

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC

Av. Tecnológico s/n esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac
C.P. 55210 Ecatepec de Morelos, Estado de México



“2009. Año de José María Morelos y Pavón, Siervo de la Nación”

LIBRO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA N° 2

ISBN 978-607-95065-0-6

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Primera Edición

Ecatepec de Morelos, Estado de México
México. Año 2009

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6
Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

DIRECTORIO

H. Junta Directiva del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec

LIC. MARÍA GUADALUPE MONTER FLORES

Secretaria de Educación del Gobierno del Estado de México
Presidente de la Junta Directiva

DR. LUIS VIDEGARAY CASO

Secretario de Finanzas del Gobierno del Estado de México
Vocal de la Junta Directiva

C.P. JUAN CARLOS RAMÍREZ QUINTANA

Director de Control y Evaluación de la Secretaría de la Contraloría
del Gobierno del Estado de México
Comisario de la Junta Directiva

M.B.A. JOSÉ ANTONIO PARDO SAAVEDRA

Titular de la Oficina de Servicios Federales de Apoyo a la Educación en Estado de México
Vocal de la Junta Directiva

MAESTRO RAFAEL FREYRE MARTÍNEZ

Director General de Planeación y Programación, Secretaría de Educación Pública
Vocal de la Junta Directiva

M. EN C. ERASMO MARTÍNEZ RODRÍGUEZ

Director de Institutos Tecnológicos Descentralizados, SEP
Vocal de la Junta Directiva

C. JOSÉ LUIS GUTIÉRREZ CUREÑO

Presidente Municipal Constitucional de Ecatepec de Morelos,
Vocal de la Junta Directiva

PROF. ROBERTO RUIZ LLANOS

Representante del Sector Social
Vocal de la Junta Directiva

LIC. MANUEL BAUTISTA LÓPEZ

Representante del Sector Productivo
Vocal de la Junta Directiva

DR. RUBÉN JAIME BARAJAS VÁZQUEZ

Representante del Sector Privado
Secretario de la Junta Directiva

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6
Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Autoridades del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec

M. en A. Uriel Galicia Hernández
Director General

M. en A. Alfonso Martínez Reyes
Director Académico

Lic. Jorge Rojas Sánchez
Director de Vinculación y Extensión

M. en A. Álvaro Gómez Carmona
Director de Administración y Finanzas

Ing. Francisco Alfonso Castañeda Siles
Director de Apoyo y Desarrollo Académico

M. en A. Ricardo Félix Oniel Jiménez Hernández
Contralor Interno

Lic. José Misael Marín Luciano
Abogado General

Ing. Irina Reyes Rojas
Jefa de la Unidad de Planeación

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6
Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Editor: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Avenida Tecnológico s/n esquina Av. Hank González, Colonia Valle de Anáhuac,
C.P. 55210 Ecatepec de Morelos, Estado de México

Primera Edición, Año 2009

ISBN: 978-607-95065-0-6

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

MENSAJE DEL DIRECTOR GENERAL

El Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE) es un Organismo Público Descentralizado del Estado de México creado en el mes de septiembre de 1990. En él se imparten actualmente, semestre 2008-2, nueve carreras de licenciatura y cuatro programas de posgrado, con una matrícula de 5608 alumnos en el primer nivel y de 96 alumnos en los programas de maestría. Por ser un tecnológico que tiene el 90% de su matrícula en programas acreditados (el 100% de sus carreras evaluables se encuentran acreditadas por organismos reconocidos por el COPAES), poseer seis de sus procesos administrativos certificados y tener un programa de Maestría en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, se le considera un Tecnológico de Alto Desempeño. Fue el primero, en ser creado, de los Institutos Tecnológicos Descentralizados a nivel nacional, y el único a la fecha dentro de este Subsistema, en tener estas características.

Entre los objetivos del Tecnológico, además de la formación de profesionales, profesores e investigadores aptos para la aplicación y generación de conocimientos, está el de promover la cultura nacional y universal especialmente la de carácter tecnológico. En ese sentido para el TESE es de suma importancia propiciar acciones que conlleven a la difusión de los resultados de sus actividades de investigación, y a la publicación de obra editorial propia.

Así, el Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec se enorgullece en presentar en esta ocasión el segundo número de la Serie denominada “Libros de Ciencia y Tecnología del TESE”, que trata diversos temas relacionados con la ciencia y la tecnología en áreas muy diversas. Entre éstas tenemos la Ingeniería Bioquímica, la Ingeniería Industrial, la Ingeniería Mecatrónica, la Ingeniería Química, la Ingeniería Electrónica, la Ingeniería en Sistemas Computacionales, la Ingeniería Mecánica, la Licenciatura en Informática y la Licenciatura en Contaduría.

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Esta segunda entrega trata de diversos trabajos relacionados con las Energías Renovables y se denomina “Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía”. Los autores de los trabajos son reconocidos investigadores del Instituto Politécnico Nacional (IPN), del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), y del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Todos ellos expertos en su área de interés, y la mayoría miembros del Sistema Nacional de Investigadores.

A través de un esfuerzo notable, con su publicación se busca proporcionar información de utilidad para todas aquellas personas, estudiantes, docentes y profesionistas de las disciplinas mencionadas, que quieren ampliar su bagaje de conocimientos.

El Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec desea que la información contenida en esta serie “Libros de Ciencia y Tecnología” sea de utilidad en el quehacer diario de aquellas personas interesadas en su superación personal, y con ello también de la sociedad mexiquense y mexicana en su conjunto.

No poniendo en duda el interés que generará en nuestros estudiantes, profesores y profesionales esta obra editorial, queda pues en sus manos.

M. EN A. URIEL GALICIA HERNÁNDEZ

DIRECTOR GENERAL

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6
Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

TECNOLOGÍAS SOLAR-EÓLICA-HIDRÓGENO- PILAS DE COMBUSTIBLE COMO FUENTES DE ENERGÍA

**Primera Edición, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6**

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Acerca de los Autores

1. **Miguel Ángel Valenzuela Zapata**, es profesor titular C de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) y tiene a su cargo el Laboratorio de Catálisis y Materiales. Obtuvo su doctorado en ciencias con la especialidad en catálisis y sus principales líneas de investigación están orientadas hacia la producción y almacenamiento de hidrógeno, fotocatalisis aplicada a síntesis orgánica y control ambiental, química verde, nanomateriales híbridos, micro-reactores. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores.
2. **Omar Solorza Feria**, profesor-investigador del Depto. de Química del CINVESTAV-IPN. Responsable del grupo Energética Electroquímica, donde se desarrollan trabajos de investigación en la síntesis y caracterización de materiales electrocatalíticos para pilas de combustible. Además, se diseñan y construyen prototipos de baja potencia con pilas de combustible con membrana polimérica. Miembro fundador y expresidente de las Sociedades Mexicanas de Electroquímica y del Hidrógeno. Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias y del Sistema Nacional de Investigadores Nivel III.
3. **Rosa de Guadalupe González Huerta** profesor titular A de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) pertenece al grupo de Catálisis y Materiales, desarrollando trabajos de investigación en la síntesis y caracterización de materiales electrocatalíticos para pilas de combustible y diseño y construcción de prototipos educativos de pilas de combustible PEM. Vicepresidenta de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno y miembro del Sistema Nacional de Investigadores.
4. **Osvaldo Vigil Galán**, Adscripción actual: Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional. Grado académico: Doctor en Ciencias. Área o línea de investigación: Celdas solares, compuestos semiconductores. Lo más trascendente de su actividad científica de manera muy resumida: Estado Sólido, Semiconductores, Celdas Solares, Celdas Termo-fotovoltaicas, Crecimiento y Caracterización.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

5. **Salvador Alfaro Hernández**, es profesor titular B de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), miembro del grupo de investigación en Catálisis y Materiales. Obtuvo su doctorado en Ciencias de los Materiales en el CIMAV y sus principales líneas de investigación están orientadas hacia el desarrollo de materiales porosos de tipo zeolítico y óxidos metálicos aplicados como membranas para la producción y separación de hidrógeno y otros gases. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores.
6. **Ricardo Saldaña Flores**. Ingeniero en Energía egresado de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Investigador en la Gerencia de Energías No Convencionales del Instituto de Investigaciones Eléctricas donde colabora desde 1980. Ha dirigido y colaborado en proyectos de infraestructura y bajo contrato con instituciones como CFE, CONAE, PEMEX, Comisión de Comunidades Europeas y Gobiernos de estados como Baja California Sur, Chihuahua, Hidalgo, entre otros. Ha impartido cursos, dictado conferencias, publicado artículos y participado en foros a nivel nacional e internacional en temas relacionados con las energías renovables. Es miembro fundador de la Asociación Nacional de Energía Solar donde ha participado como Secretario de Vocalías, Secretario de Publicaciones y Secretario General en diversos consejos directivos.
7. **Yasuhiro Matsumoto**, Adscripción en el Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN). Doctor en Ciencias, Universidad de Osaka. Líneas principales de investigación: Fabricación y caracterización de celdas solares: 1) Silicio tipo cristalinas tipo hetero-unión, 2) Películas delgadas basadas en silicio y 3) Híbridas (inorgánica-orgánica). Intereses generales en: Fuentes alternas de energía; sistemas fotovoltaicos, eólicos, la radiación y concentración solar. Desarrollo de la tecnología de serigrafía para la producción de celdas solares y a nivel piloto.
8. **Karina Suárez Alcántara**, adscripción actual: CINVESTAV, estancia posdoctoral. Grado académico: PhD. Línea de investigación: almacenamiento de hidrógeno y electrocatalizadores para pilas de combustible. Lo más trascendente de su actividad científica: 5 artículos de investigación, 1 de difusión. 1er lugar de concurso de tesis nivel doctorado 2008, por la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Desarrollo de prototipos demostrativos (go-kart a hidrógeno).

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

9. **José Gerardo Cabañas Moreno.** Estudios profesionales (IPN, México) de Ingeniero Metalúrgico y de posgrado (Universidad Northwestern, EUA) en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Profesor en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica ESIQIE-IPN y de Ciencia de Materiales en ESF-IPN. Actualmente Director del Centro en Nanociencia y Micro-Nanotecnología del IPN. Profesor invitado en la Universidad Tecnológica de Toyohashi (Japón) y el CINVESTAV. Investigaciones en los temas de propiedades mecánicas, procesamiento de materiales, caracterización de materiales, metalurgia de polvos, producción de materiales nanoestructurados por aleado mecánico y desarrollo de materiales para el almacenamiento de hidrógeno. Autor y coautor de aproximadamente 150 publicaciones arbitradas y 130 presentaciones en eventos académicos, así como conferencista invitado en 14 eventos internacionales. Actualmente Investigador Nacional, Nivel III, SNI (2004-2013).
10. **Arturo Manzo Robledo (Ph. D)** Laboratorio de Electroquímica y Corrosión. ESIQIE-IPN, México D.F. Investigación: Síntesis y caracterización de materiales nano-estructurados y semi-conductores para electro-catálisis en reacciones electroquímicas modelo y/o pilas de combustible. Uso de técnicas electroquímicas-analíticas in-situ y ex-situ. Fenómenos interfaciales electrodo-electrolito.
11. **Gerardo Silverio Contreras Puente.** Adscripción actual: Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN. Grado Académico: Doctor en Física, Área de Investigación: Física del Estado Sólido, Propiedades eléctricas y ópticas de semiconductores, dispositivos semiconductores y celdas solares. Trascendencia de la actividad académica: Más de 100 artículos de investigación en revistas de reconocido prestigio internacional, parte de sus investigaciones se documentan en la enciclopedia alemana de materiales. Premio Lázaro Cárdenas del IPN, y premio Amalia Solórzano de Cárdenas por la Asociación de Egresados del IPN. SNI Nivel III.
12. **María Esther Sánchez Castro.** Investigadora Cinvestav, Doctora en Ciencias, con especialidad en Ciencias Químicas. Líneas de investigación: Química Inorgánica: síntesis y caracterización de compuestos de coordinación y organometálicos para el almacenamiento de hidrógeno. Química del Carbón: procesos de conversión del carbón a productos altamente energéticos. 6 artículos publicados en revistas indizadas. Participación en 25 congresos, encuentros y talleres nacionales e internacionales. Colaboración como participante y/o responsable en 5 proyectos de investigación.

13. **Javier Rodríguez Varela.** Investigador Cinvestav. Ph.D. por la Université de Montreal (2004), ingeniería metalúrgica con orientación en electroquímica. Líneas de investigación: electrocatálisis, celdas de combustible de baja y alta temperatura, energías renovables. Miembro del Editorial Board y Guest Editor de la revista indizada Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 16 artículos en revistas indizadas, 16 trabajos en extenso en congresos nacionales e internacionales de prestigio. Investigador Nacional, SNI 1.
14. **Salvador Carlos Hernández.** Investigador en Cinvestav Saltillo en el Grupo de Recursos Naturales y Energéticos. Doctorado en Automatización y Producción. Sus líneas de investigación se relacionan con: a) la aplicación de la Teoría de Control en procesos energéticos, como el tratamiento anaeróbico de aguas residuales para generar biogás y b) el estudio de procesos y materias primas de origen biológico para la generación de energía. Ha propuesto estrategias de control inteligente, incluyendo estimación de variables, para optimizar procesos anaeróbicos. Ha participado en proyectos nacionales e internacionales, ha publicado trabajos en revistas y congresos nacionales e internacionales y ha dirigido tesis a nivel maestría.
15. **María de Lourdes Virginia Díaz Jiménez.** Dra. en Ciencias Químicas, es Investigador Cinvestav 3A en la Unidad Saltillo del Cinvestav dentro del Grupo de Recursos Naturales y Energéticos. Trabaja en: i) aplicaciones de zeolitas naturales, ii) revaloración de productos minerales no-metálicos y iii) química de productos naturales. Cuenta con 12 trabajos publicados en revistas de arbitraje internacional y 28 en congresos. Ha impartido cursos de licenciatura y posgrado y dirigido 2 tesis de doctorado, 3 de maestría y 4 de licenciatura. Ha participado en varios proyectos de investigación como titular y colaborador.
16. **Padmasree Karinjlottu Padmas.** Investigadora CINVESTAV 2C en la Unidad Saltillo en el Grupo de Recursos Naturales y Energéticos. Doctora en Ciencias, con especialidad en Ciencia Física (Universidad de Baroda, India, 2006). Investigador Nacional, SNI 1. Líneas de Investigación: Ciencia de materiales, Celdas de combustible, Baterías en estado sólido, Fuentes de energía renovables. 10 artículos en revistas indizadas, 9 trabajos en extenso en congresos nacionales e internacionales de prestigio.
17. **Beatriz Zapata Rendón,** es investigadora del Instituto Mexicano del Petróleo. Obtuvo el doctorado en Ciencias Químicas con especialidad en materiales catalíticos. Sus principales líneas de investigación son: La producción de hidrógeno vía descomposición catalítica del metano y la producción de hidrógeno

mediante un proceso de gasificación de biomasa derivada de residuos agrícolas en México. También participa en una línea de investigación relacionada con el transporte de crudos pesados y extrapesados mediante biotensoactivos. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores.

18. **Gerko Oskam** es Investigador 3C y Profesor Titular en el Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV-IPN en la Unidad Mérida (Yucatán) desde 2001, y miembro del S.N.I. en el área 7 en el nivel 2. Obtuvo su doctorado en ciencias en química en la Universiteit Utrecht en Holanda en 1993. Luego hizo un posdoc y trabajó como Research Scientist en el Department of Materials Science and Engineering de la Johns Hopkins University en Baltimore, EE.UU. Ha publicado 46 artículos en revistas internacionales con más de 1,400 citas, 3 capítulos de libros, 2 patentes (EE.UU.), es Editor de dos libros, y es Associate Editor de la revista Science of Advanced Materials (American Scientific Publishers).
19. **Enrique Martínez Franco**, Grado: Doctor, Adscripción: Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, IPN Líneas de Investigación: Procesamiento de partículas: almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos, óxidos para uso en electrónica, obtención de materia prima para recubrimientos producidos por HVOF y flama. Aspectos relevantes: Publicación de artículos indexados relacionados con el almacenamiento de hidrógeno. Participación como Investigador invitado por la Compañía Alemana Zox GmbH para el desarrollo de un proyecto de investigación. Colaboración de trabajo de investigación con el grupo de nanotecnología del Centro de Investigación Aplicada, GKSS en Alemania. Participación en proyectos conjuntos con diferentes grupos dentro del IPN para el desarrollo de materiales y tecnologías que fomentarán el uso de energías alternativas no contaminantes. Formación de recursos humanos con visión innovadora en el Uso de Energías Alternativas.
20. **Rodrigo Tarkus Patiño Díaz**. Investigador del Departamento de Física Aplicada en la Unidad Mérida del Cinvestav. Doctorado con la especialidad en Fisicoquímica, realizó una estancia posdoctoral en Biotecnología. Sus áreas de interés son la termodinámica experimental, la energía de procesos, las técnicas espectroscópicas y, en general, el estudio fisicoquímico de procesos biológicos con alguna aplicación potencial. Entre los proyectos que desarrolla, propone la producción autosostenida de biohidrógeno a partir de microalgas. Ha impartido cursos universitarios y de posgrado. También ha publicado artículos originales de investigación y de revisión en revistas con arbitraje estricto.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

ÍNDICE

Prólogo	1
Capítulo 1. Celdas Solares	5
1.1. Introducción	5
1.2. Fundamentos Físicos de las Celdas Solares	7
1.3. Celdas solares de silicio	15
1.3.1. Parámetros de una celda solar de silicio	15
1.4. Algunos tipos de celdas solares de silicio	18
1.4.1. Celdas Solares de Contacto Enterrado	18
1.4.2. Celdas Solares de alta eficiencia	19
1.5. Diferentes tipos de Celdas Solares	21
1.5.1. Celdas solares a película delgada	21
1.5.2. Celdas Solares policristalinas en base al CdTe	23
1.5.3. Celdas solares policristalinas en base a CuInSe ₂ y sus aleaciones	24
1.5.4. Celdas solares en base al silicio amorfo	26
1.6. Paneles Fotovoltaicos, diseño y estructuras de arreglos fotovoltaicos. Conexiones de las celdas solares en el panel fotovoltaico.	29
1.7. Dimensionado de sistemas fotovoltaicos: Evaluación del consumo y generación de energía para instalaciones fotovoltaicas. Sistemas fotovoltaicos concentrados y distribuidos. Diversas aplicaciones de los sistemas fotovoltaicos.	32
1.8. Aplicaciones de las Celdas Fotovoltaicas	38
1.9. Trabajos de investigación-desarrollo del Grupo de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional	39
1.10. Ejemplos concretos de aplicaciones de fotovoltaicos en México	41

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Referencias	45
Capítulo 2. Aprovechamiento de la Energía Eólica	46
2.1. El viento y las energías renovables	46
2.2. El aprovechamiento del viento; breve historia	51
2.3. El concepto de energía	54
2.4. La Generación de energía mediante el sistema eólico	55
2.5. Tipo de Aerogeneradores	57
2.6. Ventajas de la energía eólica	63
2.7. Inconvenientes de la energía eólica	64
2.7.1. Aspectos técnicos	64
2.7.2. Aspectos medioambientales	65
2.8. El caso de México	65
2.9. El desarrollo de los aerogeneradores	71
2.9.1. Antecedentes	71
2.9.2. La energía del viento	72
2.10. Área de barrido	74
2.11. Las características del viento:	75
2.11.1. Distribución de la velocidad del viento como recurso energético	75
2.11.2. Método de la curva de potencia	80
2.11.3. Incertidumbre en mediciones de curvas de potencia	83
2.11.4. Verificación de las curvas de potencia	84
2.11.5. Riesgos en el uso de las curvas de potencia	84
2.12. Conclusiones	85
Referencias	86

Capítulo 3. Procesos Termoquímicos para la Producción de Hidrógeno	88
3.1. Introducción	88
3.2. Producción de hidrógeno	90
3.3. Balance de hidrógeno en las refinerías	92
3.4. Hidrógeno y pilas de combustible	93
3.5. Gasificación de hidrocarburos	95
3.6. Reformación con vapor de agua	101
3.7. Reformación autotérmica	107
3.8. Oxidación parcial catalítica	109
3.9. Descomposición catalítica	110
3.10. Producción y Separación de Hidrógeno con Membranas Inorgánicas	111
Referencias	117
Capítulo 4. Gasificación de Combustibles Sólidos	121
4.1. Introducción	121
4.2. El carbón mineral y la biomasa como combustibles	122
4.2.1. Propiedades y Características	123
4.2.1.1. Carbón mineral	123
4.2.1.2. Biomasa	125
4.2.2. Potencial en la generación de energía	126
4.2.2.1. Carbón mineral	126
4.2.2.2. Biomasa	128
4.3. Procesos termoquímicos para la generación de energía	130
4.3.1. Combustión	131
4.3.2. Pirólisis	133
4.3.3. Licuefacción	134
4.3.4. Gasificación	136

4.4. Tecnologías para la gasificación de combustibles sólidos	137
4.4.1. Tipos de gasificadores	138
4.5. Impacto ambiental del proceso de gasificación	140
4.5.1. Elementos contaminantes generados en el proceso de gasificación	141
4.5.2. Tecnologías de captura y almacenamiento de CO ₂	142
4.6. Aplicaciones de la energía solar concentrada en la gasificación de combustibles sólidos	144
4.7. Generación de energía eléctrica a partir de gases obtenidos de la gasificación	151
4.8. Generación de electricidad con turbinas de gas (ciclo combinado)	152
4.9. Generación de electricidad con celdas de combustible	154
4.10. Conclusiones	156
Referencias	157
Capítulo 5. Procesos Foto-electroquímicos	160
5.1. Introducción	160
5.2. Principales métodos para la producción de hidrógeno utilizando energía solar	161
5.2.1. Electrólisis del agua	162
5.2.2. Foto-electrólisis del agua	164
5.3. Foto-electrólisis: Fundamentos	166
5.4. Sistemas de Foto-electrólisis	173
5.4.1. Sistema foto-ánodo/cátodo metálico	174
5.4.2. Sistema foto-ánodo/foto-cátodo	175
5.4.3. Sistema ánodo metálico/foto-cátodo	176
5.4.4. Sistemas híbridos	177
5.5. Aplicaciones alternas de la foto-electroquímica	178

5.5.1	Reducción de bióxido de carbono	178
5.5.2	Reducción de especies nitradas	179
5.5.3	Tratamiento de aguas vía foto-electroquímica	180
5.5.4.	Degradación foto-electroquímica de H ₂ S	181
5.5.5.	Síntesis foto-electroquímica	181
5.5.6.	Generación de electricidad en celdas foto-electroquímicas	182
	Referencias	185
Capítulo 6.	Bioenergía y Biohidrógeno	187
6.1.	Fuentes biológicas de energía	187
6.2.	Biohidrógeno	197
6.3.	Fundamentos de la producción de biohidrógeno	202
6.4.	Generación de biohidrógeno	205
6.4.1	Procesos enzimáticos	205
6.4.2	Microorganismos fotosintéticos	213
6.4.3	Procesos fermentativos	222
6.5.	Perspectivas	231
	Bibliografía recomendada	233
Capítulo 7.	Almacenamiento de Hidrógeno	235
7.1.	Introducción. Posibles formas de almacenar el hidrógeno	235
7.2.	Almacenamiento de Hidrógeno como Gas (H ₂).	236
7.3.	Almacenamiento de Hidrógeno como Líquido (H ₂ - liq).	238
7.4.	Almacenamiento de Hidrógeno en Sólidos.	239
7.5.	Almacenamiento en sólidos. Hidruros Metálicos	240
7.6.	Almacenamiento en Sólidos. Alanatos y Borohidruros.	251
7.7.	Almacenamiento en Sólidos. Materiales Base Carbono.	257
7.8.	Almacenamiento en Sólidos. Zeolitas y	

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
 Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
 (Editor), México, 2009
 ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
 (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

	Estructuras Metal-Oxido (MOF's).	262
	Referencias	264
Capítulo 8	Pilas de Combustible	265
	8.1. Introducción	265
	8.2. Principio de funcionamiento	266
	8.3. Tipos de pilas de combustible	276
	8.3.1. Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)	279
	8.3.2. Pila de combustible alcalina (AFC)	286
	8.3.3. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	288
	8.3.4. Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC)	290
	8.3.5. Pila de combustible de óxido sólido (SOFC)	292
	Referencias	295
Capítulo 9.	Integración de Sistemas con Pilas de Combustible	298
	9.1. Introducción	298
	9.2. Integración celda fotovoltaica-electrolizador	300
	9.3. Integración de un sistema Solar-hidrógeno- pila de combustible	304
	9.4. Aplicaciones de las pilas de combustible en sistemas energéticos	305
	9.4.1. Transporte	305
	9.4.2. Sistemas estacionarios de potencia	311
	Referencias	318

*Todos los artículos son responsabilidad de sus autores.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

TECNOLOGÍAS SOLAR-EÓLICA-HIDRÓGENO-PILAS DE COMBUSTIBLE COMO FUENTES DE ENERGÍA

Prólogo

En la actualidad, la generación de energía con fuentes convencionales y su consumo desmedido forman parte de la grave e injustificada contaminación del agua, suelo, medio ambiente y de los sistemas ecológicos. Por cada átomo de carbón que se extrae del subsuelo y se transforma en energía, una molécula de algún óxido de carbono y de nitrógeno es emitido a la atmósfera. El abuso por la sobre-explotación y el uso de los combustibles fósiles han provocado serios daños al medio ambiente debidos a la emisión de gases contaminantes de efecto invernadero. Algunos de los daños más severos que se pueden citar son el calentamiento global del planeta, derrames de combustible en el mar, contaminación ambiental en las ciudades, entre otros.

Por otra parte, las predicciones de los expertos señalan que los combustibles fósiles se agotarán en el presente siglo, no así el de los yacimientos mundiales de carbón, con lo que el pronóstico es que la emisión de los gases de efecto invernadero por el uso de los combustibles fósiles seguirá en aumento a lo largo del siglo XXI y tal vez de los venideros, debido a la creciente demanda de energía, ya sea por el aumento poblacional mundial o para satisfacer las necesidades de desarrollo de los países. La población mundial hoy en día supera los 6 mil millones de habitantes y su proyección hacia el 2050 espera que se duplique. Los consumos actuales de energía por año son alrededor de 500 eJ (500×10^{15} Joules), y su proyección hacia el 2050 casi se triplicará. La diferencia en el factor de multiplicación de ambos parámetros, obedece al hecho de que la proyección superlineal de la actividad económica mundial la marcará el sector industrial.

En nuestro caso, la situación de México es crítica, ya que el propio gobierno ha reconocido que se cuenta con reservas probadas de petróleo para garantizar su autosuficiencia energética sólo para los próximos diez o veinte años. Por consiguiente, es urgente establecer estrategias y emprender acciones inmediatas que nos permitan asegurar en el futuro cercano ser autosuficientes para satisfacer la demanda en energía que nuestro país requerirá en el mediano y largo plazo. Nuestro país se encuentra en un letargo energético mientras el mundo cambia a su alrededor, es hora de despertar y ponernos a la vanguardia del desarrollo científico y tecnológico para poder encarar de frente los retos que tendremos a corto, mediano y largo plazo. El incremento de la demanda energética requiere de nuevos desarrollos en la capacidad de generación de energía, que sea segura, diversificada, disponible y limpia.

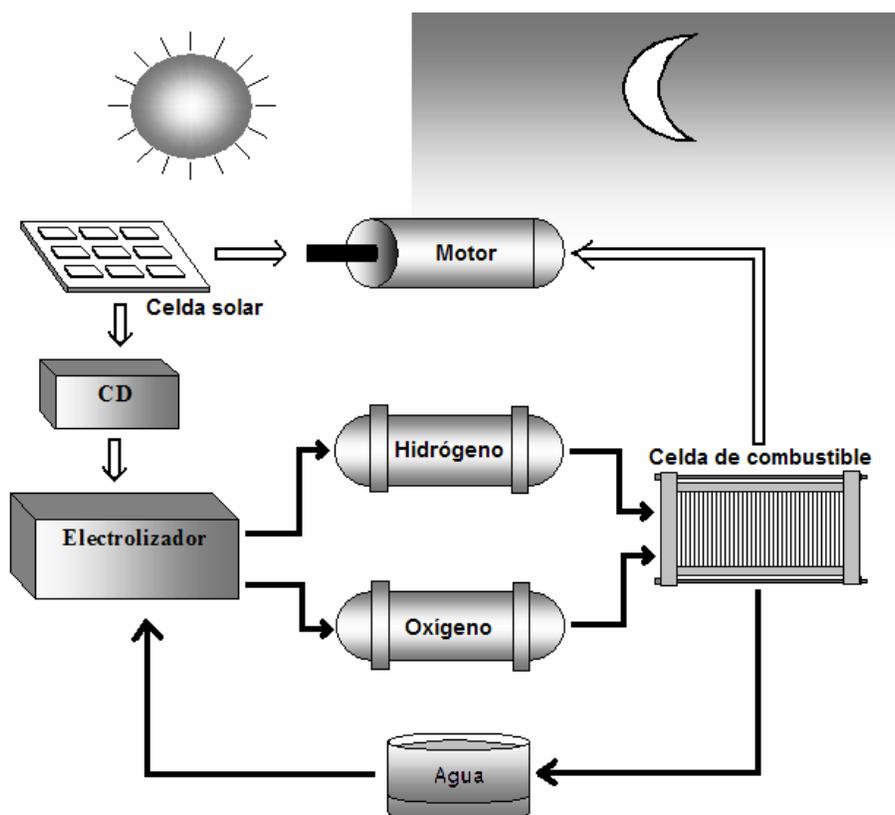
Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

En base a lo anterior, existen razones económicas y ambientales para fomentar el uso de fuentes alternas de energía siendo las energías renovables, limpias y disponibles las que representen una prioridad política de los gobiernos de los países desarrollados o en vías de desarrollo. El cambio climático global relacionado a la emisión de gases contaminantes de efecto invernadero y la necesidad de diversificar las fuentes primarias de energía han hecho que un número creciente de países en el mundo aprovechen la oportunidad ambiental y económica que representan la utilización de las fuentes renovables de energía. México no puede ser ajeno a esta realidad mundial. A través del desarrollo de fuentes de energías renovables, se tiene la oportunidad de contribuir al esfuerzo internacional no sólo de cuidar el medio ambiente, sino en lograr la autosuficiencia energética y al mismo tiempo obtener beneficios económicos y sociales con base en el uso de estas nuevas tecnologías que están revolucionando la forma en que producimos y consumimos la energía.

Se han propuesto una variedad de combustibles para ayudar a disminuir la contaminación ambiental y proporcionar la demanda de energía requerida por la humanidad. Estos combustibles incluyen gasolinas reformuladas, etanol, metanol, líquidos sintéticos tal como el dimetil éter extraído del gas natural o del carbón, gas natural comprimido e hidrógeno. De todas estas alternativas el hidrógeno ofrece el más grande potencial para disminuir la contaminación ambiental y los más grandes beneficios para complementar la demanda de energía. Al igual que la energía eléctrica, el hidrógeno podría ser una fuente de energía versátil, ya que se puede producir de una gran variedad de fuentes primarias de energía renovables (energía solar, eólica, hidroeléctrica, biomasa, etc.) y no renovables (petróleo, gas natural y carbón). Si el hidrógeno se obtiene de la descarbonización de algún combustible fósil, el CO₂ que se produce podría ser capturado y almacenado de forma segura para no contaminar. El hidrógeno puede ser usado como combustible en un motor de combustión interna con una alta eficiencia de conversión, o transformarse electroquímicamente en una pila de

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

combustible. El uso de pilas de combustible en un ciclo cerrado con el aprovechamiento de una energía renovable es la base del término denominado “Economía del Hidrógeno”.



Ciclo ecológico de un sistema solar-hidrógeno-pilas de combustible.

El término “Economía del hidrógeno” se maneja con el fin de describir un panorama diferente, donde los problemas de contaminación sean resueltos y nuestras necesidades energéticas sean cubiertas en forma permanente y segura, sin dañar el medio ambiente. La transición hacia una economía del hidrógeno puede poner fin a la dependencia del petróleo. Es importante independizar al mundo de la economía energética de los combustibles fósiles para limitar las emisiones de CO₂ y mitigar así

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

los efectos del calentamiento global sobre la ya castigada biosfera de la tierra. La creación de redes energéticas descentralizadas de hidrógeno entre usuarios finales hará posible el establecimiento de asentamientos humanos más dispersos y más sostenibles en relación con los recursos medioambientales y regionales existentes.

El presente libro conjunta los esfuerzos de un grupo de investigadores en el que se plantea contribuir al aseguramiento energético integral, basado en un sistema sustentable de electricidad solar-hidrógeno-pilas de combustible, para consolidar la práctica cotidiana en el uso y manejo eficiente de energía y contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías, para dar solución a problemas como lo es la contaminación y la escasez de recursos energéticos no renovables. Estas tecnologías son ecológicamente amigables ya que no contaminan, utilizan fuentes prácticamente inagotables como el sol y el hidrógeno, y son renovables. En particular, el hidrógeno como energético intermedio podría sustituir al petróleo y sus derivados en diferentes aplicaciones como son las baterías, las cuales en estado de agotamiento contienen materiales altamente tóxicos que no son fáciles de ser destruidos o reciclados. El hidrógeno en un futuro también podría desplazar a la tecnología del carbón, que es la causante directa de los cambios climáticos que actualmente vivimos. En las reuniones de Davos, Suiza este tema ha sido uno de los centrales, derivados de ese derroche de consumo en energía, sobre todo en la región de Norteamérica, en donde se consume el 25% de la energía total generada en el planeta, habitando tan sólo el 5% de la población total mundial.

Participantes en Megaproyecto de Energía

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPÍTULO 1. CELDAS SOLARES

Oswaldo Vigil Galán, Gerardo Contreras Puente

ESFM-IPN, Departamento de Física del Estado Sólido. UPALM, Av. IPN, Col.

Zacatenco, C.P. 07738, D.F. México.

1.1. Introducción

Dentro de las diferentes variantes de utilización de la energía solar, la fotovoltaica es la única que se convierte directamente en electricidad, sin utilizar agua, es versátil, silenciosa, se instala fácilmente, incluso por partes, generando energía renovable inmediatamente y en la actualidad tiene poco riesgo tecnológico.

Una desventaja importante que debe resolver la energía fotovoltaica es su costo. A finales de la década pasada se decía que la energía fotovoltaica se haría competitiva cuando el kW-hr de energía eléctrica descendiera del umbral de USA \$ 0.10 [1], pero en la actualidad con los altibajos tan drásticos del precio del barril de petróleo es difícil anunciar un pronóstico de competitividad en relación al precio del kW-hr producido por las fuentes de energía convencionales. En dependencia de las tecnologías de fabricación de los diversos paneles solares, el precio del kW-hr fotovoltaico es de 6 a 10 veces superior al precio del kW-hr producido por medios convencionales, sin embargo con el incremento de los volúmenes de producción de la energía fotovoltaica se reducen de manera importante los costos [2]. La construcción de plantas de 10-20 MW de energía fotovoltaica conectadas a la red también hace disminuir los costos [3]. A este punto, es importante resaltar la descentralización que se logra en la entrega de la energía a través de las instalaciones fotovoltaicas. En Europa, particularmente en Alemania, se ha logrado ir disminuyendo el precio del Watt, a través de una política gubernamental, que ha incentivado el uso de sistemas fotovoltaicos en los sectores públicos, empresariales y en la población en general. A los precios actuales el tiempo de amortización de un sistema fotovoltaico es de más de 10 años. Esto implicaría un

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

desestímulo para su implementación en los sectores anteriormente mencionados. Para solucionar esta situación en la Unión Europea 16 de 25 Estados miembros han establecido primas a la producción de energía solar fotovoltaica dentro del cálculo de la tarifa eléctrica o se ha establecido una reglamentación en la cuál a todas las instalaciones fotovoltaicas conectadas a la red se les paga un precio superior, a veces hasta de cuatro veces, el kW-hr que generan de la instalación, respecto al que consumen de la red [4]. Esto determina un factor de cuatro en el tiempo de amortización del sistema, es decir que de más de 20 años se reduce a cerca 4 años, por ejemplo contra la generación por centrales hidro-eléctricas, geo eléctrica etc.; y a cerca de 2 años contra la generación por diesel, lo cuál ha estimulado la instalación masiva de estos sistemas, lo que a su vez ha contribuido en la disminución del costo del Watt pico fotovoltaico [5]. Se prevé que en los próximos cinco años el precio del Watt fotovoltaico será totalmente competitivo en la Unión Europea, Japón y el resto de Asia, mientras que en los Estados Unidos, país que se incorporó a la utilización masiva de sistemas fotovoltaicos después de los citados anteriormente, se establecen distintas políticas por los diferentes estados de la Unión para alcanzar la competitividad de otras zonas geográficas del planeta.

Otra alternativa substancial es la disminución de los costos de producción del silicio, material del cual se producen casi el 90% de las celdas solares con la que se fabrican los paneles. Obtener silicio grado solar barato y abundante es el principal objetivo para la disminución del precio del kW-hr fotovoltaico.

El incremento en la energía de conversión de las celdas solares es otro camino en la disminución de los costos. Las celdas solares fabricadas en base a películas delgadas poseen un costo menor por área, al utilizar menos material, y aunque poseen una eficiencia menor que las de silicio convencional, el costo del Watt fotovoltaico puede llegar a disminuir hasta USA \$ 0.15 el kWatt-hr fotovoltaico [6].

A pesar de que todavía es necesario continuar trabajando en proyectos de investigación y desarrollo tecnológico para mejorar las eficiencias de las celdas solares y reducir sus costos; y que el año 2009 comenzó con una recesión económica global, el mercado fotovoltaico sigue creciendo. La capacidad fotovoltaica instalada en el año 2004 fue de 1,032 MW, mientras que el año 2007 se instalaron 2,260 MW. El mercado fotovoltaico creció de los MW a los GW. Países como Alemania y España entraron en la era de los MW en el 2007 y 2008, respectivamente. Países como Japón, USA e Italia son potenciales candidatos a un mercado mayor a 1GW, mientras que países como Corea, Francia, Portugal, Australia y Holanda son candidatos a un mercado entre 100MW y 1 GW [7].

1.2. Fundamentos Físicos de las Celdas Solares

Para la transformación de la energía de la radiación solar en electricidad se requiere que se cumplan tres aspectos fundamentales:

1. Existencia de una unión p-n.
2. Incidencia de fotones con energías igual ó mayor que la banda prohibida del semiconductor.
3. Producción de portadores de carga libres (electrones y huecos), difusión y separación de los portadores a través del campo creado en la unión ó recombinación y colección final de los portadores por los electrodos respectivos de la celda solar

Una celda solar es el dispositivo donde ocurren los tres eventos antes mencionados. La celda solar es un dispositivo electrónico constituido por una unión p-n que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Al incidir la luz sobre una celda solar genera un voltaje entre sus terminales y al mismo tiempo una corriente que circula por un circuito externo, produciendo una potencia $P = I \cdot V$ que puede ser empleada para energizar cualquier equipo, aparato o accesorio eléctrico.

Nótese que en la celda solar no hay elementos móviles necesarios para la transformación como en los métodos convencionales, que ocurren en una central eléctrica, la transformación de la energía se da entonces de manera directa.

Para entender el funcionamiento de una celda solar, es necesario comprender las propiedades de los elementos químicos y los materiales que la constituyen.

A temperatura ambiente la red cristalina de un sólido cristalino tiene una energía térmica determinada, provocando que los electrones oscilen con mayor amplitud, causando que algunos electrones adquieran energía excedente que les permita poder escapar del enlace que los mantienen unidos a los átomos, convirtiéndose en electrones libres que participen en la conducción eléctrica. Dependiendo de la energía propia que se necesita en cada cristal para que un electrón de valencia pueda estar libre del enlace, los sólidos cristalinos, éstos se dividen en conductores, semiconductores y aislantes.

Los átomos que conforman los elementos semiconductores son aquellos que se encuentran en el grupo IV de la tabla periódica, fundamentalmente el Si y el Ge. También existen compuestos semiconductores, formados por la combinación de elementos del grupo III y V (llamados semiconductores III-V, como el GaAs, el GaP, el GaSb, el InP, y otros) y por la combinación de los elementos del grupo II y VI (llamados semiconductores II-VI, como el ZnSe, el CdTe, el CdS, el ZnS, etc.).

Otros compuestos semiconductores han sido obtenidos a través de la combinación de elementos de la tabla periódica, agrupándose bajo la denominación de compuestos IV-IV como el SiC, IV-VI como el PbS, V-VI como el Bi_2Te_3 y compuestos ternarios como el CuInSe_2 , o el HgCdTe lo cual haría interminable esta relación y cuyas propiedades

permiten utilizarlos en una amplia gama de aplicaciones como detectores infrarrojos, diodos emisores de luz, sensores de gases y por supuesto, en celdas fotovoltaicas.

El silicio es el material semiconductor más común en la naturaleza. Se emplea en toda la microelectrónica con el cuál se fabrican los circuitos integrados y se ha logrado un gran progreso en la producción casi perfecta de estos cristales.

El rasgo más distintivo de un semiconductor es su representación en los llamados esquemas de bandas. Estas bandas se muestran esquemáticamente en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Representación esquemática del diagrama de bandas de un semiconductor.

Cuando un electrón de valencia rompe su enlace y pasa a la banda de conducción deja atrás un enlace suelto que puede ser ocupado por otro electrón que se encuentra en la banda de valencia. Este movimiento es equivalente al movimiento de una carga positiva a través del cristal. Es mucho más conveniente analizar este espacio vacío, al cual se le llama *hueco*, que el conjunto total de los electrones restantes. El *hueco* es así similar al electrón pero con carga positiva. La Figura 1.2 muestra esquemáticamente el movimiento de electrones y huecos libres bajo la acción de un campo eléctrico externo. Nótese que el electrón se mueve hacia el potencial positivo en tanto el hueco lo hace hacia el potencial negativo.

El concepto de banda prohibida o “Gap” de energía es fundamental para el funcionamiento de una celda solar. Para una eficiente operación de una celda solar las propiedades esenciales de los materiales semiconductores están caracterizadas por los siguientes parámetros:

- la banda prohibida
- el número de portadores de carga libre que contribuyen a la conducción
- los procesos de generación y recombinación de los portadores libres cuando incide la luz

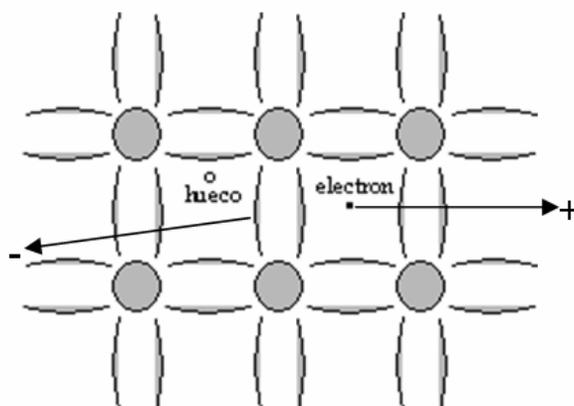


Figura 1.2. Representación esquemática del movimiento de electrones y huecos libres bajo la acción de un potencial aplicado.

La unión p-n es el elemento base de una celda solar. La formación de una unión p-n requiere la existencia de una región de conductividad tipo-p (huecos mayoritarios) y otra de conductividad n (electrones mayoritarios). Por lo general un semiconductor de conductividad tipo-p o tipo-n se obtiene mediante un proceso de dopaje o impurificación del material, que consiste en introducir en la red cristalina del semiconductor elementos de otros grupos de la tabla periódica. El Silicio adquiere conductividad tipo-p, dopándolo con elementos del grupo III (por ejemplo B) y conductividad tipo-n dopándolo con

elementos del grupo V (por ejemplo As). En compuestos semiconductores las conductividades tipo-p y n pueden lograrse por deficiencias estequiométricas. Por ejemplo el CdTe es un compuesto semiconductor que puede obtenerse con conductividad tipo-p por exceso de Te en la red cristalina y el CdS con conductividad tipo-n, por exceso de Cd.

Una unión p-n se obtiene “uniendo” semiconductores con conductividades tipo-p y tipo-n. Si las regiones p y n son hechas del mismo material, decimos que se ha formado una homounión. En el caso de que las regiones n y p sean de materiales distintos, decimos que se ha formado una heterounión. Las celdas solares son fabricadas tanto con homouniones, como con heterouniones. El rasgo más distintivo en una unión p-n para la transformación fotovoltaica es la existencia de un campo eléctrico, que es el responsable de separar las cargas libres creadas por la absorción de los fotones provenientes de la radiación incidente. El valor de este campo eléctrico es del orden de 10^5 V/cm, que representa un valor inmenso, únicamente como comparación para el rompimiento dieléctrico del aire se requieren 3×10^3 V/cm, lo que es una magnitud de campo eléctrico 33 veces menor que el que existe entre las uniones semiconductoras n y p. Obviamente en una unión p-n no existe un voltaje de 10^5 V, pero la distancia entre las regiones p y n, tampoco es de 1 cm. Un valor típico de voltaje en una unión p-n es de 1 V, siendo la distancia entre las regiones p y n de unas 0.1 micra ($1 \text{micra} = 10^{-4}$ cm.), por lo que 1 V aplicado a una distancia de 0.1 micra entre dos placas, produce el mismo campo que el de 10^5 V aplicado a una distancia de 1cm entre dos placas.

