶³ Leanne M. CROSBIE and Dr. Douglas CHAPIN MPR Associates, Inc., 320 King Street, Suite 400, Alexandria, Virginia 22314, U.S.A.

⁶⁴ L. C. Brown, G. E. Besenbruch, K. R. Schultz (General Atomics), A. C. Marshall, S. K. Showalter, P. S. Pickard (SNL), J. F. Funk (Univ of Kentucky). *Nuclear Production of Hydrogen Using Thermochemical Water-Splitting Cycles*. International Congress on Advanced Nuclear Power Plants (ICAPP) Embedded Topical Meeting, June 9–13, 2002, Hollywood, Florida

La mayor ventaja del ciclo de azufre-yodo es que es virtualmente inocuo por subproductos o emisiones. Si se calienta con una fuente renovable, podría ser una solución medioambiental ideal para la producción de hidrógeno. Sin embargo, los constituyentes del ciclo son los dos muy corrosivos, las soluciones de ácido sulfúrico y el ácido yódico son muy dañinas y deben ser dispuestas en contenedores adecuados. El control de las condiciones de la reacción también es una dificultad importante. Se ha demostrado en laboratorio pero su control a escala industrial es un reto.⁶⁵

Una variación de este ciclo es el llamado **ciclo Bowman-Westinghouse** que emplea bromo en lugar de yodo y la electrolisis del ácido brómico en lugar de la descomposición térmica del HI. Tal y como se muestra en las siguientes reacciones:

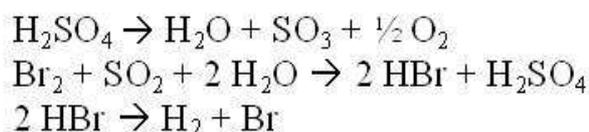


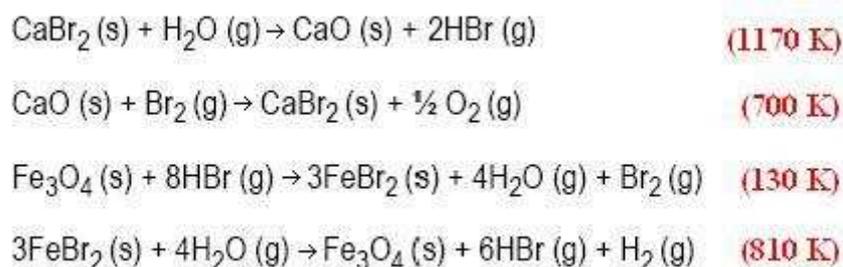
Figura 45 – Reacciones del ciclo Bowman-Westinghouse

La descomposición electrolítica del HBr necesita de un voltaje de alrededor de 0.80V para una concentración del ácido del 75%. Además en el ciclo Westinghouse se tiene que establecer un riguroso control del pH durante la electrolisis del dióxido de azufre en solución acuosa. Una solución de pH bajo, forma sulfuros en lugar de hidrógeno. Para evitar la formación de sulfuros, la solución se tiene que mantener en una concentración baja de ácido, para mantener los niveles de pH altos. Esto conlleva una reducción en la tasa de producción del H₂. Concentraciones bajas de ácido sulfúrico comportan una separación del ácido más costosa, reduciendo la eficiencia en la descomposición del H₂SO₄ a dióxido de azufre y oxígeno. La etapa de descomposición del ácido consume la mayor parte de la energía suministrada al ciclo.

3.1.8.2 Ciclo termoquímico UT-3

Esta producción termoquímica de hidrógeno ha sido desarrollada por Kameyama y Yoshida en la universidad de Tokio. El proceso UT-3 es uno de los ciclos termoquímicos de producción de hidrógeno más estudiados en el mundo. Se debe resaltar que el proceso UT-3 fue desarrollado para acoplarlo a los reactores nucleares. La eficiencia del ciclo se encuentra en el rango entre el 40 al 50%. El ciclo involucra las siguientes cuatro reacciones sólido gas.

⁶⁵ L. M. Crosbie and D. Chapin. "Hydrogen Production by Nuclear Heat". GENES4/ANP2003, Sep. 2003, Kyoto, Japón.