La radiación solar incidente es absorbida por el semiconductor en dependencia del valor de su banda prohibida, creando pares electrón-hueco fuera del equilibrio. En la región-p los huecos, fuera del equilibrio, creados por la absorción de la luz, no modificarán el número de huecos en equilibrio sustancialmente, sin embargo en la misma región-p, los electrones originados por la radiación solar experimentarán un cambio en la

concentración respecto a su concentración de equilibrio. Análogamente ocurre con los huecos fuera del equilibrio en la región-n, de manera que los portadores minoritarios (electrones en la región-p y huecos en la región-n) son los que gobiernan el mecanismo de conducción. Los pares electrón-hueco que arriban a la región del campo eléctrico de la unión p-n son separados por este, contribuyendo a la corriente. Los pares que no alcanzan la región de la unión p-n se recombinan y transforman su energía en calor.

Los pares electrón-hueco creados por la luz no generan en si mismo una potencia eléctrica, porque para ello se necesita que aparezca un voltaje entre los terminales de la unión el cual surge mediante un proceso conocido como efecto fotovoltaico. La separación de huecos y electrones debido al campo eléctrico de la unión p-n provoca que los electrones se muevan hacia la región-n y los huecos hacia la región-p. Bajo la condición de corto circuito ($V = 0$) la corriente que fluye por el circuito exterior es la corriente generada por la luz I_L . Bajo condición de circuito abierto, aparecerá un voltaje en los extremos de la unión.

De esta manera los mecanismos físicos básicos en la operación de una celda solar son:

- a) creación en el semiconductor de pares electrón-hueco generados por la absorción de la radiación solar (absorción de fotones)
- b) separación de los pares electrón-hueco por el campo de la unión p-n generando una corriente I_L
- c) aparición de un voltaje entre los terminales de la celda solar.
- d) utilización de la potencia eléctrica a través de una carga exterior.

En la Figura 1.3 se muestra el esquema general de una celda solar, fabricada con silicio.

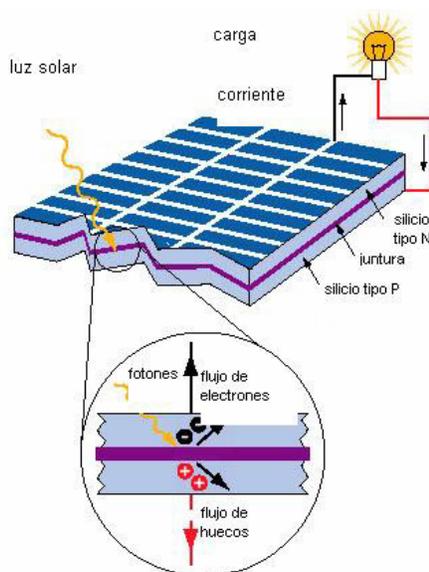


Figura 1.3. Estructura de una celda solar de Silicio

A partir de una curva I - V (corriente vs. voltaje), los parámetros importantes para caracterizar a una celda solar son: la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} , el factor de llenado o de forma FF y la eficiencia η .

La corriente de corto circuito es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda solar está cortocircuitada. El valor de I_{sc} depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz. La corriente de corto circuito es proporcional a la intensidad de la luz incidente sobre la celda solar.

El voltaje a circuito abierto es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar y ocurre para valores de corriente nulo. El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización positiva o directa de la unión p-n cuando la luz incide sobre la celda solar.

La corriente de cortocircuito y el voltaje a circuito abierto son los máximos valores de corriente y voltaje que se pueden extraer de una celda solar, sin embargo en estos puntos de operaciones la potencia $P = I \cdot V = 0$. Por ello es necesario encontrar un punto de la curva I - V en donde el producto $I \cdot V$ tenga un máximo valor. En la Figura 1.4 se muestra que este punto corresponde a (I_{mp}, V_{mp}) . El factor de llenado se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto $I_{sc} \cdot V_{oc}$ [8]:

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

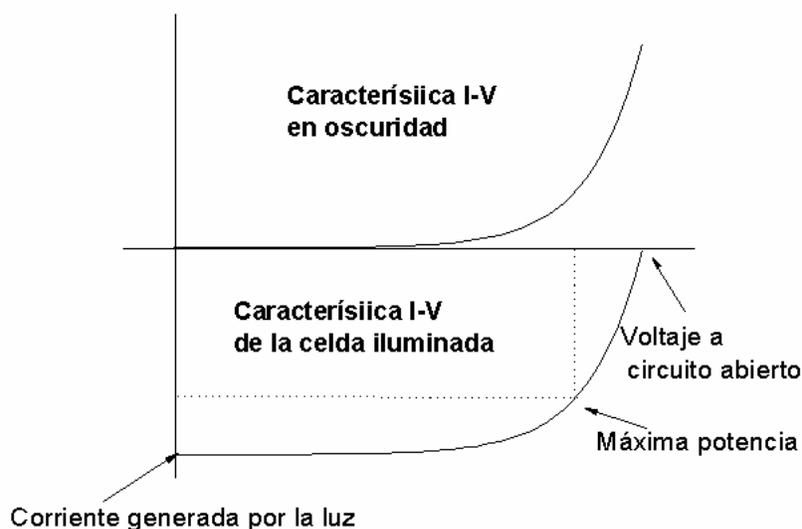


Figura 1.4. La dependencia I - V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación.

La eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica es la figura de mérito de toda celda solar. La eficiencia de conversión o simplemente eficiencia se define como la razón de la potencia eléctrica máxima que suministra la celda entre la potencia (P) de la radiación solar que incide sobre de esta:

$$\eta = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{P} = \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P} FF \quad (2)$$

La eficiencia depende de muchos factores. Por ejemplo el espectro de radiación solar no es el mismo en el espacio extraterrestre, que en un país del trópico ó uno nórdico. También la eficiencia depende de la temperatura a la cual está sometida la celda solar, de la intensidad de la radiación, de los mecanismos de recombinación, en fin de la suma de factores de los cuales dependen I_{sc} , de V_{oc} y FF . Por ello, se ha establecido un conjunto de normas para poder comparar el funcionamiento de unas celdas con otras. En general, se trata de obtener altos valores de corriente de corto circuito, voltaje a circuito abierto y factor de llenado para alcanzar elevados valores de conversión de energía solar en eléctrica. Los diferentes parámetros de una celda solar se muestran en la Figura 1.4.

1.3. Celdas solares de silicio.

1.3.1. Parámetros de una celda solar de silicio.

Cálculos teóricos demuestran que para la transformación de la energía solar en electricidad, mediante el efecto fotovoltaico, el valor ideal de la banda prohibida del semiconductor debe ser cercano a 1.45 eV. Además para una mayor eficiencia en el proceso de absorción de los fotones, el material debe ser de “gap-directo” es decir que de acuerdo a las leyes de conservación de la energía y el momentum, sólo debe producirse la interacción fotón-electrón (en los llamados materiales a “gap-indirecto”, la ley de conservación del momentum requiere la interacción fotón-electrón-fonón). El silicio tiene un valor de banda prohibida a temperatura ambiente de 1.1 eV y pertenece a los semiconductores de gap-indirecto, por lo que no es el semiconductor idóneo para la fabricación de celdas solares, sin embargo es el más utilizado con estos fines debido

a su amplio uso en la microelectrónica y a su relativa abundancia. Las eficiencias récord de celdas solares de silicio monocristalino es del orden del 22%.

En la Figura 1.5 se muestra un gráfico de la dependencia de la eficiencia de las celdas solares de distintos semiconductores en función del valor de su banda prohibida.

Para el diseño básico de celdas solares de silicio las limitantes fundamentales son la reflexión superficial, la colección de portadores, la recombinación de estos y las pérdidas por resistencia parásita.

A continuación se detalla las diferentes componentes de una celda típica de silicio.

- Material del sustrato: El silicio cristalino domina actualmente el mercado fotovoltaico, con un 80 % del producto real. Esto se debe en parte a la prominencia del silicio en el mercado de los circuitos integrados, lo que generó una avalancha de datos experimentales y teóricos sobre el mismo, además de ser un elemento muy abundante en la naturaleza. El silicio no tiene los valores óptimos de los parámetros necesarios para ser utilizado en celdas solares. Su ancho de banda prohibida es ligeramente pequeño para una celda solar óptima, además debido a que es un material de “gap” indirecto, su coeficiente de absorción es bajo. Sin embargo, su incidencia en la industria de semiconductores lo hace un competidor muy difícil de superar.
- Espesor de la celda: El espesor de una celda solar optimizada con atrapamiento de luz y buena pasivación superficial esta alrededor de las 100 μm . Sin embargo, celdas con espesores entre 200 y 500 μm son típicamente usadas, tanto por razones prácticas de maniobrabilidad como por la pasivación superficial.
- Dopaje de la base: Un alto dopaje de la base conlleva a altos valores de Voc y bajas resistencias, pero también resulta en un cristal más imperfecto y dañado lo cual provoca pequeñas longitudes de difusión. Valores de resistividad eléctrica recomendables para las aplicaciones fotovoltaicas están en el entorno de 0.1 y 1 $\Omega\text{-cm}$.

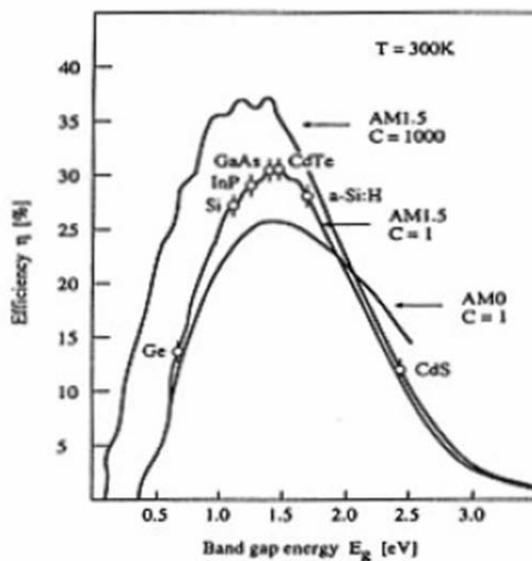


Figura 1.5. Eficiencia teórica de las celdas solares vs. el valor de la banda prohibida del semiconductor

- Control de la reflexión (texturado superficial): La superficie frontal es texturada para disminuir la reflexión aumentando la cantidad de luz que entra en la celda. En la práctica sobre la superficie texturizada se deposita una capa de óxido de estaño o nitruro de silicio, disminuyendo prácticamente todas las pérdidas por reflexión.
- Dopaje del emisor (tipo n): El silicio tipo n tiene una calidad superficial mucho mayor que el p, por lo que se sitúa en la parte frontal de la celda, en tanto es en esta donde se absorbe menos luz. Existen otros aspectos tecnológicos como la facilidad de impurificar el silicio con fósforo y lograr niveles muy altos de dopaje ($10^{20} - 10^{21}$ Átomos /cm³).
- Espesor del emisor (0.2 y 0.5 μm): Una fracción importante de la luz incidente es absorbida a una distancia de 0.1 a 3 μm de la superficie frontal. Haciendo el emisor muy fino, se logra que una parte importante de los portadores fotogenerados se crearán dentro de la base de la celda y muy cercanos a la unión p-n.
- Máscara del enrejado: El enrejado metálico sombrea la celda con respecto a la radiación incidente, por lo que se debe establecer un compromiso entre la colección de luz y la resistencia del metal de contacto.

- **Contacto posterior:** El contacto posterior es mucho menos importante que el frontal, debido a que está mucho más alejado de la unión. Este adquiere importancia al aumentar las eficiencias y a medida que las celdas se hacen más finas.

La geometría que optimiza el enrejado es la de dedos de 20 a 200 μm de ancho, con 1-5 mm de distancia entre ellos. En la Figura 1.6 se muestra una celda solar de silicio con enrejado.

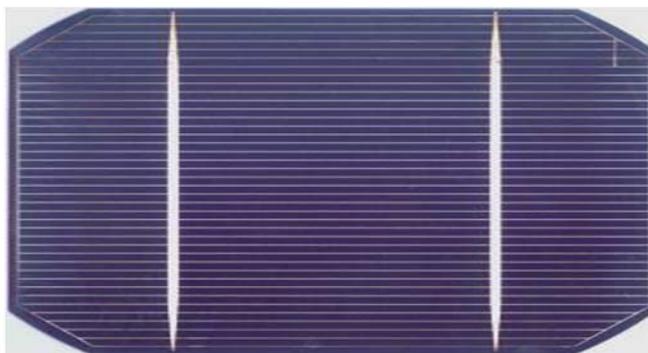


Figura 1.6. Enrejado de una celda solar comercial

1.4. Algunos tipos de celdas solares de silicio.

1.4.1. Celdas Solares de Contacto Enterrado.

Las celdas solares de contacto enterrado están basadas en una tecnología comercial de alta eficiencia, la cual consiste en surcos formados por láser rellenos de metal. La tecnología del contacto enterrado supera muchas de las desventajas asociadas con los contactos serigráficos lo cual permite obtener celdas de altas eficiencias. Un esquema de una celda de contacto enterrado se muestra a continuación en la Figura 1.7.

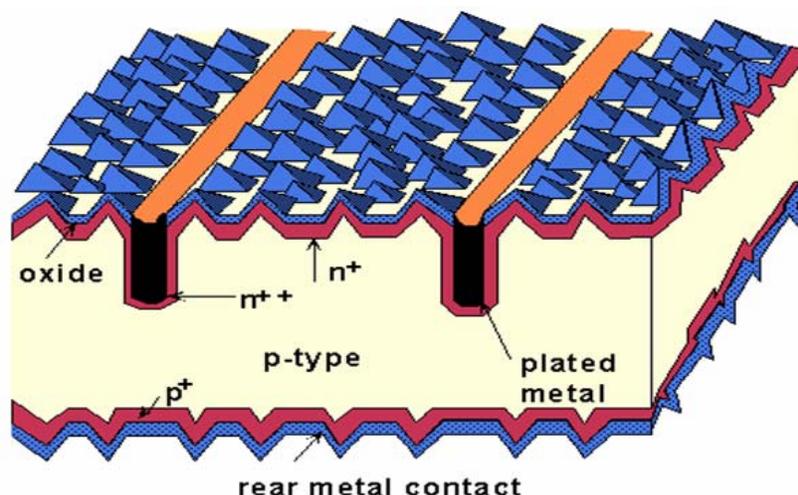


Figura 1.7. Esquema de una celda de contactos enterrados

En una estructura de contactos enterrados, las pérdidas por sombreado serán sólo de 2 a 3%. Las ventajas de la tecnología de celdas solares de contactos enterrados de alta eficiencia es que el costo de una celda solar de contactos enterrados es similar a la de una hecha por serigrafía, sin embargo al obtenerse una eficiencia más alta se produce electricidad a más bajo costo. Una ventaja adicional de la tecnología del contacto enterrado es que puede usarse para los sistemas que trabajan bajo concentración.

1.4.2. Celdas Solares de alta eficiencia.

Las celdas solares de alta eficiencia cuestan considerablemente mucho más producirlas, que las celdas normales de silicio y se usan típicamente en automóviles solares o aplicaciones del espacio.

Las celdas hechas a la medida para el automóvil tienen eficiencias superiores al 20%.

En la Figura 1.8 se muestra la característica I-V de una celda de alta eficiencia y en la Figura 1.9 el diseño de un automóvil fabricado con este tipo de celdas.

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
 Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
 (Editor), México, 2009
 ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

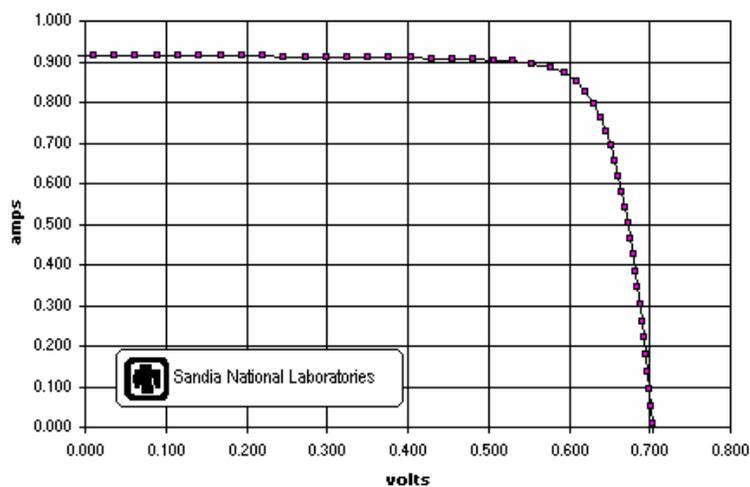


Figura 1.8. Celda de alta eficiencia, área: 22 cm^2 ; J_{sc} : 41.3 mA/cm^2 ;
 V_{oc} : 703 mV, FF: 0.81; Eficiencia: 23.5%



Figura 1.9. Automóvil Honda premiado en 1996 en la Carrera Solar Mundial

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

1.5. Diferentes tipos de Celdas solares

1.5.1. Celdas solares a películas delgadas

Las celdas solares a películas delgadas se basan en el uso de sólidos policristalinos y amorfos. Por esta razón antes de abordar las distintos tipos de celdas fabricadas a películas delgadas, basadas en materiales policristalinos y amorfos, abordaremos, de manera muy general, las propiedades básicas de los mismos.

Un sólido en general presenta tres formas microscópicas en su estructura: el sólido monocristalino; el sólido policristalino y el sólido amorfo. Un sólido monocristalino se caracteriza por el arreglo periódico de sus átomos, formando una estructura cristalina dada. Este arreglo periódico está caracterizado por un potencial también periódico, llamado potencial cristalino. Los portadores de carga están sujetos a la interacción con este potencial, la cual se caracteriza en que algunas de las propiedades del portador de carga difieran de las que el mismo posee en el vacío. En el caso de un material amorfo el arreglo del potencial es aleatorio, existiendo fluctuaciones tanto de las alturas de los pozos de potencial como de la distribución espacial de estos. Estamos en presencia de un sólido policristalino, cuando existen regiones en el sólido formadas por granos o clusters monocristalinos, separados por las fronteras entre granos. Este último factor determina que además de existir el potencial periódico de la red, exista una barrera de potencial intergranular, la cual es una auténtica barrera para el flujo de portadores en el sólido, si por ejemplo el mismo está sujeto a un campo eléctrico externo. El rasgo distinto en un sólido policristalino, respecto al mismo sólido monocristalino, es la disminución de la movilidad de los portadores de carga, lo cual se traduce a una disminución de la conductividad eléctrica del sólido en cuestión.

De la definición del policristal, pudiéramos redefinir un monocristal como policristal de un solo grano, de tal forma que un aspecto importante en un policristal es el tamaño de

grano. A mayor tamaño de grano menor fronteras de grano, es decir que en la medida en que se obtengan granos grandes en una técnica de crecimiento, mejores propiedades eléctricas, morfológicas y estructurales se obtendrán.

¿Qué aspectos pueden influir en la eficiencia de conversión de una celda solar fabricada con materiales policristalinos? En primer lugar el transporte de corriente como fue señalado antes. Además la frontera de granos son sumideros para los portadores de carga, debido a la recombinación o “atrapamiento” de los mismos en los estados superficiales creados en las fronteras. Un factor a tener en cuenta es el hecho de que la incidencia de luz, disminuye la barrera de potencial intergranular y con ello se mejoran las propiedades de transporte de portadores. Este aspecto unido al hecho de que los costos de producción de materiales policristalinos son, en general, mas bajos que los correspondientes al mismo material monocristalino, tiene una incidencia directa en el costo de producción de la celda y por lo tanto en el del watt-pico, sin embargo la eficiencia de conversión es mas baja en los primeros respecto a los segundos, por lo que es necesario toda un desarrollo de la ciencia de materiales para producir celdas solares policristalinas a bajo costo y alta eficiencia. Es este, el reto actual en esta tecnología.

En el caso de los sólidos amorfos el problema fundamental a resolver se basa en la alta densidad de defectos creados por la incompletes de los enlaces de los átomos que lo constituyen. Los efectos de este aspecto en las celdas solares se abordarán específicamente en el caso del silicio amorfo, el único material de este tipo con potencialidades en el campo de las aplicaciones fotovoltaicas.

En la Figura 1.10 se muestra una foto microscópica de un policristal de CdTe, tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM). En la misma se observa, muy

definidamente la formación de cúmulos cristalinos, que en su conjunto constituyen el semiconductor policristalino.

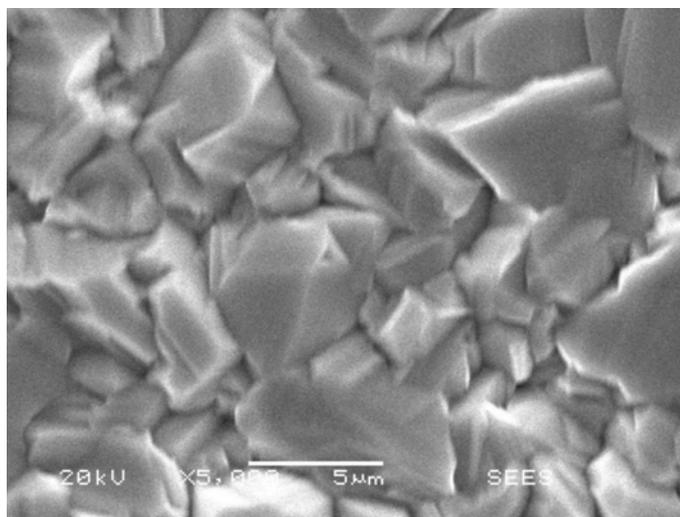


Figura 1.10. Fotografía de SEM de una muestra policristalina.

Se pueden observar los diferentes cúmulos constituyentes del policristal.

1.5.2. Celdas Solares policristalinas en base al CdTe

El CdTe (Telurio de Cadmio) es un semiconductor de los llamados II-VI, que posee las propiedades óptimas para su utilización en celdas solares, tiene un alto valor del coeficiente de absorción y un ancho de la banda prohibida de 1.42 eV a temperatura ambiente óptimo para el acoplamiento con el espectro de la radiación solar. El hecho de que el CdTe sea un gran absorbente de la radiación solar, permite la utilización de capas delgadas, disminuyendo el costo del dispositivo. Además el CdTe es uno de los pocos semiconductores II-VI que puede ser obtenido con conductividad tipo p y n, lo que permite la fabricación de homouniones. Sin embargo, las celdas solares fabricadas en base a CdTe muestran una elevada recombinación superficial, lo cual determina bajos valores de corriente de corto-circuito. Por esta razón, la homounión de CdTe ha

sido sustituida por una heterounión del tipo CdS/CdTe., en donde el CdS se utiliza para pasivar la superficie de CdTe, al tiempo que posee una banda energética prohibida de 2.4 eV permitiendo que buena parte del espectro solar sea absorbido en el volumen del CdTe.

El hecho de utilizar dos materiales diferentes impone ciertas restricciones a sus propiedades físicas. Ambos semiconductores deben poseer parámetros reticulares lo más cercanos posibles, constantes dieléctricas próximas, además el material ventana (CdS) debe tener una conductividad mucho mayor que el absorbente (CdTe) para que la mayor parte de la zona empobrecida se encuentre en el semiconductor de superior absorción. En el caso de heterouniones policristalinas; debe existir además un acople entre granos de ambos semiconductores, que mejoren sus propiedades eléctricas y ópticas.

1.5.3. Celdas solares policristalinas en base a CuInSe_2 y sus aleaciones

El CuInSe_2 (diseleniuro de cobre indio) es un semiconductor con valor de banda prohibida de 1.2 eV a temperatura ambiente y posee un alto coeficiente de absorción de la radiación. Se obtiene con conductividad tipo p y acopla bien estructuralmente con el CdS.

La configuración de la celda es similar a la del CdS/CdTe, sólo cambiando el tipo de TCO (ZnO:Al en lugar del $\text{SnO}_2:\text{F}$ y el contacto del material absorbente).

La inclusión de Ga para obtener un compuesto semiconductor con valor de banda prohibida mayor, más cercano al mejor acople con la radiación solar, contribuyó a mejorar la eficiencia en celdas con estructuras del tipo $\text{CdS/CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Las eficiencias record alcanzadas por las celdas construidas en base a películas delgadas policristalinas de CdTe y CuInGaSe_2 son de 16.5 y 19.2 % respectivamente. Las estructuras típicas de estas dos configuraciones se muestran en las Figuras 1.11 y 1.12.

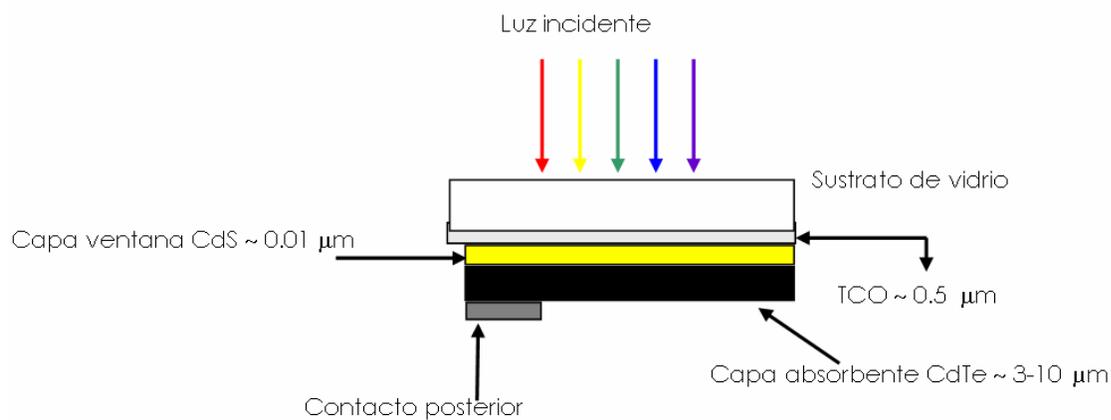


Figura 1.11. Estructura de una celda solar del tipo CdS/CdTe

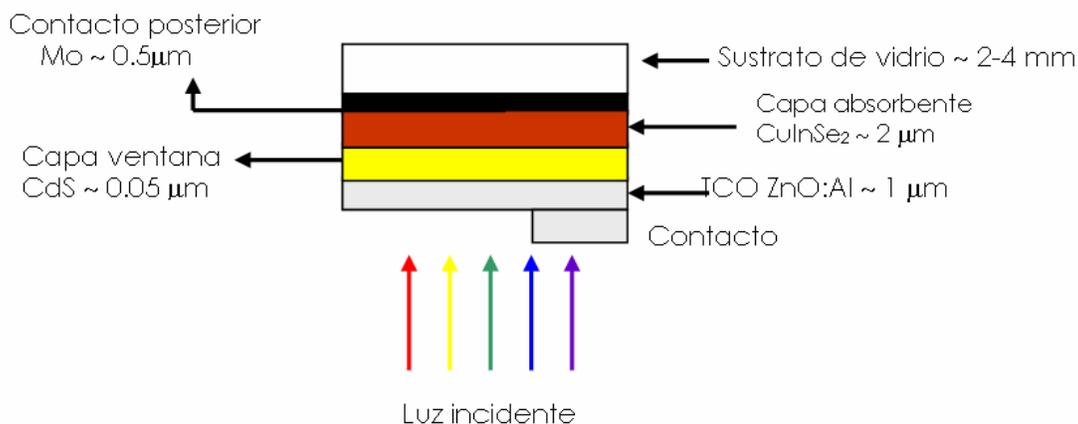


Figura 1.12. Estructura de la celda CdS/CuInSe₂

1.5.4. Celdas solares en base al silicio amorfo.

El silicio amorfo es una película delgada con bajo orden lejano en el arreglo atómico. El silicio amorfo se caracteriza por tener una alta densidad de estados localizados (del orden de 10^{19} cm^{-3}), los cuales actúan como centros de recombinación, reduciendo el tiempo de vida y la longitud de difusión de los portadores. Además el nivel de Fermi es desplazado de tal forma que no se logra un efectivo dopaje n o p, por lo cual este material no resulta útil para la electrónica. La situación anterior cambia si se incorpora alrededor del 10% de hidrógeno. El hidrógeno pasiva una gran parte de los estados creados por los enlaces incompletos del silicio amorfo, reduciendo la densidad de estos a 10^6 cm^{-3} . Con esto es posible lograr el dopaje n ó p. El nuevo material llamado silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se convierte en un material de interés para los dispositivos semiconductores y en especial para las celdas solares. El a-Si:H tiene un borde de absorción óptica mayor que el silicio monocristalino (1.75 y 1.1eV respectivamente). Se requiere de 1 a $2 \mu\text{m}$ de espesor de a-Si:H para absorber prácticamente toda la radiación con energías por encima de su borde de absorción. El a-Si:H posee sin embargo muchas de las propiedades del silicio monocristalino. Todas estas condiciones determinan que el a-Si:H se considere como una buena elección de celdas solares de películas delgadas. Las propuestas de celdas solares de a-Si:H se basan en la fabricación de una estructura tipo p-i-n (región p- región intrínseca- región n). La estructura p-i-n se muestra en la Figura 1.13.

Uno de los problemas a superar en las celdas solares fabricadas con materiales hidrogenados es, que aún disminuyendo la densidad de defectos, su densidad sigue siendo alta, aumentando bajos los efectos de tratamientos térmicos, particularmente a la exposición a luz de alta intensidad (degradación óptica). Este hecho es considerado como una de las limitaciones del a-Si:H comparados con las celdas a películas delgadas policristalinas. En la Tabla 1.1 se muestra las eficiencias alcanzadas en celdas solares policristalinas y de silicio amorfo [9].

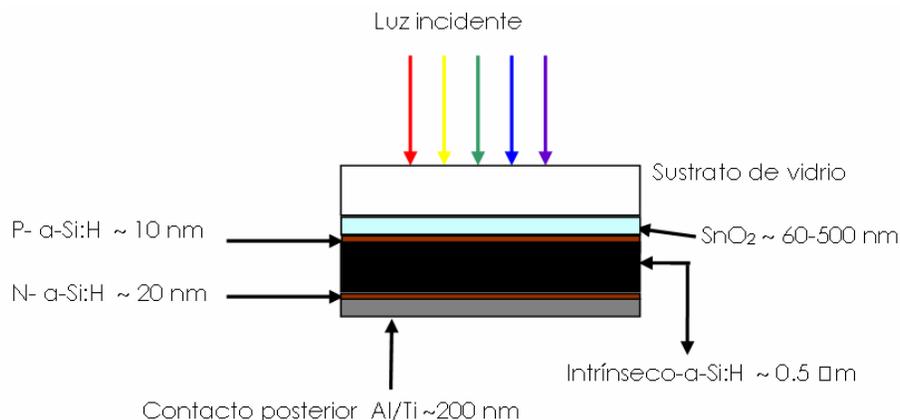


Figura 1.13.- Estructura de una celda solar del tipo p-i-n de a-Si:H CdS/CdTe

Actualmente se realizan celdas solares en el que la unión (pin) se hace en base a silicio microcristalino en vez de silicio amorfo, tratando de evitar problemas tales como inestabilidad del silicio amorfo y sus pequeños parámetros de transporte eléctrico (movilidad y tiempo de vida) que causan bajas eficiencias. Es decir, se tratará de tener la ventaja de las capas delgadas, como cuando se usa silicio amorfo, y al mismo tiempo mejores parámetros de transporte que el silicio amorfo, tendiendo a los del silicio poli o mono-cristalino. A este tipo de celdas solares de capa delgada de silicio (2 a 5 μm se les conoce como celdas solares STAR (Surface Textured and Enhanced Absorption with a Back Reflector). Una celda STAR con únicamente 2 micras en la región activa, genera corriente de 25 mA/cm² y un factor de llenado del 77%, con lo cual se alcanza una eficiencia del 10%. Mas recientemente se han reportado celdas tipo STAR con una estructura híbrida con silicio amorfo en donde alcanzan una eficiencia de 14.7% en un área de 1 cm². En la actualidad varias empresas productoras de celdas y módulos fotovoltaicos han implementado la tecnología de celdas híbridas amorfo-microcristalino con el propósito de incrementar su producción hacia el futuro.

Tabla 1.1. Eficiencias de conversión alcanzadas en el laboratorio para diversas tecnologías de películas delgadas fotovoltaicas

Tipo de celda	Eficiencia en celdas (%)	Eficiencia en módulos (%)
a-Si:H	13	8
CuInSe ₂	19	12
<i>CdTe</i>	16	10

En años recientes se ha incrementado el interés en celdas solares a películas delgadas ligeras y flexibles tanto para aplicaciones espaciales como terrestres, las cuales requieren muy alta potencia específica, definida como la potencia eléctrica suministrada por un módulo solar respecto al peso del mismo. Celdas solares a películas delgadas pueden alcanzar más de 2 kW/kg de potencia específica. Celdas solares de estructura CIGS con eficiencias de 14% han sido procesadas sobre sustratos plásticos flexibles de polímeros. La mayor eficiencia alcanzada en celdas de CdTe es de 11% mientras que eficiencias en el rango de 3.5-8% han sido reportadas en celdas de CdTe procesadas sobre sustratos flexibles metálicos.

La comercialización de celdas a películas delgadas ha tenido su mayor impulso en los E.U. con nuevas plantas tal como la empresa “United Solar Systems Corporation” que produjo 22 MW de silicio amorfo en el 2005, y con una segunda planta de 30 MW de silicio amorfo sobre lámina de acero flexible comenzó su producción en el 2006. Los planes de expansión de esta compañía son de 300 MW para el 2010, comenzando con una producción en línea de 50 MW en el 2007.

“First Solar” de E.U. ha anunciado una producción de 20 MW en módulos en base a CdTe con un plan prospectivo de 70 MW en el 2006.

Paralelamente en Europa se proyecta la producción de 100 MW en línea a mediados del 2007.

“Shell Solar” produjo 2 MW de módulos fotovoltaicos en base a CIS y anunció la puesta en marcha de una nueva planta en Suiza.

“Global Solar” produjo más de 1 MW de módulos fotovoltaicos en base a CIS sobre acero y la “Iowa Thin Film Technologies” produjo alrededor de 100 KW para aplicaciones específicas de pequeñas potencias.

1.6 Paneles Fotovoltaicos, diseño y estructuras de arreglos fotovoltaicos. Conexiones de las celdas solares en el panel fotovoltaico.

Un módulo fotovoltaico (FV) no es más que un arreglo de celdas solares individuales conectadas eléctricamente entre sí, para de esta manera sumar la potencia de salida de cada una. Las celdas solares son encapsuladas para ser protegidas del ambiente y para que los usuarios sean también protegidos de posibles accidentes eléctricos. Un conjunto de módulos conectados entre sí conforman un panel. El conjunto de varios paneles constituye un sistema fotovoltaico, Figura 1.14.

Varios aspectos en el diseño de los módulos FV, que pueden reducir el rendimiento de la potencia del módulo o su tiempo de vida, deben ser evaluados. Los efectos más importantes en módulos FV o en arreglos son:

- Pérdidas debido a la interconexión de celdas solares con distintas características.
- La temperatura del módulo.
- Modos de fallas de módulos.

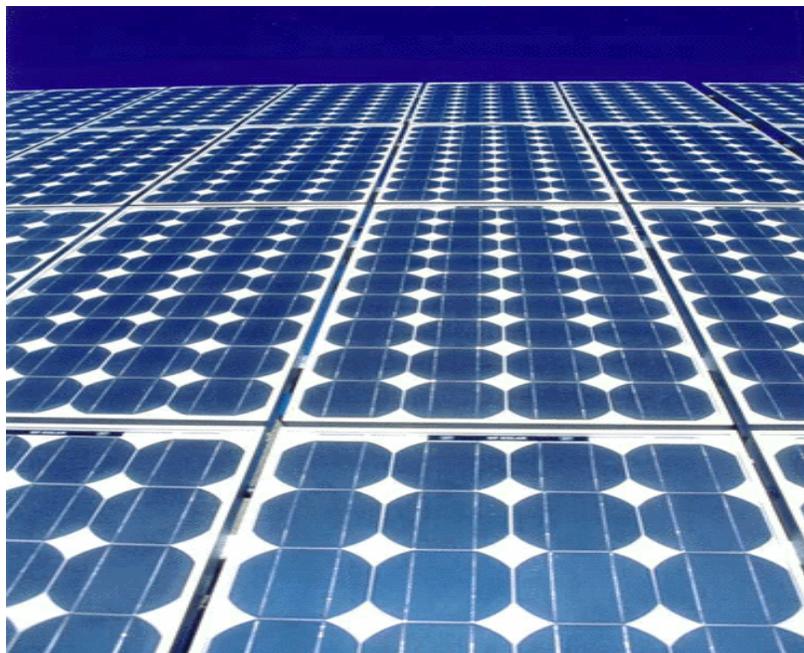


Figura 1.14. Sistema de paneles FV consistente de múltiples módulos FV interconectados entre si.

La vida útil del módulo está entre los 25 y 30 años para el silicio cristalino ó de volumen, indicando la robustez de un módulo FV encapsulado.

El esquema de las diferentes componentes de un módulo FV se muestra en la Figura 1.15, donde se observa la superficie superior, en este caso vidrio con bajo contenido de hierro que garantice una buena transmisión de la luz solar, el EVA como material encapsulante y el Tedlar como superficie posterior.

La densidad de empaquetamiento de las celdas solares en un módulo FV se refiere al área del módulo que se cubre con celdas solares respecto al área total del módulo. La densidad de empaquetamiento influye en su temperatura de operación así como el costo final del módulo.

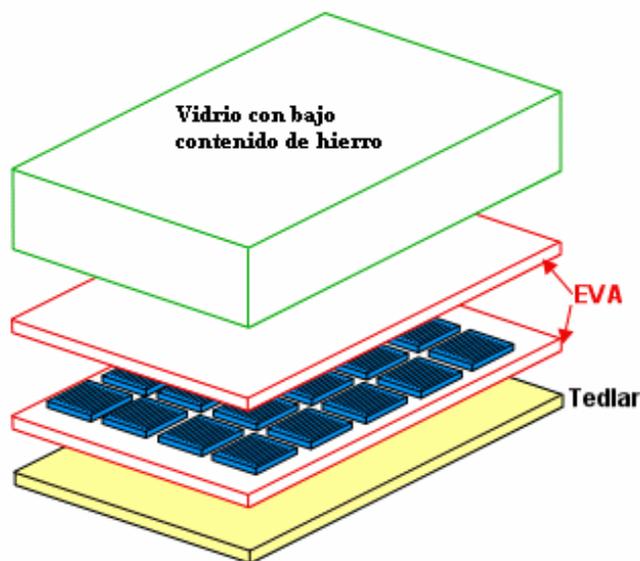


Figura 1.15. Materiales típicos utilizados en los módulos de silicio

En los módulos típicos FV de silicio, las múltiples celdas solares individuales están casi siempre conectadas en serie, para aumentar el voltaje. Normalmente el voltaje del módulo FV se escoge que sea compatible con una batería de 6 ó 12 volts. Una celda solar de silicio de manera individual tiene un voltaje de sólo 0.6 V bajo iluminación AM1.5 y 25 °C. Teniendo en cuenta una reducción esperada del voltaje debido al incremento de la temperatura y al hecho de que una batería puede exigir voltajes de 15 V o más, la mayoría de los módulos contienen 36 celdas solares en serie. Esto da un voltaje de circuito abierto de aproximadamente 21 volts bajo condiciones normales de prueba, y un voltaje de operación a máxima potencia y temperaturas de trabajo de aproximadamente 17 o 18 V. El voltaje en exceso restante es incluido para considerar las caídas de voltaje causadas por otros elementos del sistema FV, incluidas el funcionamiento lejos del punto de máxima potencia y reducciones de la intensidad de la luz. Mientras que el voltaje del módulo FV está determinado por el número de celdas solares conectadas en serie, la corriente que circula a través del módulo, depende

principalmente del área de las celdas solares y de su eficiencia de conversión. A AM1.5, esto es a una intensidad de insolación de 1000 Watts/m^2 y bajo condiciones óptimas de inclinación del módulo, la densidad de corriente de una celda solar comercial es entre 20 ó 30 mA/cm^2 . Las celdas solares de silicio monocristalino son a menudo de 100 cm^2 , dando una corriente total del módulo entre 2 y 3 A . Los módulos de silicio policristalino que tienen celdas solares individuales de mayor área pero más baja densidad de corriente pueden llegar a tener corrientes de corto circuito de hasta 4 amperes.

1.7 Dimensionado de sistemas fotovoltaicos: Evaluación del consumo y generación de energía para instalaciones fotovoltaicas. Sistemas fotovoltaicos concentrados y distribuidos. Diversas aplicaciones de los sistemas fotovoltaicos.

Los sistemas fotovoltaicos autónomos (SFA) están constituidos, en lo fundamental, por un generador de energía eléctrica, los paneles fotovoltaicos, un acumulador para almacenar la energía y utilizarla en los momentos de ausencia de la radiación solar y por último la carga eléctrica que se va a consumir, vía equipos eléctricos u otros. Los SFA son diseñados con el fin de proporcionar la energía eléctrica necesaria a una carga siendo esta una de las primeras restricciones que existen en su diseño, ya que es difícil calcular con precisión el consumo energético de cada una de las cargas. Generalmente para calcular el consumo eléctrico, se determina el valor de la potencia de cada una de las cargas que compondrán el SFA y se multiplica por el número de horas de funcionamiento al día (suponiendo el consumo de energía constante a lo largo del tiempo para cada una de las cargas). Por supuesto, esta evaluación es aproximativa pero permite estimar el gasto energético.

En el diseño y uso de estos sistemas se necesita conocer también la radiación solar que incide sobre los paneles fotovoltaicos. El patrón de distribución de la radiación solar, la cantidad de energía solar por unidad de área, varía considerablemente a través

del planeta, por día y por época del año y puede ser conocido mediante reportes de diversas instituciones.

Además de los SFA que funcionan con corriente directa (DC) existen los que trabajan con alterna (AC), donde es necesario un convertidor de DC/AC, que en la actualidad transfieren la energía eléctrica directa en alterna con una eficiencia de conversión superior al 95%. Ambos esquemas, DC y AC, se muestran en la Figuras 1.16a y 1.16b.



Figura 1.16a. Esquema SFA en uso DC



Figura 1.16b. Esquema SFA en uso AC

Los sistemas fotovoltaicos conectados a la red eléctrica (SFCR) constituyen una de las aplicaciones de la energía solar fotovoltaica que más atención están recibiendo en los últimos años, dado su elevado potencial de utilización en zonas urbanizadas próximas a

la red eléctrica. Estos sistemas están compuestos por un generador fotovoltaico que se encuentra conectado a la red eléctrica convencional a través de un inversor, produciéndose un intercambio energético entre la red eléctrica y el sistema fotovoltaico. Así, el sistema inyecta energía en la red cuando su producción supera al consumo local, y extrae energía de ella en caso contrario. La Figura 1.17 representa esquemáticamente este tipo de instalación.

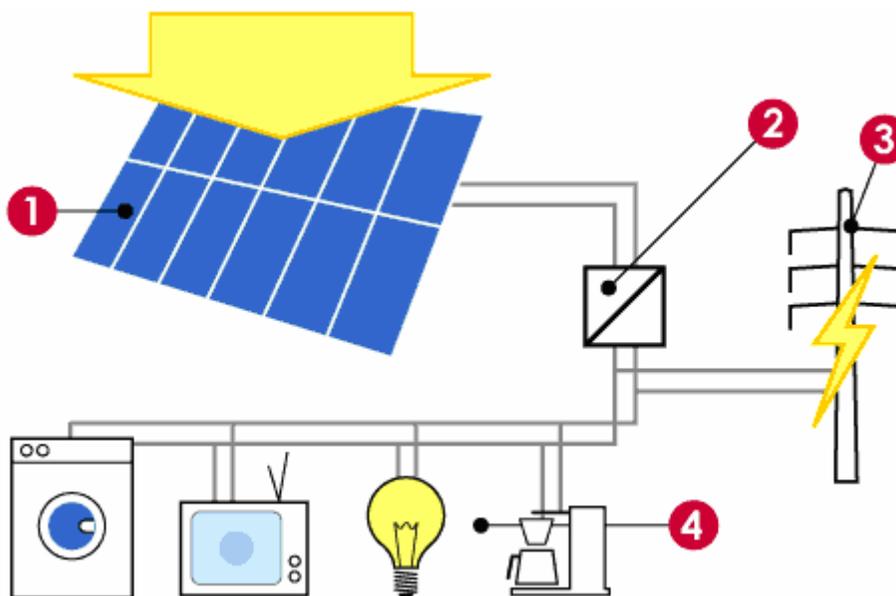


Figura 1.17. Esquema de un sistema fotovoltaico conectado a la red. 1) Panel solar. 2) sistema electrónico que incluye el inversor en fase con la red y medidor para determinar el consumo y producción de energía. 3) la red eléctrica. 4) carga eléctrica

Los SFCR presentan una gran ventaja porque no necesitan de baterías ni reguladores de carga, convirtiéndolos en sistemas más baratos. En cambio los inversores si requieren de mayores exigencias ya que deberán estar conectados en fase con la tensión de la red. Uno de los factores favorables de los sistemas conectados a la red, es la posibilidad de mejorar la calidad del servicio de la energía suministrada por la red,

en donde la máxima producción del sistema fotovoltaico coincida con horas en que los problemas de suministro de las compañías eléctricas sean más graves.