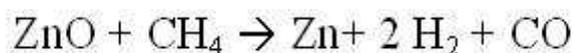
**Figura 46 – Reacciones del ciclo termoquímico UT-3**

La primera reacción es la etapa cinéticamente más lenta de las cuatro reacciones, y por lo tanto la que limita la velocidad de todo el ciclo. Debido a que todas las reacciones deben transcurrir a la misma velocidad, para una operación continua del ciclo, la baja tasa de la hidrólisis del bromuro de calcio afecta desfavorablemente al proceso. Otra indeseable característica del ciclo UT-3 es que es un proceso tipo gas-sólido consistiendo en un par de reacciones de hidrólisis (endotérmicas) y una reducción del bromo (exotérmica) y que transcurre en cuatro reactores en serie. Para conducir este proceso en un lecho de reactores unido, los gases tendrían que fluir alternativamente en direcciones opuestas. Es decir, un reactor tiene que realizar una reacción endotérmica en una dirección durante unas dos horas y después una exotérmica en dirección contraria durante las siguientes dos horas, y así sucesivamente.

El ciclo UT-3 ha sido investigado en profundidad durante al menos 25 años, desde que se propuso por primera vez en 1978. La eficiencia global del mejorado ciclo adiabático UT-3 está entre el 40 y el 50%. Sin embargo, el ciclo todavía necesita ser mejorado.

3.1.8.3 Proceso Zn/ZnO

Al proceso Zn/ZnO se le denomina proceso “SynMet” y ha sido desarrollado por Instituto Paul Scherrer de Suiza. El proceso combina la reducción del ZnO y el reformado del CH₄ con un reactor solar. Consiste en un gas confinado expuesto a una radiación solar concentrada. Un reactor de 5kW fue construido por Instituto Paul Scherrer y se sometió a examinación ante un alto flujo solar. Se usó gas natural como agente reductor del proceso ZnO según la siguiente reacción:



El proceso reforma metano en ausencia de catalizadores y se optimiza para producir gas sintético especialmente adecuado para la síntesis de hidrógeno, y la co-producción de Zn, evitando la producción de CO₂.

3.1.9 Energía Solar

Existen tres métodos de producción de hidrógeno a partir de la energía solar, y estos son:

- Electroquímica (Electrolisis)
- Termoquímica.
- Fotoquímica.

En el primer caso se utiliza la energía del sol para producir electricidad, y ésta será la que después se utilice para producir hidrógeno, por el método de la Electrolisis, que se describió anteriormente. El segundo caso, el de la Termolisis, se utiliza la energía del sol para generar un calor que luego será empleado en el proceso que producirá el hidrógeno, mediante los denominados ciclos de hidrólisis termoquímica del agua como son por ejemplo el ciclo azufre-yodo o el ciclo UT-3, también descritos con anterioridad. Finalmente, los procesos de Fotolisis son aquellos que necesitan expresamente la luz como una entrada al proceso, y sin la cual el proceso no produce hidrógeno. A continuación se describirán los tres sistemas.

a. Sistemas electroquímicos

Puesto que la Electrolisis ya se ha descrito, aquí solamente se describirá de forma breve la producción de energía eléctrica por vía solar.

Existen dos métodos de producción de energía eléctrica por vía solar. El primero sería la energía solar fotovoltaica y el segundo sería utilizar la energía solar térmica de alta temperatura, para calentar un fluido térmico hasta una temperatura suficiente como para que pueda ser introducido en una turbina para la producción de energía eléctrica.

Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es aquella que utiliza la radiación solar para excitar una célula solar fotovoltaica, compuesta por un material fotoexcitable, de modo que se produce una diferencia de potencial entre distintas partes del material.

Una célula solar puede estar compuesta por diferentes materiales. Las células que más se utilizan son las que tienen como material fundamental el silicio. Pero es necesario dopar a las células con fósforo (P) y con boro (B). Pero dentro de las de silicio las podemos encontrar de silicio monocristalino, de silicio policristalino y de silicio amorfo. Las dos primeras son las más comerciales. Las de silicio monocristalino tienen una eficiencia mejor y son algo más caras que las de policristalino que tienen algo menos de eficiencia pero son más baratas.

Las células suelen tener un tamaño de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, pero se pueden alcanzar hasta de $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Y se les suele aplicar un tratamiento superficial para que sean antirreflectantes, de modo que se refleje la menor cantidad de radiación y se absorba la máxima posible.

El comportamiento de una célula solar viene dado por su curva característica que representa la intensidad que da la célula frente a la tensión. La curva característica para una misma célula variará al variar la irradiancia (W/m^2) que recibe y dependiendo de la temperatura del panel fotovoltaico.

Los datos que generalmente da el fabricante de células fotovoltaicas es:

- Intensidad de cortocircuito: i_{cc}
- Tensión de circuito abierto: v_{ca}
- Punto de máxima potencia: P_{mp}
- Intensidad de máxima potencia: i_{mp}
- Tensión de máxima potencia: v_{mp}

Todos estos valores estarán medidos en condiciones estándar, es decir a una irradiancia de 1000 W/m^2 y una temperatura del panel de 25°C . A la potencia máxima que da el panel en estas condiciones se le denomina potencia pico.