En los últimos años, en Japón principalmente y Alemania en un segundo lugar, se han empleado los SFCR para generar electricidad en las casas y comercios.

Cuando la casa o el comercio requieren más energía que la que generan los SFCR, entonces automáticamente el sistema se conecta a la red, en caso contrario cuando se genera más potencia esta es transferida a la red y vendida a precios mayores ya que es una energía limpia. De esta forma las ventas contribuyen a amortiguar los costos de los sistemas. En la actualidad se ha incrementado fuertemente la comercialización de sistemas fotovoltaicos simples, con paneles solares que trabajan en AC, con estructuras de soporte prefabricadas y que, además, pueden ser montados por el usuario. Los paneles solares pueden ser instalados en el techo de una casa, bajo el ángulo de inclinación óptimo.

En el caso de las aplicaciones de la energía solar fotovoltaica, es muy importante evaluar, en dependencia del presupuesto que se dispone, el consumo de energía que se pretende y en función de ello, instalar el número requerido de paneles fotovoltaicos y acumuladores de carga. El dimensionado del sistema fotovoltaico viene ajustado por las necesidades de garantizar un suministro constante aún en las peores condiciones.

Para el consumo, el dato que se necesita recabar de cada equipo es su potencia nominal que aparece declarada por el fabricante. La energía necesaria para el consumo del equipo en cuestión, será entonces el producto de la potencia de cada equipo por el número de horas diarias de funcionamiento.

En el caso de los equipos que funcionan en AC es necesario también evaluar la potencia de salida del inversor según la simultaneidad en el uso de las diferentes cargas. El efecto de arranque de los motores eléctricos también es especialmente importante y debe ser tenido en cuenta a la hora de determinar la potencia del inversor. Para la evaluación del consumo total se debe tener en cuenta dos factores:

1. Debe establecerse un margen de seguridad, que corresponde a las pérdidas en el cableado, pérdidas en conexiones, variaciones en el consumo previstos inicialmente, etc. En principio pueden estimarse en un 15% para la mayoría de los casos.
2. El inversor posee una eficiencia, que es la relación entre la energía que se aporta al inversor y la que realmente es disponible para el consumo. El inversor tiene un consumo propio constante y un rendimiento variable en función de la carga a la que suministre energía. En principio si no se dispone de informaciones más precisas puede tomarse como valor medio de la eficiencia el 90%.

Una vez conocido el consumo energético se tendrá que evaluar el número de paneles fotovoltaicos a instalar que garanticen dicho consumo. La radiación solar que recibe un panel solar fotovoltaico va a depender de las condiciones climáticas del lugar, en donde el ángulo de inclinación del panel con respecto a los rayos solares juega un papel importante. El cálculo exacto de la energía solar incidente en una determinada ubicación geográfica es un complicado problema estadístico y físico, sin embargo, se pueden realizar aproximaciones suficientemente aceptables suponiendo que la energía recibida es la correspondiente a la media de la región en la que se instala el sistema fotovoltaico.

Para una optimización de la energía que se obtienen de los paneles, estos deben poseer la orientación de norte a sur.

Otro aspecto importante a evaluar es el tamaño o dimensionado del sistema de acumulación de carga. Los acumuladores, en un arreglo solar tienen una doble función.

Estos deben de proveer de potencia a la carga cuando no haya luz solar disponible y amortiguar las variaciones de energía; la función de los módulos solares es recargar diariamente estas baterías o acumuladores. El tipo de acumuladores utilizados en los arreglos fotovoltaicos son los llamados de ciclo profundo, son fabricados como los tradicionales de plomo ácido y preferiblemente con cascos de baterías libres de mantenimiento. No se deben usar acumuladores automotores ya que no están diseñados para este propósito. Los acumuladores de ciclo profundo para los sistemas fotovoltaicos están contruidos para ser descargados lentamente durante muchas horas, sin ser recargados completamente por varios días o semanas, sin que por ello sufran daños y se reduzca su vida útil.

Es importante conocer el funcionamiento de un regulador o controlador de carga, por que éste es necesario cuando se utilizan las baterías. El controlador de carga es un dispositivo electrónico que regula el estado de carga entre límites preestablecidos. El voltaje de las baterías se mide y se toma como factor principal para estimar el estado de carga, además del voltaje, algunos controladores miden la temperatura de la batería. Es muy importante el uso de un controlador de carga para incrementar la vida útil de su banco de baterías. Existen algunos que incluso desconectan la carga cuando la batería está por descargarse. Algunos factores a tener en cuenta para determinar el número de acumuladores son:

1. Los días de autonomía, que significa el tiempo que podrá funcionar la instalación sin recibir la radiación solar necesaria para cubrir el consumo energético. Este parámetro está fuertemente condicionado por las características climáticas del emplazamiento y por las necesidades de fiabilidad del suministro. Generalmente, para instalaciones de electrificación de viviendas rurales este factor puede ser de 4 a 6 días, mientras que para aplicaciones profesionales debe tener un margen aproximado de 10 días. Estos tiempos no son fijos, dependen de la necesidad de fiabilidad del sistema, del presupuesto del que se disponga y de la importancia estratégica del uso de la energía.
2. La profundidad de descarga máxima, correspondiente al límite de descarga que puede alcanzar la batería, sin perjudicarla. Para los casos más habituales de

electrificación rural, puede tomarse este valor como de un 80%. Muchas baterías disponibles en el mercado permiten profundidades de descarga superiores al 90%.

3. El voltaje de trabajo, el cual es elegido en función de las características de la instalación. En el caso de electrificación rural, los más usuales son voltajes de 12 ó 24 V de corriente continua.

1.8. Aplicaciones de las Celdas Fotovoltaicas

El inicio de las aplicaciones fotovoltaicas se relacionó con paneles solares usados como fuentes de alimentación para áreas remotas y algunos productos de consumo (relojes, juguetes y calculadoras). En la actualidad el número de aplicaciones de las celdas solares rebasa con creces esas primeras aplicaciones. Mencionaremos algunas de ellas, Figura 1.18:

- Sistemas de electrificación conectado a la red de distribución en zonas urbanas e industriales
- Centrales solares
- Sistemas de protección catódicos
- Cercas Eléctricas
- Sistemas de iluminación
- Telecomunicaciones y sistemas de monitoreo remotos
- Bombas de agua accionadas por energía solar
- Sistemas de tratamiento de aguas

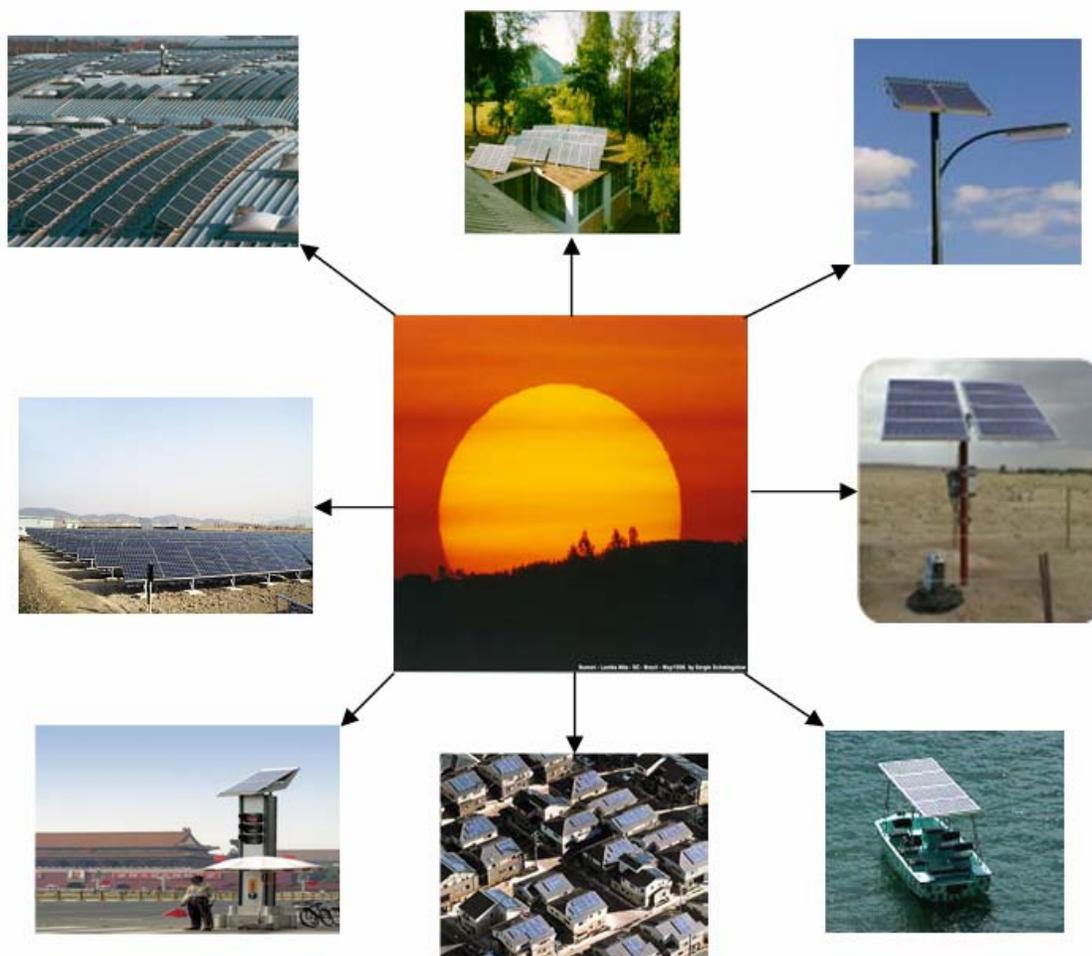


Figura 1.18. Esquema de un sistema fotovoltaico conectado a la red.

1.9. Trabajos de investigación-desarrollo del Grupo de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del –Instituto Politécnico Nacional

Desde la década de los años 90's este grupo del IPN ha desarrollado trabajos de investigación hacia la fabricación de celdas solares en la tecnología de la película delgada de los compuestos semiconductores binarios de los grupo II-VI, esto es CdS y CdTe. La Figura 1.19 muestra algunos de los ejemplos de desarrollo en los laboratorios

de Física Avanzada de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional (ESFM-IPN), en el grupo de Física del Estado Sólido y la Figura 1.20 son las gráficas correspondientes a las curvas de operación fotovoltaica de los mejores resultados de las celdas desarrolladas en este grupo de trabajo de ESFM, logrando eficiencias cercanas al 13%.

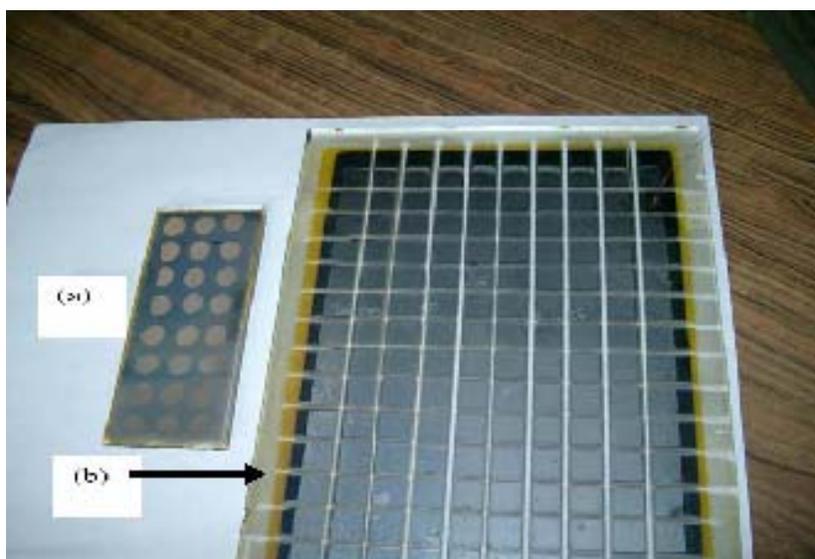


Figura 1.19. Celdas solares y módulos de CdS/CdTe fabricados en los laboratorios de Física Avanzada de la ESFM en el grupo de Física del Estado Sólido: (a) Área de 40 cm^2 ; área de contactos: 1 cm^2 ; $\eta = 6\%$, (b) Películas de CdS y CdTe thin films of 450 cm^2 depositadas por la técnica de Sputtering con área de 1 cm^2 , separadas mediante rayado láser

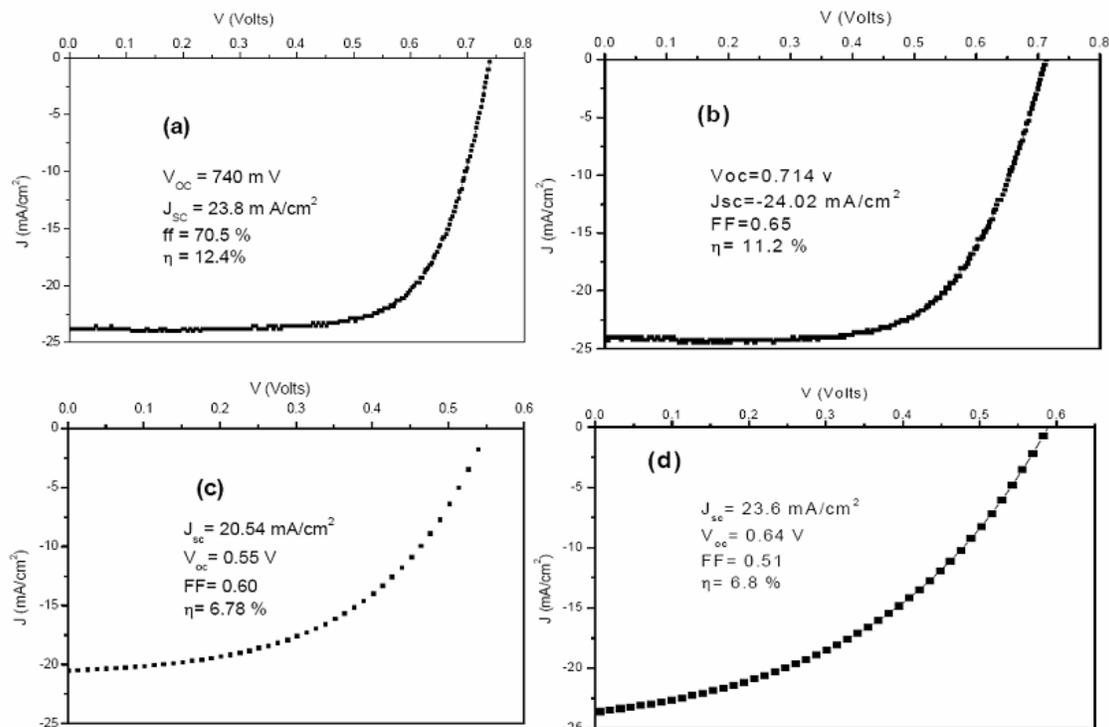


Figura 1.20.- Características J-V de nuestras mejores celdas solares del tipo CdS/CdTe, de 4 cm² y área de contactos de 0.08 cm² : (a) CBD-CdS/CSVT-CdTe ; (b) CSVT CdS/CdTe; (c) doble-capa de CBD-CdS/CSVT-CdTe; (d) CSVT-CdS/CSVT_CdTe:Bi

1.10. Ejemplos concretos de aplicaciones de fotovoltaicos en México

La primera experiencia de sistemas fotovoltaicos aplicados en forma masiva se dió en la década de los 70's y los 80's con la implementación de la primera planta piloto de fabricación de paneles solares de silicio en la Sección de Electrónica y de Estado Sólido del Departamento de Ingeniería Eléctrica del CINVESTAV del IPN, campus ciudad de México. Muchos de estos paneles se pusieron en funcionamiento en escuelas primarias rurales en diversas partes del país, en donde no había electrificación a la red por parte de la CFE y la CLYFC. Este desarrollo desafortunadamente no pudo ser escalado a Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

nivel industrial y decayó por la época del boom petrolero en México, a raíz del descubrimiento de yacimientos como el de Cantarell y el de la Sonda de Campeche.

Posteriormente se han venido haciendo instalaciones fotovoltaicas en diversos lugares, con equipos electrónicos y paneles de importación, las baterías pueden conseguirse de fabricación nacional. Cabe destacar los casos de los sistemas fotovoltaicos instalados en la biósfera de la Mariposa Monarca, San Juan Pueblo Nuevo en el estado de Michoacán, instalados bajo la coordinación de los Maestros en Ingeniería Benjamín Ávila y Jesús López de la empresa TONALY S.A. de C.V. Otro ejemplo es el de la Casa Verde localizada en Miguel Ángel de Quevedo y Avenida Universidad, este último es un ejemplo típico de una instalación fotovoltaica interconectada a la red. Los casos que en esta sección queremos comentar brevemente son las instalaciones del Instituto de Ciencia y Tecnología del gobierno del Distrito Federal (ICYTDF) y la casa obra-venta de la constructora ARA, en donde los Dres. Guillermo Santana Rodríguez, Osvaldo Vigíl Galán, y Gerardo Contreras Puente han asesorado para las instalaciones respectivas. Estos casos quedan ilustrados en las Figuras 1.21 y 1.22. La Figura 1.21 da una vista del sistema autónomo (con baterías) fotovoltaico de 4kW que se instala en el ICYTDF, a través de un convenio de colaboración entre la referida institución y el Instituto Politécnico Nacional. El sistema tendrá una potencia total de 10 kWatts, de los cuales 6 kWatts serán conectados a la red eléctrica



Figura 1.21. Paneles solares y estructura correspondientes ubicados en la azotea del edificio de República de Chile 6, del Centro Histórico de la Ciudad de México.

En la casa obra-venta de la constructora ARA el proyecto se llevó a cabo para proveer de iluminación a la misma, haciendo los censos eléctricos y proponiendo de soluciones de iluminación con lámparas ahorradoras LED's (por su abreviatura en inglés de "Light Emmiting Diode ´s", o en español diodos emisores de luz de alta luminosidad), se pudo proponer la implementación de un sistema fotovoltaico de 5.5 kW, dividido en dos partes, una parte de 1,500 W para abastecer al alumbrado y otra de 4,500 Watts, para energizar el sistema de fuerza de estas oficinas. El proyecto fue aprobado, instalado y puesto en operación bajo la dirección y coordinación del Ing. Hugo Israel Rodríguez Reyna (Personal de Consorcio Ara). La figura 1.21a muestra las oficinas, mientras que la b ilustra uno de luminarios ahorradores por LED's instalados en esta, finalmente la figura 1.22 muestra el techo de la casa obra-venta con el sistema fotovoltaico ya localizado en este lugar.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores



(a)

(b)

Figura 1.21. a) Oficinas de Casa Obra-Venta y
b) Luminarios superahorrador tipo LED de la Empresa ARA



Figura 1.22. Sistema Fotovoltaico de 1560 watts instalado en el techo de la casa de obras-venta del consorcio ARA

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Referencias

- [1] Photovoltaic Generation of Electricity, Rome, Italy, edited by T.J. Coutts, G.Guazzoni and J.Luther (American Institute of Physics, Melville, New York), (2003), p.18.
- [2] Renewable Energy World Review July-August (2002)
- [3] Martin Green. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E*, **14**, 65, (2002).
- [4] A. Jäger-Waldau, European Commission, DG JRC: "PV Status Report 2005: Research, Solar cell Production and Market Implementation of Photovoltaics" EUR 21836 EN (2005). <http://ies.jrc.cec.eu.int/Units/re> .
- [5] Tecnología Solar Fotovoltaica: Investigación, Desarrollo e Implantación en el Mercado, http://www.pv-era.net/doc_upload/documents/
- [6] <http://www.las7enpunto.com/hacer-que-las-celulas-solares-sean-mas-baratas/>
- [7] PV activities in Japan and global PV Highlights, Vol.15, No2, February 2009
- [8] R. H. Bube, Photovoltaic Materials, Imperial College Press, (1998).
- [9] National Renewable Energy Laboratory (USA)- 2007

CAPÍTULO 2. APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA EÓLICA

Yasuhiro Matsumoto¹ y Ricardo Saldaña Flores²

¹ Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido, CINVESTAV-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508 Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360 México, D.F. Apartado postal 14-740, 07000 México, D.F.

² Instituto de Investigaciones Eléctricas; Av. Reforma No. 113, Cuernavaca Morelos.

2.1 El viento y las energías renovables

Las energías renovables tales como la solar, la eólica, la hidráulica y la geotermia, han constituido parte importante de la energía utilizada por los humanos desde tiempos remotos. El término eólico viene del latín Aeolicus, perteneciente a Eolo, o relativo a dios de los vientos en la mitología griega. La energía eólica ha sido aprovechada desde la antigüedad para la navegación, barcos impulsados por velas o hacer funcionar los molinos de viento. En general, las fuentes de energía renovables son distintas a los combustibles fósiles o centrales nucleares, debido a su diversidad y abundancia [1].

Se espera que durante los próximos cinco mil millones de años, el Sol seguirá abasteciendo de forma directa la radiación solar, e indirecta al viento y las lluvias. Por tanto, sería conveniente transformar las diversas manifestaciones naturales de la energía solar a energía eléctrica por ser esta una energía de utilidad versátil.

El viento es generado por las masas de aire en desplazamiento entre zonas de alta presión atmosférica hacia regiones adyacentes de baja presión con velocidades proporcionales al gradiente de presión. Estos gradientes, son generados a causa del calentamiento no uniforme de la superficie terrestre por la radiación solar combinado con el movimiento rotatorio de nuestro planeta. Se estima, entre 1 ~ 2 % de la energía solar incidente se convierte en viento. Es una energía alrededor de 50 a 100 veces

superior a la conversión en biomasa o la fijación del carbono por todas las plantas de la tierra [2].

De día, las masas de aire sobre los océanos, los mares y los lagos se mantienen frías con relación a las áreas vecinas situadas sobre las masas continentales. Durante las noches, el proceso se invierte, es decir, el mar guarda mejor el calor que la tierra. Durante el día, los continentes absorben una menor cantidad de la energía solar, por lo tanto el aire que se encuentra sobre la tierra se expande, y se hace más liviana y se eleva. Es decir, el aire más frío y más pesado que proviene de los mares, océanos y grandes lagos se pone en movimiento para ocupar el lugar dejado por el aire caliente.

Las máquinas eólicas, son capaces de transformar la energía del viento en energía mecánica de rotación utilizable y trabajan sobre el principio de la fuerza aerodinámica. La incidencia del viento ejerce una presión sobre la hélice para girar el rotor, que a su vez, está conectado a un alternador y producir la energía eléctrica.

Hoy es común utilizar ventiladores en lugares donde hace calor para producir una agradable brisa. Éstos consisten en un motor eléctrico unido a la hélice. Al aparato capaz de realizar el proceso inverso, o sea, aprovechar el viento para generar energía eléctrica, se le denomina aerogenerador. El aerogenerador es el sistema de conversión, que comprende un generador eléctrico con sus sistemas de control y de conexión eléctrica.

Mediciones realizadas por investigadores han calculado que podrían satisfacerse las necesidades de electricidad de todo el mundo con energía eólica, sólo con la condición de utilizarla eficazmente.

Todas las fuentes de energía renovables incluso la energía de los combustibles fósiles (pero excepto la mareomotriz y la geotérmica), son creadas por el Sol. El astro rey nos irradia una energía constante y equivalente a 177 billones (millones de millones) de kilowatts (kW) equivalentes sobre la atmósfera terrestre. Cabe comentar que el tiempo requerido para la formación de los hidrocarburos en la corteza terrestre es del orden de 60 millones de años para petróleo o el gas natural, mientras que el carbón del orden de 400 millones de años.

El impulso a la expansión de la energía eólica se debe principalmente a la necesidad urgente de combatir el cambio climático global. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático patrocinado por las Naciones Unidas, prevé que las temperaturas medias del planeta aumentarán hasta 5.8°C durante este siglo. Muchos países aceptan actualmente que las emisiones de gases de efecto invernadero deben recortarse de manera drástica para limitar la catástrofe medioambiental que se produciría.

Es bien sabido que los sistemas eólicos y otras tecnologías energéticas renovables generan electricidad sin producir contaminantes asociados a los combustibles fósiles y a la energía nuclear, entre ellos, el dióxido de carbono, el gas de efecto invernadero más significativo.

A partir del Protocolo de Kyoto de 1997, que requiere una reducción global de las emisiones de gases de invernadero del 5.2% para el periodo 2008-2012 respecto de los niveles de 1990, se han introducido en cascada una serie de objetivos de reducción a escala regional y nacional. Éstos se han traducido, a su vez, en objetivos de introducción de una proporción creciente de energías renovables en la mezcla de suministro. Los 15 países miembros de la Unión Europea, por ejemplo, se han marcado como objetivo conjunto que el 22% de su electricidad provenga de fuentes renovables en el 2010, tomando como punto de partida la cuota del 14% existente en 1997. Para

alcanzar estos objetivos, los países europeos y no europeos han adoptado una serie de mecanismos de apoyo al mercado que van desde simples primas por unidad eléctrica producida por las plantas de energía renovable a mecanismos más complejos que obligan a los generadores eléctricos a obtener un porcentaje creciente de su suministro a partir de energías renovables [3].

Existen varias ventajas competitivas de la energía eólica con respecto a otras opciones, como son:

- La reducción en la dependencia de combustibles fósiles.
- La reducción de los niveles de emisiones contaminantes, asociados al consumo de combustibles fósiles, en forma proporcional a la generación con energía eólica.
- Nivel adecuado tecnológico de la energía eólica para competir con otras fuentes energéticas.
- El tiempo de construcción es menor con respecto a otras opciones energéticas.
- Al ser plantas modulares, son simples para implementar a un tiempo de respuesta rápido.

Sin embargo, para poder aprovechar la energía eólica, es importante conocer las variaciones diurnas, nocturnas y estacionarias de los vientos, la variación de la velocidad del viento con la altura sobre el suelo, la presencia de ráfagas en espacios de tiempo breves, y valores máximos ocurridos en series históricas. Así mismo, es importante conocer la velocidad máxima del viento. Para utilizar la energía del viento, es recomendable se tenga una velocidad mínima de 3 m/s, y que no supere los 18 m/s, o sea, entre los 10 a 65 km/h.

Con la finalidad de incrementar la energía generada por el viento, se instala un cierto número de aerogeneradores para el aprovechamiento del recurso. El ejemplo más típico de una instalación eólica son las "centrales eoloeléctricas" en donde varios aerogeneradores instalados están conectados a la línea eléctrica. Y en general, las

“centrales eoloeléctricas” suelen ser prácticas y más rentables comparadas con los sistemas independientes.

Sin embargo, las zonas convenientes para la instalación de grandes centrales eoloeléctricas son escasas, por lo que se están depositando grandes esperanzas en las centrales establecidas en el mar.

Alrededor del mundo se han instalado varias centrales eoloeléctricas costeros (denominadas como “offshore”), por ejemplo en Dinamarca, Suecia, Países Bajos, Alemania e Inglaterra. La producción de energía generada en el mar es alrededor de un 50 por ciento más alta debido a que, entre otros factores, la superficie del agua casi no ofrece fricción al viento.

El costo de la unidad de energía producida en instalaciones eólicas se deduce de un cálculo bastante complejo. Para su evaluación se deben tener en cuenta diversos factores entre los que se encuentran:

- El costo inicial o inversión inicial, el costo del aerogenerador incide en aproximadamente el 60 a 70%. El costo medio de una central eólica es de 1,500 US dólares por kW de potencia instalada;
- Debe considerarse la vida útil de la instalación (aproximadamente 25 años) y la amortización de este costo;
- Los costos financieros;
- Los costos de operación y mantenimiento (variables entre el 1 y el 3% de la inversión);
- La energía global producida en un período de un año. Esta es función de las características del aerogenerador y de las características del viento en el lugar donde se ha instalado [1].

Actualmente, en los países con intención de impulsar la energía eólica, presentan diversas estrategias nacionales: Alemania, Dinamarca, España, India, el Estado de California y recientemente China, son los principales promotores del desarrollo de la energía eólica.

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Las empresas dinamarquesas, alemanas y españolas, a partir del desarrollo primario en sus mercados internos, concentran hoy cerca del 90% de la producción de grandes aerogeneradores en el mundo. Tiene amplios derrames de empleo calificado en los sectores metalmecánicos tradicionales. La industria emplea directa e indirectamente 50 mil personas en Dinamarca, 35 mil en Alemania y 18 mil en España.

El mayor fabricante es la empresa dinamarquesa Vestas con cerca del 25% del mercado mundial que junto a Neg Micon y AN Bonus tienen un 45% de dicho mercado. El segundo fabricante es la española Gamesa Eólica con cerca del 15%. Y los tres principales fabricantes de aerogeneradores alemanes: Enercon, Nordex y Repower, acaparan el 22,6% del mercado mundial.

La energía eólica es una fuente renovable y limpia en su etapa de generación, sin embargo la industria de aerogeneradores provoca efectos contaminantes. Es alta consumidora de acero, hormigón, y materiales plásticos compuestos, tales como epoxi y fibra de vidrio. Se trata de industrias pesadas que concentran entre el 10% y el 15% de las emisiones de CO₂ en el mundo. A pesar de ello, igualmente se encuentra entre las fuentes energéticas relativamente más limpias.

2.2. El aprovechamiento del viento; breve historia

El aprovechamiento de viento se remonta al año 3,500 a.c., cuando los sumerios armaron las primeras embarcaciones de vela. Después, los griegos construyeron máquinas que funcionaban con el viento. Así, desde la Antigüedad éste ha sido el motor de las embarcaciones. Desde entonces, han pasado más de 5,000 años y los veleros surcan aún los mares [4].

Sin embargo, ésta es sólo una de las bondades del viento. Otra aplicación familiar, cuya imagen aparece en la Fig. 2.1, son los molinos de viento. La historia del molino de viento es confusa. Hay quienes afirman que el primero de estos molinos surgió en Seistán, Persia (hoy Irán). Según registro, en el siglo VII d.c. ya se utilizaban molinos elementales para el riego y moler el grano, aunque parece que existen indicios anteriores de su existencia en la isla griega de Miconos. En estos primeros molinos, la rueda que sujetaba las aspas era horizontal y estaba soportada sobre un eje vertical. Estas máquinas no resultaban ser eficientes, pero aún así se extendieron por China y el Oriente Próximo. En Europa los primeros molinos aparecieron en el siglo XII en Francia e Inglaterra y se distribuyeron por el continente.

A principios del siglo XIII los molinos eólicos invaden Europa. Y es precisamente al final de este siglo cuando aparecen los famosos molinos holandeses usados para bombear agua. Así, cabe señalar que otra aplicación importante de estos molinos fue para la molienda de granos.

El molino de torre se desarrolló en Francia a lo largo del siglo XIV. Consistía en una torre de piedra coronada por una estructura rotativa de madera que soportaba el eje del molino y la maquinaria superior del mismo. Estos primeros ejemplares tenían una serie de características comunes. De la parte superior del molino sobresalía un eje horizontal. De este eje partían de cuatro a ocho aspas, con una longitud entre 3 y 9 metros. Las vigas de madera se cubrían con telas o planchas de madera. La energía generada por el giro del eje se transmitía, a través de un sistema de engranajes, a la maquinaria del molino emplazada en la base de la estructura.

Un testimonio famoso de los molinos de viento es, sin lugar a dudas, la lucha contra los molinos de viento que se narra en Don Quijote de la Mancha, de Miguel de Cervantes Saavedra, publicado en 1605.

En 1759 John Smeaton presentó ante la Royal Society de Londres un tratado titulado: Cuestiones experimentales relativas a la fuerza natural del agua y el viento. En 1782 aparece “la maquina” a vapor de James Watt y con él se abre la puerta para la revolución industrial, con sus máquinas térmicas, más eficientes, más baratas y que podían funcionar continuamente, lo cual trae como consecuencia que se preste menos atención al uso de sistemas eólicos. A pesar de que el uso de la energía eólica para el transporte y la agricultura es muy antiguo, la conversión de esta energía a electricidad pertenece al siglo XX, entre otras razones porque la electricidad aprovechable surgió a finales del siglo XIX.

A finales del siglo XVIII y durante todo el XIX, el aprovechamiento de la fuerza de los vientos quedó como mera curiosidad, salvo unas cuantas excepciones, como las turbinas con aspas de madera y después de acero, diseñadas por Daniel Halladay y Stuart Perry a finales del siglo XIX.

En China, utilizaron desde la antigüedad los molinos de viento para bombear agua y regar sus tierras; un caso notable del uso de esta energía fueron las carretillas impulsadas con velas para facilitar el transporte de mercancías de un lado a otro. En el siglo XIX, los chinos construyeron un vagón de ferrocarril de pasajeros que tenía una gran vela; la principal desventaja era que la espera, en ocasiones, era bastante larga.

Pero mientras el petróleo era una fuente duradera y barata a finales del siglo XIX, en menos de 100 años comienza con los indicios de su agotamiento, razones suficientes para estudiar otras fuentes de energía, como la eólica.



Figura 2.1. Los molinos de viento en Europa desde el siglo XIII [5, 6].

2.3. El Concepto de Energía

Todo ser humano transforma, transmite y usa la energía. Al caminar, platicar, reír, correr e inclusive dormidos, desprendemos energía. Podemos vivir gracias al lograr almacenar energía dentro de nuestro cuerpo. El hombre, puede desarrollar un potencial equivalente a 70 Watts, casi la décima parte de un caballo fuerza (1 hp ~ 745 Watts).

En la sociedad actual, es indispensable utilizar energía proveniente de recursos extras para las actividades cotidianas. El progreso humano, se ha medido conforme el consumo energético, sin embargo, el abuso de la combustión de los hidrocarburos, nos ha inducido un esquema no sustentable con efectos negativos al medio ambiente. Por tanto, se debe reducir y eficientar el consumo de energía mediante los desarrollos tecnológicos adecuados y adaptados a las condiciones culturales y medioambientales de cada lugar.

La forma de producir la energía es a partir del empleo de fuentes muy diversas como el carbón, la leña, el petróleo, el gas, los residuos agrícolas, el agua, el viento y el sol. Pero una de las formas más limpias de producción de energía es a partir del viento.

2.4. La generación de energía mediante el sistema eólico

Como característica sobresaliente de esta tecnología podemos mencionar que opera en armonía con el medio ambiente, no afecta la vida vegetal ni el aire ni el clima y no presenta riesgos para la salud del ser humano. La operación de las centrales no requiere de la combustión de sustancias ni genera emisiones de gases tóxicos. Los requerimientos de espacio para la instalación de los equipos eólicos son menores al 5% de la superficie de los predios; es decir, para instalar energía eólica en algún terreno no se requiere de mucho espacio [7].

En el mercado internacional de la generación eléctrica, los sistemas eólicos compiten con las centrales térmicas de hidrocarburos, y si tomamos en cuenta el impacto ambiental y el tiempo de construcción, los generadores eólicos resultan una opción tangible para producir energía eléctrica limpia.

Todo esto parece indicar que las condiciones están dadas para continuar con la construcción de proyectos de mayor capacidad; sin embargo, existen otras consideraciones previas que deben ser tomadas en cuenta, por ejemplo, debido a que el viento es un recurso intermitente estas variaciones se ven reflejadas en la generación de electricidad. Es decir, se genera electricidad sólo en las horas en que hay viento disponible, a diferencia de la que se genera con plantas hidroeléctricas donde se puede almacenar y generar energía en las horas de demanda.

La ventaja de los generadores eólicos es que pueden construirse e instalarse individualmente, además de que pueden integrarse fácilmente a la actividad agrícola. Asimismo, puede combinarse con las celdas fotovoltaicas a fin de generar energía eléctrica durante los períodos que no haya viento pero sí energía solar. La energía eólica empieza a perfilarse como una fuente alterna que ocupará un importante papel en la generación de electricidad, ya que no utiliza combustible (por lo que no emite gases a la atmósfera) y no modifica el uso del suelo; por estas razones, en las centrales eolieléctricas pueden continuar sin mayor interferencia las actividades agrícolas y pecuarias.

Existen dos casos que se perfilan como importantes opciones para el futuro. El primero son los proyectos experimentales de aerogeneradores con una velocidad variable que generan corriente alterna teniendo al pie de la torre un rectificador que la transforma a corriente directa y luego un inversor la entrega como corriente alterna.

Por otro lado están los aerogeneradores instalados mar adentro, y el éxito consiste en instalarlos en aguas poco profundas para abaratar su costo y al mismo tiempo aprovechar la distribución que toma la velocidad del aire en la capa límite sobre el mar, incrementando la potencia generada. Aerogeneradores del tamaño de megawatts, cimentaciones más baratas y nuevos conocimientos sobre las condiciones eólicas en el mar están mejorando la economía de la energía eólica marina.

Cuando ya está resultando económica en las buenas localizaciones terrestres, los proyectistas desafían el saber convencional sobre tecnologías de generación de electricidad: la energía eólica en el mar está siendo rápidamente competitiva con las otras tecnologías de producción de energía.

2.5. Tipo de Aerogeneradores

El diseño básico de los generadores eólicos actuales difiere de los que han sido utilizados durante siglos. El concepto básico de molino de viento consiste en una serie de aspas que se mueven por la acción del viento girando sobre su propio eje. La moderna tecnología ha mejorado la turbina eólica, desarrollando nuevos rotores de diseño horizontal y con la capacidad de hacer girar el alternador a una velocidad óptima. La conversión de energía mecánica en energía eléctrica se obtiene a través de la utilización de un alternador.

Existen muchos tipos de aerogeneradores. Si los clasificáramos de acuerdo con la potencia que producen se dividirían en pequeños, que generan alrededor de 1 a 10 kilowatts; medianos, que llegan a producir hasta 500 kilowatts, y los grandes, que son de 0.5 MW en adelante. En la actualidad hay aerogeneradores de hasta 6 MW. Para dar una idea de estos valores, la potencia de los aerogeneradores grandes es cien veces menor que la de una planta termoeléctrica común. Por ello, para conseguir una potencia elevada, deben instalarse varios aerogeneradores grandes en el sitio.

Un sistema conversor de energía eólica se compone de dos partes principales: 1. La hélice y el rotor, que convierte la energía cinética del viento en un movimiento rotatorio en la flecha principal del sistema. 2. Un sistema de transmisión, que acopla esta potencia mecánica de rotación de acuerdo con el tipo de aplicación (ver Fig. 2.2 y 2.3). Por las características geométricas los aerogeneradores se clasifican en dos tipos: con el rotor vertical ó rotor horizontal. En los primeros, el eje de giro del aparato es perpendicular al suelo. Los más conocidos son los de Klemin, Savoius y Darrieus, diseñados en 1925, 1929 y 1931, respectivamente (ver Fig. 2.4). Los aerogeneradores con rotor horizontal tienen las hélices como en los aviones, unidas a un rotor paralelo al piso (véase la figura 2.2). El rotor sea de eje horizontal o vertical puede recuperar como

máximo teórico, el 60 por ciento de la energía cinética del flujo de viento que lo acciona (se denomina límite de Betz y se verá adelante). Está formado por las aspas y la masa central, donde se fijan éstas y se unen a la flecha principal; el rotor puede tener una o más aspas. Por ejemplo, un rotor pequeño, de dos aspas, trabaja a 900 revoluciones por minuto (rpm), en tanto uno grande, de tres aspas y de 56 metros de diámetro, lo hace a 32 rpm, es decir, se tarda casi 2 segundos en girar una vuelta completa. El rotor horizontal de tres aspas es el más usado en los aerogeneradores de potencia, para producir electricidad trifásica conectada a los sistemas eléctricos [2, 5].

En los aerogeneradores de potencia, el sistema de control lo constituye un microprocesador que analiza y evalúa las condiciones de operación considerando rumbo y velocidad del viento; turbulencia y rachas; temperaturas en el generador, en la caja de transmisión y en los baleros de la flecha principal. Además, muestrea la presión y la temperatura de los sistemas hidráulicos de los frenos mecánicos de disco en la flecha, sus rpm, así como los voltajes y corrientes de salida del generador. Detecta vibraciones indebidas en el sistema, optando por las mejores condiciones para arrancar, parar, orientar el sistema al viento y enviar señales al operador de la central eoloeléctrica sobre el funcionamiento del mismo.

El diseño y la altura de la torre que soporta al aerogenerador es importante, ya que como se verá posteriormente, la potencia del viento es función del cubo de su velocidad y el viento sopla más fuerte entre más alto esté del suelo; por ello, el eje del rotor se sitúa por lo menos a 10 metros en aerogeneradores pequeños y hasta 50 o 60 metros del suelo en las máquinas de mil kilowatts. En un aerogenerador de 500 kilowatts son típicas las torres de 40 metros, y éstas pueden ser de dos tipos: la tubular, recomendada en áreas costeras, húmedas y salinas (ver Fig. 2.2), y la estructural o reticular, propia de regiones secas y poca contaminación atmosférica, por ser más

baratas y fáciles de levantar. En la Fig. 2.5 se muestran los aerogeneradores tipo Darieus y el de tres aspas.

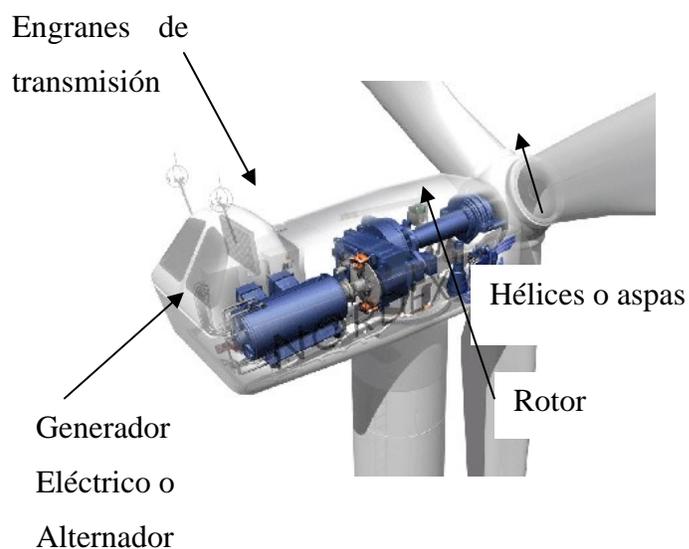


Figura 2.2. El Aerogenerador montado en una torre tipo tubular y sus componentes básicos.



Figura 2.3. Las Hélices o aspas para el rotor de aerogeneradores

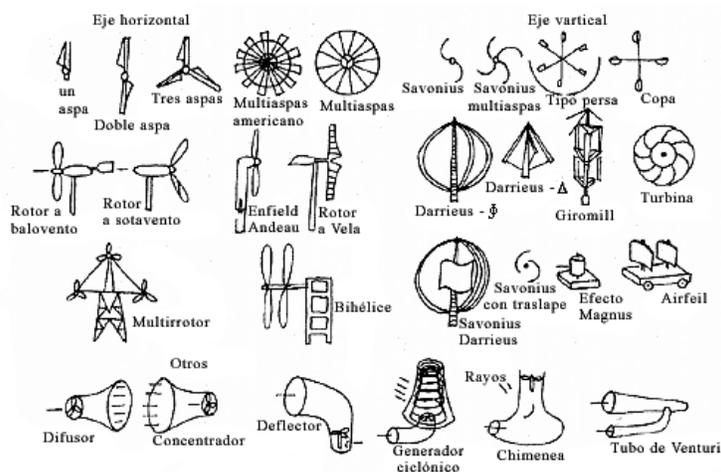


Figura 2.4. Diferentes tipos de rotores para aerogeneradores, aerobombas y molinos [4].



Figura 2.5. Aerogeneradores tipo Darrius (izquierda) y tipo tres aspas de sotavento i.e. el viento incide directamente sobre las hélices (medio) y sistemas offshore o en el mar (derecha).

La potencia máxima que proporciona un aerogenerador depende fundamentalmente de dos características: la velocidad del viento y el diámetro de las hélices (o el rotor). Concretamente, la potencia es proporcional al cubo de la velocidad del viento. Así que para poseer un aerogenerador de gran potencia se necesita escoger un lugar en donde los vientos sean intensos la mayor parte del año de 3 a 11m/s (o de 11 a 40 km/h aproximadamente).

La tecnología de materiales que permitan estructuras más robustas pero ligeras, más resistentes a la corrosión, así como de supermagnetos en los generadores, permitirá desarrollar nuevos conceptos más confiables y económicos.

China y la India son dos países que han decidido dar un impulso grande a esta forma de generación eléctrica, para lo cual se han asociado con empresas europeas para fabricar en esos países el equipamiento requerido. Existe una gran cantidad de aerogeneradores operando y como se indica en la Tabla 1.1, la capacidad total instalada asciende a 73,904 MW, de los que Europa cuenta con el 65% (2006). El 90% las centrales eolieléctricas se encuentran en Estados Unidos y Europa. Para 2010, la Asociación Mundial de Energía Eólica (World Wind Energy Association) espera que hayan instalados 160,000 MW, que implicaría un crecimiento anual entre 15 al 20%.

El desarrollo de energía eólica en Latinoamérica está en sus comienzos, llegando la capacidad instalada de alrededor de 480 MW. La mayor contribución por parte de México esta en la central eolieléctrica "La Venta" ubicada en Oaxaca.