Los valores tipo de una célula fotovoltaica son $i_{cc} = 3 \text{ A}$ y $v_{ca} = 0,6 \text{ V}$.

Un módulo fotovoltaico es un conjunto de células solares fotovoltaicas asociadas en serie o en serie-paralelo. Los módulos suelen estar formados por 36, 72, y 108 células. Una instalación fotovoltaica doméstica, con frecuencia está formada por varios módulos fotovoltaicos asociados en serie o paralelo.

Si el objetivo es producir hidrógeno, la energía eléctrica producida por uno o más módulos fotovoltaicos es la que se introduce en el electrolizador para la que se produzca la electrolisis necesaria para la producción de hidrógeno.

Existen varias líneas de investigación para aumentar la rentabilidad de las células fotovoltaicas:

- Utilizar menos material, para reducir el coste de las células.
- Conseguir que sobre una célula llegue más radiación, mediante métodos de concentración de la radiación solar. El problema es que tampoco se puede aumentar mucho la radiación porque la célula se calienta mucho, y al aumentar la temperatura de la célula disminuye el rendimiento.

b. Sistemas termoquímicos

Los procesos solares termoquímicos son aquellos que utilizan como la energía solar como fuente de calor. Estos procesos han sido descritos anteriormente, y podrían utilizar otras fuentes de calor para la producción de hidrógeno. Por lo tanto en este apartado lo que se describirá es la producción de calor por vía solar. A continuación se resumen gráficamente estos procesos termoquímicos.

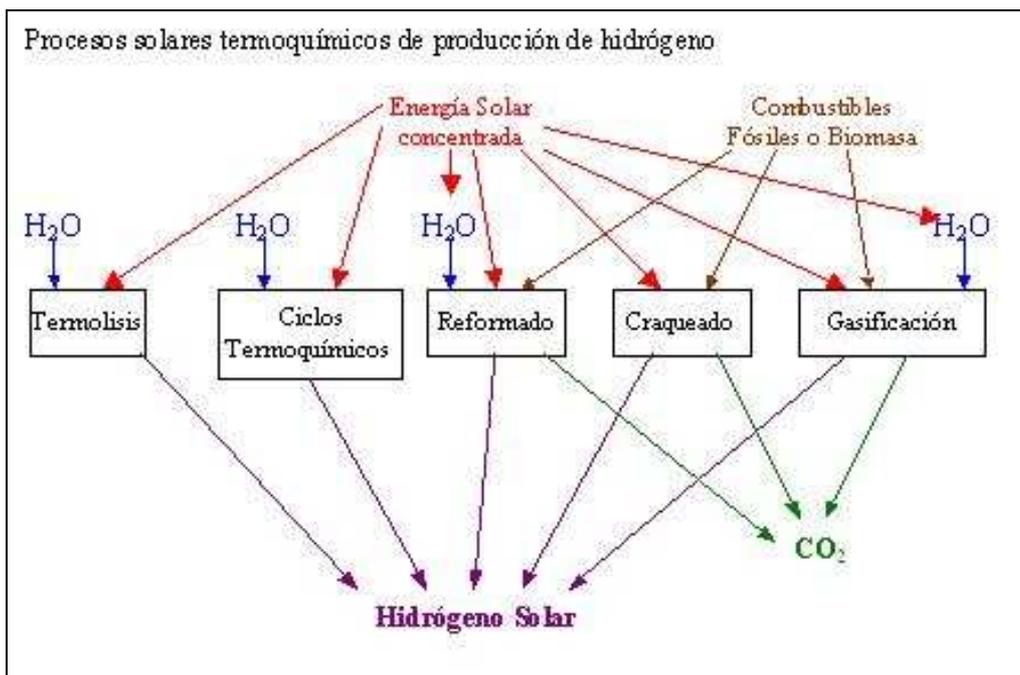


Figura 47 – Procesos solares termoquímicos de producción de hidrógeno.

Energía solar térmica de baja temperatura

Se denomina energía solar térmica de baja temperatura al proceso de calentar un fluido térmico hasta una temperatura inferior a 100°C. Esta tecnología está muy extendida en el uso doméstico como calentamiento del agua caliente sanitaria, o para procesos de calefacción de edificios y climatización de, por ejemplo, piscinas.

En el sector industrial, si bien también se utilizan procesos a baja temperatura, lo más frecuente es que se precisen niveles mayores de calentamiento del fluido térmico. Estos se conforma la denominada energía solar térmica de alta temperatura.