- Brasil: 256 MW
- México: 88 MW
- Costa Rica: 74 MW
- Argentina: 27 MW
- Chile: 20 MW
- Colombia: 20 MW
- Cuba: 5 MW
- Perú: 1 MW
- Otros países del Caribe: 57 MW

Sin embargo, en la mayor parte de estas instalaciones se ha recurrido al empleo de tecnologías extranjeras. Se sabe que por cada MW del sistema eolieléctrico instalado, se da empleo directo y permanente para 15 personas y a 60 empleos temporales.

Tabla 1.1. Instalaciones de sistemas eólicos 2004-2006 en diferentes países [1].

Capacidad total de energía eólica instalada (fin de año y últimas estimaciones)				
Posición	País	Capacidad (MW)		
		2006	2005	2004
1	Alemania	20,622	18,428	16,629
2	España	11,730	10,028	8,504
3	USA	11,603	9,149	6,725
4	India	6,270	4,430	3,000
5	Dinamarca	3,136	3,128	3,124
6	China	2,405	1,260	764
7	Italia	2,123	1,717	1,265
8	Reino Unido	1,963	1,353	888
9	Portugal	1,716	1,022	522
10	Francia	1,567	757	386
	Total mundial	73,904	58,982	47,671

En el caso de Brasil, Wind Power Energía S.A. (WPE), filial local de IMPSA Wind, está instalando una planta con capacidad para fabricar 200 equipos de generación eólica por año, para abastecer el mercado local y regional. La planta que se encontrará operativa en el 2008, creará más de 388 empleos directos en su primera etapa y más de 1,500 cuando esté en su plena capacidad de funcionamiento [8].

Los aerogeneradores que WPE fabricará inicialmente máquinas de 1.5 MW para vientos clase 1, 2 y 3 (ver Tabla 2.2), estando previsto que en la misma planta se
 Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

fabriquen equipos de hasta 3 MW. La tecnología de estos equipos se encuentra entre la más avanzada del mundo y consiste en el uso de generadores síncronos, con imanes permanentes, directamente acoplados. Esta tecnología incrementa notablemente la eficiencia total del equipo y evita el uso de cajas multiplicadoras, lo que disminuye las paradas para mantenimiento e incrementa la vida útil del equipo.

Brasil impulsa el proyecto dentro del marco del Proinfa (Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica), en los estados de Ceará y Santa Catarina. En su conjunto, los proyectos totalizan una potencia instalada de 317 MW, con una inversión superior a los US\$ 600 millones [8].

2.6. Ventajas de la energía eólica

- Es un tipo de energía renovable ya que tiene su origen en procesos atmosféricos debidos a la energía que llega a la Tierra procedente del Sol.
- Es una energía limpia ya que no produce emisiones atmosféricas ni residuos contaminantes.
- No requiere una combustión que produzca dióxido de carbono (CO₂), por lo que no contribuye al incremento del efecto invernadero ni al cambio climático.
- Puede instalarse en espacios no aptos para otros fines, por ejemplo en zonas desérticas, próximas a la costa, en laderas áridas y muy empinadas para ser cultivables.
- Puede convivir con otros usos del suelo, por ejemplo prados para uso ganadero o cultivos bajos como trigo, maíz, papa, remolacha, etc.
- Crea puestos de trabajo en las plantas de ensamblaje y las zonas de instalación.
- Su instalación es rápida, entre 6 meses y un año.
- Su inclusión en un sistema interconectado permite, cuando las condiciones del viento son adecuadas, ahorrar combustible en las centrales térmicas y/o agua en los embalses de las centrales hidroeléctricas.
- Posibilidad de construir centrales eoloeléctricas en el mar, donde el viento es más fuerte, más constante y el impacto social es menor, aunque aumentan los costos de instalación y mantenimiento. Las centrales eoloeléctricas offshore son una realidad en los países del norte de Europa, donde la generación eólica empieza a ser un factor bastante importante.

Tabla 2.2. Definiciones estándar de clases de viento, "Wind Class" (utilizado en los E.U.A.) [1]

Clase				
	30 m de altura		50 m de altura	
1	Velocidad del viento m/s	Potencia del viento W/m ²	Velocidad del viento m/s	Potencia del viento W/m ²
2	0-5.1	0-160	0-5.6	0-200
3	5.1-5.9	160-240	5.6-6.4	200-300
4	5.9-6.5	240-320	6.4-7.0	300-400
5	6.5-7.0	320-400	7.0-7.5	400-500
6	7.0-7.4	400-480	7.5-8.0	500-600
7	7.4-8.2	480-640	8.0-8.8	600-800

2.7. Inconvenientes de la energía eólica

2.7.1 Aspectos técnicos

Debido a la falta de seguridad en la existencia de viento, la energía eólica no puede ser utilizada como única fuente de energía eléctrica.

- Por lo tanto, para salvar los "valles" en la producción de energía eólica es indispensable un respaldo de las energías convencionales (centrales de carbón o de ciclo combinado, por ejemplo, y más recientemente de carbón limpio). Sin embargo, cuando respaldan la eólica, las centrales de carbón no pueden funcionar a su rendimiento óptimo, que se sitúa cerca del 90% de su potencia.
- Además de la evidente necesidad de una velocidad mínima en el viento para poder mover las aspas, existe también una limitación superior: una máquina puede estar generando al máximo de su potencia, pero si el viento aumenta lo justo para sobrepasar las especificaciones del aerogenerador, es obligatorio desconectar ese circuito de la red o cambiar la inclinación de las aspas para que dejen de girar, puesto que con viento de altas velocidades la estructura puede

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

resultar dañada por los esfuerzos que aparecen en el eje. La consecuencia inmediata es un descenso evidente de la producción eléctrica, a pesar de haber viento en abundancia.

2.7.2. Aspectos medioambientales

- Al comienzo de su instalación, los lugares seleccionados para ello coincidieron con las rutas de las aves migratorias, o zonas donde las aves aprovechan vientos de ladera, lo que hace que entren en conflicto los aerogeneradores con aves y murciélagos.
- El impacto paisajístico es una nota importante debido a la disposición de los elementos horizontales que lo componen y la aparición de un elemento vertical como es el aerogenerador. Producen el llamado *efecto discoteca*: este efecto aparece cuando el sol está por detrás de los aerogeneradores y las sombras de las aspas se proyectan con regularidad sobre los jardines y las ventanas, parpadeando de tal modo que la gente denominó este fenómeno: “efecto discoteca”. Esto, unido al ruido, puede llevar a la gente hasta un alto nivel de estrés, con efectos de consideración para la salud. No obstante, la mejora del diseño de los aerogeneradores ha permitido ir reduciendo el ruido que producen.
- La apertura de pistas y la presencia de operarios en los centrales eólicas hace que la presencia humana sea constante en lugares hasta entonces poco transitados. Ello afecta también a la fauna [1].

2.8. El caso de México

La conciencia de la necesidad de diversificar los energéticos primarios para generación eléctrica, en un contexto de energías renovables, generación distribuida y administración de demanda, apenas empieza a permear en un medio donde las inercias son muy grandes. El sector eléctrico a escala mundial es muy reticente a introducir cambios, y ha sido a través de coacción gubernamental, modificando leyes y reglamentos, e incluso estableciendo sanciones, como se han podido inducir las transformaciones necesarias en el sector eléctrico. Por tanto, en caso de incidencia de la tecnología eólica en México, no es la excepción. La asimilación de una tecnología energética emergente como la eoloelectrónica, corresponde a un proceso político social.

Como argumento de apoyo para decir que esta tecnología puede ser ya una fuente renovable en nuestro país, es bueno saber que desde hace muchos años, en los estados de Coahuila y Yucatán, se usan molinos de viento para bombear agua, acoplado directamente una bomba al rotor del molino. Es decir, sistemas puramente mecánicos. La aplicación principal de estos “papalotes” es bombear agua para utilizarla en el abrevadero de los animales. Sin embargo, se debe aclarar que el bombeo del agua mediante papalotes debe ser del subsuelo de poca profundidad debido al limitado capacidad del equipo [4].

En 1990, el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) junto con el Instituto de Geografía de la UNAM elaboró un mapa preliminar del potencial eólico denominado “Áreas Eoloenergéticas, Uso Potencial, para la República Mexicana” como parte del Atlas Nacional de México. Más recientemente, en su página de Internet mapas del potencial eólico detallados para diferentes áreas del territorio nacional [9]. En general, son muy escasas las instituciones dedicadas a la investigación y el desarrollo de la energía eólica en México: el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del IPN, Fuerza Eólica, la Asociación Nacional de Energía Solar (ANES), la Asociación Mexicana de Energía Eólica (AMDEE) y el Grupo del Sol. En la ANES, se han llevado a cabo Congresos Nacionales anuales desde los años 1970, en donde principalmente personas del IIE han publicado varios trabajos [10-18].

De estas instituciones, la que presta más atención al desarrollo de la energía eólica es el IIE. Ahí, señalan los autores de Alternativas energéticas: Los trabajos se enfocaron inicialmente a volver a diseñar equipos desarrollados en otros países, adecuándolos a la disponibilidad de materiales, y a habilidades técnicas y artesanales de nuestro país. El IIE contó con un aerogenerador de velas para aplicaciones mecánicas, una

aerobomba de tipo Savonius, una de 1.5 kW y un aerogenerador con rotor tipo Savonius de 200 W.

En 1977, la gerencia general de operación de la Comisión Federal de Electricidad cedió al IIE la estación eoloenergética experimental de El Gavillero, en Hidalgo. En ella se instalaron dos aerogeneradores marca Dunlite, de 1.5 kW. El IIE diseñó un aerogenerador denominado Albatros, con un rotor de 11 m de diámetro, que desarrollaba una potencia de 8.5 kW. Respecto del recurso energético eólico en México existe sin duda un gran potencial en este campo. Luego de 30 años de dedicación y desde el 2007, el IIE tiene un proyecto de Laboratorio Nacional para la Evaluación de los Recursos Energéticos Renovables en México (LERM), el cual tiene por objeto valorar entre otros, el recurso eólico con mayor detalle en sitios estratégicos en la República Mexicana [4, 9].

Lo que en este momento se puede esperar es que, dados los graves disturbios climatológicos a escala mundial que se están viviendo a consecuencia del cambio climático originado por actividades humanas donde el sector energético es el principal responsable de ello, se tomen a nivel internacional medidas firmes a la difusión masiva de tecnologías de generación eléctrica a partir de energías renovables.

Según el libro Alternativas energéticas, del doctor Antonio Alonso Concheiro y el ingeniero Luis Rodríguez Viqueira (coeditado por CONACYT-FCE, en 1985): El aprovechamiento de la energía eólica en México se limita a las aerobombas de eje horizontal y aspas múltiples, instaladas en localidades rurales del norte y el sureste del país. En México sólo existía un fabricante de aerobombas y uno de aerogeneradores. Estos últimos se producirán comercialmente después de la fase de prueba y demostración. Ya están instaladas dos unidades, una en el Ajusco y otra en la parte oeste de Michoacán [7].

Sin embargo, en México hay diferentes zonas como en el sureste, el norte y el centro propios sitios para colocar sistemas eólicos. En 1994, la CFE logró contratar la construcción del primer proyecto experimental eoloeléctrico que se ubicó en el poblado de La Venta en Juchitán, Oaxaca, donde se instalaron siete aerogeneradores de origen danés con una capacidad total de 1,575 kilowatts (kW), esto equivale a proporcionar electricidad a 1,500 casas aproximadamente. La zona se caracteriza por fuertes vientos, cuya velocidad promedio anual está por los 8 m/s. En nuestro país hay muchas zonas con alto potencial energético proveniente del viento. Están el Istmo de Tehuantepec, especialmente en las cercanías de Salina Cruz y Juchitán; Cerro de la Bufa y el de la Virgen en Zacatecas. Estos son los que más destacan por la intensidad del viento y por la extensión en la cual sopla. En Pachuca, San Quintín y Mazatlán el aire se encajona y se requiere de estudios minuciosos para localizar con toda exactitud el lugar ideal para cada torre.

Para la generación de electricidad existen algunos proyectos importantes:

1. Un aerogenerador Mitsubishi de 250 kW que instaló la compañía Exportadora de Sal en Guerrero Negro, Baja California Sur.
2. Sistema híbrido eólico-solar-diesel con dos aerogeneradores de 10kW en la comunidad de San Antonio Agua Bendita, instalado por la compañía de Luz y Fuerza del Centro (Ly FC) en el Estado de México.
3. Sistema híbrido eólico-solar-diesel con dos aerogeneradores de 5kW en la comunidad de Maria Magdalena, por la compañía Ly FC en el Estado de Hidalgo.
4. Los proyectos de La Venta I y II, en Oaxaca, de la Comisión Federal de Electricidad.
5. Proyecto Xcalak, Estado de Quintana Roo, Sistema híbrido eólico-solar-diesel con 6 aerogeneradores de 10kW c/u.
6. Cementos Apasco, un aerogenerador de 500 kW en el Estado de Coahuila.

El futuro global de la energía puede ser abordado por el lado de la demanda, tomando en cuenta que la gran cantidad de combustibles fósiles que se consume actualmente

está causando un daño grave de contaminación, además de que el incremento constante de la utilización está siendo cuestionado por la opinión pública. La solución más inmediata para el problema energético es considerar a la energía eólica como una alternativa para generar energía limpia.

La finalidad de esto es demostrar en forma práctica las ventajas y desventajas de esta tecnología, para fomentar la utilización de la energía eólica como una opción inteligente en la generación de energía renovable no contaminante.

Si ahora México arranca un enérgico programa de desarrollo de centrales eolieléctricas, podría alcanzarse la cifra de 3 mil megawatts para 2012 la quinta parte de la capacidad actualmente instalada en España; aun así, para entonces, buena parte de la generación eléctrica en México sería a partir de combustibles fósiles.

Por otro lado, existen estudios para la explotación adecuada del recurso del viento en donde contemple aspectos como costo-beneficio, disponibilidad de los vientos, aumento de la demanda de energía, entre otros. Por ejemplo en la ESIME del Instituto Politécnico Nacional, se desarrolló la metodología y un modelo matemático probabilístico de computadora. Su investigación evalúa los beneficios de energía, potencia y confiabilidad de suministro que se puede obtener de un sistema de generación híbrido, en este caso que conjunte la eolieléctrica de la Ventosa con las cuatro hidroeléctricas Chicoasén, Peñitas, Malpaso y La Angostura, ubicadas en la cuenca del río Grijalva, Chiapas. En conjunto las hidroeléctricas aportan 938.6 Gigawatt-hora (GWh) a la red nacional. El objetivo es que cuando se necesite que las hidroeléctricas del Grijalva incrementen su potencia, en lugar de aumentar las extracciones del líquido de sus embalses, sea la eolieléctrica de la Ventosa la que provea esa necesidad energética. Con esto, las reservas de agua de la cuenca se mantienen para el futuro. Al proyecto se le denominó Evaluación del impacto de

generación eólica en el sistema interconectado nacional. En él participaron estudiantes de posgrado quienes se encargaron de desarrollar el programa informático llamado Simulador de mercados energéticos (Sindemer), que estima cuánta energía pueden aportar en el futuro las hidroeléctricas del Grijalva y la eoloeléctrica de La Ventosa, por separado o en conjunto [19].

Finalmente, se debe señalar que en nuestro país los aerogeneradores pueden ser una opción en comunidades rurales sin electrificar, así como una fuente de energía, dentro de la diversificación de fuentes opcionales de energía. En 2007 se comenzó a construir un Centro Regional de Tecnología Eólica (CERTE) en el Istmo de Tehuantepec, en el poblado de la Ventosa, municipio de Juchitán. En este proyecto se contempla invertir alrededor de US \$5 millones provenientes del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo y el Fondo Mundial para el medio ambiente (PNUD-GEF). Se pretende formar recursos humanos, programas de capacitación y de investigación tecnológica dirigidos por el IIE, gobierno de Oaxaca, CFE y CONACyT. Sin embargo, el esquema de este centro, es el primer tipo y único en México, por lo tanto, es conveniente crear más instituciones académicas, de investigación y de desarrollo tecnológicos dedicadas a las fuentes renovables de energía apoyados por diferentes sectores del gobierno y de los empresarios mexicanos.

Existe algunos estudios del mercado eoloeléctrico en la zona del Istmo de Tehuantepec denominado “Oportunidades para la comercialización de mini-sistemas eólico-fotovoltaico”[20].

Para el desarrollo íntegro de los sistemas eólicos, solares y los que aprovechan la biomasa en nuestro país, debe apoyarse mucho más de lo que se ha hecho hasta ahora. Es deseable que se instalen plantas de generación de energía eléctrica piloto para cada sistema, apoyadas por grupos de investigación tanto nacionales como

extranjeros para un desarrollo continuo y acelerado hacia la aplicación de las fuentes renovables de energía.

2.9. El desarrollo de los Aerogeneradores

Actualmente existen más de 50 empresas manufactureras de aerogeneradores en el mundo con 100 diferentes modelos. En los EUA y Canadá produjeron más de 60,000 pequeños aerogeneradores en los últimos 20 años [21].

Dado que la gran mayoría de las turbinas eólicas producen electricidad, solemos medir su producción en términos de cantidad de energía eléctrica que son capaces de convertir a partir de la energía cinética del viento. La energía generada se mide en términos de kilowatts-hora (kWh) o de megawatts-hora (MWh). Es decir, el producto de la potencia generada durante un periodo de tiempo.

Debido a que la energía no puede ser creada, sino sólo convertida en diferentes formas, llaman también a los aerogeneradores; convertidores de energía del viento.

2.9.1. Antecedentes

En los años 1940 y 1950's se registró un colapso en el uso de los aerogeneradores debido al desarrollo de la electrificación rural, y hasta los 70's, comenzaron a resurgir en los ranchos y las granjas debido a la crisis petrolera. Durante los 80's las manufacturas desarrollaron nuevos diseños con la incorporación de modificaciones propias con las experiencias y lecciones adquiridas.

Parte de los aerogeneradores cambiaron de generadores con corriente directa (c.d.) a alternadores con imanes permanentes. La capacidad de los aerogeneradores creció

desde unos cuantos kW a 15kW, y luego a 30kW. En el año de 1982, alcanzó el tamaño de los 50kW, siendo un equipo de mayor tamaño de entonces. Con los avances de la tecnología de los materiales para hélice y rotores, así mismo con la moda-expansión de las centrales eólicas, se ha logrado fabricar aerogeneradores de 500 kW y hasta varios MW. Existen sistemas independientes para suministrar energía a granjas y ranchos así como grupos de aerogeneradores interconectados a la red para suministrar a zonas residenciales con cientos de casas.

En el año del 2006, se instalaron en el mundo alrededor de 15,000MW, aerogeneradores con categorías de entre 800 a 900kW c/u y de 1.5 a 2 MW [22] sumando así la cantidad total instalada de casi 75,000 MW.

2.9.2. La energía del viento

La cantidad de energía obtenida por un aerogenerador, depende de la magnitud del viento y se relaciona a un sitio específico.

El potencial del viento (P) depende de la densidad del aire (ρ), el área interceptada por la hélice del aerogenerador (A) y la velocidad del viento:

$$P = \frac{1}{2} \rho A V^3 \quad (1)$$

La densidad del aire varía como una función de la temperatura ambiental y la altura del sitio sobre el nivel del mar. Si la densidad del aire a presión atmosférica estándar es 1.225 kg/m³ y la temperatura ambiental es de 15 °C:

$$P = 0.6125 A V^3 \quad (2)$$

donde: A = Área en m²; V = Velocidad del viento en m/s.

es decir, la potencia del viento varía con el cubo de la velocidad como se indica en la ecuación (1).

La energía cinética de un cuerpo en movimiento es proporcional a su masa (o peso). Así, la energía cinética del viento depende de la densidad del aire, es decir, de su masa por unidad de volumen.

En otras palabras, cuanto "más pesado" sea el aire más energía recibirá el aerogenerador.

Se mencionó que el aerogenerador obtiene su potencia de entrada convirtiendo la fuerza del viento en un par (fuerza de giro) actuando sobre las hélices del rotor. La cantidad de energía transferida al rotor por el viento depende de la densidad del aire, del área de barrido de las hélices y de la velocidad del viento.

Así mismo, para comprender la importancia de la velocidad del viento, podemos suponer, si la velocidad se duplica, entonces la potencia generada aumentará en 8 veces.

Un ejemplo realista de la potencia y considerando unidades arbitrarias de velocidades; Si tenemos el cambio de velocidad de 100 a 130, es decir un 30% de incremento en la velocidad del viento, entonces dicha relación lleva a:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^3 \quad (3)$$

entonces:

$$P_2 = \left(\frac{130}{100}\right)^3 P_1 \approx 2.2P_1 \quad (4)$$

Es decir, la potencia se duplica con un 30% de incremento en la velocidad. Por esta razón, es preciso obtener la información precisa del viento del sitio. Para tal información, se recomienda tener datos del viento en forma estadística durante al menos un año.

2.10 Área de barrido

Como comentamos, la potencia del viento se relaciona exponencialmente a la velocidad del viento y además es directamente proporcional al área del viento interceptado por las hélices del aerogenerador, es decir, el área de barrido. Si duplicamos esta área, la potencia también se duplicará. Las hélices “barren” un área correspondiente a:

$$A = \pi R_2^2 \quad (5)$$

Donde el área (A), es el producto π con el cuadrado de la radio (R) de la hélice. Por lo tanto, un pequeño incremento en la radio del barrido, producirá un incremento relativamente grande en el área de barrido y por consiguiente en potencia. Por ejemplo, si incrementamos de 10 a 12 unidades o en un 20% la radio de la hélice:

$$\frac{A_2}{A_1} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \quad (6)$$

entonces:

$$A_2 = \left(\frac{12}{10}\right)^2 A_1 = 1.44A_1 \quad (7)$$

Es decir, un incremento en el área del 44% y por lo tanto, el diámetro del rotor, es un dato relevante para conocer la potencia que el aerogenerador produce.

La mayoría de las veces, tiene mayor importancia la información referida al área de barrido que la propia potencia nominal de los aerogeneradores.

2.11. Las características del viento:

2.11.1. Distribución de la velocidad del viento como recurso energético

El principal interés al instalar un aerogenerador, es saber la energía que el equipo produce con el recurso eólico existente. Es importante conocer el potencial de generación a través de la transformación del viento en un determinado sitio.

En un proyecto de Ingeniería de Vientos, el principal inconveniente es conocer la velocidad media del viento en un sitio determinado. Usualmente, el tiempo disponible para evaluar la velocidad del viento está limitado a unos pocos meses, o en su defecto, se utilizan datos disponibles en la zona, desconociendo el grado de confiabilidad de estos. En ambos casos, la velocidad del viento así determinada introducirá errores en la evaluación del parámetro donde interviene esta variable. Además, en una predicción probabilística anual de la velocidad del viento atmosférico hecha con registros cortos (dos o tres meses) los valores de la velocidad serán distintos a la velocidad media disponible en el lugar, pues el viento atmosférico es afectado por las estaciones climáticas producidas durante el año.

La energía a generar, se puede calcular a través de la velocidad promedio del viento. Sin embargo, debido al carácter variante del viento a través del tiempo, los períodos de

fuertes vientos, contribuyen de manera muy importante a la generación de potencia. Entonces, debemos considerar la variación de la velocidad del viento. Como se indicó en la ecuación (1), la potencia generada por el viento, es función cúbica de la velocidad del viento. Por tanto, es importante conocer la distribución de la velocidad del viento a través del tiempo. Al respecto, se dice que “El promedio de los cubos, es mayor que el cubo del promedio”. Es decir, el cubo de las diferentes velocidades del viento en sus lapsos de tiempo, son mayores al cubo de la velocidad promedio en el mismo periodo.

Descripción estadística de las velocidades del viento; Distribución de Weibull

Los diseñadores de los aerogeneradores necesitan la información para optimizar el generador, así como para minimizar los costos del equipo.

Al medir las velocidades del viento a lo largo de un año, observará que en la mayoría parte de las regiones, los fuertes vientos son raros, mientras que los vientos moderados son bastante comunes. Sin embargo, como se mencionó, para utilizar eficientemente la energía eólica es muy importante describir la variación de las velocidades del viento [23,24].

La variación del viento suele describirse mediante la “Distribución de Weibull”, como la mostrada en la Fig. 2.6. La distribución de Weibull describe la densidad de probabilidad de velocidades medias horarias de viento. La expresión dada por Weibull corresponde a una familia de curvas.

La Fig. 2.6 en lo particular tiene una velocidad media del viento de 7 m/s y el contorno de la curva está determinada por un parámetro de forma 2.

La gente que esté familiarizada con la estadística se dará cuenta de que la gráfica muestra una distribución de probabilidad. El área bajo la curva siempre vale

exactamente 1, ya que la probabilidad de que el viento sopla a cualquiera de las velocidades, incluyendo el cero, debe ser del 100 por ciento.

La mitad del área está a la izquierda de la línea negra vertical a 6.6 metros por segundo. Los 6.6 m/s son la media de la distribución. Esto significa que la mitad del tiempo el viento soplará a menos de 6,6 m/s y la otra mitad soplará a más de 6,6 m/s.

Como podrá observar, la distribución de las velocidades del viento es asimétrica. A veces tendrá velocidades de viento muy altas, pero escasas. Por otro lado, las velocidades del viento de 5.5 m/s son las más comunes. Los 5.5 m/s es el llamado valor modal de la distribución. Si multiplicamos cada pequeño intervalo de la velocidad del viento por la probabilidad de tener esa velocidad particular, y los sumamos todos, obtenemos la velocidad del viento media.

La distribución estadística de las velocidades del viento varía de un lugar a otro, dependiendo de las condiciones climáticas locales y del tipo de superficie. Por lo tanto, la “Distribución de Weibull” puede variar tanto en su forma como en el valor medio.

Si el parámetro de forma es exactamente 2, como la Fig. 2.6, la distribución es conocida como distribución de Rayleigh. Frecuentemente, los fabricantes de aerogeneradores proporcionan las gráficas de rendimiento para sus máquinas usando esta distribución.
[5, 25, 26]

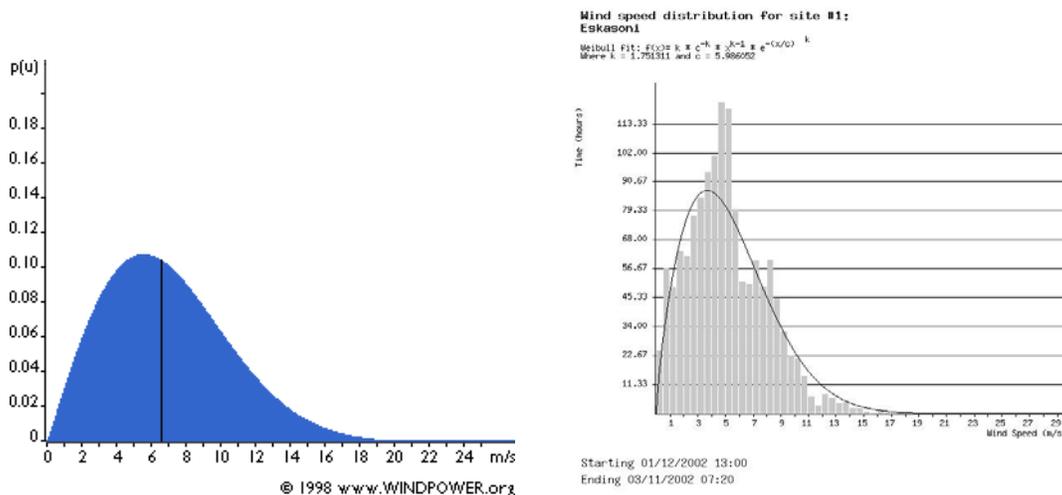


Figura 2.6. Curva ejemplar de la distribución estadística del viento (a), distribución real en forma de barras (b).

Para obtener la potencia generada por los aerogeneradores, es común ocupar el método de área de barrido en conjunto con la distribución Rayleigh del viento. La densidad de potencia calculada por la distribución de Rayleigh para una velocidad de viento promedio es casi el doble al que se deriva de considerar a simple velocidad promedio. Es decir, existe el denominado factor del patrón de energía (FPE) cuyo valor para la distribución de Rayleigh es de 1.91. Este FPE puede variar según zonas por ejemplo de 1.4 hasta 2.4 según la distribución del viento.

A continuación se resumen los siguientes conceptos relevantes:

- 1) La potencia es afectada por los cambios en la densidad de aire en función de la altura sobre el nivel del mar.
- 2) La potencia es proporcional al área del barrido. Si el área se duplica, la potencia también se duplica.
- 3) La potencia es una función cúbica de la velocidad del viento. Si se duplica la velocidad, la potencia incrementa en 8 veces.

- 4) Como la velocidad del viento varía con el tiempo, son mas precisas la suma de las potencias generadas para un rango de velocidades de viento que la potencia obtenida del promedio de la velocidad del viento.

Con la finalidad de conocer la potencia total que pueda producir un aerogenerador, debemos de cuantificar la porción de fuerza del viento que se transmitirá hacia las hélices y por consiguiente a la turbina-rotor. Existe una teoría denominada “límite de Betz” anunciado por Albert Betz, un alemán aerodinámico, quien predice el límite de la fuerza transmitida del viento es 16/27 o 59.3%. Sin embargo, en forma práctica, no se han alcanzado esta eficiencia, pero en función del diseño de los aerogeneradores, se alcanzan a captar hasta el 40% de la fuerza del viento y transmitir hacia el generador. Al mismo tiempo, los generadores (alternadores) convencionales tienen una eficiencia en el rango de 90 ~ 95% para convertir a electricidad, por tanto, la eficiencia global del sistema de generación eoloelectrónico es del ~30%, y típicamente de ~20% para los micro y mini generadores.

Ahora bien, la generación anual de energía (GAE), o la cantidad de energía que el aerogenerador puede producir durante un año, se puede estimar mediante los siguientes factores:

- a) Calcular la densidad de energía en la zona, mediante la información de la potencia del viento a la altura que operará el aerogenerador.
- b) Obtener el área de barrido
- c) Asumir un valor adecuado de la eficiencia del sistema en la zona.

Entonces la generación anual de energía estará dada por:

$$GAE = P(FPE)(eficiencia)(horas \text{ del año}) \quad (8)$$

Si consideramos un pequeño aerogenerador con una hélice de diámetro 2.4 m entonces:

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

$$A = \pi(1.2)^2 = 4.5m^2 \quad (9)$$

Debido a que en una basta región del mundo sopla un viento moderado de entre 4 a 5 m/s, si consideramos un viento de 5m/s. La generación anual de energía queda:

$$GAE = 0.6125AV^3(1.91)(20\%)(8,760hr/año)(1kW/1000W) = 1,125kW - h/año$$

Es decir, del orden de 700W-h/día/m² o lo equivalente a 700 W de energía eléctrica durante una hora al día por cada metro cuadrado barrido por el aerogenerador.

donde FPE = 1.91 proviene de la distribución de Rayleigh.

2.11.2 Método de la Curva de potencia:

Para un método alternativo en estimar el funcionamiento anual, se emplea la curva de potencia de la manufactura. Se calcula la energía típica generada en función de diferentes condiciones de viento. Se ocupa la curva de potencia del aerogenerador y la distribución de la velocidad del viento. Sin embargo, no hay una agencia internacional o gubernamental que certifique la velocidad de las curvas de potencia publicadas.

La curva de potencia de un aerogenerador es una gráfica que indica cuál será la potencia eléctrica disponible en el aerogenerador a diferentes velocidades del viento. En la Fig. 2.7 muestra dos tipos de aerogeneradores, la WT600 y la WT300 y en la Tabla 2.3 presentan sus características [27].

Las curvas de potencia se obtienen a partir de medidas realizadas en campo, donde un anemómetro es situado sobre un mástil relativamente cerca del aerogenerador (no sobre el mismo aerogenerador ni demasiado cerca de él, pues el rotor del

aerogenerador puede crear turbulencia, y hacer que la medida de la velocidad del viento sea poco fiable).

Si la velocidad del viento no varía demasiado rápido, pueden usarse las medidas de la velocidad del viento realizadas con el anemómetro y visualizar la potencia eléctrica disponible directamente del aerogenerador, y dibujar los dos tipos de valores conjuntamente en una gráfica similar a la de figura 2.7.

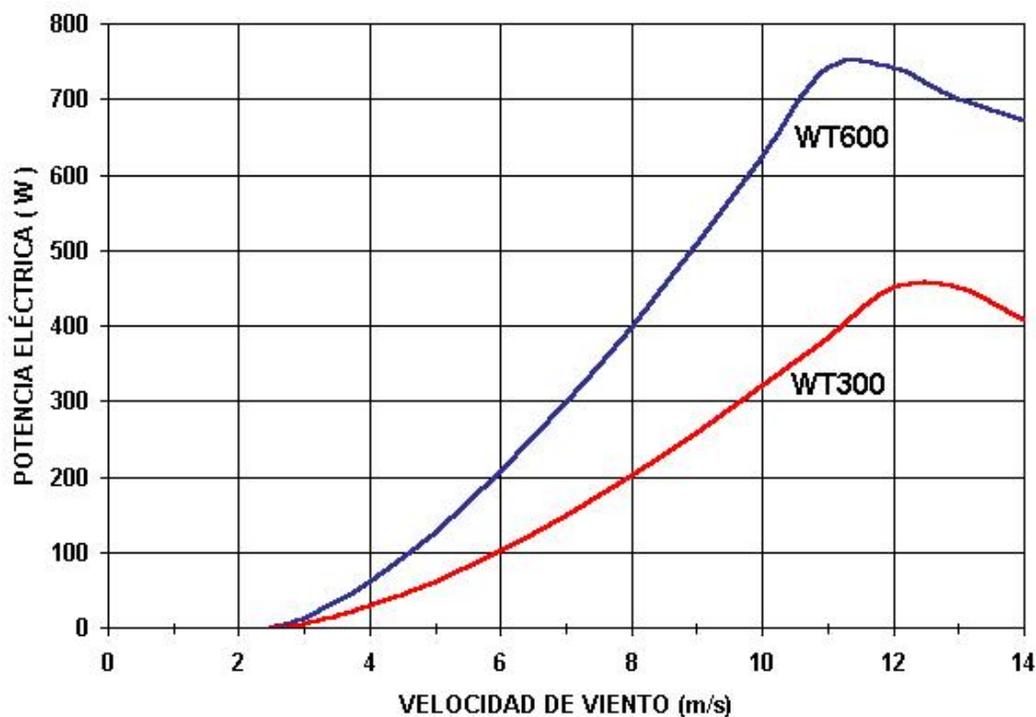


Figura 2.7. Potencia generada por los aerogeneradores WT300 y WT600, según especificaciones del productor [27].

Tabla 2.3. Las especificaciones técnicas de los aerogeneradores comerciales [27].

	WT300	WT600
Rotor tipo barlovento (frontal al viento)	Fibra de vidrio reforzada	
Número de álabes	3	3
Diámetro de rotor	1.86 m	2.60 m
Velocidad de viento de inicio de generación	2.5 m/s	2.5 m/s
Velocidad de viento nominal	10 m/s	10 m/s
Potencia nominal	300W	600W
Velocidad nominal de rotor	580 rpm	450 rpm
Velocidad de viento para protección	12 m/s	11 m/s
Potencia pico	450W	740W
Velocidad del rotor a la potencia pico	740 rpm	510 rpm
Velocidad tangencial máxima en extremo de álabes	72 m/s	70 m/s
Generador de Imanes Permanentes con carcasa de aluminio anodizada.	Imanes de NEODIMIO, trifásico, salida rectificada	
ARRANQUE SUAVE con vientos menores a 2 m/s.	NO COGGING	
Voltajes de carga en CORRIENTE CONTINUA	12, 24 V	24, 48 V
Protección AERODINÁMICA contra sobrevelocidad	Cola Pivotante	
Velocidad de supervivencia	35 m/s	35 m/s

Los aerogeneradores WT300 y WT 600 han sido diseñados con características similares:

- Ambos aerogeneradores son del tipo barlovento, es decir que el rotor enfrenta al viento.

- El rotor (en fibra de vidrio) tiene una área de captación grande, útil para una buena operación del aerogenerador en vientos bajos y moderados.
- El generador de imanes permanentes de flujo axial opera con velocidades de giro (rpm) relativamente bajas. No tiene núcleos, de esta forma se evita el efecto de amarre magnético o "cogging" [28], por lo que el aerogenerador no requiere de un viento mínimo para empezar a girar.
- El acoplamiento del rotor con el generador es directo.
- La protección contra velocidades de viento altas es de tipo aerodinámica, mediante cola pivotante.

La velocidad tangencial máxima en el extremo de los álabes es menor a 75 m/s, un valor bajo en comparación a otros aerogeneradores del mercado.

2.11.3 Incertidumbre en mediciones de curvas de potencia

En realidad, en la Fig. 2.7 tanto para WT300 como WT 600, deba observarse una nube de puntos esparcidos alrededor de cada una de las líneas, y no una curva bien definida. Es decir, en la práctica la velocidad del viento siempre fluctúa, y no se puede medir exactamente al viento que pasa a través del rotor del aerogenerador (colocar un anemómetro justo enfrente del aerogenerador no es una solución factible, ya que el aerogenerador también proyectará un "abrigo" que frenará el viento enfrente de él).

Así pues, en la práctica se debe tomar un promedio de las diferentes medidas para cada velocidad del viento, y dibujar el gráfico con esos promedios.

Además, es difícil hacer medidas exactas de la propia velocidad del viento. Si se tiene un 3 por ciento de error en las mediciones de la velocidad del viento, entonces la energía del viento puede ser un 9 por ciento superior o inferior (recuerde que el contenido energético varía con la tercera potencia de la velocidad del viento). En consecuencia, pueden existir errores hasta de $\pm 10\%$ incluso en curvas "certificadas".

2.11.4. Verificación de las curvas de potencia

Las curvas de potencia están basadas en medidas realizadas en zonas de baja intensidad de turbulencias, y con el viento incidiendo directamente en frente de la turbina. Las turbulencias locales y los terrenos complejos (por ej. aerogeneradores situados en una pendiente rugosa) pueden implicar que ráfagas de viento golpeen el rotor desde diversas direcciones. Por lo tanto, puede ser difícil reproducir exactamente la curva en una dada localización.

2.11.5. Riesgos en el uso de las curvas de potencia

Una curva de potencia no indica cuanta potencia producirá un aerogenerador a una cierta velocidad del viento. El contenido de energía varía fuertemente con la velocidad del viento, tal como se vio en la sección sobre la energía en el viento. Por lo tanto, es muy importante la forma a la que se ha llegado a ese promedio, es decir, si los vientos varían mucho o si soplan a una velocidad relativamente constante.

Por otro lado, en la curva de potencia, es conveniente incluir datos técnicos del aerogenerador como la velocidad del viento de arranque, el diámetro del aerogenerador y la especificación de la potencia generada nominal a una determinada velocidad de viento. Sin embargo, la potencia pico del aerogenerador son muchas de las veces mayores a la potencia nominal Ver Tabla 2.3. Para vientos muy fuertes, los aerogeneradores están diseñados para limitar o gobernar potencia de generación. En caso de los pequeños aerogeneradores, tienen sistemas mecánicos para plegarse o salirse de la dirección del viento. Esto lleva a reducir potencia generada. Como se puede ver el ejemplo en la Tabla 2.3, el aerogenerador WT300 entra en funcionamiento a 2.5 m/s, alcanza la potencia nominal a los 10m/s y entra la protección a los 12m/s.

Algunas manufacturas de aerogeneradores estiman funcionamiento de sus productos en condiciones normales de trabajo mediante el uso de distribución de Rayleigh sobre nivel del mar y presentan datos de la energía generada durante el año.

2.12. Conclusiones:

El desarrollo de la energía eólica en México es prometedor ya que existe la posibilidad de instalar sistemas de bombeo y de generación eléctrica en pequeña, mediana y gran escala en diversas áreas del territorio.

Aún y cuando no se ha evaluado completamente el territorio nacional existen a la fecha indicios de que existe una capacidad potencial de al menos 5,000 MW para centrales eoloeléctricas pudiéndose aumentar esta capacidad al ir identificando nuevas áreas donde pudiera ser factible la instalación de centrales eoloeléctricas.

En México existe la capacidad humana para llevar a cabo estudios para la detección y estudio de áreas propicias para el desarrollo de centrales eoloeléctricas y desde luego también la capacidad de desarrollar tecnología propia en cuanto al desarrollo de aerogeneradores.

Otra posibilidad de aprovechamiento del recurso pudiera darse en aplicaciones “off-shore” en aguas de poca profundidad localizadas en los litorales del país. En estas zonas el flujo de aire es más constante y no es afectado por obstrucciones como sucede tierra adentro.

En México se está sentando las bases para el desarrollo no sólo de la energía eólica sino en general de otras fuentes renovables, a través de mecanismos legales que promueven el uso de estas tecnologías.

Son muchas las ventajas que traería consigo el desarrollo eoloeléctrico en nuestro país a la vez que contribuiría a mitigar uno de los problemas más importantes de nuestros días que es el de la contaminación ambiental y el deterioro del medio ambiente.

Referencias:

- [1] Wikipedia, La Enciclopedia libre: <http://es.wikipedia.org/>
- [2] R.Cuauhtemoc Valdiosera (2006) <http://www.jornada.unam.mx/>
- [3] J.A. González, http://www.gabinete.org.ar/Octubre_2005/renovable.htm
- [4] J. Tonda
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/119/htm/orosolar.htm>
- [5] Centrales eólicas:
<http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0226-01/capitulo4a.html>
- [6] Solarpedia, Energía eólica: <http://www.solarpedia.es/index.php/>
- [7] C. Doctor de la Fuente
<http://www.natura.com.mx/articulos/eolica.html>
- [8] <http://www.impsa.com.ar/>
- [9] Web IIE, <http://genc.iie.org.mx/genc/index2.html>
- [10] E.Caldera, XI Semana Nacional ANES, Villahermosa Tabasco, Octubre (1987) 192-196
- [11] E.Caldera, R. Saldaña, XV Semana Nacional ANES, Zacatecas (1991) 102-106.
- [12] A. García Macías, XX Semana Nacional ANES, Jalapa, Veracruz (1996) 492-496
- [13] E.Caldera, , IX Semana Nacional ANES, Mérida Yucatán, (1985) 198-202
- [14] E.Caldera, R. Saldaña, M.Borja, VI Semana Nacional ANES, La Paz B.C.S., (1982) 34-36

- [15] E.Caldera, R. Saldaña, M.Borja, VI Semana Nacional ANES, La Paz B.C.S., (1982) 44-47
- [16] E.Caldera, R. Saldaña, M.Borja, X Semana Nacional ANES, Guanajuato Gto, (1986) 81-93
- [17] M.A. Borja, XII Semana Nacional ANES, Puebla, Octubre (1988) 138-142
- [18] R.E. Borja, XVI Semana Nacional ANES, Oaxaca (1992) 56-59
- [19] R. Mota Palomino,
<http://www.invides.com.mx/anteriores/Mayo2001/htm/eolica.html>
- [20] Oportunidades para la comercializacion de mini-sistemas eólico-fotovoltaics en el Istmo de Tehuantepec, Global Transition Consulting (2000)
- [21] P. Gipe. "Wind Power Renewable Energy for home, Farm, and Business" Chelsea green Publishing (2004).
- [22] Revista: Sun and Wind Energy 2/2007
- [23] J.S. Bendat, A.G. Piersol,. Measurement and Analysis of Random Data, 1967, John Wiley & Sons, Inc., EEUU (1967).
- [24] B. De Bórtoli, M.E. Wittwer, A.R. Marighetti, J.O. Natalini,
<http://www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt/2002/07-Tecnologicas/T-026.pdf>
- [25] C. Medina Álvarez, P. Seccia Arriaza
<http://www2.ing.puc.cl/~power/alumno03/alternativa.htm>
- [26] Asociación danesa de la industria eólica mayo 2003,
<http://www.windpower.org/es/tour/wres/weibull.htm>
- [27] DENERTEC: <http://www.denertec.com/Turbinas.htm> WT300
- [28] E. Muljadi, J. Green, National Wind Technology Center National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/30768.pdf>

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPITULO 3. PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Miguel A. Valenzuela¹, Beatriz Zapata², Salvador Alfaro¹

¹Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional
Zacatenco, 07738, México, DF, México

²Instituto Mexicano del Petróleo, 07730, México, DF, México

3.1. Introducción

Aproximadamente, el 80% de la demanda de energía actual en el mundo viene de combustibles fósiles, con los bien conocidos problemas de contaminación ambiental. Por otro lado, la combustión del hidrógeno sólo produce agua como subproducto final. El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y posee el más alto contenido de energía por unidad de peso (120.7 kJ/g) comparado con alguno de los combustibles conocidos y podría tener un papel importante en la reducción de emisiones contaminantes.

Aunque el hidrógeno se considera el combustible del futuro, se ha utilizado en grandes cantidades como materia prima en la refinación del petróleo, química, petroquímica y en la industria de combustibles sintéticos en los pasados 50 años. Los ejemplos más representativos de su aplicación son en la síntesis de amoníaco, de metanol y en la eliminación de azufre en la refinación del petróleo (hidrodesulfuración) [1]. El hidrógeno gaseoso también se emplea en el procesamiento de alimentos, semiconductores, vidrios e industria del acero, así como en el sistema de enfriamiento de las cámaras de combustión de las turbinas de gas [2]. Además, una de las aplicaciones más importantes del hidrógeno líquido ha sido como combustible en los programas espaciales de varias naciones [3].