Energía Solar Térmica de Alta Temperatura

El aprovechamiento de la energía solar a alta temperatura es posible gracias a los denominados Sistemas Termosolares de Concentración Solar (STCS). Estos sistemas se fundamentan en el aprovechamiento de la energía solar en media y alta temperatura mediante la concentración de la radiación directa. Los STCS se clasifican en dos tipos: de foco lineal y de foco puntual dependiendo de cómo concentren la radiación.

Los STCS de foco lineal serán los concentradores cilindro-parabólicos. Serán concentradores en dos dimensiones. El concentrador será una superficie reflexiva con forma de cilindro parabólico, y el receptor será un tubo absorbente situado en el foco del cilindro parabólico. Dentro del tubo irá un fluido térmico que se calentará conforme transcurre por el interior del tubo. Tienen muy poco rendimiento ya que, al tener que unir los distintos concentradores, quedarán muchos metros de tubo fuera de la zona de radiación. La estructura es móvil de forma que siempre esté orientada perpendicularmente a la dirección de los rayos de sol.

Los STCS de foco puntual, o sistemas de receptor central, serán sistemas que concentren la radiación en tres dimensiones. De esta forma se alcanza una muy alta relación de concentración. Se clasifican en dos tipos fundamentales: paraboloides de revolución y campos de helióstatos. Los primeros son discos parabólicos de forma que refleja todos los rayos recibidos a un único punto, idealmente, donde se sitúa el receptor. El segundo es un conjunto de helióstatos, orientados de forma que todos los rayos reflejados se concentren en un único punto, o superficie pequeña. Un helióstato es un instrumento geodésico que refleja un rayo de luz siempre en dirección fija, por medio de un espejo, regido por un mecanismo, que sigue el movimiento aparente del sol.⁶⁶

c. Sistemas fotoelectroquímicos (Fotolisis)

El proceso por el cual los materiales semiconductores absorben la luz y la convierten esa luz en electricidad se conoce desde hace algún tiempo y es la piedra

⁶⁶ M. Silva Pérez. *Aprovechamiento de la energía solar en media y alta temperatura. Sistemas termosolares de concentración*. Dpto de Energética y Mecánica de Fluidos. Escuela Superior de Ingenieros. Universidad de Sevilla. 2002

angular de la industria fotovoltaica. Como alternativa a la generación de electricidad, la energía generada mediante la absorción de luz por un semiconductor podría ser utilizada para una transformación química, y de este modo almacenar la energía para un uso posterior. Esta es la base de la generación fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de la luz solar. En este proceso, los electrones generados por la absorción de luz se utilizan para reducir el agua, generando hidrógeno, y los protones son utilizados para oxidar el agua, generando oxígeno. El hidrógeno generado podría ser utilizado como combustible tanto en un proceso electrolítico como en una combustión. Es más eficiente generar hidrógeno usando directamente la fotoelectroquímica ya que los sistemas fotoelectroquímicos de conversión directa no sólo eliminan los costes de un electrolizador, sino que también tienen la posibilidad de incrementar la eficiencia global del proceso, comparado con el sistema fotovoltaico/electrólisis.⁶⁷

Los requerimientos de los principales materiales para una producción eficiente de hidrógeno son:

- Un semiconductor con un ancho de banda adecuado al espectro solar para maximizar la radiación solar.
- Energía en los bordes de la banda adecuada para los potenciales de reducción y oxidación del agua para minimizar la energía de pérdida.
- Rápido transporte de electrones entre las fases para minimizar la recombinación.
- Estabilizado en presencia de un electrolito acuoso.

La llave de las barreras técnicas a la implementación de la producción de hidrógeno fotoelectrolíticamente está relacionado con el hecho de que los materiales que satisfacen todos estos requerimientos, simultáneamente, no se han encontrado. Esto no es debido a conflictos entre estos requerimientos y las leyes de la naturaleza, sino que refleja un estado inmaduro de esta tecnología. En los primeros trabajos sobre esta tecnología, se analizaron los materiales semiconductores desarrollados para la industria fotovoltaica, y se encontraron inadecuados debido a su pobre estabilidad en electrolitos acuosos. Los trabajos actuales están intentando identificar materiales específicamente para la generación fotoelectroquímica de hidrógeno.⁶⁸ Por otro lado, para que el proceso sea viable el sistema de iluminación tiene que suministrar la energía correcta para provocar la descomposición del agua.

⁶⁷ D. B. MacQueen, A. Hirschon, T. Mill, y M.Coggiola. *Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production*. SRI International. DOE. 2003

⁶⁸ D. B. MacQueen, A. Hirschon, T. Mill, y M.Coggiola. *Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production*. SRI International. DOE. 2003

La producción de hidrógeno mediante fotólisis se encuentra en una fase muy temprana de desarrollo, y depende del desarrollo de los materiales. El esfuerzo principal está proyectado a sintetizar un material semiconductor o una estructura semiconductor con las propiedades necesarias. La descomposición directa fotoelectroquímica del agua transcurre en tres condiciones energéticas, y se debe asegurar la estabilidad del semiconductor. Para las condiciones energéticas, la banda del semiconductor debe ser lo suficientemente larga para separar el agua, pero no demasiado larga para que se pueda prevenir la absorción eficiente del espectro solar (idealmente 1.8-2.2eV), y los bordes de la banda del semiconductor deben eliminar el potencial redox del hidrógeno y oxígeno, y la transferencia de la carga del semiconductor a la interfase líquida debe ser lo suficientemente rápida para prevenir la migración al borde de la banda. Además la superficie del conductor debe ser resistente a la corrosión en la oscuridad y bajo la luz. Los esfuerzos están centrados en el estudio de materiales semiconductores, y en los tratamientos superficiales.⁶⁹

Bajo el esponsor del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), el laboratorio *Thin Films* del Instituto de Energía Natural de la universidad de Hawai (UH) ha desarrollado sistemas fotoelectroquímicos de alta eficiencia para producir hidrógeno directamente del agua utilizando la luz solar como fuente de energía. El principal empuje de la investigación de los sistemas fotoelectroquímicos ha sido el desarrollo por la universidad de Hawai de la multi-unión de fotoelectrodos basados en semiconductores, catalizadores y finas películas protectoras de bajo coste.⁷⁰

La figura muestra un fotoelectrodo genérico de estructura plana, la luz solar se absorbe, en la región foto activa se produce electricidad que conduce la reacción de liberación de hidrógeno y de liberación de oxígeno en superficies opuestas. Para que sea un sistema económicamente viable para la producción de hidrógeno, el sistema de fotoelectrodos tiene que ser de bajo coste, y debe ser capaz de funcionar de forma estable en un ambiente acuoso y corrosivo con unas eficiencias de conversión que tienen que ir aumentando hasta conseguir un 10% para 2015.

La universidad de Hawai se ha concentrado en el desarrollo de un “Fotoelectrodo Híbrido” (*Hybrid Photoelectrode, HPE*) que incorpora un óxido de metal de bajo coste y una fina película de semiconductor fotovoltaico.

⁶⁹ J. A. Turner, J. Beach, T. Deutsch. “*Photoelectrochemical Systems for H2 Production*”. National Renewable Energy Laboratory (NREL).

⁷⁰ I. E. L. Miller, R. E. Rocheleau, X. M. Deng, “Design Considerations for a Hybrid Amorphous Silicon/Photoelectrochemical Multijunction Cell for Hydrogen Production.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (6) (2003) 615-623.

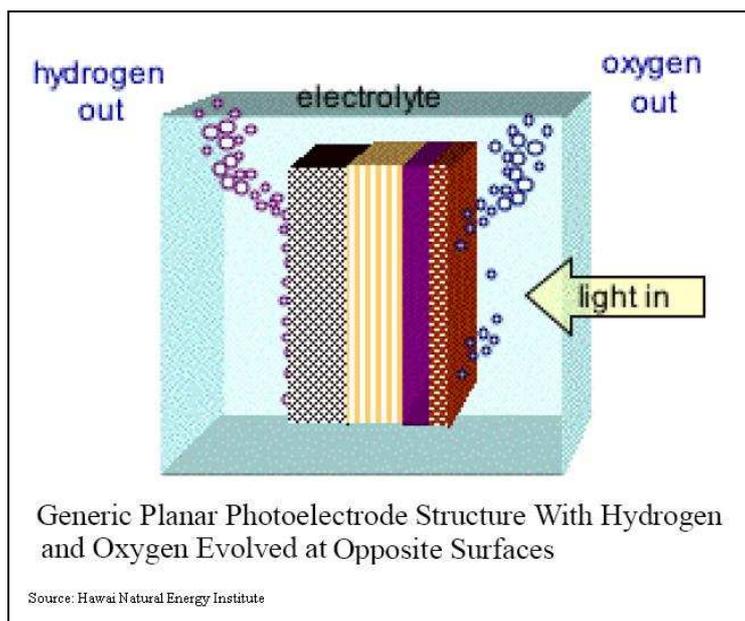


Figura 48 - Esquema de un Foelectrodo de estructura plana.