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

En el 2003, el total del consumo de hidrógeno en el mundo fue de alrededor de $448 \times 10^9 \text{ m}^3$ y alrededor de $84 \times 10^9 \text{ m}^3$ en los Estados Unidos. Casi el total del hidrógeno usado es cautivo, es decir, consumido en la refinería, planta química y otra instalación industrial donde se produce. Sin embargo, se puede distribuir como líquido (camiones) ó como gas (remolques de tubos y ductos) [3].

En términos generales, la humanidad ha transitado desde los combustibles sólidos (biomasa, carbón) a líquidos (petróleo) a gases (gas natural, hidrógeno) con lo cual, circunstancialmente, se ha tendido hacia la descarbonización, por lo que la transición hacia un sistema energético a base de hidrógeno (SEH), parece inevitable [4-7]. Consecuentemente, en las últimas tres décadas se ha intensificado el estudio de los cuatro pilares que sustentarán el SEH: producción, almacenamiento, distribución y aplicaciones en las pilas de combustible [8,9].

Sin embargo, la idea de transitar hacia un SEH no ha sido ampliamente aceptada en el mundo, se han expuesto algunos problemas que traerá su implantación, generando un fuerte debate en el tema. Algunos críticos dudan que el hidrógeno sea la solución apropiada para la producción de energía relacionado con aspectos del ambiente, seguridad y sustentabilidad. Ellos argumentan que las tecnologías actuales para producir hidrógeno son demasiado costosa y con un elevado consumo energético [10]. Por lo tanto los retos fundamentales a vencer para desarrollar un SEH convincente serían tres: proveer hidrógeno de fuentes renovables sin generación de contaminantes (e.g. biomasa, agua), disponer de sistemas de almacenamiento de hidrógeno seguros y eficientes, contar con pilas de combustible eficientes y baratas [11]. En este capítulo se discuten las innovaciones de los procesos y los factores que mejoran la producción de hidrógeno por las rutas convencional y no-convencionales, así como la miscelánea de opciones todas ellas usando combustibles fósiles como materia prima.

3.2. Producción de hidrógeno

En la naturaleza, el hidrógeno está siempre en forma enlazada, en compuestos orgánicos y en el agua. El hidrógeno puede producirse de diferentes fuentes, por ejemplo, carbón, gas natural, gas licuado del petróleo (LPG), propano, metano, gasolina, diesel ligero, residuo pesado, biomasa seca, biomasa derivada de combustibles líquidos (tales como metanol, etanol, biodiesel), nuclear, así como del agua (Figura 3.1).

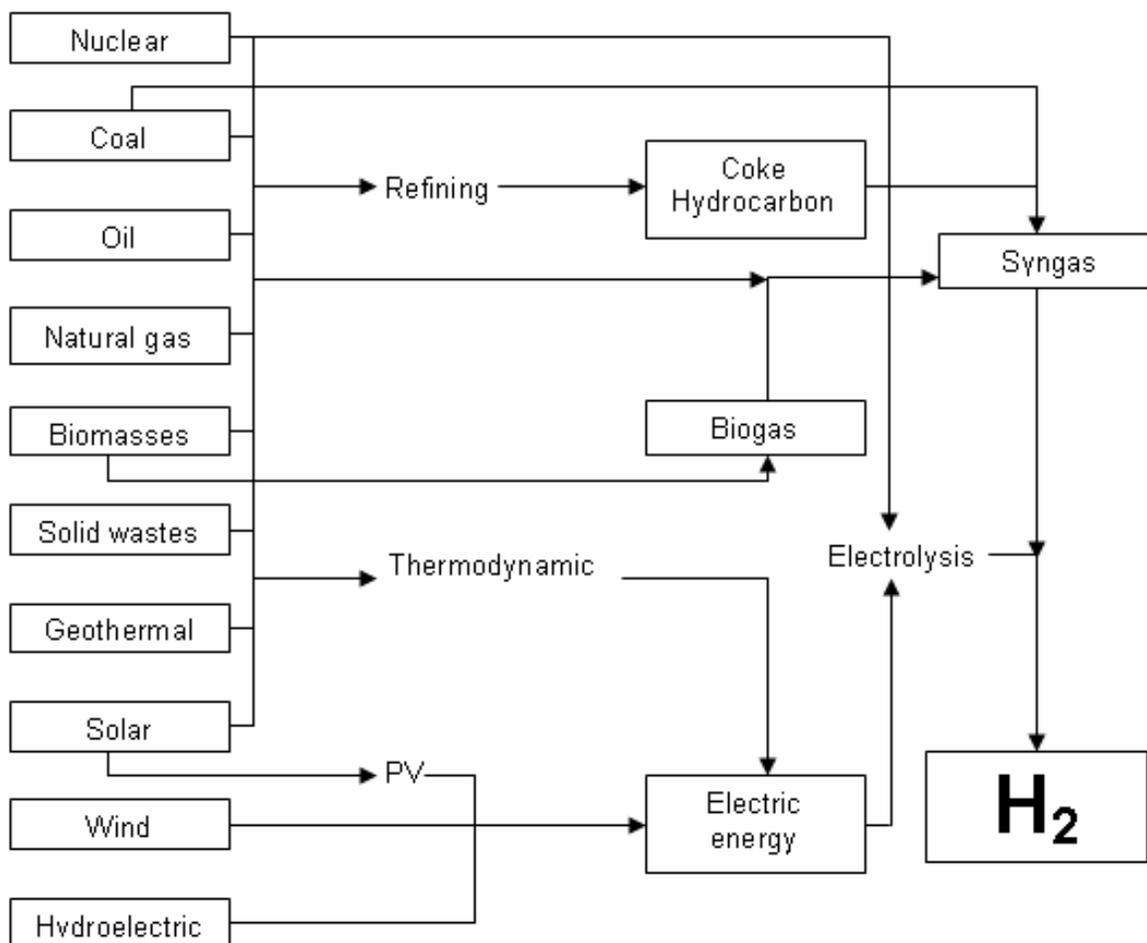


Fig.3.1 Diferentes rutas para la obtención de hidrógeno [8].

Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). La reformación con vapor de agua es el proceso termoquímico más usado para producir hidrógeno de materias primas tales como gas natural, carbón, metanol, etanol o gasolina. Los procesos de gasificación y pirólisis se usan cuando la alimentación son sólidos tales como aceites pesado y residual [12]. En efecto, las refinerías son grandes consumidoras de hidrógeno y su consumo está incrementándose por la necesidad de convertir residuos pesados y para producir combustibles diesel y gasolina de quemado limpio conteniendo muy bajas cantidades de azufre, de aromáticos y de olefinas. Una mínima cantidad de hidrógeno se obtiene en las refinerías de petróleo como subproducto de los procesos de reformación y desintegración catalítica. En la Tabla 3.1 se muestran los licenciadores, el tipo de planta, la capacidad de producción y las plantas de hidrógeno en el mundo.

Tabla 3.1 Licenciadores de tecnologías de plantas de hidrógeno, Tipo, Capacidad de producción y número.

Licenciadores	Tipo	Capacidad (MMpies ³)	plantas de H ₂ en el mundo
Linde AG	SR-WGS(HT)-PSA	1-100	250
Technip	SR-WGS(HT)-PSA	-	220
Uhde	SR-WGS(HT)-PSA	-130	56
Haldor Topsøe	SR-WGS(HT)-PSA	0.2-200	21
UOP LLC	PSA (Polybed)	-200	700
UOP LLC	Membrana (Polysep)	-320	50
Howe-Baker engineers	SR-WGS(HT)-PSA	1-90	170
Foster Wheeler	SR-WGS(HT)-PSA	1-95	100
Lurgi Oel-Gas-Chemie	SR-WGS(HT)-PSA	1-200	105
Haldor Topsøe	Metanol SR-PSA	-1	10
Air products	Membrana (PRISM)	-	270
Air products	PSA (PRISM)	15-120	270

Referencia: Hydrocarbon Processing, Gas Processes, Gulf Publishing Co., (2002).

SR = Reformación con vapor, WGS = Mutación de CO con vapor,

HT = Temperatura alta, PSA = Adsorción con alta presión

3.3. Balance de hidrógeno en las refinerías

Por el creciente incremento en el consumo de hidrógeno en los procesos de hidrodesulfuración y de conversión de residuos, el cual en buena medida se suministraba de los remanentes de otros procesos, actualmente, varias refinerías en el mundo están construyendo plantas de hidrógeno específicamente para cubrir la demanda. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del balance de hidrógeno en una refinería moderna. Ciertamente, la capacidad de producción de hidrógeno en las refinerías se ha incrementado en un 70% entre 1995 y 2003. El 96% del hidrógeno producido se obtiene por reformación con vapor de agua (76% de gas natural, 20% de nafta ligera) mientras que con la oxidación parcial (gasificación) de residuos (coque del petróleo, residuos pesados,) se obtiene el remanente 4%. El balance de hidrógeno en las refinerías es complejo como se ilustra en la Figura 3.3. Los objetivos ambientales de proporcionar mejores combustibles de transportación pueden conducir a cambios significantes en la industria de la refinería. Las especificaciones para gasolina reformulada tienen la intención de menos aromáticos y olefinas y la reducción de hidrocarburos ligeros y compuestos de azufre.

En resumen, por el incremento en el consumo de hidrógeno, sin tomar en cuenta el que requerirán las pilas de combustible, se tendrá que incrementar la capacidad de producción de hidrógeno en las refinerías. La reformación con vapor de agua, tanto de gas natural como de naftas, es la ruta tradicional para llenar el hueco, pero la gasificación de fracciones de aceite pesado y coke del petróleo pueden jugar un papel creciente con frecuencia combinado con generación de energía [14]. Esta necesidad se está siendo cubriendo principalmente por la instalación de plantas de hidrógeno del tipo de reformación con vapor de agua [15] (Garland et al., 2003).

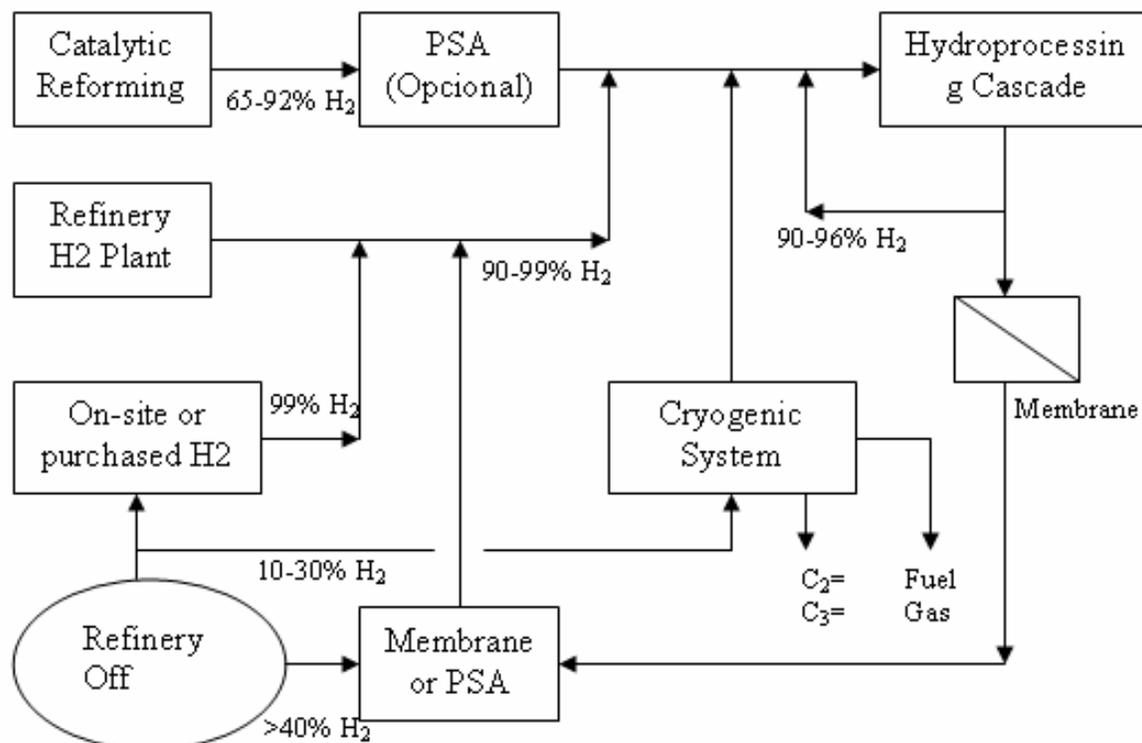


Fig. 3.2 Balance de hidrógeno en una refinería de petróleo [12].

3.4. Hidrógeno y pilas de combustible

Las pilas de combustible son una alternativa viable para la generación de energía limpia y en los últimos años, las compañías automotoras han anunciado nuevas tecnologías o prototipos de vehículos adoptando pilas de combustible en un esfuerzo para reducir la contaminación de la atmósfera [16]. Se están desarrollando una variedad de pilas de combustible para diferentes aplicaciones [17]. El combustible ideal para las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs, por sus siglas en inglés), consideradas como las más adecuadas para vehículos y para pequeñas unidades de energía estacionaria, es el hidrógeno puro (conteniendo menos de 50 ppm de monóxido de carbono). La figura 3.4 muestra un esquema propuesto para reformar diferentes materias primas y procesos de purificación de hidrógeno de acuerdo al tipo

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

de pila de combustible a utilizar. Por consiguiente, un asunto de gran importancia que enfrentan las celdas de combustible para su desarrollo comercial, es el suministro de hidrógeno [18].

Además de la reformación con vapor de agua, la oxidación parcial se considera como una alternativa viable de producción de hidrógeno mediante una distribución descentralizada [16]. Por ejemplo, la distribución descentralizada tendría un fuerte impacto como suministro de hidrógeno en pilas de combustibles para fuentes fijas y móviles, además de otras aplicaciones en turbinas y en tratamientos metalúrgicos.

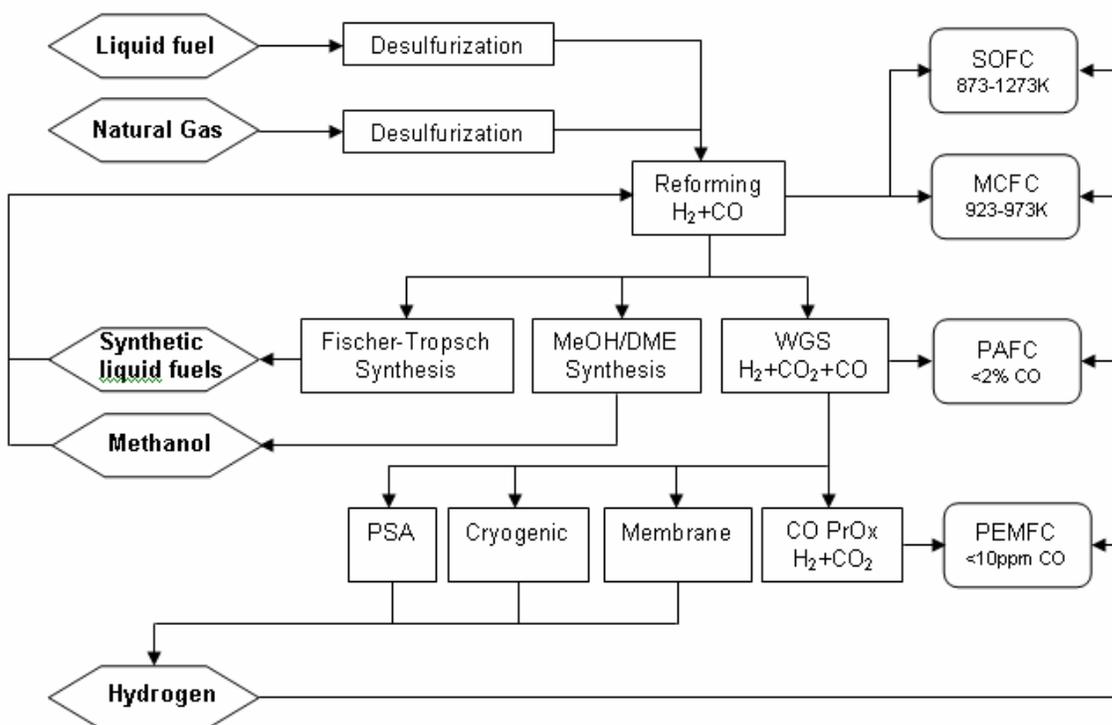


Fig.3.3 Esquema que muestra los diferentes procesos para reformar corrientes para su aplicación en pilas combustible [19].

El gas natural sería el combustible más adecuado para las aplicaciones de las pilas de combustible en fuentes fijas, mientras que los hidrocarburos líquidos (gas licuado, gasolina y diesel) como los preferidos para aplicaciones móviles [19].

Desde un punto de vista económico, el carbón, el petróleo y el gas natural, serán las fuentes idóneas para el arranque del SEH, debido a que son materias primas baratas para producir hidrógeno en comparación con el proveniente de energías renovables (solar, eólica, biomasa, etc) [20] sin embargo, se requiere que el hidrógeno producido de combustibles fósiles incluya procesos de captura y transformación del CO₂ producido [21,22].

3.5. Gasificación de hidrocarburos

Debido a consideraciones económicas y ambientales, hay una tendencia mundial en las refinerías de petróleo a intensificar esfuerzos para maximizar la obtención de productos de alta calidad. Para alcanzar este objetivo, se han desarrollado nuevos procesos de refinación para el tratamiento de crudos y residuos pesados. Algunos de esos procesos de conversión (e.g. hidrotratamiento o hidrodésintegración) requieren cantidades considerables de hidrógeno.

Actualmente, la mayoría del hidrógeno se produce por reformación con vapor del gas natural (83%) ó nafta (13%). Sólo 4% se obtiene por gasificación de residuos pesados [12]. Sin embargo, aunque la inversión de capital para una planta gasificadora es considerablemente más alta que una de reformación con vapor de gas natural, la gasificación de residuos puede ser ventajosa, particularmente donde el gas natural u otros hidrocarburos ligeros no están disponibles ó son caros.

El proceso de gasificación es una alternativa a la reformación con vapor. Sin embargo como ya se ha mencionado, esta todavía tiene una utilización menor en las refinerías para la producción de hidrógeno para un fin específico. El proceso se basa en reacciones muy exotérmicas producidas dentro de un sistema de combustión, con la posibilidad de utilizar varios rangos de alimentación desde gas natural hasta residuos desasfaltados y coque del petróleo. Su relativamente baja difusión está relacionada con los altos costos de capital, que pueden doblar los costos para la capacidad análoga de la reformación con vapor y su elevado consumo de oxígeno.

Sin embargo, pueden competir económicamente con la reformación cuando la producción de hidrógeno rebasa los 250,000 Nm³/h. A corto plazo, es probable que la difusión de la gasificación se incremente debido a la caída en la demanda de residuos pesados y a la necesidad de instalar grandes plantas de producción de hidrógeno y gas de síntesis, en un proceso denominado gasificación integrada de ciclo combinado (IGCC) [23] (Holopainen, 1993).

Un proceso de gasificación tiene la versatilidad de convertir combustibles fósiles, biomasa y desechos orgánicos en energía eléctrica, hidrógeno, gas de síntesis y los subsecuentes productos químicos derivados (Figura 3.4) [24]. Existen 160 plantas de gasificación modernas en operación y 35 en la etapa de planeación alrededor del mundo. Electricidad, amoniaco, oxi-químicos, gas de síntesis, metanol e hidrógeno son los principales productos obtenidos por tecnologías de gasificación, como se resumen en la tabla 3.2. Las materias primas incluyen carbón, gas natural, residuos de refinería y biomasa/desechos en combinación con carbón [25]. La tabla 3.3 muestra las materias primas usadas en las plantas de gasificación. Como se puede ver la gran mayoría de plantas en operación en día se basan en el uso de combustibles y las plantas planeadas usarán principalmente carbón y carbón/coque del petróleo. Concerniente a

los residuos de refinería, estos pueden tomar varias formas, dependiendo del diseño de las refinerías y sus productos específicos [26].

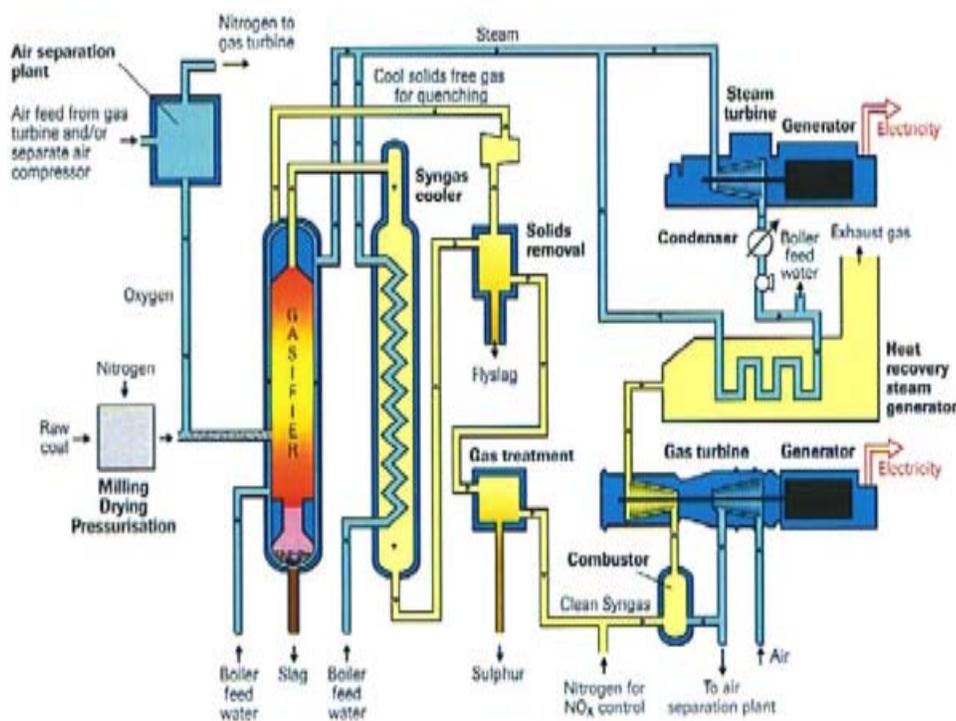


Fig. 3.4. Diagrama de flujo de un proceso de ciclo combinado (IGCC) [25].

Existen tres variantes en la tecnología, clasificadas por la configuración de los gasificadores de acuerdo a su geometría de flujo: flujo ascendente, lecho fluidizado y lecho móvil. El primero, comúnmente usado para gasificación de carbón, partículas de carbón pulverizado y flujo de gases coincidentemente a alta velocidad. En el caso del gasificador de lecho fluidizado, las materias primas son suspendidas en el flujo de gas y mezcladas con undergoing las de la gasificación. En el gasificador de lecho móvil, también llamado de lecho mezclado, el flujo de gases relativamente lento dispone de ambas tecnologías de lecho de alimentación coincidente y contrarrestado-corriente, pero el primero es más común.

Tabla 3.2. Productos primarios producidos mediante la gasificación de combustibles fósiles y las plantas en operación y en planeación [25].

Producto	Plantas en operación	Plantas planeadas
Electricidad	35	25
Hidrogeno	11	1
Amoniaco	34	3
Gas de síntesis	14	1
Metanol	12	1
Oxi-químicos	22	0
Dioxido de carbon	7	0
Otros(líquidos de FT, combustible gas)	25	4

Tabla 3.3. Tipos de alimentación que se han usado en plantas de gasificación [25].

Alimentación	Plantas en operación	Plantas planeadas
Carbón	27	14
Carbón/coque del petróleo	3	1
Coque del petróleo	5	7
Gas Natural	22	0
Biomasa	12	3
Combustible crudo/residuo pesado del petróleo	29	2
Residuos municipales	5	0
Nafta	5	0
Residuos de vacío	12	2
Desconocida	40	6
Total	160	35

Cada uno tiene ventajas y desventajas junto con diferencias en su trayectoria comercial. En términos generales, con respecto a proveedores, Shell y Texaco introdujeron gasificadores de flujo usados en aproximadamente el 75% de las 160 plantas en operación. En el resto, las tecnologías de gasificación de lecho móvil Lurgi son usadas de manera significativa. Para las plantas de gasificación planeadas, se cree que aproximadamente el 75% usarán los diseños de Texaco o de Shell. Los proveedores de las principales instalaciones de gasificación se enlistan en la tabla 3.4. Texaco y Shell empezaron los procesos de gasificación (oxidación parcial no-catalítica) para producción de gas de síntesis a partir de crudo pesado ó crudo ácido [27]. En ambos esquemas la alimentación de combustible es parcialmente quemada en reactores no-catalíticos para suministrar suficiente calor para la reacción de la corriente de alimentación endotérmica con el balance de combustible.

La reacción química es bastante compleja, especialmente cuando se usa petróleo crudo el cuál contiene cadenas lineales, cadenas ramificadas, compuestos cíclicos y cíclicos complejos. La ecuación general muestra un caso ideal y el objetivo del diseño del proceso[28]:



Otras reacciones tales como la deposición del carbón, combustión, reformación con vapor, reacción de cambio agua-gas y equilibrio Boudouard están también implicadas. Aunque la química de los dos procesos es esencialmente similar, hay diferencias en cuanto a la presión de operación, sistema de enfriamiento de gas del reactor, remoción de hollín y versatilidad de la alimentación. Aparentemente ambas tecnologías están minimizando esas diferencias. Ambos procesos Texaco y Shell están en uso por varios productores de amonio, pero ocurren ciertos problemas antes de la operación en estado estacionario.

Tabla 3.4 Tecnologías para proyectos de gasificación existentes en el mundo [25].

Tecnología	Tipo de gasificador	Forma de alimentación del combustible sólido	Oxidante	Instalaciones Principales
Chevron Texaco, USA	Flujo ascendente	Suspensión en agua	O ₂	Tampa Electric IGCC Plant, Cool Water IGCC Plant, Chevron Texaco Eldorado IGCC Plant, Eastman Chemical, Ube Industries, Motiva Enterprises, Deer Park
Global Energy E-Gas, USA	Flujo ascendente	Lechada	O ₂	Wabash River IGCC Plant and Louisiana Gasification Technology IGCC Plant
Shell, USA/The Netherlands	Flujo ascendente	N ₂ como gas de arrastre	O ₂	Demkolec IGCC Plant (Buggenum, Netherlands) Shell Pernis IGCC Plant, Netherlands, Harburg
Lurgi, Germany	Lecho móvil	Seco	Aire	Sasol Chemical Industries ans Great Plains Plants
British Gas/Lurgi Germany, UK	Lecho móvil	Seco	O ₂	Global energy power/methanol plant, Germany
Prenflo/Uhde, Germany	Flujo ascendente	Seco	O ₂	Elcogas, Puertollano IGCC Plant (Spain), Furstenhausen in Saarland
Noell/GSP, Germany	Flujo ascendente	Seco	O ₂	Schwarze Pumpe, Germany
HT Winkler (HTW) RWE Rheinbraun/Uhde Germany	Lecho fluidizado	Seco	Aire o O ₂	None
KRW, USA	Lecho fluidizado	Seco	Aire o O ₂	Sierra Pacific (Nevada, USA)

La comparación de las tecnologías de gasificación con el proceso convencional de Reformación con Vapor revela las siguientes implicaciones económicas. Hay algunas regiones donde económicamente la manufactura del hidrógeno por gasificación es más atractiva que la manufactura del hidrógeno por SR. Los principales factores económicos en la región los cuales podrían dictaminar escoger la gasificación son: a) escasez regional de gas natural resultarían en más altos costos de manufactura del SR ya sea por el alto precio del gas o por la necesidad de instalaciones de almacenamiento de alimentación emergente y b) las regulaciones de contaminación del aire cada vez más

restrictivas en emisiones de SO_2 reducirían generalmente el valor puesto en combustible de alto azufre, y por lo tanto bajarían los costos de manufactura en la gasificación la cual puede ser realmente usar este combustible [28].

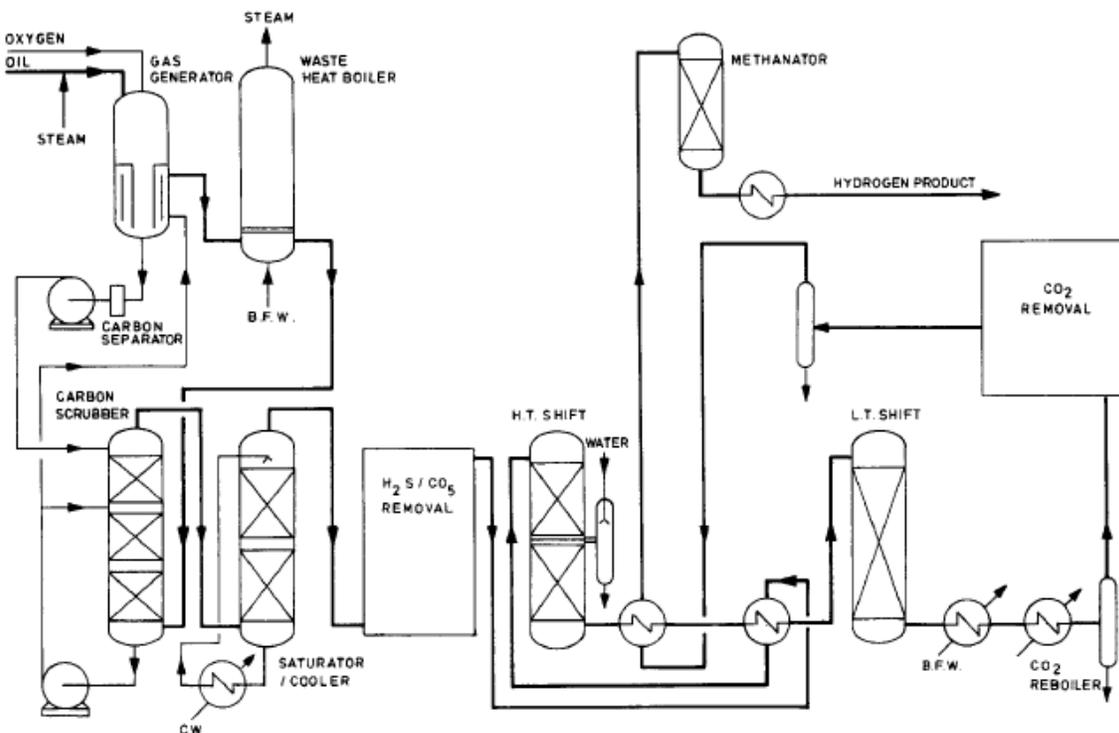
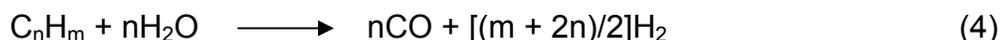


Fig. 3.5. Diagrama de flujo típico de gasificación de un residuo pesado [29].

3.6. Reformación con vapor de agua

La ruta más económica para producir hidrógeno es la reformación con vapor de agua, la cual cubre un intervalo amplio de capacidad [21]. Los rangos de capacidades típicas son de 10,000 Nm^3/h ó más grandes. Aunque las refinerías son las principales consumidoras del hidrógeno y las que están construyendo nuevas plantas de hidrógeno de grandes capacidades, está surgiendo un mercado emergente para aplicaciones en pilas de combustible con capacidades típicas de 5 a 1000 Nm^3/h .

Las principales reacciones para convertir hidrocarburos en hidrógeno por reformación con vapor de agua son:



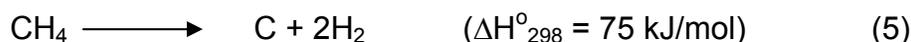
La reacción de reformación con vapor (ec. 2) es una reacción endotérmica que se lleva a cabo en un reformador que contiene tubos de una aleación resistente a temperaturas elevadas cargados con un catalizador a base de níquel, los cuales se colocan en un horno equipado con quemadores en los lados ó en la parte superior. El proceso se opera típicamente con relaciones estequiométricas en exceso (i.e. relación molar vapor de agua/carbón=2.5) a temperaturas alrededor de 750 a 900 °C. El efluente del reactor, contiene una mezcla de H₂, CO, CO₂ y metano sin convertir, el cual está cercano a las conversiones de equilibrio de las reacciones de reformación (ec.2) y de mutación del CO con vapor (ec. 3). En la tabla 3.4 se muestra la composición típica de salida de un reformador comercial.

Un gas de salida típico se muestra en la Tabla 3.5 [30]. El gas de síntesis obtenido por reformación con vapor es usualmente rico en hidrógeno. Sin embargo, un incremento en la temperatura, decremento en la presión y reducción de la relación vapor a carbón, bajaría la relación H₂/CO [21].

Tabla 3.5 Composición típica del gas de salida del reformador [31].

Temperatura de salida del horno, °C	890
Presión de salida del horno, bar	24
Relación S/C	3
Componente, % vol.	
Hidrogeno	51
Monóxido de carbon	10.4
Dióxido de carbon	5
Metano	2
Vapor de agua	31.6

Cambiando las condiciones de operación, relación de H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 , favorecen las reacciones de formación de carbón (descomposición del metano y la reacción de Boudouard, ecs. 5 y 6 respectivamente):



La reformación con vapor es una tecnología confiable y globalmente eficiente en términos energéticos, su eficiencia corresponde al 80% del valor ideal del equilibrio termodinámico. Esta eficiencia se define como la relación entre el valor mas bajo de calentamiento (LHV, del inglés) del gas de síntesis como producto y la alimentación de gas natural. Los hornos de un reformador con vapor pueden contener más de 600 tubos (cada uno con un diámetro de 100-150 mm y una longitud de 10-13 m) produciendo una corriente de gas de síntesis suficiente para recuperar más de 250,000 Nm³/h de hidrógeno [13]. En la figura 3.6 se presenta un esquema completo de las reacciones

incluyendo catalizadores y condiciones de operación que se llevan a cabo en una planta convencional de reformación con vapor usando gas natural como alimentación [18].

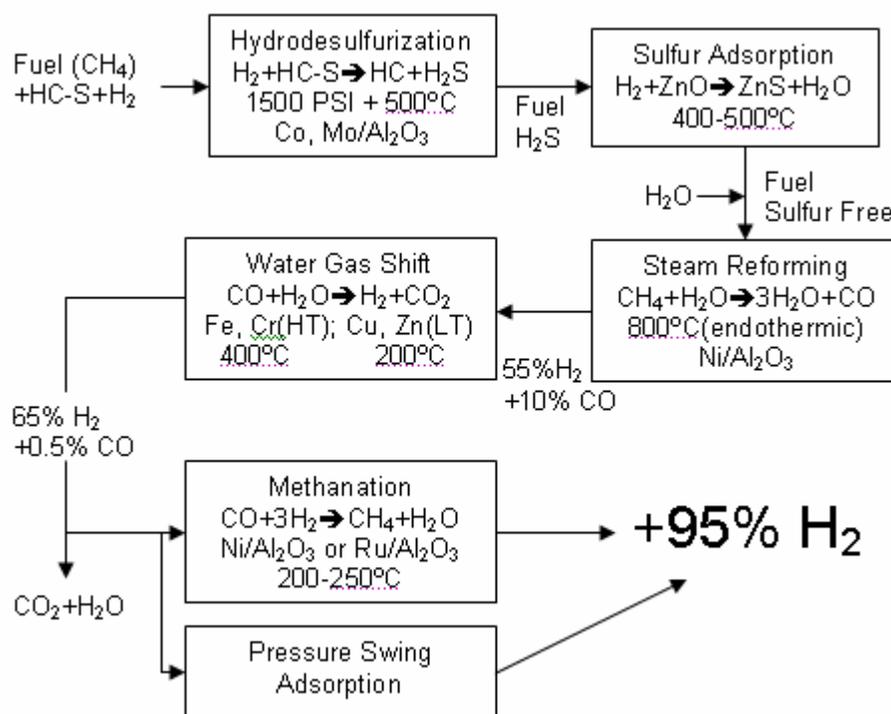


Figura 3.6 Esquema de reacciones, catalizadores y condiciones de operación en un proceso convencional de reformación con vapor de agua [18].

El reformador opera como un reactor adiabático, por lo tanto, la no-uniformidad de la temperatura a lo largo del reactor impacta la química del proceso global representado por medio de las ecuaciones 1-6. Dado que la reacción principal (ec.2) procede con un incremento en el número total de moles de productos, esta se favorece a presiones bajas. Sin embargo, los reactores de reformación se operan usualmente a presiones arriba de 20 atm para evitar etapas adicionales de compresión al suministrar el hidrógeno a otros procesos. La reformación con vapor es una tecnología bien establecida, aunque se han efectuado mejoras significativas continuamente.

Por ejemplo, en el material de los tubos del reformador, en el control de los límites de carbón permitidos, en mejores catalizadores con respecto a tolerancia de azufre y deposición de carbón, así como nuevos esquemas de procesos, bajando los costos de las plantas, ver Figura 3.7 [19].

Las corrientes de nafta de las refinerías también de pueden emplear como alimentación para las plantas de reformación con vapor. La nafta consiste de un amplio rango de hidrocarburos con un punto de ebullición inicial de 44-56 °C y un punto de ebullición final de 103-154°C. La nafta se usa en varios reformadores con vapor en todo el mundo, hay 58 plantas de reformación de nafta con vapor (SNR, del inglés) en operación y 3 en construcción [12]. La nafta preferencialmente se usa como una alimentación en la reformación con vapor en la región de Asia Pacífico, donde el gas natural no es una materia prima abundante. Obviamente, en la reformación de naftas, se puede emplear una elevada relación de vapor de agua a carbón total en comparación con la reformación del gas natural. Además, en la reformación de naftas se utiliza un catalizador especial para prevenir la desintegración y la formación de carbon [1].

Los principales problemas que hay que resolver en los reformadores convencionales con vapor de lecho mezclado son: limitaciones del equilibrio termodinámico, limitaciones de difusión, formación de carbón/desactivación del catalizador, limitaciones de transferencia de calor y contaminación ambiental/emisiones de CO₂ [32]. Aunque la reformación con vapor es un proceso bien establecido, mejoras concernientes a nuevos catalizadores, ingeniería del reactor y modelación del proceso están siendo aplicadas en nuevas plantas alrededor del mundo [33]. En el caso de reformación con vapor de hidrocarburos pesados, se han efectuado configuraciones especiales del proceso que incluyen el reformador de membrana de lecho fluidizado circulatorio (CFBMR del inglés) [32].

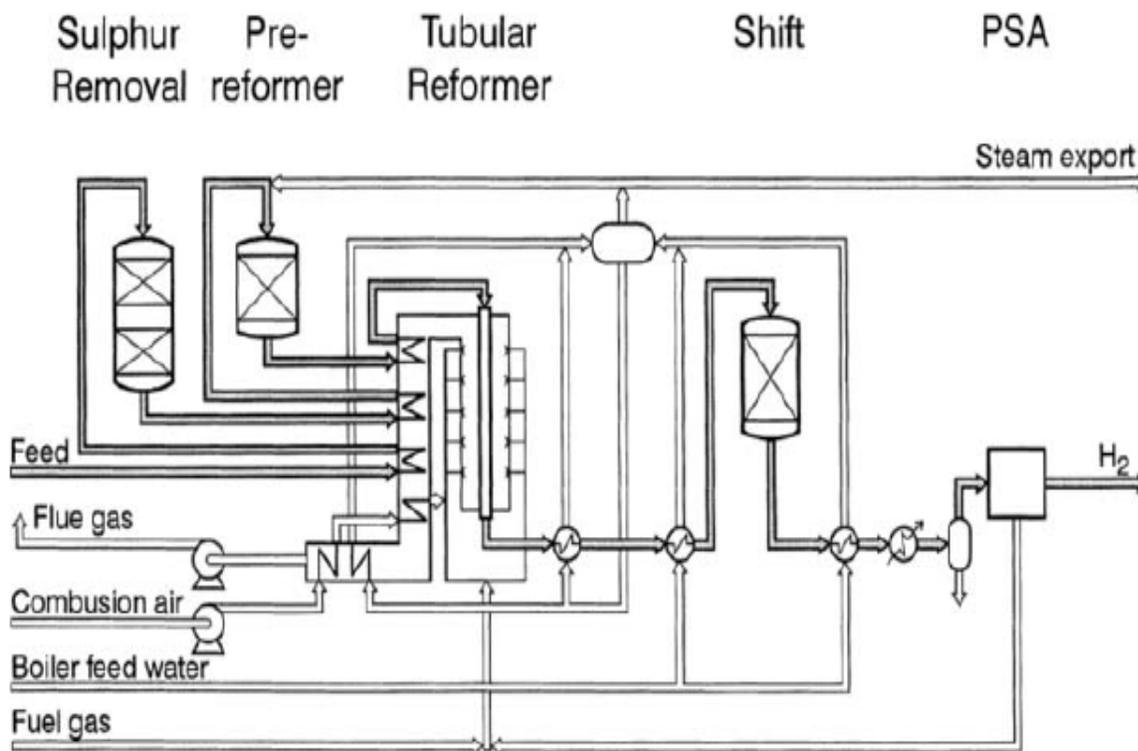


Figura 3.7 Diagrama de flujo de una planta de hidrógeno empleando un proceso avanzado de reformación con vapor de agua [19].

El CFBMR puede considerarse como un reformador de tercera generación, los otros, el reformador de membrana de lecho fluidizado de burbuja (BFBMR del inglés), y el reformador con vapor de lecho fluidizado (FBR del inglés) se conocen como de segunda y primera generación respectivamente. De acuerdo a los resultados de su investigación de Chen y Elnashaie, habiendo analizado las configuraciones autotérmicas y no-autotérmicas para la producción eficiente de hidrógeno usando los procesos CFBMR, ellos concluyeron que la operación autotérmica con contacto directo entre alimentaciones frías (agua e hidrocarburo) y sin catalizador circulando puede ser la mejor configuración (Figura 3.8) para optimizar la producción de hidrógeno y el consumo de energía. Desarrollos recientes para la producción de hidrógeno para fines

específicos incluyendo las compañías, el status de los desarrollos y las características se encuentran en la ref. [19].

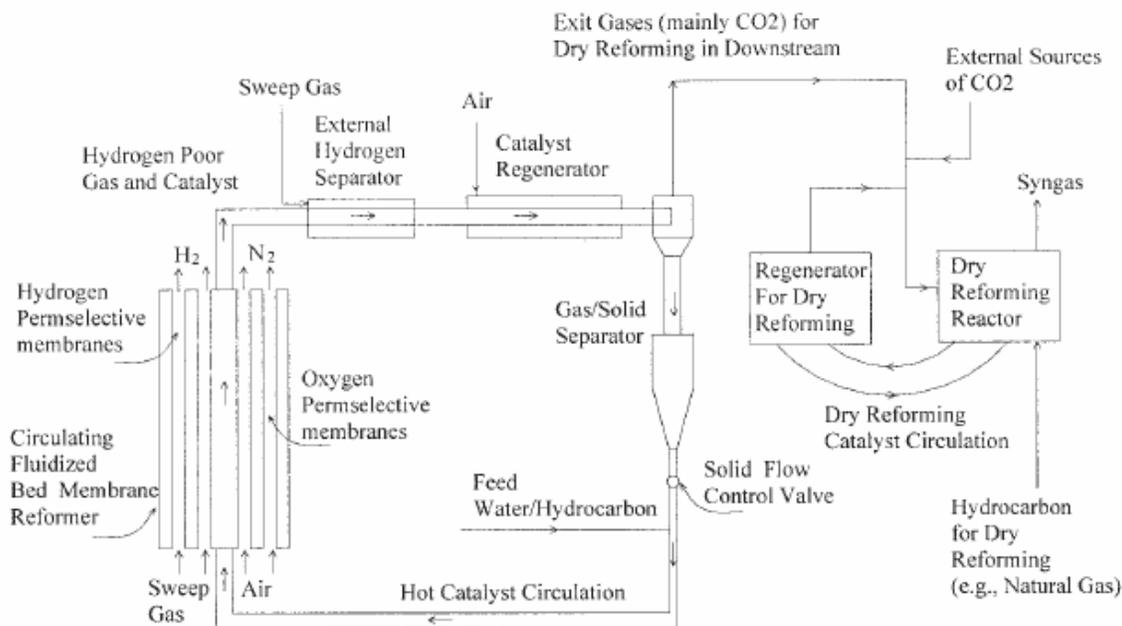


Figura 3.8 Diagrama de flujo de un proceso novedoso y eficiente de reformación con vapor de agua de hidrocarburos [32].

3.7. Reformación autotérmica

La reformación autotérmica es una combinación de los procesos de reformación con vapor y de oxidación parcial en un solo reactor. Por esta ruta, la energía de reformación se proporciona por la oxidación parcial de la alimentación de hidrocarburo. En un primer paso, el gas natural y el vapor se mezclan con oxígeno bajo condiciones sub-estequiométricas:

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores



Dentro del horno donde las reacciones de oxidación parcial toman lugar y producen el calor requerido para las subsecuentes reacciones endotérmicas. Después de eso, en el mismo reactor se coloca corriente abajo el catalizador de reformación (Ni soportado en la espinela Mg-Al), donde el vapor reacciona con el combustible remanente para producir gas de síntesis. La relación oxígeno/combustible se ajusta para determinar la temperatura de operación y la composición del efluente gaseoso será determinada por equilibrio termodinámico a la temperatura y presión de salida. El corazón del proceso de reformación con vapor es el reactor, Figura 3.9. Un recipiente refractario de línea cilíndrica conectado a un diámetro más pequeño en el tope para proporcionar una zona de combustión. Un horno de oxígeno diseñado especialmente es instalado en esta sección: El catalizador se encuentra en el fondo del reactor el cual tiene un diámetro mayor que el del tope [19, 30].