Foelectrodo Híbrido combina una fina película en estado sólido con uniones de fotoelectroquímicas para conseguir el voltaje, la intensidad y la estabilidad necesarias para la producción de hidrógeno. Los esfuerzos se centran en encontrar un material en estado sólido de bajo coste como puede ser la silicón amorfa (a-Si), el recubrimiento de cobre-indio-galio-diselenio (CIGS) con una nano-estructura fotoactiva de óxidos de metal como el óxido de hierro (Fe_2O_3) y trióxido de wolframio (WO_3).⁷¹

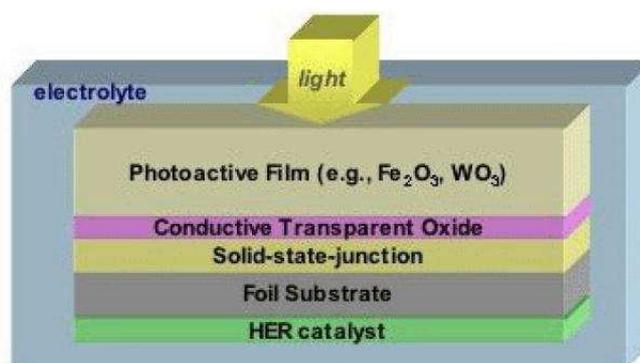


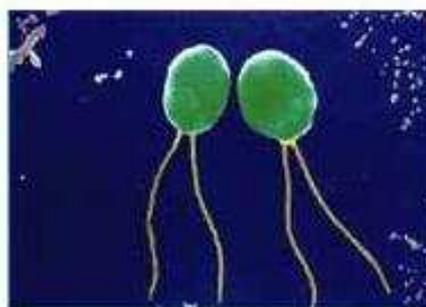
Figura 49 – Esquema de la estructura de un Foelectrodo Híbrido.

⁷¹ E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R. Rocheleau. "Photoelectrochemical Hydrogen Production". Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii at Manoa (UH)

3.1.10 Producción fotobiológica de hidrógeno

Las cianobacterias y las algas verdes pueden producir hidrógeno utilizando únicamente luz solar, agua y una enzima denominada hidrogenasa. Bajo condiciones anaeróbicas, estos microorganismos utilizan la fotosíntesis para generar reductores de alta energía, electrones, necesarios para que la hidrogenasa reduzca catalíticamente los protones a H₂. Los electrones y protones vienen del agua, el oxígeno es generado a partir de la fotosíntesis y puede inactivar a la hidrogenasa. Al inactivar a la enzima esta deja de producir hidrógeno. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) está explorando dos caminos para resolver este problema de sensibilidad al O₂. El primero utiliza un proceso con azufre para regular la fotosíntesis. Este proceso crea las condiciones anaeróbicas requeridas para la fotoproducción de hidrógeno. El segundo involucra modificar con ingeniería genética a la hidrogenasa para eliminar su sensibilidad al oxígeno.

La eficiencia potencial de conversión de luz en este proceso es del 10%, y análisis económicos indican que una vez que las limitaciones inherentes hayan sido propiamente resueltas mediante el avance de las investigaciones, la producción fotobiológica del H₂ podría convertirse en una tecnología apreciable comercialmente.⁷²



Chlamydomonas reinhardtii

Fuente: NREL

Figura 50 – Alga verde *Chlamydomonas reinhardtii*

Los científicos de NREL están trabajando con el alga verde *Chlamydomonas reinhardtii*, que se ve en la foto anterior. Tienen como objetivo desarrollar un proceso de biofotólisis que de como resultado un sistema comercial de producción de H₂, que sea rentable económicamente, escalable a una producción masiva, no contaminante, y que se sustente por sí mismo.

⁷² M. Siebert, P. C. Maness y M.L. Ghirardi, Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL)

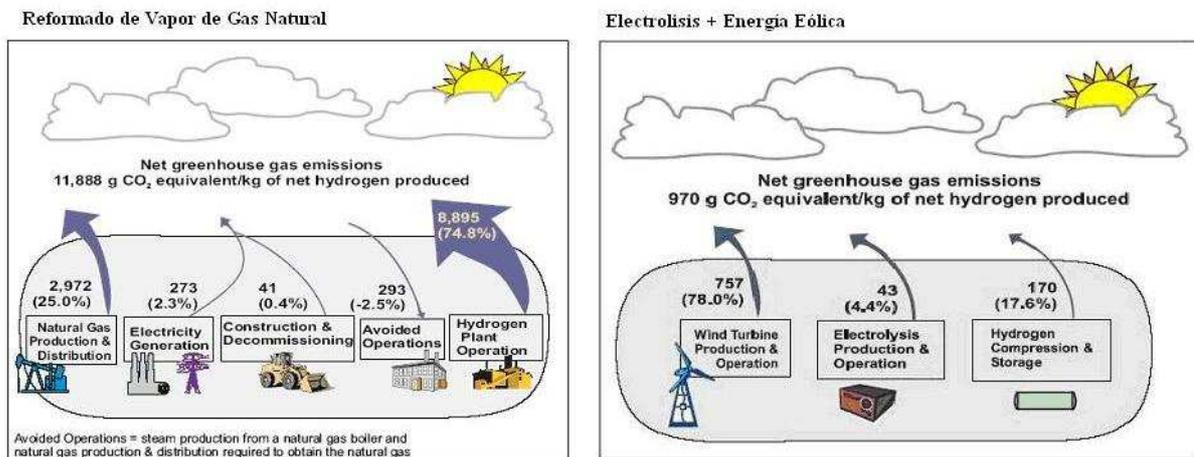
3.1.11 Conclusiones

3.1.11.1 Comparación del análisis del ciclo de vida de los procesos de producción de hidrógeno.

A pesar de que el hidrógeno es considerado, normalmente como un combustible limpio, es importante reconocer que su producción puede producir consecuencias medioambientales. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) ha realizado dos análisis del ciclo de vida de la producción de hidrógeno, uno vía el reformado de vapor del gas natural, y otro vía electrolisis con la electricidad obtenida por energía eólica. Los resultados más interesantes se resumen a continuación.^{73,74}

a. Potencial del Calentamiento Global

El potencial del calentamiento global (GWP, global warming potencial) de un sistema es la combinación de las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O expresadas como CO₂ equivalente. En un marco de 100 años, la capacidad de contribuir al calentamiento global del CH₄ y del N₂O en la atmósfera es 21 y 310 veces más alto que el CO₂, respectivamente.⁷⁵ A continuación se muestra gráficamente la contribución dependiendo del sistema de producción.



Fuente: NREL

Figura 51 – Emisión neta de gases de efecto invernadero en la producción de hidrógeno.

⁷³ Pamela L. Spath Margaret K. Mann. *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*. National Renewable Energy Laboratory (NREL).

⁷⁴ Pamela L. Spath Margaret K. Mann. *Life Cycle Assessment of Renewable Hydrogen Production via Wind/Electrolysis: Milestone Completion Report*. National Renewable Energy Laboratory (NREL).

⁷⁵ Houghton, et al, 1996.

Las emisiones netas de gases de efecto invernadero es en el caso del reformado de vapor de gas natural de 11888g CO₂ equivalentes por cada kilogramo de neto de hidrógeno producido, mientras que en el caso de la electrolisis con la producción de electricidad mediante energía eólica las producción es de 970g CO₂ equivalente. Se establece, por tanto, que en la producción vía reformado de vapor del gas natural el potencial de calentamiento global es doce veces superior que mediante electrolisis con energía eólica.

b. Balance de energía

- **Reformado de Vapor de Gas Natural:** por cada MJ de combustible fósil consumido por el sistema, se producen 0.66MJ de hidrógeno.

- **Electrolisis + Energía Eólica:** por cada MJ de combustible fósil consumido por el sistema, se producen 13.2MJ de hidrógeno.

En el caso del sistema Electrolisis + Energía Eólica se obtiene veinte veces más de hidrógeno por cada unidad energética de combustible fósil consumido en el caso del Reformado de Vapor de Gas Natural.

3.1.11.2 Comparación entre los distintos sistemas de producción

En la tabla que sigue, se detallan las principales ventajas e inconvenientes de las principales tecnologías de producción de hidrógeno.

Tabla 11 – Ventajas e inconvenientes de las principales tecnologías de producción de hidrógeno

<i>Tecnología de producción de hidrógeno</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Inconvenientes</i>
<i>Electrolisis</i>	<i>Comercialmente disponible con tecnología probada. Buen conocimiento de los procesos industriales. Alta pureza del hidrógeno. Conveniente para el uso con energías renovables.</i>	<i>El precio de la electricidad incide fuertemente en el coste del hidrógeno producido. Compite con el uso directo de las energías renovables.</i>
<i>Reformado de Vapor</i>	<i>Buen conocimiento a gran escala.</i>	<i>Las unidades a pequeña escala no son comerciales. El hidrógeno contiene</i>