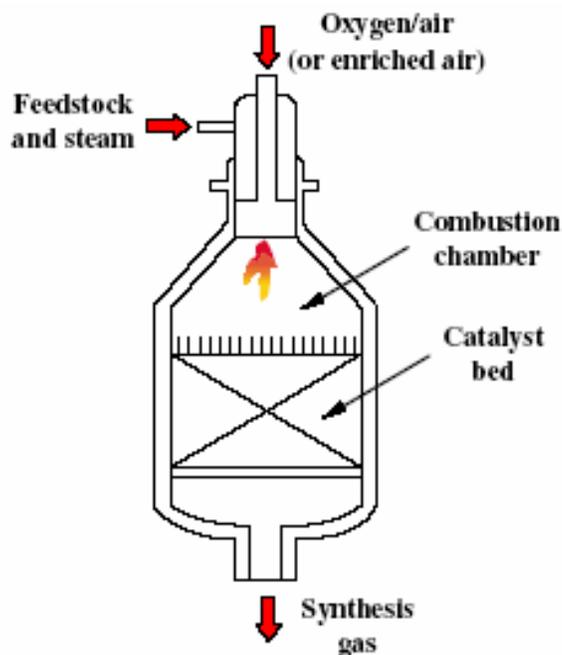


Fig. 3.9 Diagrama de flujo de un reactor para reformación autotérmica [30].

3.8. Oxidación parcial catalítica

La oxidación parcial catalítica (CPO del inglés) es considerada actualmente como una alternativa a la reformación con vapor para la generación de hidrógeno de combustibles fósiles en aplicaciones descentralizadas [34]. Este proceso está pensado para ser usado en la generación de hydrogen para celdas estacionarias o móviles; otras aplicaciones se han propuesto en combustores de turbina de gas y en tratamientos metalúrgicos [35]. Mientras que el metano es el combustible seleccionado para aplicaciones estacionarias, los hidrocarburos líquidos (LPG, gasolina y diesel) se prefieren para aplicaciones móviles[36]. La producción exitosa del gas de síntesis de la oxidación parcial del metano, etano, n-butano e hidrocarburos más grandes sobre catalizadores de Rh se han estudiado en detalle en extensos trabajos de Schmidt y colaboradores en reactores con tiempos de contacto cortos [37-39].

La reacción global de un combustible general C_xH_y y aire es la formación del gas de síntesis:



Una reacción competitiva es la oxidación total altamente exotérmica del combustible:



Otras posibles reacciones incluyen formación de olefina, reformación con vapor y mutación agua-gas [40]. (O'Connor et al., 2000). En el caso del metano usado como una alimentación en CPO, el uso de los catalizadores de rodio permiten una alta conversión de la mezcla CH_4/O_2 a CO y H_2 en tiempos de contacto de pocos

milisegundos bajo condiciones adiabáticas (Por ejemplo, a temperaturas más altas de 800°C) [35].

3.9. Descomposición catalítica

Si el metano de otros hidrocarburos se calienta en ausencia de aire, se descompondrá en hidrógeno y carbón:



La UOP desarrolló el proceso Hypro para la descomposición térmica del metano del gas natural [41]. Es usado un reactor de lecho fluidizado en el cual el metano se descompone a alrededor de 850 °C y el carbón se deposita sobre el catalizador de Ni/Al₂O₃. El catalizador es continuamente removido y alimentado a un regenerador donde el carbón se quema por inyección de aire y gas natural suplemental. En contraste al proceso Hypro, un proceso mejorado descrito por UTC usa un catalizador de níquel disponible o material de fibra de vidrio-metal para coleccionar el carbón producido [42].

La descomposición catalítica del metano (CMD) sobre catalizadores de metal soportados produce hidrógeno muy puro, sin la formación de óxidos de carbón, lo cual elimina las operaciones de separación de mezclas gaseosas [43,44]. La CMD es por lo tanto una aplicación útil en algunos casos específicos, tales como celdas de combustible de hidrógeno, donde se requiere hidrógeno libre de CO para evitar la desactivación del electrodo de platino [45]. Debido a que su reacción es medianamente endotérmica, la temperatura puede ser de alrededor de 600°C para que la reacción

proceda a una rapidez razonable. La CMD se ha logrado usando un plasma, radiación solar, un baño de metal fundido, un reactor sin catalizador, catalizadores de metal y catalizadores de carbon [46]. En adición a la evasión de la producción de CO_2 , otras ventajas de la reacción CMD son que el proceso es menos endotérmico que el SR (ec. 2) y el carbón sólido puede tener valor como un sustituto de negro de humo.

Los catalizadores de metal usados en la CMD presentan la más alta actividad, sin embargo, la actividad se pierde rápidamente en cuanto los sitios activos se cubren con carbón [47-48]. La regeneración del catalizador requiere la oxidación del carbón y por lo tanto todo el carbón se convierte en CO_2 . Aunque los catalizadores de carbón son menos activos que los catalizadores metálicos, trabajos previos usando ciertos catalizadores de carbón han mostrado resultados prometedores [49].

3.10. Producción y Separación de Hidrógeno con Membranas Inorgánicas

El uso de hidrógeno como fuente de energía, esta en vías de convertirse en el combustible principal en el mundo, tomando con base en el cambio climático, aseguramiento de energía y control del medio ambiente localmente [50]. Debido a lo anterior la demanda de hidrógeno esta creciendo continuamente en los últimos años, con lo cual crece la motivación por encontrar nuevas tecnologías para la producción, separación y purificación del hidrógeno [51]. Actualmente, el proceso de producción de hidrógeno con mayor aplicación industrial es la reformación de gas natural (CH_4) con vapor de agua (steam reforming), este proceso es eficiente pero entre sus desventajas se tiene que durante el proceso se forman diferentes subproductos como son dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O), por lo que la etapa principal en este proceso ya no es la producción de hidrógeno (H_2), sino la separación y purificación de H_2 , de los demás gases[52]. Por otra parte el hidrógeno puede purificarse utilizando diferentes técnicas, siendo dos procesos de separación, los que ya

se utilizan comercialmente, uno de ellos es la Adsorción con presión sumergida (PSA: pressure swing adsorption, por sus siglas en inglés) y el otro es la destilación criogénica. Sin embargo estos dos procesos presentan la desventaja, de que requieren de un alto consumo de energía.

Un proceso alternativo y con una prominente amplia aplicación es la separación de gases mediante membranas, dependiendo de la pureza requerida y la escala de producción de hidrógeno [50-54]. Entre las ventajas que tiene este proceso es que requiere de un menor consumo de energía, ya que no hay cambios de fase, con lo que se evita la adición de calor latente. Además de que se puede establecer como un proceso continuó. Otra ventaja que se tiene utilizando membranas, es que se puede establecer un sistema catalítico que involucre dos etapas (reacción y separación) en una sola unidad, debido a que en el cuerpo de la membrana se puede impregnar el catalizador para llevar a cabo la reacción catalítica de la reformación del metano y hacer la separación in situ del hidrógeno que se va produciendo, al remover el hidrógeno de la zona de reacción se modifica el equilibrio químico, aumentando la conversión de metano a hidrógeno [52-54].

Por otra parte, dentro de la Ingeniería Química, una de las ramas de mayor interés industrial es la Ingeniería de Reactores, en donde se trata de modificar o encontrar nuevas tecnologías que se adapten a las nuevas necesidades de producción y de proceso de tal forma, que se tengan condiciones mas favorables, por lo que un reactor de membrana puede considerarse una alternativa frente a los reactores convencionales para alcanzar conversiones y/o selectividades más altas, y proporcionar ventajas económicas [55].

Entonces podemos definir a una membrana como una barrera semi-impermeable que permite el paso selectivo (permeoselectividad) de una molécula o un compuesto,

cambiando la concentración de la alimentación de una mezcla de compuestos. La separación y el cambio en la concentración se favorece con la presencia de un gradiente, que puede ser de presión, concentración, potencial eléctrico, o bien de la afinidad y capacidad de adsorción y reactividad en la superficie, etc.

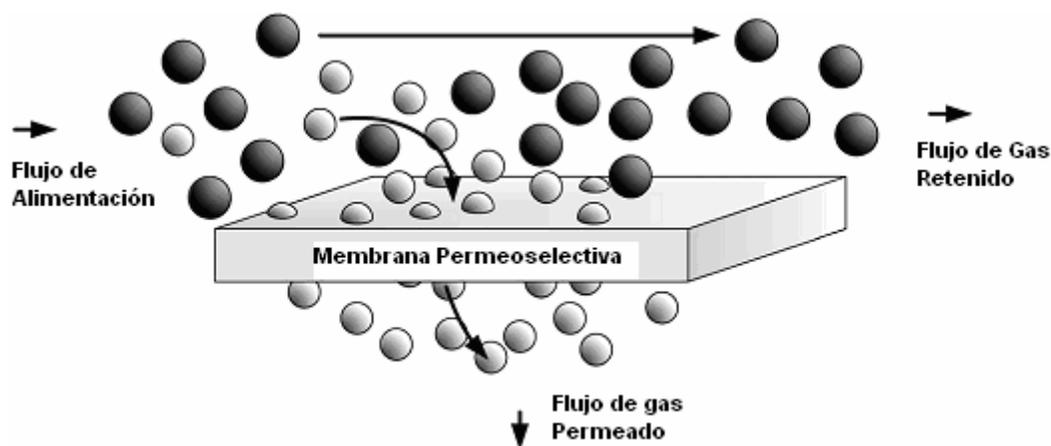


Figura 3.10 Esquema de separación de gases a través de una membrana permeoselectiva [54].

Por otra parte podemos clasificar a las membranas por el tipo de material base, con que son fabricadas y pueden ser de tipo polimérico (orgánicas), de tipo metálico y de tipo cerámico (inorgánicas). Además pueden clasificarse por su morfología y en este caso pueden ser densas (metálicas) y porosas (poliméricas y cerámicas), otra clasificación es por el tamaño del poro, pueden ser microporosas (menores de 2 nm), mesoporosas ($2 < dp < 50$ nm) y macroporosas (mayores de 50 nm) [56, 57].

Para el caso específico de la producción de hidrógeno, mediante la reformación de gas natural con vapor de agua, el uso y la aplicación de una membrana en este proceso se hace, de acuerdo a las características del proceso de reacción, en este caso se requiere de alta temperatura (mayor a 500° C), por lo que el uso de una membrana polimérica queda restringida, por otro lado si se tiene una membrana metálica, están

son de tipo denso, por lo que la separación del gas se lleva de forma lenta, aunque la pureza del hidrógeno es mas alta, es decir que es muy selectiva, pero la cantidad de gas obtenido es bajo, entonces las membranas de tipo metálico son útiles pero solo para una baja escala de producción [58]. Finalmente las membranas inorgánicas de tipo poroso son las más adecuadas para utilizarse en la producción de hidrógeno, en el sentido de que al ser de tipo cerámico, son resistentes a alta temperatura, a ambientes de tipo químico y corrosivo [58]. Además de que al ser porosas se aumenta el flujo de gas (H_2) que es separado y se puede mantener la selectividad si la membrana es de tipo microporoso. La eficiencia de separación en membranas inorgánicas depende en gran medida de las características micro-estructurales de los soportes y/o membrana tales como el tamaño de poro y su distribución, la forma del poro, la porosidad y la tortuosidad [56]. Es claro que para tener un funcionamiento apropiado de una membrana porosa se necesitan conocer los parámetros que están relacionados con la estructura porosa.

En los últimos 10 años, los estudios sobre membranas inorgánicas han llamado ampliamente la atención, debido a su enorme aplicación potencial en procesos químicos de reacción y separación que se llevan a cabo en condiciones extremas de temperatura ($> 400^\circ C$) y de corrosión severa, en donde las membranas orgánicas están limitadas por sus características fisicoquímicas. Las membranas inorgánicas son materiales químicamente estables, ya que soportan altas temperaturas sin deformación o cambios en su estructura [50-54].

Otro de los intereses, por utilizar membranas inorgánicas, es que los materiales (Oxido de aluminio: Al_2O_3 , Oxido de silicio: SiO_2 , Oxido de Titanio: TiO_2 , Oxido de circonia: ZrO_2 , Zeolitas, etc.) que son utilizados para la fabricación de las membranas, son comúnmente los mismos materiales que se utilizan como soportes para los

catalizadores convencionales, por lo que el interés en el desarrollo y la aplicación de los Reactores de Membrana es mayor.

Los reactores de membrana, son dispositivos o módulos de reacción que están dividido en dos compartimentos individuales, mediante una membrana. Donde los flujos de alimentación de los componentes o corrientes de proceso están separados de los flujos de los productos obtenidos, de forma tal que en un solo sistema se tiene la zona de reacción y la zona de separación de productos, Figura 3.11 [55, 56].

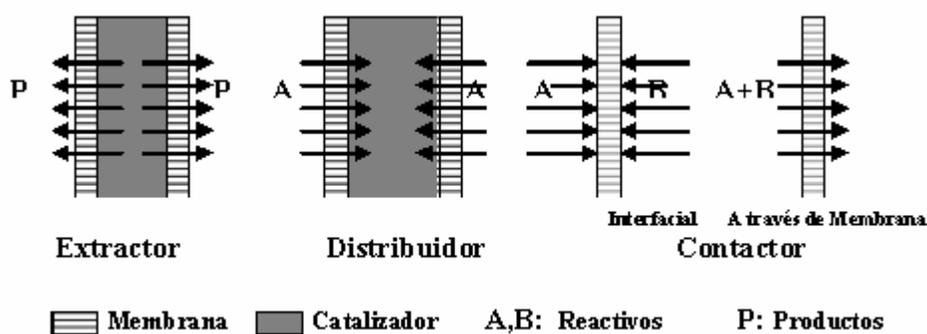


Figura 3.11. Reactores de Membrana.

Los reactores de membrana se pueden clasificar de acuerdo con la actividad catalítica de la membrana [55]. Los reactores de membrana inerte, son aquellos en donde el catalizador (lecho empacado) no forma parte de la membrana y la función principal de la membrana es añadir o eliminar compuestos de la zona de reacción, a este tipo de reactor de membrana se le conoce como **extractor** [55], cuando se remueven los productos de la zona de reacción y **distribuidor**, cuando se añaden reactivos de forma controlada a la zona de reacción [55]. Finalmente, se tienen los reactores de membrana activa catalíticamente, en este caso la reacción química sí tiene lugar en la propia membrana y se les llama **contactador** [55]. En este sistema el catalizador está impregnado en la estructura porosa de la membrana, para facilitar el contacto entre los

reactivos y el catalizador. La principal ventaja en este tipo de reactor está en la configuración del poro de la membrana, el cual es diferente a los poros de los sólidos convencionales, ya que los poros de la membrana son abiertos, es decir que tienen dos accesos que son ambos lados de la membrana. En este tipo de reactor la membrana generalmente actúa como soporte del catalizador (o bien puede ser intrínsecamente activo), en el caso de membranas de alúmina, de titania, de zeolitas, entre otros óxidos que también funcionan como catalizadores.

En la Figura 3.12 se presenta un modelo del tipo y la configuración de un reactor de membrana [58], que puede ejemplificar, la producción de hidrógeno a partir de la reformación de gas natural. En el primer caso (a), se tiene una membrana y en su interior se coloca un lecho empacado de catalizador. Aquí se utiliza la membrana funciona como **extractor**, en donde el hidrógeno producido se remueve de la zona de reacción, a través de los poros de la membrana llevándose a cabo una separación in situ y al mismo tiempo modificando el equilibrio de la reacción y como consecuencia aumenta la conversión hacia el producto [58]. En este caso la difusión de hidrógeno a través de la membrana aumenta la actividad de separación en la superficie de la membrana.

En el segundo caso (b), ya no se tiene el lecho catalítico, sino que el catalizador es impregnado en la superficie de la membrana, es decir que la membrana también funciona como soporte catalítico [58]. En este tipo de reactor (**contactor**) los reactantes se alimentan directamente hacia la superficie de la membrana en donde se encuentra el catalizador y es en la superficie porosa de la membrana en donde se lleva a cabo simultáneamente la producción y la separación de hidrógeno.

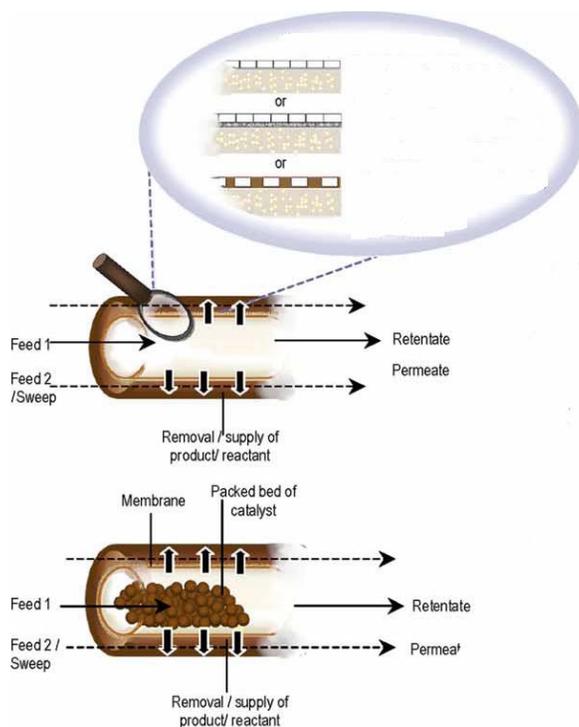


Figura 3.12 Esquema de dos tipos de reactores de membrana catalítica
a) extractor, b) contactor [58].

Referencias

- [1] Czuppon, T.A., Knez, S.A., Newsome, D.S.. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, (1996).
- [2] Ramachandran, R., Menon, R.K. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 593-598.
- [3] Ohi, J.. *J.Mater. Res.*, 20 (2005) 3180.
- [4] Ogden, J.M. *Annu.Rev.Energy.Environ.*, 24 (1999) 227-279.
- [5] Barreto, L., Makihiro, A., Riahi, K. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 267-284.
- [6] Sherif, S.A., Barbir F., Veziroglu T.N. *Solar Energy*, 78 (2005) 647-660.
- [7] Rand, D.A.J., Dell, R.M., *J.Power Sourc.*, 144 (2005) 568.

- [8] Conte, M, Iacobazzi, A., Ronchetti, M, Vellone, R. *J.Power Sources*, 100 (2001) 171-187.
- [9] Turner, J. *Science*, 305 (2004) 972-974.
- [10] Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S.. *Energy & Fuels*, 19 (2005) 2098-2106 y las referencias allí incluídas.
- [11] Romm, J.J. *The hype about hydrogen: Fact and fiction in the race to save the climate*, Island Press (2005).
- [12] Simbeck, D.R. *Upgrading Heavy Crude Oils and Residues to transportation fuels:Technology, Economics and Outlook; Phase 7*, SFA Pacific Inc (2003).
- [13] Basini, L. *Catal. Today*, 106 (2005) 34-40 y las referencias allí incluídas.
- [14] Damen, K., Troost, M, Faaij, A., Turkenburg, W. *Prog.Ener.Comb.Sci.*, 32 (2006) 215-246.
- [15] Garland R., Biasca F.E., Chang E., Bailey R.T., Dickenson R.L., Johnson H.E.. *J. Power Sources*, 144 (2005) 568-578.
- [16] Wang, Y.H., Zhang, J.C.. *Fuel*, 84 (2005)1926-1932.
- [17] Zegers, P.. *J.Power Sources*, 154 (2006) 497-502
- [18] Farrauto, R., Hwang, S., Shore, L., Ruettinger, W., Lampert, J., Giroux, T., Liu, Y. Ilinich, O.. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 1-27.
- [19] Ferreira-Aparicio, P., Benito, J.M.. *Catal. Rev.*, 47 (2005) 491-588.
- [20] Rostrup-Nielsen, J.R.. *Catal. Rev.*, 46 (2004) 247-270.
- [21] Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K.. *Adv. Catal.*, 47 (2002): 65-139.
- [22] Rostrup-Nielsen, T.. *Catal. Today*, 106 (2005): 293-296.
- [23] Holopainen, O., *Bioresource Technol.*, 46 (1993) 125.
- [24] Furimsky, E.. *Fuel Process. Technol.*, 56 (1998): 263-290.
- [25] Minchener, A.J. *Fuel*, 84 (2005):2222-2235.
- [26] Speight, J.G. *Ann.Rev.Energy*, 11 (1986) 253-274.
- [27] Keller, J.. *Fuel Process. Technol.*, 24 (1990) 247-268.

- [28] Peña, M.A., Gomez, J.P., Fierro, J.L.G.. *Appl. Catal. A: Gen.*, 144 (1996) 7-57.
- [29] Balthasar, W.. *Int.J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 649-668.
- [30] Song, X, Guo Z.. *Energy Conv. Manag.*, 47 (2006) 560-569.
- [31] Song, X, Guo Z.. *Fuel*, 84 (2005) 525-531.
- [32] Chen, Z, Elnashaie, S.S.E.H.. *AIChE J.*, 51 (2005) 1467-1481.
- [33] Dybkjær, I.. *Hydrocarbon Processing*, 84 (2005): 63-67.
- [34] Armor, J.N.. *Catal. Lett.*, 101 (2005) 131-135.
- [35] Beretta, A, Forzatti, P.. *Chem.Eng. J.*, 99 (2004):219-226.
- [36] Trimm, D.. *Catal Rev.*, 43 (2001) 31.
- [37] Bharadway, S.S., Schmidt, L.D. *Fuel Process. Technol.*, 42 (1995):109.
- [38] Hohn, K.L., Schmidt, L.D.. *Appl. Catal A: General*, 211 (2001) 53.
- [39] Schmidt, L.D., Klein, E.J., Leclerc, C.A., Krummenakher, J.J., West, K.N.. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003): 1037.
- [40] O'Connor, R.P., Klein, E.J., Schmidt, L.D.. *Catal.Lett.*, 70 (2000): 99-107.
- [41] Cox, K., Williamson, K.. *Hydrogen: Its technology and implications*, Vol.1, CRC Press, Boca Raton, FL.. (1977)
- [42] Dicks, A.L.. *J. Power Sour.* 61 (1996):113-124.
- [43] Muradov, N.Z.. *Int.J.Hydrogen Energy*, 18 (1993): 211-215.
- [44] Steinberg, M.. *Int.J.Hydrogen Energy.*, 24 (1999):771-777.
- [45] Couttenye, R.A., Hoz de Vila, M., Suib, S.L.. *J.Catal.*, 233 (2005):317-326.
- [64] Dunker, A.M., Kumar, S., Mulawa, P.A.. *Int .J. Hydrogen Energy*, 31(2006):473-484 y las referencia allí incluídas.
- [47] Valenzuela, M.A., González, O., Córdova, I., Flores, S., Wang, J.A. *Chem.Eng.Trans.*, 4 (2004): 61-66.
- [48] Otsuka, K., Takenaka, S.. *Catal. Surveys Asia.*, 8 (2004): 77-90.
- [49] Muradov, N.Z.. *Int.J.Hydrogen Energy*, 26 (2001):1165-1175.
- [50] Uemiya, S. *Top. Catal.* 2004, 29, 79-84
- [52] Sushil Adhikari, Sandun Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006): 875-881

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

- [53] Aparicio, P. F.; Benito, M. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 742-748.
- [54] Múnera J., Irusta S., Cornaglia L., Lombardo E., *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 383–395
- [55] G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, *J. of Colloid Interf. Sci.*, 314 (2007) 589–603
- [56] Miachion S., Dalmon J.A., *Topics in Catal.* 29 1-2 (2004) 59-65
- [57] Coronas J., Santamaría J., *Separ. and Purif. Meth.*, 28 2 (1999) 127-177
- [58] Nenoff T. M., Spontak R. J., Aberg C. M.. *MRS Bull*, 31, October 2006.
- [59] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Micr. Mesop. Mater.* 90 (2006) 198–220

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPITULO 4. GASIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS

S. Carlos Hernández, L. Díaz Jiménez, E. Sánchez Castro,
F.J. Rodríguez Varela, K.P. Padmasree

Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, CINVESTAV - Unidad Saltillo,
Carr. Saltillo-Monterrey km. 13, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900

4.1 Introducción

Uno de los procesos alternativos que ha llamado la atención a nivel mundial es la producción de gases con alto contenido energético, y su aprovechamiento integral para la generación de energía eléctrica a eficiencias mayores que las obtenidas en procesos tradicionales. Destaca la gasificación como un proceso mediante el cual es posible obtener, a partir de combustibles sólidos, diferentes mezclas gaseosas cuya composición incluye una variedad de gases altamente energéticos, tal y como se describe en este Capítulo. La naturaleza del proceso permite el uso de los gases producidos en sistemas de generación de potencia eléctrica. De los combustibles sólidos que tradicionalmente se consideran en procesos de gasificación, se pueden mencionar el carbón mineral y la biomasa. Los gasificadores pueden operar con cualquier material que contenga carbón, aunque su eficiencia aumenta considerablemente si se utiliza carbón bituminoso o coque [1]. El uso de carbón tipo lignito, con bajo valor calorífico, disminuye la densidad de energía de la mezcla carbón-agua (pulpa) que se alimenta al reactor y afecta la eficiencia. Por otro lado, la gasificación de biomasa es una tecnología avanzada, incluyendo la gasificación de madera y viruta de madera, además de residuos forestales, agrícolas y municipales [2-4].

Por otro lado, los altos niveles de contaminación atmosférica obligan a pensar en opciones medioambientalmente amigables para la gasificación de combustibles sólidos. Una alternativa es la energía solar concentrada como fuente calorífica para la producción limpia de gases con alto contenido energético. Para esto, se plantea el uso de concentradores tipo helióstatos en un sistema de conversión llamado de torre central. Esta propuesta resulta ventajosa desde un punto de vista económico debido a que la energía calorífica se obtiene gratuitamente del sol. El uso de los gases producto de la gasificación como combustible en sistemas tradicionales (turbinas de gas o plantas de ciclo combinado) o nuevos dispositivos de alta eficiencia (celdas de combustible) permite generar potencia eléctrica con una mayor eficiencia y una menor emisión de contaminantes a la atmósfera, en relación con la cantidad de contaminantes que se producen en centrales termoeléctricas convencionales. Esto representa una gran ventaja y contribuye de modo importante en la disminución de los niveles de gases de efecto invernadero en la atmósfera. En el presente Capítulo se describen estos aspectos de gran relevancia actual.

4.2. El carbón mineral y la biomasa como combustibles

La búsqueda de fuentes no convencionales de energía y la adaptación de tecnología para un mejor aprovechamiento de los combustibles convencionales son de las mayores preocupaciones de la comunidad científica contemporánea y de la sociedad en general. La principal fuente energética actual son los combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral, gas natural), recursos que aparte de ser no renovables, generan residuos que contaminan el medio ambiente. Esto significa que su uso deteriora gradualmente el ecosistema y que en un futuro cercano se agotarán ocasionando serios problemas en el sector energético. Por tal motivo, la mayoría de los países se encuentran en la búsqueda de procesos y fuentes alternativas que generen la energía necesaria para mantener el ritmo de vida de la sociedad moderna. Uno de estos

procesos es la gasificación de combustibles sólidos, el cual permite aprovechar de manera integral el potencial energético de elementos como el carbón mineral y la biomasa reduciendo considerablemente la emisión de gases de efecto invernadero. El hidrógeno y la biomasa son un tema activo de investigación actual y se están generando avances importantes para su aprovechamiento como fuentes de energía [5-13]. En nuestro país, tanto el carbón mineral como la biomasa son materias primas abundantes y representan una alternativa interesante en el ámbito energético [14, 15]. Es importante conocer sus propiedades y características para determinar su potencial energético y los procesos más adecuados para su transformación. Estos son los temas abordados en la presente sección, dando énfasis al carbón mineral y a la biomasa residual.

4.2.1. Propiedades y Características

4.2.1.1 Carbón mineral

El carbón mineral es considerado un combustible fósil, al igual que el gas natural y el petróleo. Es una roca sedimentaria constituida por material orgánico e inorgánico, de color negro, combustible y muy rico en carbono, su valor calorífico es mayor cuanto más carbono posee. La carbonificación es un proceso geoquímico que transforma el material orgánico, como las plantas, a carbón; en función del grado de carbonificación experimentado por la materia vegetal que lo originó, los diferentes tipos de carbones se clasifican como se describe en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Clasificación del carbón mineral

Clase	Volátiles (% en peso)	Carbón fijo (% en peso)	Valor calorífico MJ/kg
Antracita	< 8	> 92	36-37
Bituminoso	8-22	78-92	32-36
Sub-bituminoso	22-27	73-78	28-32
Lignito	27-35	55-73	26-28

El índice de cambio sufrido por un carbón al madurar desde la turba hasta la antracita, tiene gran importancia en las propiedades físicas y químicas de éste, y se denomina “nivel o rango” del carbón. Los carbones de rango bajo, como el lignito y los carbones sub-bituminosos son normalmente más blandos y desmenuzables, con una aspecto más mate y terroso; se caracterizan por niveles de humedad altos y bajo contenido en carbono, por lo que su contenido energético también es bajo. Los carbones de nivel alto suelen ser más duros y resistentes, y a menudo tienen un color más negro y vítreo; contienen más carbono, menos humedad y producen más energía. La antracita se encuentra en el rango superior de la escala y tiene un contenido superior de carbono y energía, y un nivel inferior de humedad [16].

El carbón se encuentra en casi todas las regiones del mundo, en más de 70 países, pero en la actualidad los únicos depósitos de importancia comercial están en EE.UU., Rusia, China, Australia e India. Las reservas mundiales de carbón se estiman en 984,211 millones de toneladas y tienen duración de 190 años a los actuales niveles de producción [17]. Este volumen representa dos tercios del total de recursos fósiles explotables y a diferencia del petróleo y el gas natural está distribuido más equitativamente por todo el mundo. Las reservas de carbón en México se encuentran distribuidas en Coahuila, Nuevo León, Oaxaca y Sonora. Coahuila contribuye con el 100% de la producción nacional de carbón coquizable para la industria siderúrgica y metalúrgica así como también del carbón no coquizable que se utiliza para la producción de calor en plantas carboeléctricas.

4.2.1.2. Biomasa

La biomasa es la cantidad total de materia (masa) de todas las especies vivientes presentes en un medio natural. Ante la búsqueda de nuevos combustibles, el concepto de biomasa se aplica a la materia orgánica renovable obtenida a partir de recursos biológicos y que puede ser utilizada como fuente de energía. La leña fue el primer elemento de este tipo utilizado por el hombre para satisfacer necesidades energéticas, como la generación de calor e iluminación. Actualmente, otras clases de biomasa (obtenidos de maíz, caña de azúcar, materia residual, etc.) son objeto de numerosos estudios alrededor del mundo con la finalidad de aprovecharlas de manera óptima [18]. Desde la perspectiva energética, los recursos biomásicos se clasifican comúnmente en naturales, residuales y cultivos energéticos. En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de esta clasificación.

Tabla 4.2. Clasificación general de la biomasa desde la perspectiva energética.

BIOMASA		
Natural	Residual	Cultivos energético
Se genera en la naturaleza sin intervención humana, proviene en general de bosques y lugares silvestres.	Es extraída de la materia remanente generada en diversas actividades humanas. Puede ser seca o húmeda	Plantaciones utilizadas exclusivamente para aprovechar el potencial energético de la materia prima.
-Vegetales -Residuos forestales	-Seca: residuos madereros, agrícolas y agroalimentarios -Húmeda: aguas residuales urbanas e industriales, residuos ganaderos y orgánicos	-Caña de azúcar -Maíz -Girasol -Higuerilla -Sorgo -Algas

La composición química de la biomasa está en función de su naturaleza y cada tipo requiere de un análisis particular para saber cómo están constituidos. Por ejemplo, se

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

ha determinado, por medio de análisis elemental, que los residuos ganaderos están constituidos de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N), fósforo (P), potasio (K), manganeso (Mn), calcio (Ca), sodio (Na) y algunos metales pesados. Mientras que para los residuos de origen maderero se han encontrado además de un alto contenido de cenizas, y los elementos antes mencionados, azufre (S), cloro (Cl), flúor (F), hierro (Fe), magnesio (Mg) entre otros; la presencia y porcentaje de cada uno de ellos depende entonces del origen del residuo. Los elementos C, H y O son los principales componentes de la biomasa que tienen una relevancia especial en relación a su valor calorífico. Por otra parte, el N es un elemento que puede ser útil para la fertilización del suelo, aunque es precursor de compuestos NO_x , cuyo impacto ambiental resulta negativo. El Cl y el S generan compuestos corrosivos pero pueden ser utilizados para generar productos con valor agregado. De la misma manera, el azufre provoca emisiones de SO_x que son gases de efecto invernadero. El contenido de cenizas también es un factor importante a considerar, ya que la generación de cenizas volantes se considera fuente de contaminación atmosférica (sección 4.5.1) [19-21]. Por esta razón, es importante seleccionar los procesos de transformación adecuados y tecnologías eficientes para capturar los elementos dañinos al medio ambiente, darles una utilidad benéfica y aprovechar de manera integral los recursos biomásicos.

4.2.2. Potencial en la generación de energía

4.2.2.1. Carbón mineral

Hay registros de que el carbón comenzó a utilizarse comercialmente antes del 400 DC. Pero fue durante la revolución industrial en los siglos XVIII y XIX cuando aumentó la demanda de este mineral. La historia de su extracción y su uso está totalmente vinculada a la de la revolución industrial: la producción de acero, el ferrocarril y los barcos de vapor. En la actualidad, el carbón tiene muchos usos importantes en todo el

mundo y varían de acuerdo con su grado. Los principales usos del carbón mineral en nuestro país son como combustible para la producción de energía y como materia prima en la industria siderúrgica.

Los usos más importantes son la producción de electricidad (planta termoeléctrica), la producción de acero, la fabricación de cemento y otros procesos industriales, así como la producción de combustibles líquidos. Otra gran aplicación deriva de su composición, altamente aromática, que permite generar mediante carbonización (pirólisis controlada en ausencia de aire) un material sólido grafitizable (coque), el cual debido a sus propiedades se usa en altos hornos siderúrgicos. La licuefacción y la gasificación son procesos menos desarrollados, éste último es una alternativa a la combustión del carbón obteniendo productos de alto valor agregado. En la Figura 4.1 se muestra un sistema de aprovechamiento del carbón basado en el proceso de gasificación, en el cual se pueden identificar cinco bloques: la materia prima, el gasificador, la etapa de purificación, la de cogeneración de electricidad y las aplicaciones finales. Es importante mencionar que este esquema es válido también para otro tipo de combustibles sólidos como la biomasa.

Para la purificación del gas de síntesis (mezcla de H_2 y monóxido de carbono, CO) producido se emplean ciclones, los cuales eliminan mediante procesos físico-químicos las partículas presentes en el gas; además, se utilizan cámaras de separación que tienen la función de recuperar el ácido sulfúrico y otros subproductos, y reactores de membrana utilizados para separar el hidrógeno. Los sistemas de cogeneración son una parte esencial para el aprovechamiento del potencial energético del carbón mineral. Dos de las alternativas más eficaces son las plantas de ciclo combinado [22] y las celdas de combustible [23, 24]. De aquí que la gasificación se ha vislumbrado como una alternativa tecnológica para la generación de electricidad.

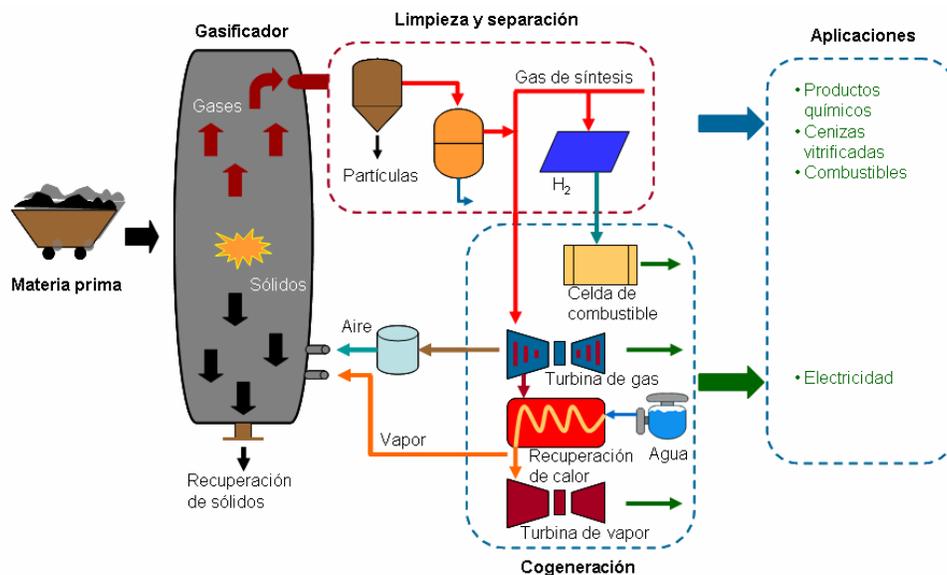


Figura 4.1. Sistema de aprovechamiento del carbón por el proceso de gasificación.

4.2.2.2. Biomasa

La biomasa es un medio natural para almacenar la energía solar. Los vegetales transforman la radiación del sol en energía química mediante el proceso de fotosíntesis; de esta manera, la energía queda acumulada en forma de materia orgánica. Posteriormente, la energía química almacenada se puede recuperar mediante un proceso de transformación como la combustión, la gasificación, la fermentación, entre otros. Por esta razón, la biomasa representa una alternativa interesante para la producción de electricidad y biocombustibles.

Los tipos de energía que pueden generarse a partir de la biomasa residual son energía térmica, eléctrica y mecánica. La energía térmica consiste en la generación de calor mediante un proceso de combustión. Esta es la manera tradicional de utilizar leña y algunos otros residuos, pero en general se obtienen rendimientos bajos y existen riesgos de contaminación. La energía eléctrica puede ser obtenida utilizando dispositivos y procesos de cogeneración como las celdas de combustible y el ciclo Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

combinado. La energía mecánica es utilizada en los medios de transporte y es generada a partir de los combustibles obtenidos de la biomasa residual, tales como el hidrógeno, el metano, etanol, etc. [25].

El contenido energético de la biomasa se mide en función del poder calorífico del producto obtenido durante su transformación o bien en función del poder calorífico de la materia prima. Un kilogramo de biomasa genera 3,500 kcal, mientras que un litro de gasolina proporciona 10,000 kcal. Esto significa que la densidad energética de la biomasa es casi tres veces menor a la de los combustibles fósiles. El contenido energético de los residuos ganaderos, es medido por el biogás generado, el cual depende del sustrato inicial y de la tecnología empleada para su transformación. Un millón de toneladas de residuos ganaderos puede producir alrededor de 50 millones de m³ de biogás, lo que equivale a 0.03 tep/año (toneladas equivalentes de petróleo por año) o bien a 348 kWh/año. La producción de residuos ganaderos puede llegar a 30 millones de toneladas al año o más. En general, el potencial actual de la biomasa se cifra, a nivel mundial, en 2,850 EJ/año (exajoules, E=10¹⁸) y su potencia utilizable de forma sostenible con las tecnologías actuales se estima en unos 270 EJ/año. La utilización estimada de la biomasa es de 33-55 EJ/año, constituyendo así una fuente importante de energía primaria a nivel mundial [26]. Una de las ventajas importantes de utilizar biomasa residual es que se trata de un recurso renovable.

Los residuos son un resultado de diversas actividades del hombre, esto significa que se generarán mientras existan asentamientos humanos, lo cual es un hecho garantizado. Esto implica también que su producción no representa un costo adicional, todo lo contrario, es posible obtener beneficios económicos y ambientales complementarios debido a que el proceso de generación de energía proporciona un valor agregado a los residuos orgánicos que en otras condiciones provocan altos índices de contaminación. Por otro lado, el balance de emisión de CO₂ en los procesos de transformación de la

biomasa en energía se considera igual a cero, porque el CO₂ generado es el mismo que se acumuló mediante la fotosíntesis, por lo tanto no supone un incremento de éste a la atmósfera.

En contraparte, además de su baja densidad energética, la biomasa residual presenta otras desventajas en relación a los combustibles fósiles; por ejemplo, el costo relativamente elevado de éstos es un factor importante. Por otro lado, antes de ser transformada en energía o biocombustibles por la tecnología actual, la biomasa residual debe ser preparada, un proceso que puede ser complicado ya que algunos residuos son difíciles de manipular. En este sentido, es necesario desarrollar infraestructura que facilite el proceso de preparación. En general, las desventajas aquí descritas no deben verse como tales, si no como áreas de oportunidad para la generación de nuevas líneas de investigación que lleven a encontrar soluciones adecuadas a esta problemática.

4.3. Procesos termoquímicos para la generación de energía

Los procesos termoquímicos basan su funcionamiento en la aplicación de calor para generar reacciones químicas que conducirán a la transformación de los combustibles sólidos. De esta manera se obtendrán compuestos gaseosos que servirán como materias primas para generar derivados útiles en la producción de acero, síntesis de productos químicos y generación de energía. Existen básicamente cuatro procesos termoquímicos: combustión, pirólisis, licuefacción y gasificación. Cada uno cuenta con sus propias tecnologías, que aunque similares presentan particularidades importantes que las diferencian perfectamente. En este sentido cada proceso implica áreas de desarrollo para un mejor aprovechamiento del potencial energético de los combustibles sólidos [27, 28]. En la Figura 4.2 se muestra un esquema general de la generación de energía utilizando procesos termoquímicos.

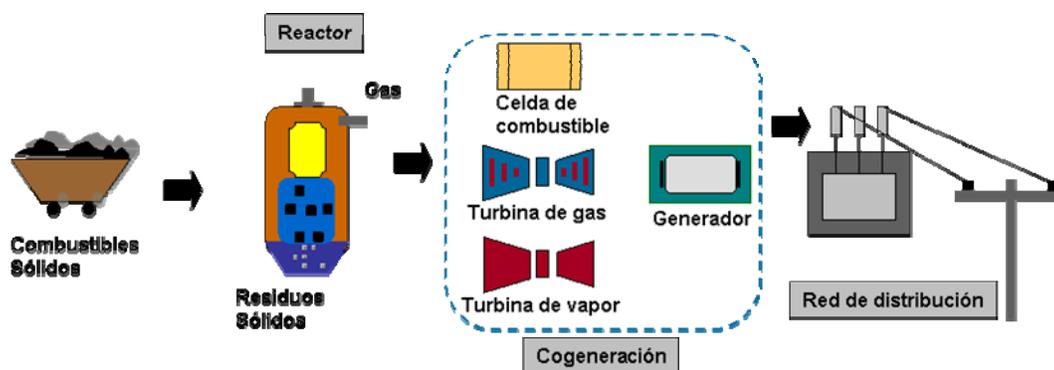


Figura 4.2. Generación de energía mediante procesos termoquímicos.

4.3.1. Combustión

La combustión es un proceso mediante el cual un combustible genera agua, dióxido de carbono, luz y calor. La energía generada se emplea para calentar, cocinar, o bien en procesos industriales. Los sistemas de combustión han sido ampliamente utilizados y cuentan con tecnologías bien establecidas [27].

Durante la combustión ($> 1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$) el carbón sufre un proceso inicial de desvolatilización como consecuencia de la cual se generan dos fases: un vapor constituido por las materias volátiles eliminadas (agua, gases ocluidos e hidrocarburos) y un residuo sólido poroso enriquecido en carbono, denominado char. Ambas fases son combustibles por lo que reaccionan de forma fuertemente exotérmica con el oxígeno del medio. El calor desprendido en estas reacciones constituye la base para la termogeneración de electricidad.

Por su parte, la composición de la biomasa residual de un mismo origen (maderero, ganadero, etc.) varía poco; por lo tanto, su contenido energético PCI (poder calorífico inferior, el cual se relaciona con el calor producido sin aprovechar la energía de la condensación del agua) no se ve muy afectado por la naturaleza de la materia prima. Por otro lado, la presencia de agua a eliminar disminuye el contenido energético

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

efectivo. El contenido de cenizas y materia volátil influyen también en el rendimiento del proceso de combustión de biomasa y en la calidad de las emisiones de gas. Para la generación de energía eléctrica, los gases calientes y la energía calorífica producida convierten el agua que pasa por unos tubos que rodean la caldera, en vapor, el cual es conducido hasta una turbina, que contiene miles de aspas tipo propulsor. El vapor presiona estas aspas, haciendo que el eje de la turbina gire a gran velocidad. Hay un generador montado en un extremo del eje de la turbina y consta de varias bobinas de cable. La electricidad se genera cuando estas bobinas giran rápidamente en un campo magnético fuerte. Después de pasar por la turbina, el vapor se condensa y regresa a la caldera para volver a ser calentado.