	<p><i>Muy extendido.</i></p> <p><i>Producción de hidrógeno a bajo coste.</i></p>	<p><i>impurezas.</i></p> <p><i>Produce emisiones de CO₂.</i></p> <p><i>El combustible puede ser utilizado directamente.</i></p>
<p>Gasificación del Carbón</p>	<p><i>Buen conocimiento a gran escala.</i></p> <p><i>Se puede utilizar con hidrocarburos sólidos y líquidos.</i></p>	<p><i>Las unidades pequeñas son muy infrecuentes.</i></p> <p><i>El hidrógeno contiene muchas impurezas, por lo que tiene requiere de tratamientos posteriores para su uso.</i></p> <p><i>La gasificación de la biomasa todavía está en etapa de investigación.</i></p> <p><i>Compite con la producción de combustibles sintéticos.</i></p> <p><i>Produce más emisiones de CO₂ que el Reformado de Vapor por cada unidad de hidrógeno producido</i></p>
<p>Ciclos Termoquímicos</p>	<p><i>Potencial de producción masiva a bajo coste y sin la emisión de gases de efecto invernadero.</i></p> <p><i>Procesos muy eficientes (cerca del 50% de calor total primario)</i></p> <p><i>Colaboración Internacional (EEUU, Europa, y Japón están colaborando en la investigación y desarrollo de esta tecnología)</i></p>	<p><i>Aún no es comercial, son necesarios al menos 10 años de investigación y desarrollo del proceso.</i></p> <p><i>Necesario el desarrollo de un Reactor Nuclear de Alta Temperatura (HTR)</i></p>
<p>Producción Fotobiológica</p>	<p><i>Gran potencial.</i></p> <p><i>No necesita recursos.</i></p>	<p><i>Bajas tasas de producción de hidrógeno.</i></p> <p><i>Se necesitan grandes superficies.</i></p> <p><i>Los organismos más adecuados todavía no se han encontrado.</i></p>

Todavía bajo investigación

3.1.11.3 Posible evolución de los sistemas de producción

Hay estudios que señalan que a medio y corto plazo, la principal vía de producción de hidrógeno seguirá siendo el reformado de vapor de gas natural de forma centralizada. A continuación se utilizaría el reformado de vapor de gas natural pero de forma descentralizada. Mas a largo plazo se empezaría incluirán otros combustibles fósiles como el petróleo y el carbón. El uso de fuentes renovables o la captura del CO₂ no se considera probable hasta dentro de más de un cuarto de siglo. Las conclusiones de dicho estudio se muestran en la siguiente figura.

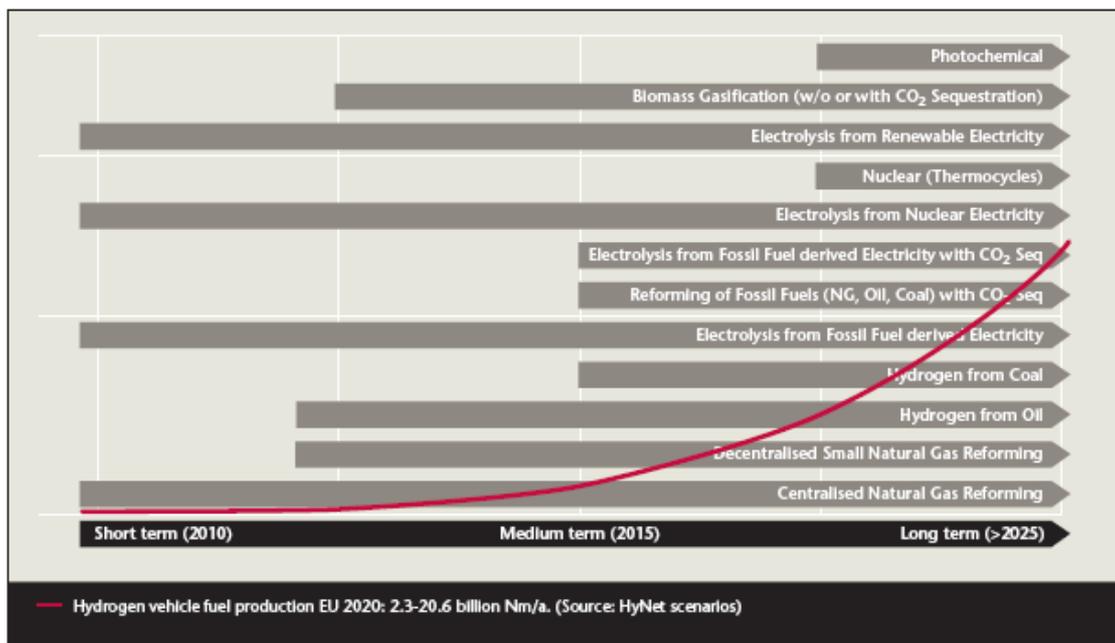


Figura 52-Evolución de la implantación de los sistemas de producción de hidrógeno.⁷⁶

⁷⁶ The European Thematic Network on Hydrogen (HyNet): Towards a European Hydrogen Energy Roadmap, prepared by the HyNet partners . 2004. www.HyNet.info