La electricidad generada se transforma en tensión alta, hasta 400,000 voltios, y se utiliza para una transmisión económica y eficaz a través de las líneas de alta tensión. Cuando está cerca de llegar al punto de consumo, como nuestros hogares, la electricidad se transforma en sistemas de tensión de entre 100 y 250 voltios, que se utilizan en el mercado doméstico. La Figura 4.3 representa un sistema de generación eléctrica mediante combustión.

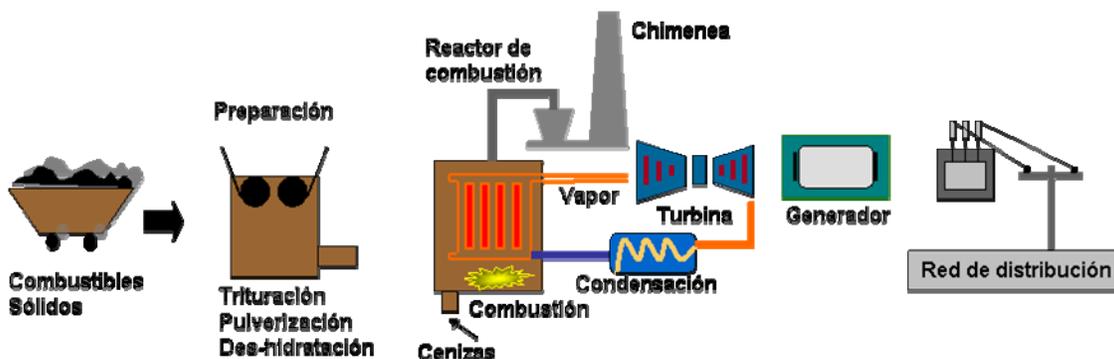


Figura 4.3. Conversión de combustibles sólidos en electricidad mediante combustión.

4.3.2. Pirólisis

Este proceso es también conocido como coquización o carbonización. Se ha utilizado tradicionalmente para la producción de carbón vegetal (caso de la biomasa) y coque (caso del carbón mineral), pero también se obtienen productos gaseosos y líquidos. La pirólisis se define como la combustión incompleta del combustible sólido en ausencia de oxígeno a temperaturas elevadas ($>500^{\circ}\text{C}$).

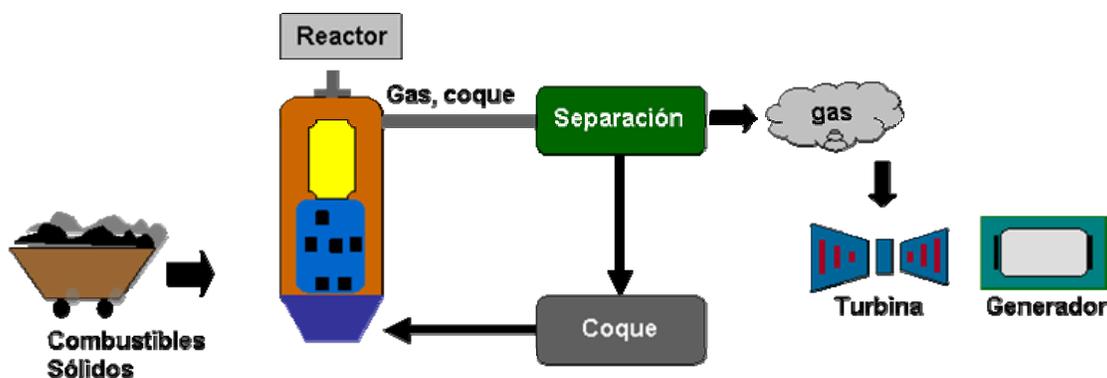


Figura 4.4. Esquema simplificado de la pirólisis de combustibles sólidos.

Se trata de un proceso extraordinariamente complejo donde se producen múltiples reacciones químicas (desalquilación, craqueo térmico, deshidrogenación, condensación, transferencia de hidrógeno, isomerizaciones, etc.) que transcurren de forma simultánea junto con cambios físicos. Por ello, para efectuar una descripción completa y clara del proceso es necesario recurrir a modelos sencillos que permitan tratar los distintos fenómenos de forma independiente [29].

Cuando una pasta de carbón (mezcla de carbones coquizables) se somete a un proceso de pirólisis, se realiza un tratamiento térmico en ausencia de aire por encima de los $1,000^{\circ}\text{C}$ durante varias horas (16-24 h), el carbón experimenta diversas transformaciones. El proceso de coquización termina cuando todo el carbón cargado se

ha transformado en coque. El rendimiento del proceso depende de diversos factores tales como la temperatura del horno y tiempo de permanencia en el mismo, naturaleza de los carbones o tratamientos previos (precalentamiento de la pasta). Este rendimiento se encuentra alrededor del 75 %. Hay ~ 25 % de carga que se elimina en forma de subproductos (el gas de síntesis y el alquitrán) durante el proceso. El primero está constituido, tras su depuración, principalmente por H_2 , CH_4 y CO y representa el 15-18 % en el proceso de coquización, se almacena en gasómetros y se utiliza como combustible para calentar los hornos de coque y en otras instalaciones de la propia siderurgia (Figura 4.4). El alquitrán es un subproducto con poco peso específico, sin embargo, como materia prima carboquímica posee una importancia estratégica difícil de sustituir, ya que es el precursor de la brea y la antesala a un amplio abanico de compuestos y productos con relevantes aplicaciones industriales.

En el caso de la biomasa, se libera una mezcla conocida como gas pobre que se compone principalmente de hidrógeno, hidrocarburos ligeros, monóxido y dióxido de carbono. Su poder calorífico es bajo pero luego de un proceso de purificación puede ser utilizado para alimentar motores diesel o turbinas para generación de electricidad. El gas pobre también puede ser utilizado como materia prima básica en la síntesis de biocombustibles como el metanol.

4.3.3. Licuefacción

La licuefacción es la conversión de un combustible sólido en líquido. De manera simplificada, este proceso tiene como objetivo reducir la materia prima utilizando hidrógeno y/o monóxido de carbono para obtener un combustible líquido sintético, además de una mezcla gaseosa compuesta principalmente por anhídrido carbónico y metano. Se trata de un proceso atractivo debido a que está bien desarrollado y se puede implementar rápidamente.

Existen dos métodos para producir combustibles líquidos: licuefacción directa y licuefacción indirecta. La licuefacción directa del carbón, también conocida como proceso Pott-Broche, es un proceso químico que convierte el carbón directamente en una mezcla de hidrocarburos líquidos denominada "crudo sintético". Aunque existen muchas variantes del proceso, todas coinciden en que primero se disuelve el carbón en un disolvente a alta presión y temperatura y luego se añade hidrógeno para realizar un hidrocrqueo en presencia de un catalizador. El producto obtenido es un crudo sintético que a continuación hay que refinar, consumiendo más hidrógeno. En el esquema 4.5 se ilustra de manera simplificada el proceso de licuefacción.

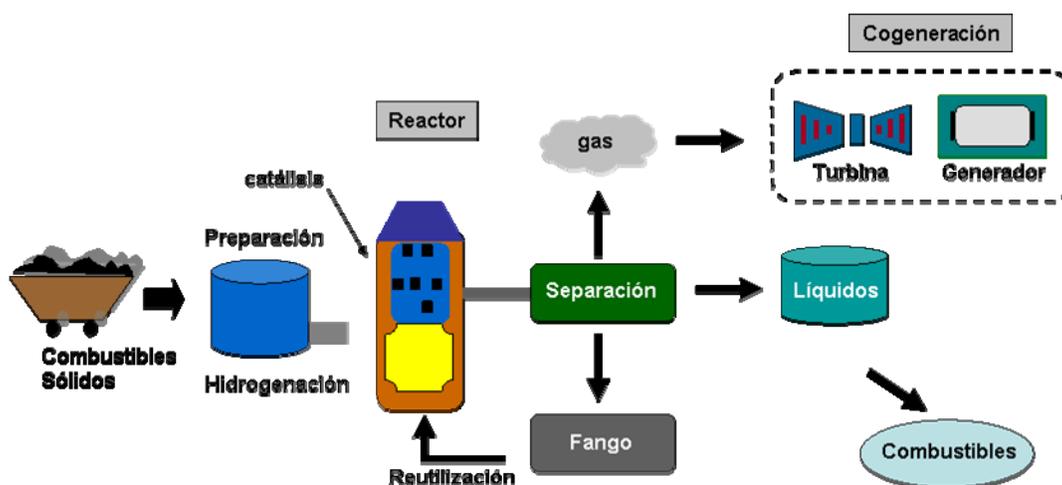


Figura 4.5. Esquema simplificado de la licuefacción de combustibles sólidos.

El método indirecto involucra dos pasos: la gasificación para producir gas de síntesis y la conversión de gas a líquido se lleva a cabo utilizando catalizadores mediante una reacción denominada Fischer-Tropsch. Es importante que el azufre y el CO₂ contenido en el carbón sean eliminados de éste antes, evitando así el envenenamiento del catalizador, promoviendo el mejoramiento de la eficiencia sintética.

En el caso de la biomasa, el proceso se basa en la hidrogenación indirecta. Las moléculas complejas de celulosa y lignina se rompen, el oxígeno se elimina, y se adiciona hidrógeno. El producto de esa reacción química es una mezcla de hidrocarburos que al enfriarse se condensa en un líquido. La biomasa debe someterse a temperaturas entre 250 °C y 450 °C y presiones de alrededor de 27 MPa en presencia de un catalizador. En el proceso de licuefacción, la biomasa no necesita estar seca como en la mayoría de los procesos termoquímicos, ya que en este caso la presencia de agua es importante. Esto representa una ventaja para la biomasa residual húmeda. La licuefacción de la biomasa se encuentra aún en desarrollo y representa claramente un área de oportunidad importante [4].

4.3.4. Gasificación

La gasificación consiste en transformar, mediante reacciones de oxidación parcial, un combustible sólido en un gas de alto valor energético, conocido como gas de síntesis; se parte de un agente gasificador, normalmente oxígeno, aire o vapor de agua. La gasificación es uno de los procesos termoquímicos más eficientes para el aprovechamiento de combustibles sólidos debido a su versatilidad e impacto ambiental. En efecto, los elementos susceptibles de ser contaminantes pueden recuperarse antes de su combustión evitando así daños ambientales y pueden ser utilizados como materia prima básica en la síntesis de productos con valor agregado; es posible adaptar los procesos de gasificación con módulos de captura de dióxido de carbono, y a sistemas de cogeneración de energía a partir de dispositivos electroquímicos o de la combinación de ciclos termodinámicos (ciclo combinado).

El proceso consiste en alimentar con combustibles sólidos un recipiente a presión y temperatura altas, donde se llevan a cabo las reacciones bajo condiciones controladas. De esta manera, la materia prima se convierte principalmente en gas de síntesis (H_2 y

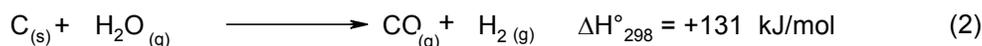
CO), mezclado con N_2 , CO_2 , sulfuros y H_2O , entre otros, este gas combustible contiene la mayor parte de la energía almacenada en el carbón; los residuos tales como cenizas vitrificadas, pueden emplearse en la industria de la construcción [30].

La gasificación utiliza normalmente vapor de agua y oxígeno; la relación de ambos agentes gasificantes, junto con la temperatura de reacción y la presión, determinan la composición de equilibrio del gas. Para que el proceso de gasificación se lleve a cabo se requiere de temperaturas altas: 800 a 1800 °C, dependiendo de las características de la materia prima. Es importante controlar la temperatura para que se efectúen las diferentes reacciones químicas que tienen lugar en el proceso, las cuales incluyen al carbón, CO, CO_2 , H_2 , H_2O (vapor) y metano (CH_4) [3, 16].

4.4. Tecnologías para la gasificación de combustibles sólidos

La gasificación difiere de la combustión convencional en el hecho de que, en la primera los subproductos formados que pueden contaminar se separan antes de la combustión. Debido a que el proceso se lleva a cabo en condiciones reductoras, el azufre contenido en el carbón se convierte en sulfuro de hidrógeno; éste es más fácil de eliminar que el dióxido de azufre obtenido en los procesos de combustión y se puede transformar en productos valiosos como el azufre o ácido sulfúrico. Los óxidos de nitrógeno y otros contaminantes potenciales no se forman con la cantidad de oxígeno presente; en su lugar se produce amoníaco por medio de las reacciones entre los subproductos de nitrógeno e hidrógeno. A diferencia de los combustores, los gasificadores controlan la cantidad de aire u oxígeno disponible, de modo que sólo una pequeña porción del combustible se queme por completo, elevando así la temperatura del reactor. En la Figura 4.6 se muestra un esquema simplificado del proceso de gasificación [31].

En el reactor, se llevan a cabo múltiples reacciones químicas, las cuales originan la transformación del carbón mineral y posteriormente su gasificación:



Los minerales en el combustible (rocas y otras impurezas que no se gasifican) se separan y se van al fondo del gasificador, ya sea como escoria inerte o como subproductos sólidos.

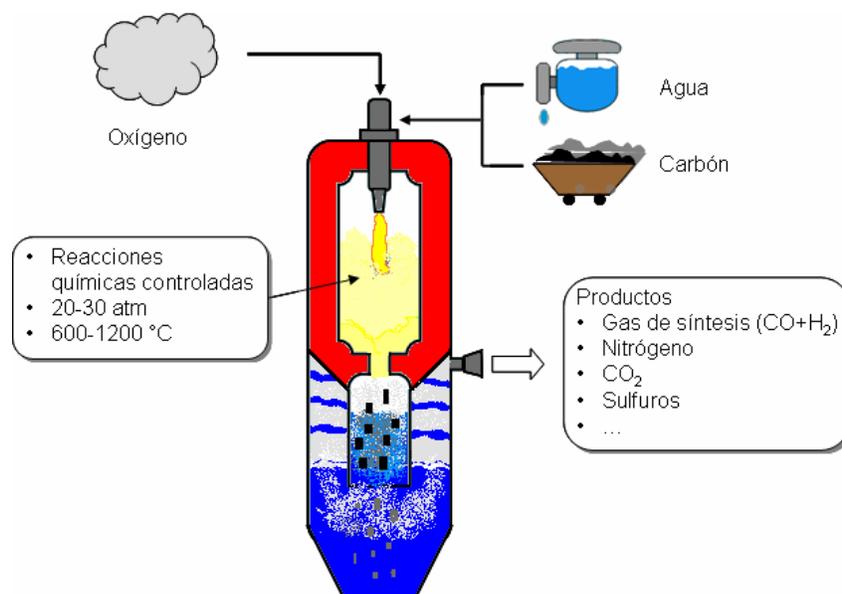


Figura 4.6. Esquema general del proceso de gasificación de combustibles sólidos.

4.4.1. Tipos de gasificadores

Los procesos tecnológicos de gasificación son tres: el de flujo o corriente de arrastre, el de lecho fijo y el de lecho fluidizado. De los tres, el más desarrollado y el que está listo para usarse a nivel industrial es el de flujo de arrastre, por lo que se le conoce como de

primera generación. A continuación se describen los tipos de gasificadores que se utilizan en cada proceso, cada uno presenta ventajas y desventajas.

a) Gasificadores de flujo de arrastre. Son apropiados para combustibles secos pulverizados o líquidos. La reacción de gasificación se lleva a cabo en una nube densa de partículas muy finas a temperaturas superiores a los 1,400 °C y presiones entre 20 y 30 atm, por lo que el tiempo de residencia del combustible en el gasificador es del orden de segundos. Temperaturas y presiones altas implica que se pueden alcanzar mayores rendimientos; sin embargo, la eficiencia térmica es baja, ya que el gas se debe enfriar antes de que se pueda purificar y utilizarse con las tecnologías existentes. Temperaturas elevadas dan como resultado que el producto contenga menos impureza; sin embargo, el requerimiento de oxígeno es más alto que para los otros tipos de gasificadores, elevando los costos de operación [32].

b) Gasificadores de lecho fijo. Es la tecnología más antigua y en la que se tiene más experiencia. Aquí los gases pasan relativamente lento ascendiendo a través de la cama de alimentación de carbón (lecho fijo). Se pueden utilizar los métodos de contracorriente y co-corriente aunque éste último es el más común; en el primero, el agente gasificador se introduce desde el fondo y fluye en contracorriente con el flujo del combustible. En co-corriente las materias primas se alimentan en la misma dirección. La temperatura al interior del gasificador no es homogénea; en la configuración cocorriente, la parte superior del lecho se encuentra a 450 °C, mientras que en el fondo del gasificador puede alcanzarse hasta 2,000 °C. El tiempo de residencia del carbón en este tipo de gasificador oscila entre 30 y 60 minutos; este proceso opera con trozos de carbón, ya que una cantidad excesiva de partículas finas puede bloquear el flujo del gas de síntesis [33].

c) Gasificadores de lecho fluidizado. La fluidización es un proceso de contacto que ocurre entre un sólido y un fluido (gas o líquido), en el cual el lecho formado por partículas sólidas, finamente divididas, se levanta y se agita por medio de una corriente ascendente de fluido. Este tipo de gasificadores son reactores de corriente vertical; para permitir la fluidización, la altura es mucho mayor que su diámetro. Favorecen una mezcla uniforme, una cinética optimizada, un mejor contacto partícula/gas y una transferencia de calor eficiente, así como un periodo de residencia largo. Estos factores contribuyen a la obtención de una razón de conversión alta. El rendimiento en este tipo de procesos es intermedio entre el de lecho fijo y el de flujo de arrastre. La temperatura de operación es entre 950 y 1,100 °C. Para la producción de gas de síntesis, los tres tipos de reactores son de interés. Por ejemplo, para carbones de alta calidad, los de flujo de arrastre son los más apropiados y son los preferidos para la construcción de plantas de gasificación integrada al ciclo combinado. La versión que emplea oxígeno en lugar de aire permite tratar carbones de reactividad baja; en cambio, la que utiliza aire es útil para carbones de reactividad alta [5].

4.5. Impacto ambiental del proceso de gasificación

Como se ha indicado en la sección anterior, la gasificación es un proceso directo en el que materiales orgánicos (como biomasa o combustibles fósiles sólidos) son degradados mediante reacciones térmicas en la presencia de cantidades limitadas de agentes oxidantes. El principal producto del proceso es un gas (gas de síntesis) formado principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono, que dependiendo de las condiciones de operación puede representar desde un 40 hasta más allá de un 99% de la composición total del producto gaseoso [34]. El proceso de gasificación ofrece importantes ventajas respecto a la combustión directa, entre las que se puede mencionar que el gas obtenido como producto ofrece mejores propiedades de combustión respecto al sólido para la generación de energía; produce

menores emisiones de partículas, lo que conlleva a una menor contaminación ambiental; el gas producido es fácil de almacenar y puede ser utilizado para alimentar motores de combustión interna.

Sin embargo también presenta algunas desventajas entre las cuales destacan que: los sistemas de almacenamiento del gas producido deben estar perfectamente sellados para evitar fugas, ya que el gas es tóxico debido a su alto contenido de CO; la gasificación de biomasa produce alquitrán; aunque el proceso de la gasificación ha sido ampliamente desarrollado, aún se mantiene a niveles experimentales para la producción de energía eléctrica debido a los altos costos de inversión.

4.5.1. Elementos contaminantes generados en el proceso de gasificación

Puesto que el proceso de gasificación se realiza bajo una atmósfera reductora (a diferencia de la combustión) los principales subproductos que se generan a partir de la gasificación de carbón son azufre elemental y escorias o cenizas, que dan lugar a la formación de H_2S , NH_3 y CO_2 [35]. El azufre se genera en la etapa de limpieza del gas de síntesis y con frecuencia representa una ventaja económica que compensa el costo del proceso de la gasificación. La ceniza del carbón, generalmente se puede retirar como una escoria fundida o vitrificada con piedra caliza empleada en el reactor. La remoción de H_2S , NH_3 , partículas y otros subproductos indeseables (tales como trazas de mercurio u otros elementos) gas de síntesis crudo es una de las etapas más onerosas de un sistema de gasificación de carbón. De manera que es necesaria la investigación y el desarrollo de métodos de purificación del gas de síntesis que permitan bajar los costos de operación e inversión para el avance de la tecnología. Adicionalmente a los compuestos sulfurados y nitrogenados que se generan como productos secundarios en un proceso de gasificación, también se obtienen varios subproductos aromáticos que una vez purificados pueden aprovecharse para obtener

sustancias de alto valor comercial. Entre estos productos secundarios se pueden mencionar:

- Ácido cresílico, del cual después de una refinación se puede obtener cresol puro para su aplicación en desinfectantes, perfumes y agentes conservadores.
- Catecoles, son compuestos aromáticos del grupo de los polifenoles que se usan en productos farmacéuticos, insecticidas y saborizantes alimentarios.
- Nafta, que se usa en la producción de gasolina y benceno, y combustible en equipo de campamento o como fluido de limpieza.

Por último, el CO₂ obtenido como subproducto en la gasificación de combustibles fósiles una vez purificado puede ser usado en la recuperación de petróleo crudo de depósitos agotados o de difícil acceso.

4.5.2. Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂

La captura de dióxido de carbono a partir de las emisiones industriales de gases ha llegado a ser un asunto de gran importancia mundial, debido principalmente a que el incremento de sus niveles en la atmósfera está estrechamente vinculado con el cambio climático que ha afectado al planeta. Por lo tanto, la necesidad para la investigación y desarrollo de tecnologías eficientes y rentables de captura de CO₂ es urgente.

La mayoría de emisiones industriales de CO₂ al medioambiente proviene de centrales eléctricas que utilizan combustibles fósiles (carbón y gas natural) para la generación de energía. Y según predicciones internacionales las emisiones mundiales de CO₂ relacionadas con la producción de energía alcanzarán 38 mil millones de toneladas para 2030, representando un aumento de 1.8% por año y 70% encima de los niveles del año 2000. Puesto que el carbón mineral es relativamente económico y existe en cantidades abundantes en todo el mundo, es bastante probable que llegue a ser el combustible

elegido por centrales termo-eléctricas por muchas décadas más. Si las tasas de la emisión de CO_2 en estos procesos pueden ser reducidas en una manera rentable, la contribución antropogénica al calentamiento global será aminorada.

La solución al problema de los niveles crecientes de CO_2 en la atmósfera puede clasificarse en dos opciones, la primera es minimizando la generación de CO_2 y la segunda es a través de la captura y almacenamiento del CO_2 producido en los diferentes procesos industriales. Se pueden minimizar las emisiones de CO_2 a través del mejoramiento de los procesos que involucran la generación de este gas o reemplazando el uso de combustibles fósiles por biocombustibles. La captura de CO_2 se puede hacer antes de la combustión (pre-combustión) y después de ella (post-combustión). Dependiendo del proceso, actualmente se pueden usar varias tecnologías para la captura tales como la absorción, la adsorción, mediante membranas o por sistemas híbridos de las tres tecnologías (Figura 4.7).

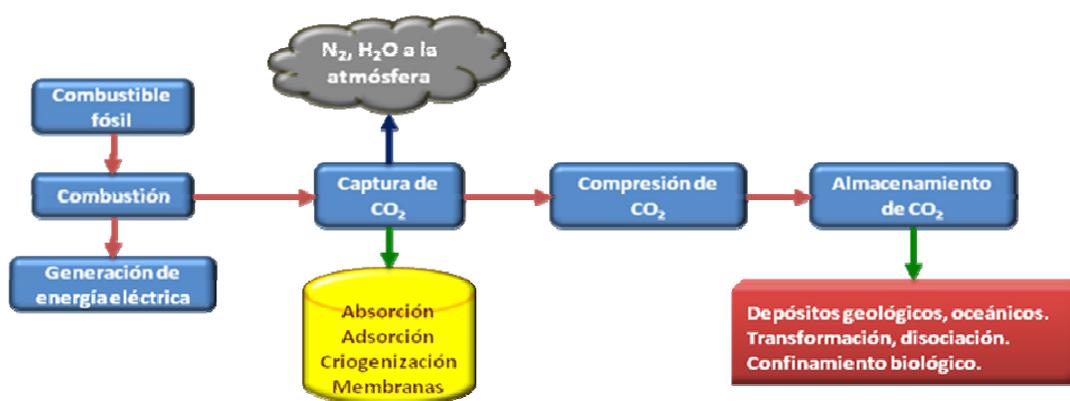


Figura 4.7. Diagrama esquemático de la captura y almacenaje de CO_2 .

En un futuro inmediato, parece ser que la absorción química con aminas es la tecnología más eficiente para la eliminación de CO_2 en emisiones de centrales

eléctricas en las que se usan combustibles fósiles. Se han propuesto varios conceptos alternativos de captura de CO₂, entre los que se incluye la quimisorción sobre la superficie de óxidos y la adsorción física en silicatos porosos, carbones activados y zeolitas. En este sentido han recibido gran atención los derivados orgánicos cristalinos no porosos y compuestos organometálicos debido al reciente descubrimiento de sus propiedades de adsorción [36].

Otra de las propuestas para el almacenamiento de CO₂ y que ha sido uno de los métodos ampliamente usados por empresas termoeléctricas es la confinación en mantos acuíferos salinos de gran profundidad, yacimientos de petróleo o gas agotados, minas de carbón y en otro tipo de formaciones geológicas. El confinamiento puede ser posible sólo para empresas en las que se tenga un proceso establecido de separación del CO₂ formado, el cual es transportado a través de gasoductos hacia la formación geológica de confinamiento. A pesar de ser una tecnología usada desde hace muchos años, en este proceso, la captura del CO₂ sigue siendo el componente más caro del sistema completo de captura, transporte y secuestro; por lo que es ampliamente necesario continuar con investigaciones que lleven el desarrollo de mejores y más eficientes tecnologías de captura de CO₂.

4.6. Aplicaciones de la energía solar concentrada en la gasificación de combustibles sólidos

Nuevos aspectos tecnológicos en procesos de gasificación de combustibles sólidos (i.e., carbón mineral y biomasa) han sido considerados recientemente, sobretodo tomando en cuenta el aspecto medioambiental. Por un lado se han tenido avances en el diseño de reactores de alta eficiencia donde se obtiene un mayor volumen de gas energético a presiones y temperaturas relativamente bajas. Al mismo tiempo, los equipos de desulfurización ofrecen altos desempeños, eliminando casi por completo

(99%) el azufre contenido en los gases. Otros sistemas que han comenzado a utilizarse en procesos de gasificación son los de captura de CO₂, en los cuales se remueve hasta un 90% del CO₂ [1].

Además, existe el interés por implementar procesos de gasificación basados en formas novedosas de energía calorífica. De modo natural, la energía solar concentrada ha atraído la atención ya que esta tecnología tiene aplicación en sistemas conocidos actualmente como de gasificación solar. La energía del sol llega a la tierra en forma de radiación electromagnética similar a las ondas de radio, pero en un intervalo de frecuencias diferente. La energía solar disponible se expresa comúnmente en unidades de energía por unidad de área, por ejemplo, W/m². La cantidad de energía disponible del sol fuera de la atmósfera terrestre es de aproximadamente 1,367 W/m². Una parte de la energía solar es adsorbida cuando pasa a través de la atmósfera. Como resultado, en un día claro la cantidad de energía solar disponible en la superficie de la tierra en la dirección del sol es típicamente 1,000 W/cm², lo que se conoce comúnmente como un sol [37].

La gasificación solar es un proceso de alta temperatura en el cual la radiación solar concentrada es la fuente calorífica para llevar a cabo una transformación química endotérmica (gasificación). La capacidad de los colectores solares para concentrar la energía solar se mide en términos de su razón promedio de concentración de flujo, C_{prom} , en un área-objetivo (receptor) A en el plano focal, normalizado con respecto al haz de insolación normal incidente I , según la ecuación (4) [38]

$$C_{prom} = \frac{Q_{solar}}{I \cdot A} \quad (4)$$

donde Q_{solar} es la potencia solar interceptada por el receptor. C_{prom} se expresa comúnmente en unidades de soles (W/cm^2).

Existen varios tipos de sistemas de concentración solar: de disco (dish), parabólicos (trough) y de torre central (central tower). En un sistema de gasificación solar de torre central, la energía requerida para llevar a cabo el rompimiento de las moléculas de carbón o biomasa es suministrada por un campo de concentradores solares. La razón de concentración de flujo solar típica de un sistema de torre central es de alrededor de 1,000 soles [38]. El reactor se coloca en una posición tal, que recibe la energía solar concentrada a una temperatura a la cual es posible gasificar un combustible sólido. Principalmente en España y EE.UU., se han implementado plantas de potencia de torre central que incluyen concentradores solares tipo helióstatos.

Una planta (conocida como Solar II) de este tipo se muestra en la Figura 4.8. Esta planta puede producir 10 MW de potencia eléctrica a partir de la energía del sol, suficiente para 10,000 hogares. El receptor se localiza sobre una torre de una altura cercana a los 92 metros y colecta la energía en el plano focal de cerca de 2,000 espejos con seguimiento solar llamados helióstatos (foto cortesía de Sandia National Laboratories) [39].

Los helióstatos son concentradores solares tipo espejo que reflejan la luz del sol hacia un punto central (receptor).



Figura 4.8. Planta Solar II, puede producir 10 MW de potencia eléctrica [39].

La Figura 4.9 muestra uno de los helióstatos instalados en la planta Solar II de la Figura 4.8, en el cual se ve reflejada la torre/receptor [39]. Las plantas de potencia consisten de arreglos de helióstatos, los cuales colectan la energía solar a eficiencias más altas que los colectores solares planos. Los arreglos de helióstatos concentran la energía en puntos centrales relativamente pequeños a un costo menor que otras tecnologías de concentración solar.

La Figura 4.10(a) muestra la planta Solar II en proceso de pre-calentamiento, donde solo unos cuantos helióstatos están concentrando energía solar en el receptor. En la Figura 4.10(b) se aprecian en detalle los haces concentrados por el resto de los helióstatos pero posicionados a una cierta distancia del receptor [39].



Figura 4.9. Helióstato [39].

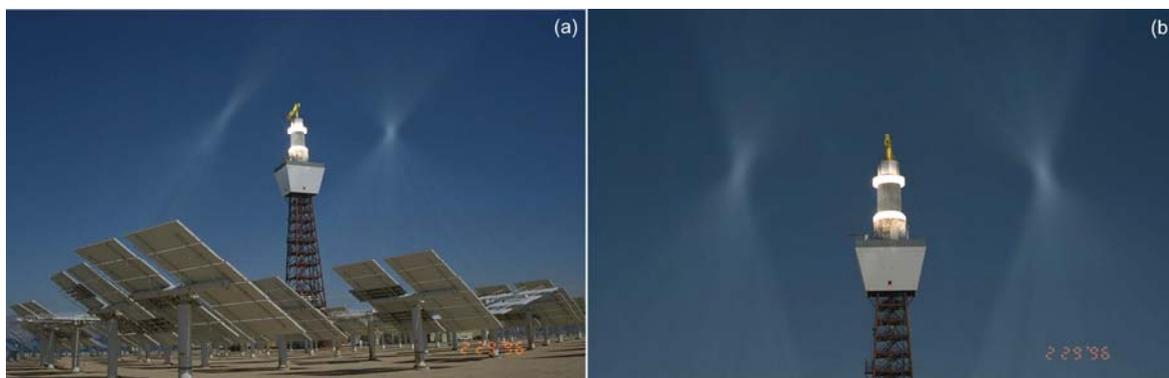


Figura 4.10. (a) Planta Solar II en proceso de pre-calentamiento. (b) Detalle de los haces posicionados a una cierta distancia del receptor [39].

Un ejemplo de gasificación solar ha sido presentado recientemente por Steinfeld [38], donde se trata la gasificación de carbón antracita a temperaturas mayores a 1,500 K. Se ha establecido que bajo tales condiciones se produce gas de síntesis con una razón molar $H_2:CO$ de 1.2 y una razón molar $CO_2:CO$ de 0.01. Sin embargo, el contenido de Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

CO puede ser convertido en H₂ mediante la reacción catalítica de desplazamiento (water-gas shift), reacción (5):



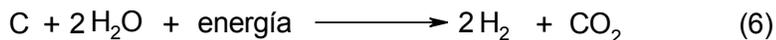
mientras que el CO₂ puede ser secuestrado para obtener H₂.

El uso de energía solar concentrada en procesos de este tipo ofrece tres ventajas importantes en relación a procesos tradicionales:

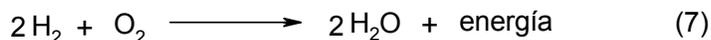
- Se evita el desecho de contaminantes
- Los productos gaseosos no están contaminados
- El valor calorífico del combustible es aumentado al añadir energía solar en una cantidad igual al ΔH de la reacción.

Para llevar a cabo la gasificación mediante energía solar, se deben hacer modificaciones importantes al reactor que se va a utilizar. Una de ellas es la forma en que se permitirá que la radiación solar concentrada entre a la zona de reacción dentro del reactor. Para esto, se ha propuesto el diseño especial de un reactor con una ventana de cuarzo por la cual puede pasar eficientemente la radiación reflejada por los helióstatos. Un diagrama de un reactor de este tipo se muestra en la Figura 4.11 [38].

La energía solar concentrada puede contribuir a incrementar el valor de los gases producidos [40]. Por ejemplo, la gasificación solar de carbón con vapor está dada por:



La energía requerida para esta reacción es de 178 kJ/mol y puede ser obtenida de un sistema de concentración solar de alta temperatura. El hidrógeno producido puede ser oxidado según:



dando como resultado 572 kJ/mol de carbón. Comparando con un proceso de combustión del carbón tipo $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Energía}$, se tienen 394 kJ/mol. El gas producto de concentración solar contiene $178/572 = 30\%$ de energía solar de la conversión termoquímica y puede ser aplicado en procesos más eficientes como celdas de combustible [39].

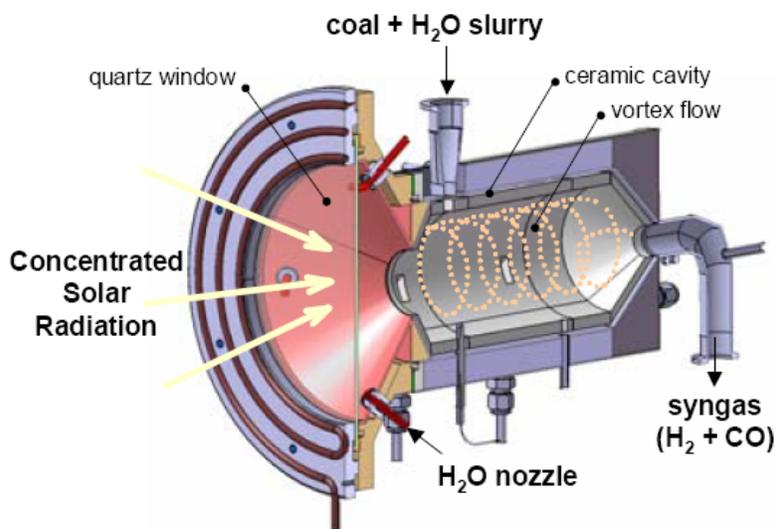


Figura 4.11. Diagrama de un reactor con ventana de cuarzo [39].

4.7. Generación de energía eléctrica a partir de gases obtenidos de la gasificación

El acoplamiento de varias tecnologías de conversión, generación y almacenamiento en sistemas híbridos es visto como una opción energéticamente interesante, ya que se aprovechan las características intrínsecas de cada dispositivo integrado al híbrido y se obtiene un sistema capaz de operar en aplicaciones con una alta demanda de energía. En su forma más general, los sistemas híbridos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Sistemas híbridos que incluyen sólo tecnologías alternativas: (a) Sistema solar-hidrógeno-celdas de combustible; (b) Sistema proceso biológico-celdas de combustible.
- Sistemas con una configuración integrada por sistemas convencionales y no convencionales.
- En esta categoría se pueden mencionar dos híbridos: i) proceso de gasificación-turbina de gas, y ii) proceso de gasificación-celda de combustible. Considerando el enfoque de este libro, se puede dividir la parte de gasificación en gasificación de biomasa (composición del gas aproximadamente 30-40% H₂, 20-30% CO, 10-15% CH₄, 6% H₂O, 1% N₂, además de otros elementos), y gasificación de carbón, con una composición del gas principalmente de H₂ y CO. En esta clase de sistemas convencionales, la energía calorífica necesaria para romper las moléculas de los compuestos que se encuentran en la biomasa o el carbón mineral y promover su gasificación proviene de un proceso mayormente endotérmico conocido como oxidación parcial o PO_x (partial oxidation), en el cual se hace reaccionar la materia prima con una corriente de aire y vapor de agua. De este modo, se produce la energía térmica para oxidar la materia prima a temperaturas alrededor de los 1,400°C. Así mismo, se puede hablar de sistemas híbridos del tipo energía solar concentrada- proceso de gasificación-celdas de combustible. Similar al anterior, pero la principal diferencia radica en la fuente de energía calorífica, ya que en lugar de un proceso convencional se promueve la gasificación al aprovechar la energía solar mediante concentradores, como los descritos en la sección anterior.

Los sistemas híbridos representan una opción interesante donde la interconexión de varios elementos trae como resultado dispositivos de mayor eficiencia y gran capacidad de generación de energía. En mayor o menor medida, las tecnologías aquí mencionadas han logrado atraer el interés de científicos y tecnólogos, logrando avances importantes.

4.8. Generación de electricidad con turbinas de gas (ciclo combinado)

Un sistema híbrido que integre un proceso de gasificación con turbinas de gas es comúnmente conocido como planta de gasificación integrada en ciclo combinado o IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). Esta configuración consiste en la combinación de diversos ciclos termodinámicos, usualmente el ciclo Brayton (asociado a las turbinas de gas) y el ciclo Rankine (asociado a las turbinas de vapor) para aprovechar tanto el gas como el calor que se generan en el proceso de gasificación. El IGCC es una alternativa interesante, de mayor eficiencia y más limpia que los sistemas convencionales de combustión que emplean carbón o biomasa para la producción de electricidad. El IGCC emite menores cantidades de SO_2 y NO_x a la atmósfera, produce un residuo sólido más benigno y un residuo acuoso mínimo o nulo [41]. Algunas de las ventajas del IGCC pueden resumirse en:

- Una alta eficiencia de conversión de energía.
- Electricidad de bajo costo.
- Impacto ambiental: i) Niveles cercanos a cero de SO_2 , NO_x , Hg, factibles y demostrados; ii) Gasificación bien estudiada para la captura de CO_2 .
- Producción de gas natural sintético: Interés significativo debido a los precios altos del gas natural.
- Producción de hidrógeno: gasificación es la clave para producir gas de síntesis rico en H_2 .

En la configuración IGCC los gases producto de la gasificación son sometidos a un tratamiento de desulfurización. Además, recientes avances tecnológicos permiten la

captura y secuestro del CO₂, disminuyendo considerablemente la emisión de este gas a la atmósfera. La Figura 4.12 muestra un diagrama simplificado de un sistema IGCC que opera con carbón como combustible sólido (adaptado de [1]) y que incluye un dispositivo para la captura de CO₂. A la salida de la turbina de gas, se recupera y aprovecha el calor para generar vapor y alimentar así una turbina de vapor, con lo cual se incrementa la potencia eléctrica obtenida del sistema. La potencia eléctrica generada por este sistema es de 500 MW eléctricos. Cabe destacar que el gas residual contiene solo 4 y 9 ppm de SO₂ y NO_x, respectivamente. Del mismo modo, el contenido de CO₂ es de solamente 1% en un gas compuesto principalmente por N₂ y vapor de agua (~ 87%). Sin captura, el gas residual contendría alrededor del 11% de CO₂ y 22 y 38 ppm de SO₂ y NO_x, respectivamente.

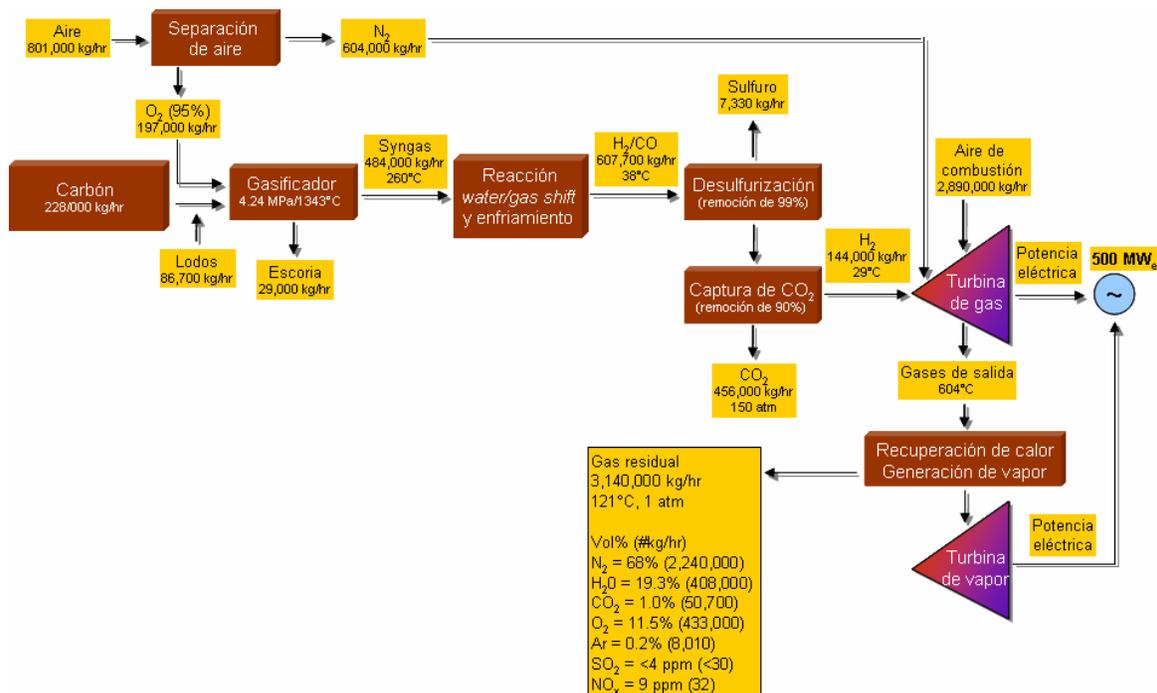


Figura 4.12. Diagrama de un sistema IGCC del tipo proceso de gasificación-turbina de gas (adaptado de [1]).

4.9. Generación de electricidad con celdas de combustible

El desarrollo de las celdas de combustible ha logrado progresos notables en la última década debido a una necesidad de mejorar el rendimiento energético, así como para disminuir problemas ambientales consecuencia de usar combustibles fósiles. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) han recibido una gran atención estos últimos años porque ofrecen una eficiencia muy alta con sensibilidad relativamente baja a la composición química del combustible. La alta temperatura de funcionamiento (700-1,000°C) de las celdas SOFC tiene un número de ventajas, destacando la flexibilidad en la opción del combustible, incluyendo el operar las celdas directamente con combustibles hidrocarburos o gas de síntesis sin la necesidad de un reformador externo, complejo y costoso. Se abre así la oportunidad para el uso de combustibles de fuentes renovables tales como biogás o materia vegetal en SOFCs, que no pueden utilizarse en otros tipos de celdas. La flexibilidad en la opción del combustible, además de la naturaleza modular de las celdas de combustible, hacen las SOFCs ideales para uso en pequeña potencia, sistemas independientes y sistemas remotos. Combustibles como carbón o biogás son ideales para uso en SOFCs en aplicaciones en grandes sistemas tipo CHP (Combined Heat and Power) y sistemas híbridos de turbina de gas de varios MW. En una SOFC, el combustible hidrocarburo es convertido catalíticamente dentro de la celda, generalmente a gas de síntesis, junto con un poco de CO₂, donde el gas es oxidado electroquímicamente en el ánodo a CO₂ y agua, produciéndose una corriente eléctrica y calor de alto grado.

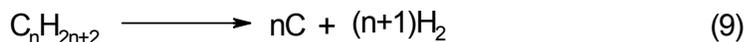
Recientemente, se ha demostrado la posibilidad de usar biogás de desecho generado a partir de materia vegetal, o gases generados en tiraderos, como combustible en SOFCs [2, 44]. Aunque las eficiencias de SOFCs que funcionan con biogás, gases de tiraderos o gases producidos en sistemas de gasificación de combustibles sólidos son más bajas que las eficiencias de SOFCs que funcionan con gas natural, aquellas tienen la

capacidad de una generación de potencia más limpia y más eficiente, comparado con los generadores de motor de combustión, lo mismo que proveen un uso valioso para el biogás que actualmente se desperdicia.

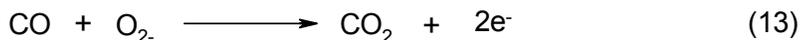
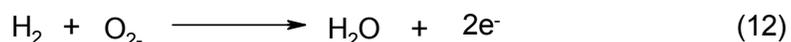
Un combustible ventajoso para SOFCs es el gas producto de biomasa, que contiene una mezcla de hidrógeno y metano. Este gas es una fuente renovable de energía, y es obtenido de la biomasa proveniente de madera, cosechas y de la basura agrícola y de ciudades, que se procesa en un gasificador. Las ciudades tienen que pagar para tirar su basura de biomasa en tiraderos ambientalmente dañinos; sin embargo, con esta tecnología la biomasa “basura” puede transformarse en ingresos económicos. Algunas de las fortalezas de un sistema SOFC alimentado con gases de biomasa incluyen: i) la cogeneración de biomasa es neutra en producción de CO₂; ii) se alcanza un alto uso de energía renovable; iii) emisiones mínimas de gases contaminantes, iv) se reduce el impacto de el tiradero de desperdicios.

Por otro lado, la gasificación de combustibles sólidos (biomasa o carbón) requiere energía, sobre todo en forma de calor. Para maximizar la eficiencia, una unidad SOFC (que emite calor) se puede integrar en una planta de gasificación para proveer toda la electricidad y calor necesarios para su operación. Las celdas SOFC favorecen el acoplamiento térmico, debido a que no es necesario disminuir la temperatura del gas producido. Al mismo tiempo, la alta temperatura de operación de las celdas ayudará a evitar etapas de purificación del gas de síntesis producido.

Se debe considerar que existen varios problemas importantes asociados al uso de combustibles carbonosos en SOFCs, que pueden conducir a la desactivación de los catalizadores y a un bajo desempeño de la celda, incluyendo la deposición de carbón resultado de la pirólisis del hidrocarburo (ecuaciones 8 y 9)



Estas reacciones pueden inhibirse agregando vapor al combustible. Por ejemplo, el reformado de hidrocarburos por vapor (ecuaciones 10 y 11) es una reacción fuertemente endotérmica y puede dar lugar a inestabilidades al acoplarla con las reacciones exotérmicas lentas de la celda de combustible (ecuaciones 12 y 13)



4.10. Conclusiones

Se presentan en este capítulo los más recientes avances tecnológicos y propuestas científicas de vanguardia relacionados con la gasificación de combustibles sólidos. Debido a la creciente demanda de combustibles fósiles, además de sus altos precios (casi 100 dólares por barril a enero de 2008), es de esperarse que las tecnologías de gasificación reciban un fuerte apoyo para su implementación a corto plazo, dado que se encuentran vinculadas con el futuro de la energía. Algunas de ellas presentan importantes avances, por lo cual su puesta en marcha es inminente. Otras requieren de más tiempo e investigación para lograr un estatus competitivo en el mercado energético. Sin embargo, la gasificación de combustibles sólidos es factible y México no debe quedarse solo a la expectativa en este aspecto, sino que debe invertir en recursos humanos y tecnológicos para poder competir con países desarrollados en esta área estratégica.

Referencias

- [1] MIT, "The Future of Coal, Options for a Carbon-Constrained World". Massachusetts Institute of Technology. 2007.
- [2] N. Lymberopoulos, "Fuel Cells and their Application in Bio-energy". Centre for Renewable Energy Sources, Grecia (2005).
- [3] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekard, M. Premalatha, P. Subramanian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 168 (2007).
- [4] J. A. Moragues, A. T. Rapallini, *Energías renovables*, 18 (2007).
- [5] A. J. Minchener, *Fuel*, 84, 2222 (2005).
- [6] G. J. Stiegel, M. Ramezan, *International J. Coal Geology*, 65, 173 (2006).
- [7] P. V. Zedtwitz, J. Petrasch, D. Trommer, A. Steinfeld, *Solar Energy*, 80, 1333 (2006).
- [8] H. K. Yong, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 5088 (2007).
- [9] P. Moriartya, D. Honneryb, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32, 1616 (2007).
- [10] K. Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg, *Progress Energy Combustion Sci.*, 32, 215 (2006).
- [11] K. Kumabe, K. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, K. Sakanishi, *Fuel* 86, 684 (2007).
- [12] L. Zhang, S. Xu, W. Zhao, S. Liu, *Fuel*, 86, 353 (2007).
- [13] J. Guan, W. Qinhui, L. Xiaomin, L. Zhongyang, C. Kefa, *Renewable Energy* 32, 2502 (2007)
- [14] SENER 2005; "Balance Nacional de Energía". Secretaría de Energía, México. 2005.
- [15] J. Islas, F. Manzinia, O. Maser, *Biomass and bioenergy*, 32, 1 (2007).
- [16] H. Christopher, M. van der Burgt, "Gasification". Elsevier, EUA (2000).
- [17] Bp Statistical Review of World Energy, Junio 2004

- [18] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. Van den Broek, *Biomass and Bioenergy*, 25, 1 (2003).
- [19] I. Obernberger, T. Brunner, G. Barnthaler, *Biomass and Bioenergy*, 30, 973 (2006).
- [20] F. Preto, R. P. Allard, *Journée d'information sur les alternatives de chauffage de serre*. Sainte-Julie, 24 Janvier (2006).
- [21] R. Moral, J. Moreno-Caselles, M. D. Perez-Murcia, A. Perez-Espinosa, B. Rufete, C.
- [22] O. Maurstad, "An Overview of Coal based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology". Massachusetts Institute of Technology. Laboratory for Energy and the Environment (2005).
- [23] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Chem. Phys. Chem.* 1, 162 (2000).
- [24] S. Ghosha, S. Deb, *Energy* 31, 345 (2006).
- [25] X. E. Castells, "Tratamiento y valorización energética de residuos". Fundación Universitaria Iberoamericana. España, (2005).
- [26] A. V. Herzog, T. E. Lipman, D. M. Kammen, "Renewable Energy Sources", in *OUR FRAGILE WORLD (OFW) Challenges and Opportunities for Sustainable Development*, Volumes I, II, Eolss Publishers Oxford UK, pp. 505-536, (2001).
- [27] R. C. Saxena, D. Seal, S. Kumar, H. B. Goyal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1909 (2008).
- [28] R.L Bain, *Biomass and Solar Energy Workshops*, August 3-4. (2004)
- [29] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun, X. Ying, *Energy Conversion and Management*, 48, 87 (2007).
- [30] G. J. Stiegel, R. C. Maxwell, *Fuel Processing Technology*, 71, 79 (2001).
- [31] B. G. Miller, "Coal Energy Systems". Elsevier Academic Press, EUA. (2005).
- [32] C. Chen, M. Horio, T. Kojima, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3861 (2000).
- [33] M. L. Hobbs, P. T. Radulovic, L. D. Smoot, *Progress Energy Combustion Sci.*, 19, 505 (1993).

- [34] D.L. Klass, "Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals". Academic Press (Elsevier), USA, 286 (1998).
- [35] A. Tomita, Y. Ohtsuka, Gasification and combustión of Brown Coal, en "Advances in the science of Victorian Brown Coal", Edit. Li, Ch-Zh, 2004, Elsevier, Melbourne, Australia, 23-285 (2004).
- [36] P.K. Thallapally, B.P. McGrail, J.L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, Chem. Mater., 19, 3355 (2007).
- [37] US Department of Energy, "Basic Research Needs for Solar Energy Utilization", disponible en www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf, (2005).
- [38] A. Steinfeld, Solar Energy, 78, 603 (2005).
- [39] SANDIA LAB. www.sandia.gov. Enero/ 2008.
- [40] M. Munzinger, K. Lovegrove, "Biomass Gasification using Solar Thermal Energy. Clean Energy? – Can Do! – ANZSES", Australia (2006).
- [41] J.F. Perales Lorente, "Desulfuración de Gas de Síntesis a Alta Temperatura y Presión por Adsorción en Óxidos Regenerables". Tesis de Doctorado, Universitat Politècnica de Catalunya (2002).
- [42] W. Zhu, Y-h. Yin, C. Gao, Ch. Xia, G. Meng, Chinese Journal of Chemical Physics, 19, 325 (2006).

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPITULO 5. PROCESOS FOTO-ELECTROQUÍMICOS

R. González-Huerta¹, A. Manzo-Robledo¹, G. Oskam²,

¹Depto. Ingeniería Química Industrial. Laboratorio de Electroquímica y Corrosión,
Laboratorio de Catálisis, ESQIE-IPN. UPALM. 07738 D.F. México

² Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, Mérida, Yucatán,
C.P. 97310, México

5.1. Introducción

La foto-electroquímica describe las reacciones que pueden ocurrir en un electrodo al hacer incidir luz, por ejemplo, la luz solar, y generar una foto-corriente. La parte más interesante de esta disciplina se ubica en la oportunidad de generar productos de alto valor energético por conversión de energía solar en energía química. El producto mas deseado es el hidrógeno que es un combustible limpio, y cuando es generado por energía solar sería una manera de generar energía eléctrica inagotable y sin contaminar el medio ambiente.

Existen dos atracciones principales en el estudio de la foto-electroquímica. La primera concierne a sus fundamentos teóricos: cómo inter-accionan los fotones proporcionados por la luz en el proceso interfacial para la excitación del semiconductor y la generación de electricidad. Los estudios recaen en la energía necesaria a suministrar al semiconductor para romper la barrera de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Esta barrera es conocida en física del estado sólido como *banda prohibida*. Mientras mayor es dicha barrera, mayor es la energía que se necesita aplicar. En un material que no conduce la electricidad, ésta barrera es tan grande que, aun al aplicar mucha energía, los electrones en la BV no pueden romper la barrera de la banda prohibida para pasar a la BC. En consecuencia, este es un material aislante. En

los metales, esta barrera no existe, por consecuencia, los metales son buenos conductores.

La segunda atracción importante de la foto-electroquímica es la producción de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a partir de la electrólisis (descomposición) del agua. La contaminación atmosférica con bióxido de carbono (CO_2) y el costo cada vez mas elevado de los combustibles fósiles esta promoviendo el uso de energías alternas. Tales alternativas energéticas son, entre otras, la energía proveniente de la luz solar [1]. Existen otras aplicaciones importantes de la foto-electroquímica que analizaremos en la sección 5.4 y cuya importancia también es trascendental para el mejoramiento del medio-ambiente.

El uso de hidrógeno como combustible esta fundamentado en el hecho de que la combustión con este gas produce agua, que no contamina y no genera gases de efecto invernadero. Esta consideración es correcta si asumimos que el hidrógeno se obtiene de un proceso limpio, a través de una fuente de energía renovable como la solar, la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica, entre otras. Actualmente las tecnologías para la generación de hidrógeno a partir de energías renovables están en una etapa de desarrollo. Sin embargo, el interés por estas tecnologías esta creciendo de manera importante desde principios de éste siglo. El método más prometedor para la producción de hidrógeno es usar energía renovable, eliminando la formación de gases invernadero a través del binomio energía solar-hidrógeno.

5.2. Principales métodos para la producción de hidrógeno utilizando energía solar

En los 80s y 90s, se publicaron varios trabajos sobre la posibilidad de fabricar celdas solares foto-electroquímicas. Actualmente estos temas son un campo de investigación importante. Se pueden dividir dos tipos generales según su objetivo: la producción de

energía eléctrica, a partir de un módulo fotovoltaico, y la generación de hidrógeno, utilizando una celda foto-electroquímica. Los dos tipos de sistemas se han desarrollado simultáneamente, enfrentándose con retos específicos. En estos sistemas, el común denominador es aprovechar la luz solar como fuente de energía [2-5].

5.2.1. Electrólisis del agua

En este sistema, el agua se descompone en sus componentes primarios (fenómeno conocido como electrólisis) por medio de la energía eléctrica producida en un panel fotovoltaico. Este sistema requiere que este panel este acoplado a un electrolizador para generar hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) partiendo del agua como materia prima. Además, es necesario un sistema de almacenamiento y una planta para reconvertir el hidrógeno a electricidad, Figura 5.1.

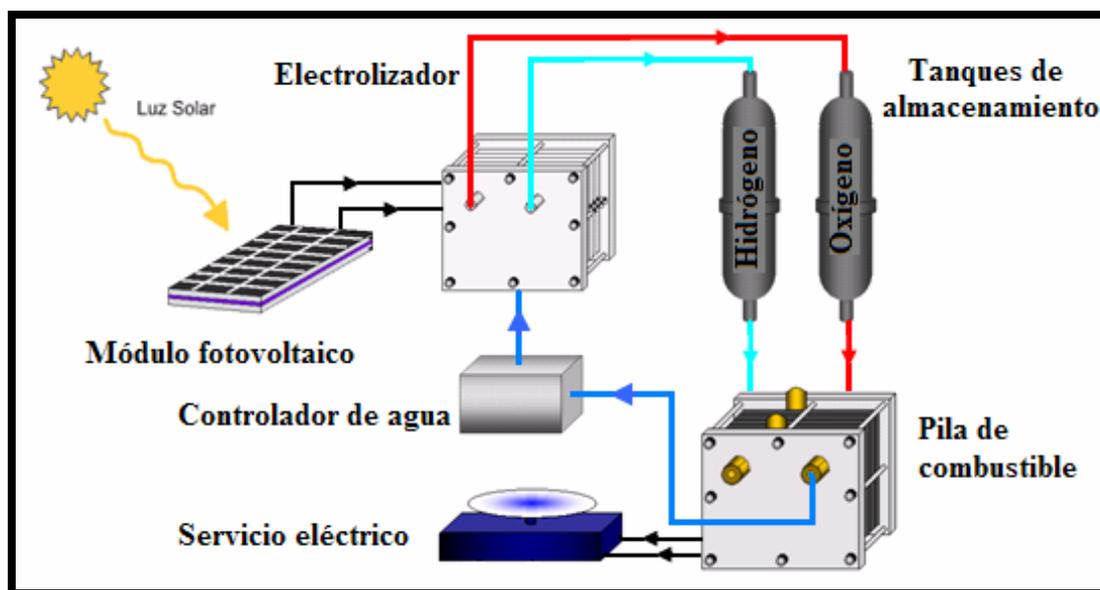


Figura 5.1. Sistema módulo fotovoltaico-electrolizador

Para este sistema, la eficiencia, en energía de la electrólisis, se define como el cociente entre el potencial teórico para la producción del hidrógeno (potencial termodinámico ideal, igual a 1.23 V) y el potencial real aplicado para llevar a cabo la electrólisis. En condiciones normales de operación, para electrolizadores comerciales, se utiliza una densidad de corriente de 1.0 A/cm^2 con un voltaje aplicado de 1.8 a 2.0 V. Por lo tanto, un electrolizador que opera a 1.9 V tendrá una eficiencia de 65% ($1.23\text{V}/1.9\text{V}$). Acoplada esta eficiencia, del sistema de electrólisis, con el 12% de eficiencia de un módulo fotovoltaico, se alcanza una eficiencia del 7.8%. Para aumentar la eficiencia es necesario operar a un menor voltaje, esto requiere mejorar los catalizadores empleados (materiales que aceleran la reacción química de descomposición del agua), sobre todo del lado de la evolución del oxígeno, ánodo.

Actualmente existe una gran variedad de sistemas módulo fotovoltaico/electrolizador que se pueden utilizar, varían significativamente en la producción de hidrógeno, eficiencia y precio, Figura 5.2.

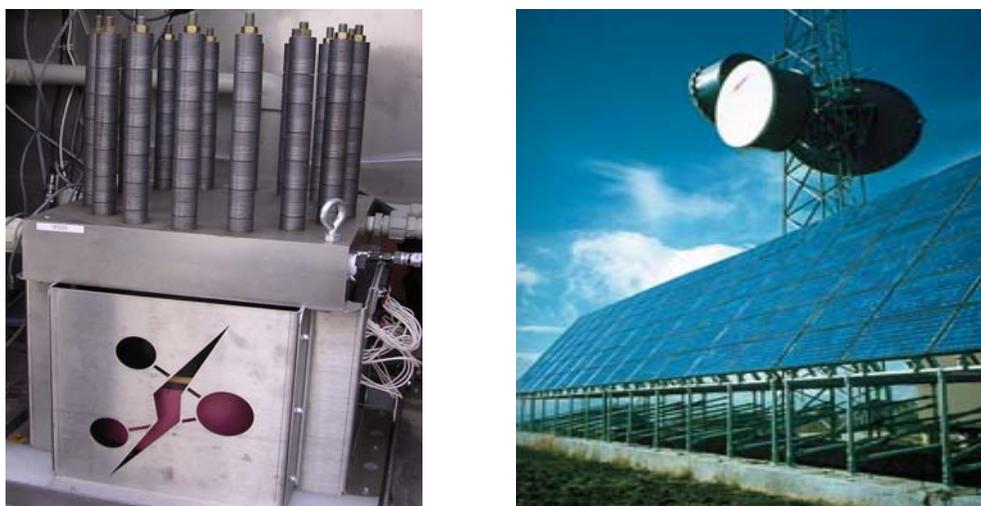


Figura 5.2. Electrolizador y módulo fotovoltaico comerciales

Las ventajas de estos sistemas es que los módulos fotovoltaicos y electrolizadores cuentan con una tecnología madura y comercial, por lo que es fácil integrarlos a sistemas generales de energía. El tamaño del electrolizador y del módulo fotovoltaico pueden ser independientes. Los módulos fotovoltaicos se pueden integrar a un sistema de baterías, como respaldo, o conectarse directamente a la red general de energía [5].

5.2.2. Foto-electrólisis del agua

El concepto en este caso es el uso de foto-celdas que son capaces de utilizar la luz del sol directamente para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno, evitando así el uso de generadores de electricidad intermediarios, como son los módulos fotovoltaicos, Figura 5.3. Este sistema con un solo dispositivo reemplaza al módulo fotovoltaico acoplado al electrolizador.

Para un sistema de foto-electrólisis, lo ideal sería no tener que aplicar un voltaje externo, una condición que no cualquier sistema puede cumplir, ya que se requieren materiales muy específicos en los foto-electrodos. En la práctica el objetivo es aplicar un voltaje externo mucho menor al utilizado en un electrolizador (2V), por ejemplo la aplicación de un voltaje externo de entre 1.0 y 1.5 V ahorraría mucha energía.

Si un sistema de foto-electrólisis mejora la velocidad de generación de hidrógeno aplicando un potencial externo al foto-electrodo; la energía que se gasta en suministrar energía eléctrica a la foto-celda tiene que ser tomado en cuenta en el cálculo de la eficiencia Figura 5.4. Para este sistema, al igual que para el de módulo fotovoltaico-electrolizador, se requiere también un sistema de almacenamiento de hidrógeno y reconversión [6].

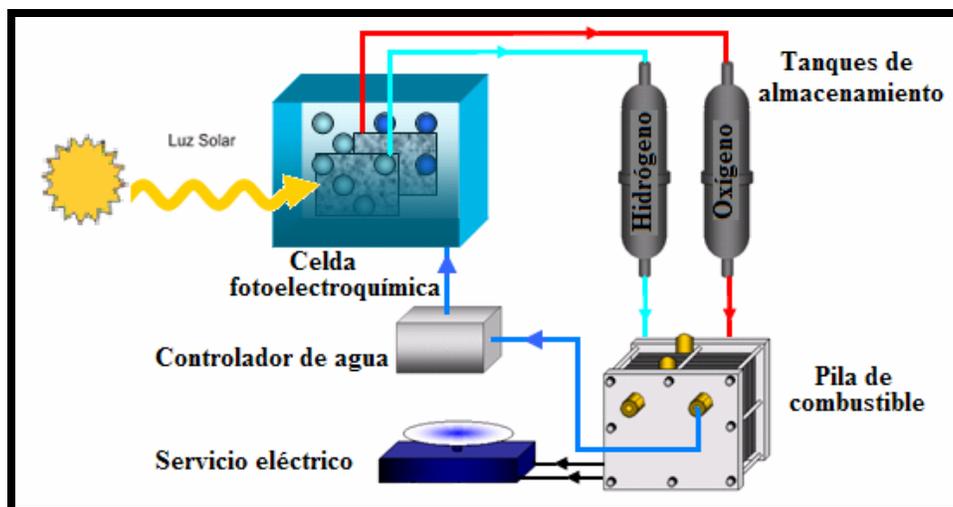


Figura 5.3. Sistema foto-electrólisis ideal

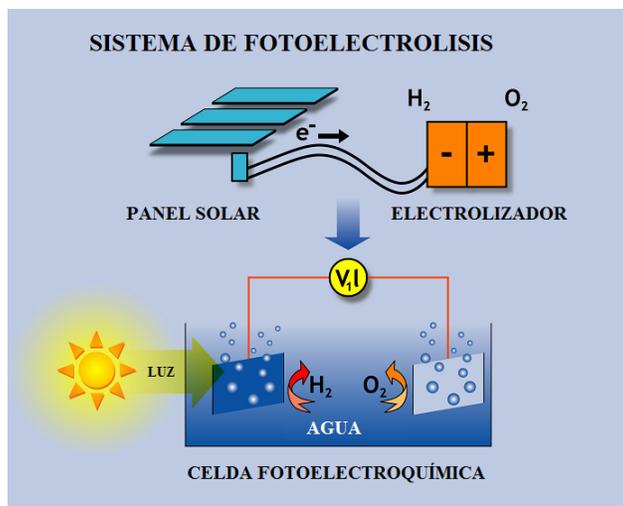


Figura 5.4. Sistema foto-electroquímico, con aplicación de un voltaje externo.

En un sistema foto-electroquímico, dependiendo del tipo del material del semiconductor, la densidad de corriente varía entre 10-30 mA/cm² a determinada intensidad de luz solar. A estas densidades de corriente, el voltaje requerido para la electrólisis es mucho menor de 2 V (voltaje para un electrolizador convencional). Este voltaje es de corriente directa y esta comprendido entre 1.0 a 1.35 V, que proporciona una eficiencia de 90-92%, y del sistema global de alrededor del 10% [5].

5.3. Foto-electrólisis: Fundamentos

La descomposición foto-electroquímica del agua esta basada en la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica dentro de un reactor (foto-celda) que contiene dos electrodos, inmersos en un electrolito acuoso. De estos dos electrodos, al menos uno esta hecho de un semiconductor sensible a la luz. En una celda foto-electroquímica se absorben fotones de luz a través de un semiconductor que utiliza la energía absorbida para llevar acabo una reacción de óxido-reducción en la interfase electrodo/electrolito. Idealmente, para que se lleve a cabo la foto-electrólisis, el valor teórico de la banda prohibida es de 1.23 eV (energía requerida para romper la molécula de agua). En la práctica, debido a las pérdidas existentes, el valor límite que se utiliza esta en el intervalo de 1.8 a 2.2 eV. La energía de la luz se utiliza para activar la reacción, que en este caso es la descomposición del agua en sus componentes hidrógeno y oxígeno. Esta es una reacción endotérmica (reacción que requiere energía o calor para llevarse a cabo) en la cual la energía solar promueve la formación de hidrógeno [7-12].

La foto-electrólisis del agua, usando una celda foto-electroquímica, involucra varios procesos en los foto-electrodos y en la interfase foto-electrodo/electrolito. A continuación se detallan brevemente estos procesos.

1. La luz absorbida en foto/electrodo genera la ionización intrínseca del semiconductor (por ejemplo en el foto-ánodo), resultando en la formación de cargas: electrones libres (e^-) en la BC y huecos (h^+) en la BV, Figura 5.5.

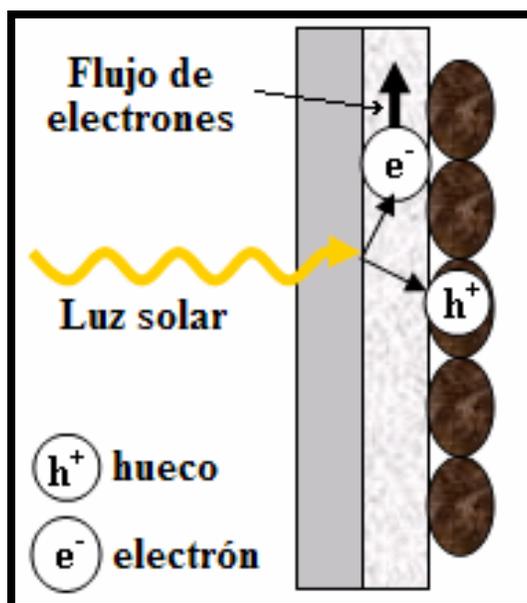


Figura 5.5. Ionización intrínseca del semiconductor

2. La oxidación del agua (pérdida de electrones) se lleva a cabo en el foto-ánodo, debido a los huecos generados, este proceso toma lugar en la interfase foto-ánodo/electrolito, Figura 5.6. En esta etapa el oxígeno gaseoso evoluciona o se libera en el foto-ánodo (Reacción de Evolución de Oxígeno) mientras que los protones migran hacia el cátodo a través del circuito interno (electrolito). Simultáneamente, los electrones generados en el foto-ánodo son transferidos por el circuito externo hacia el cátodo.

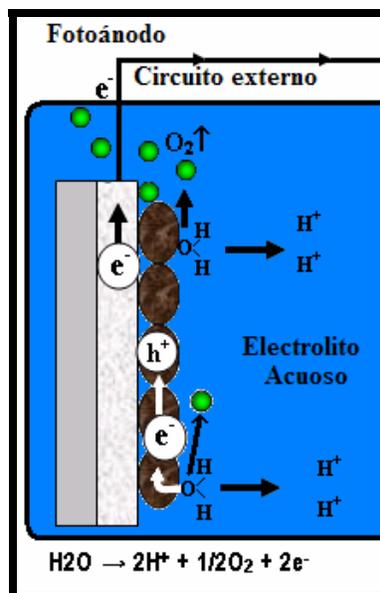


Figura 5.6. Oxidación del agua en el foto-ánodo: liberación de oxígeno gaseoso (O_2).

3. La reducción de los iones hidrógeno (ganancia de electrones) se lleva a cabo en el cátodo, generando la evolución o liberación de hidrógeno gaseoso (H_2), Figura 5.7.

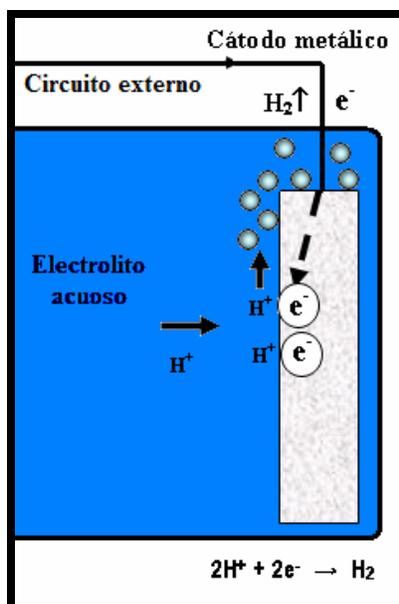


Figura 5.7. Reducción de protones en el cátodo: liberación de hidrógeno gaseoso (H_2).

Los mecanismos de evolución de hidrógeno y oxígeno son complejos e involucran muchos procesos, varios de los cuales están acompañados por transferencia de electrones. La Figura 5.8 presenta el proceso completo de la producción de hidrógeno, en base a un flujo de electrones, debido a reacciones foto-electroquímicas.

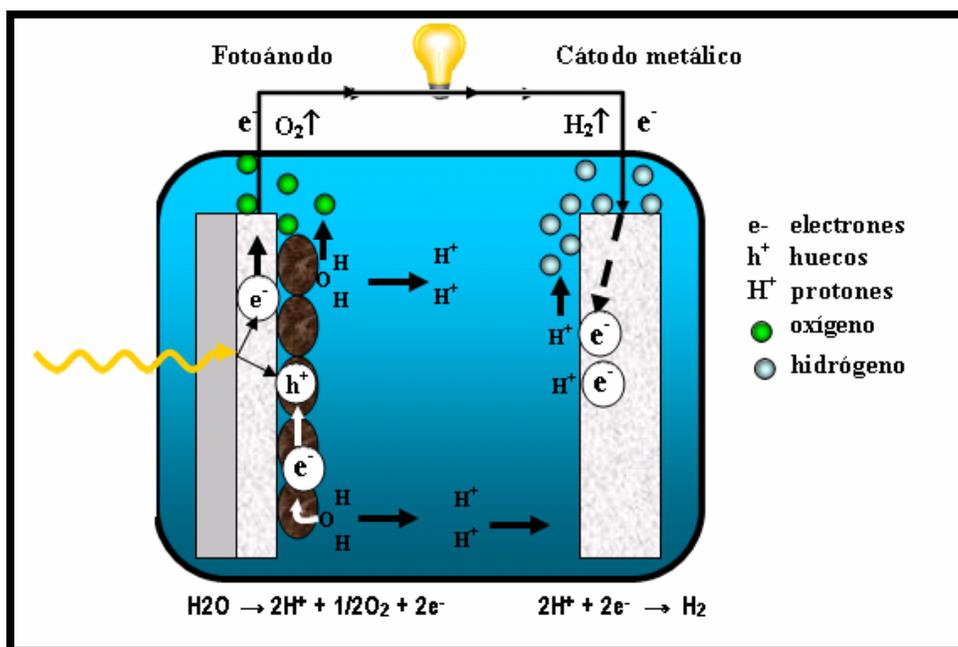


Figura 5.8. Evolución de hidrógeno y oxígeno en el proceso REDOX debido a la perturbación del foto-ánodo con luz solar.

Para entender-mejorar un sistema foto-electroquímicos es necesario:

- Identificar todas las etapas de descomposición del agua (mecanismos de reacción), determinando cuáles son las etapas más importantes y cuáles de ellas involucran transferencia de electrones.
- Aumentar la cinética de las reacciones (velocidad de reacción) más importantes que se llevan a cabo en el sistema global, a través de la selección de materiales adecuados.

Por otro lado, un parámetro importante en el desarrollo de un sistema de foto-electrólisis del agua es lograr una alta eficiencia de transferencia, incluyendo:

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

- Transporte de protones en el electrolito acuoso
- Transporte de electrones del electrodo hacia el circuito externo

El componente crítico de una celda foto-electroquímica para la generación de hidrógeno son los foto-electrodos. De acuerdo al departamento de energía de Estados Unidos, para que estos sistemas alcancen un nivel comercial deben tener una eficiencia de conversión mayor al 10%. Para poder alcanzar tales eficiencias, el material de electrodo debe llevar a cabo dos funciones fundamentales:

a) Función óptica; requerida para obtener la máxima absorción de luz solar.

b) Función catalítica; requerida para la descomposición del agua.

Las propiedades de los foto-electrodos deben satisfacer varios requerimientos eléctricos, químicos, físicos, mecánicos y ópticos. Además los materiales de los electrodos deben tener las siguientes características: alta eficiencia, durabilidad, bajo costo de manufactura, bajo costo de materiales y fácil mantenimiento. Estas propiedades y características se pueden alcanzar modificando las propiedades interfaciales y estructurales del material. Estos retos requieren nuevos desarrollos tecnológicos de síntesis y caracterización. Está documentado que las propiedades interfaciales tienen un impacto importante en las principales funciones de los foto-electrodos. Por ejemplo, la frontera de grano puede actuar como un vínculo para el transporte de carga en materiales policristalinos. De otro modo esta frontera de grano también puede actuar como trampa para la recombinación de carga electrónica (unión de un hueco y un electrón en el interior del foto-electrodo). La ciencia y la ingeniería de la interfase de materiales es un campo en el cual, recientemente, se ha hecho un progreso significativo en varios temas, los cuales se deben al desarrollo de nuevas técnicas experimentales de estudio de propiedades de superficies, en especial técnicas de monitoreo de propiedades *in-situ* durante la síntesis de los materiales. Las técnicas

modernas permiten el procesamiento de materiales con propiedades superficiales controladas que muestran desempeños específicos en distintas foto-celdas. Muchos foto-electrodos están hechos de materiales óxidos, que presentan características apropiadas para esta aplicación.

De acuerdo con la definición de eficiencia en la conversión de energía solar a energía química, ésta se determina por la energía producida por la foto-celda, contra la cantidad de hidrógeno generado y la energía recibida respecto a la cantidad de energía solar disponible para la conversión [7].

$$\text{Eficiencia fotocelda} = \frac{\text{Energía producida}}{\text{Energía recibida}} \quad (5.1)$$

La energía producida es igual a la energía disponible para ser absorbida por el foto-electrodo menos las pérdidas en la foto-celda.

$$\text{Eficiencia fotocelda} = \frac{\text{Energía absorbida} - \text{Pérdidas de energía}}{\text{Energía recibida}} \quad (5.2)$$

Por ello, los estudios de las investigaciones están dirigidos principalmente a los siguientes puntos:

- 1) Incrementar la absorción de energía solar.
- 2) Minimizar las pérdidas.

Los principales tipos de pérdidas, en un sistema de foto-electrólisis se describen brevemente a continuación, Figura 5.9:

- 1) Electrolito. El electrolito debe ser capaz de transportar protones (H^+) del fotoánodo hacia el cátodo. La composición del electrolito debe estar diseñada para maximizar esta conductividad protónica. También la separación de los electrodos se debe minimizar para reducir la caída de potencial a través del electrolito.

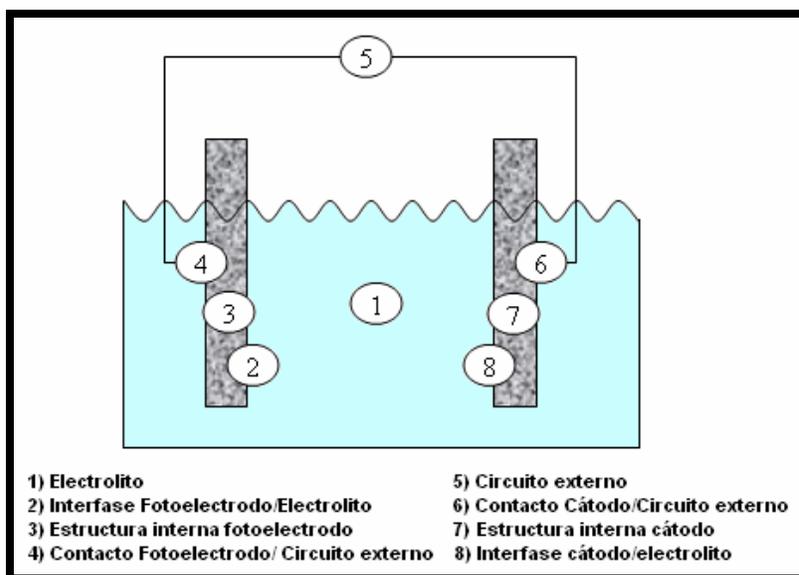


Figura 5.9. Principales pérdidas en sistemas foto-electroquímicos

- 2) Interfase foto-electrodo/electrolito. Ambos, la superficie del foto-electrodo y la composición del electrolito debe ser diseñada para optimizar la transferencia de carga eléctrica o electrones a través de la interfase.
- 3) Estructura interna del foto-electrodo. La conductividad en la estructura interna del foto-electrodo debe ser máxima, a través de los defectos químicos, para minimizar las pérdidas de energía relacionadas con el transporte de carga. También el gradiente de concentración y el gradiente de potencial deben ser favorables para lograr una buena separación de carga (electrones y huecos) y minimizar las pérdidas por recombinación.
- 4) Contacto foto-electrodo/circuito externo. Debe hacerse un contacto óhmico ideal entre el foto-electrodo y el circuito externo.
- 5) Circuito externo. El circuito externo proporciona el camino eléctrico que une a los electrodos. La resistencia de éste debe ser mínima.
- 6) Contacto cátodo/circuito externo. Debe hacerse un contacto galvánico entre el cátodo y el circuito externo.
- 7) Estructura interna del cátodo. Cuando el cátodo es metálico, por lo regular su resistencia es baja.

- 8) Interfase cátodo/electrolito. La reacción entre electrones (disponibles en el electrodo) y los protones (disponibles en el electrolito) requiere la transferencia de aquellos a través de la interfase cátodo/electrolito. Para evitar pérdidas debido a este tipo de transferencia de carga, la velocidad de la transferencia electrónica debe ser más rápida que la velocidad de llegada de los electrones y los protones a la interfase electrodo/electrolito. Además, el área superficial del electrodo debe ser grande y de bajo sobrepotencial.

5.4. Sistemas de Foto-electrólisis

En principio existen tres opciones en el arreglo de los electrodos al ensamblar una celda foto-electrolítica, Figura 5.10. Estos se caracterizan por el material (conductor o semiconductor) con el que están hechos los electrodos para la perturbación-generación de hidrógeno y oxígeno.

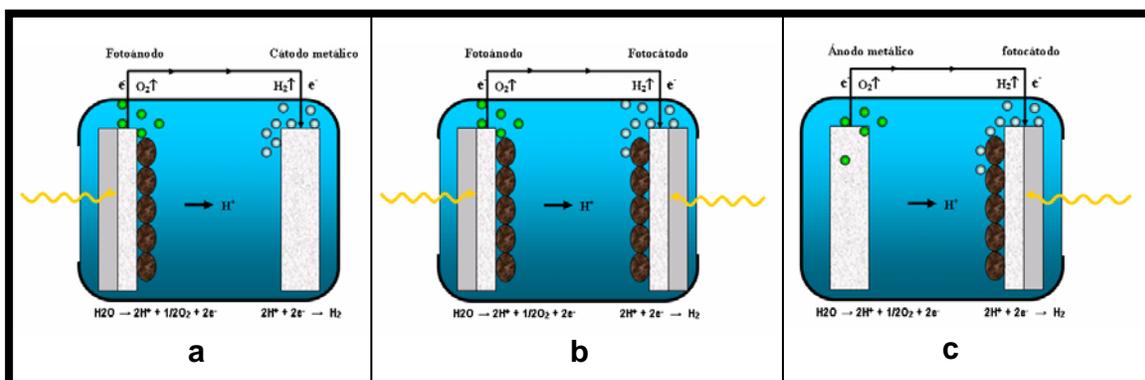


Figura 5.10. Arreglo de electrodos en sistemas de foto-electrólisis

- a)Foto-ánodo/cátodo metálico, b) Foto-ánodo/foto cátodo
 y c)Ánodo metálico/foto-Cátodo

En la Figura 5.10.a el arreglo consiste en un ánodo semiconductor, es decir, un foto-ánodo y un metal que hace la función de cátodo. Mientras que en la Figura 5.5 b el Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

ánodo y el cátodo son semiconductores, es decir, en este arreglo, los dos pueden ser irradiados con luz para activar la reacción electroquímica *redox* en la celda. Finalmente, la Figura 5.5.c presenta el arreglo en donde el cátodo es perturbado con luz (foto-cátodo) para acelerar la cinética de reducción de protones (H^+) a hidrógeno molecular (H_2).

5.4.1. Sistema foto-ánodo/cátodo metálico

Del sistema foto-ánodo/cátodo metálico, ilustrado en la Figura 5.10a, se han publicado varios sistemas para la producción de electricidad y de hidrógeno [13]. Uno de los primeros y más citados trabajos en el tema de generación de hidrógeno con luz solar se publicó en 1972 por Fujishima y Honda, y se trata de un foto-electrodo de TiO_2 [14]. El TiO_2 absorbe la luz solar, y bajo ciertas condiciones puede descomponer el agua. Este reporte generó mucho interés en el campo, aunque el sistema tenía muy baja eficiencia, dado que el TiO_2 solo absorbe luz ultravioleta (luz-UV), que corresponde a 5% del espectro solar. Otro problema con el TiO_2 es que la banda de conducción esta muy cercana al potencial de equilibrio del par redox H_2/H^+ . El TiO_2 actúa como foto-ánodo llevando a cabo la oxidación del agua, mientras que el electrón viaja al cátodo (ej. platino) para generar hidrógeno. En general, ha sido difícil encontrar materiales que sean capaces de descomponer el agua, debido a la dificultad de encontrar semiconductores que tengan las propiedades físicas y ópticas requeridas para tal fin. Aunado a la baja absorción de estos materiales a la luz visible, la eficiencia de este tipo de sistema siempre es baja. Un sistema donde se pueden generar oxígeno e hidrógeno solamente por iluminación es utilizando un semiconductor de $SrTiO_3$, pero la eficiencia es menor de 1% [15].

5.4.2. Sistema foto-ánodo/foto-cátodo

La limitada estabilidad de los semiconductores y la baja absorción de luz visible de estos materiales, debido a que su banda prohibida es muy grande, es un problema serio, para la producción de celdas foto-electroquímicas. Este problema puede resolverse usando dos electrodos foto-activos, Figura 5.10.b. Este arreglo es ampliamente utilizado en la generación de hidrógeno.

El principio es similar a la fotosíntesis en la naturaleza donde también se usan dos fotosistemas acoplados para descomponer el agua, y reducir dióxido de carbono (CO_2) a glucosa por medio de la energía producida. En una celda foto-electroquímica con dos electrodos foto-activos, los procesos de generación de hidrógeno y oxígeno requieren la absorción de dos fotones - uno en cada foto-electrodo - resultando en suficiente energía para descomponer el agua. Hay dos arreglos principales en este tipo de celdas:

- 1) Usar dos foto-electrodos sin contra-electrodos
- 2) Acoplar dos celdas con un foto-electrodo cada una, en presencia de dos contra-electrodos (electrodos metálicos). Los materiales deben ser estables, generalmente se usa un óxido metálico como electrodo para la generación de oxígeno, mientras que para la generación de hidrógeno, se utilizan semiconductores de GaP o GaInP_2 . Hasta ahora, no se han encontrado sistemas de alta eficiencia para dos foto-electrodos sin contra-electrodos [16].

Un ejemplo del uso de dos celdas foto-electroquímicas acopladas es la celda "tandem" que combina un foto-electrodo de TiO_2 sensibilizado con un tinte. El foto-electrón se transporta a un contra-electrodo de platino inmerso en una solución acuosa para generar hidrógeno, Figura 5.11. El tinte es regenerado como en la celda de Grätzel (ver sección 5.4.6) pero el electrón, en el contra-electrodo que regenera al donador de electrones en la solución, ahora es suministrado por una segunda celda foto-electroquímica. La segunda celda tiene un foto-electrodo de un semiconductor (WO_3)

que absorbe luz ultravioleta generando un hueco muy reactivo para la formación de oxígeno. De esta manera, el electrón es suministrado al contra-electrodo de la celda de Grätzel. El electrodo de WO_3 es transparente a la luz visible, que es entonces absorbida por la capa de TiO_2 sensibilizada por el tinte. Una eficiencia de 4.5% se ha reportado [17].

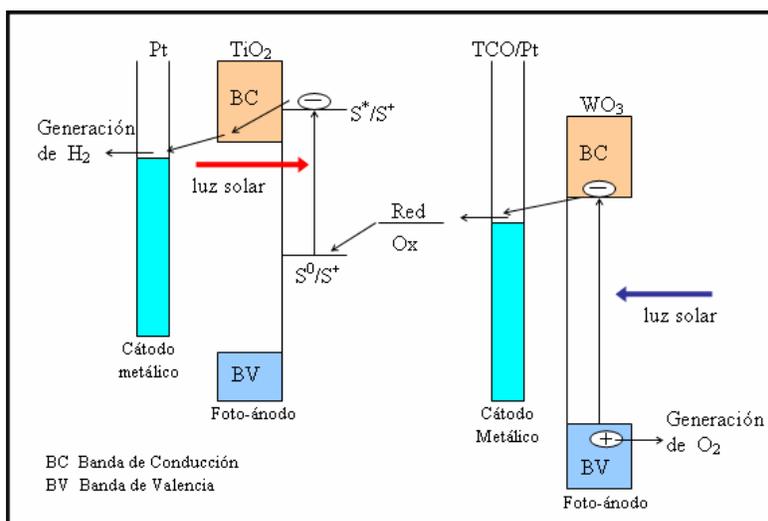


Figura 5.11. Celda "tandem" combinando dos foto-celdas. El WO_3 absorbe luz UV y se genera oxígeno, mientras que el electrón se inyecta en el contraelectrodo de una celda solar tipo Grätzel, donde se absorbe la luz visible generando un fotoelectrón que reduce al agua en un electrodo de Pt, formando hidrógeno. La luz solar incide primero en el electrodo de WO_3 y luego en el electrodo de TiO_2 sensibilizado.

5.4.3. Sistema ánodo metálico/foto-cátodo

Existen pocos ejemplos de sistemas con un semiconductor como foto-cátodo, Figura 5.10.c, en este caso se tendría una reacción de reducción, que sería ventajoso porque los materiales en general no muestran descomposición catódica. El problema mayor parece ser que, normalmente, es requerido un sobrepotencial grande para obtener una foto-corriente catódica en materiales semiconductores. Un sistema relativamente

exitoso con una eficiencia de 11.5% es el de p-InP con el par redox $V^{2+/3+}$ donde la foto-reacción es catalizada por la adsorción de rodio [18].

5.4.4. Sistemas híbridos

Hay muchas maneras de combinar semiconductores. Una combinación interesante es la de una celda foto-electroquímica con una celda solar de estado sólido, por ejemplo una unión p-n (semiconductor tipo p con un exceso de huecos y semiconductor de tipo n con un exceso de electrones). La unión p-n absorbe luz visible y provee una manera de aumentar la energía del par electrón-hueco. El ejemplo mas conocido es un sistema con una unión p-n de GaAs, cubierta con una capa de GaInP_2 (separado por una capa delgada que funciona como contacto de túnel), ver Figura 5.12. En iluminación, el GaInP_2 absorbe la luz con una energía de 1.83 eV (longitud de onda menor de 678 nm) para generar un par electrón-hueco; el foto-electrón reduce el agua para generar hidrógeno, mientras que el hueco se transporte al n-GaAs de la unión p-n. En la unión p-n se absorbe la luz con energía entre 1.43 eV (867 nm) y 1.83 eV (678 nm) generando un hueco en la banda de valencia de GaAs. Mientras tanto, el electrón se recombina con el hueco suministrado por el GaInP_2 . El hueco se transporta al contra-electrodo para generar oxígeno. Este sistema tiene el record de eficiencia para la generación de hidrógeno de 12.4% [19]. La principal desventaja de este sistema es que los materiales son costosos.

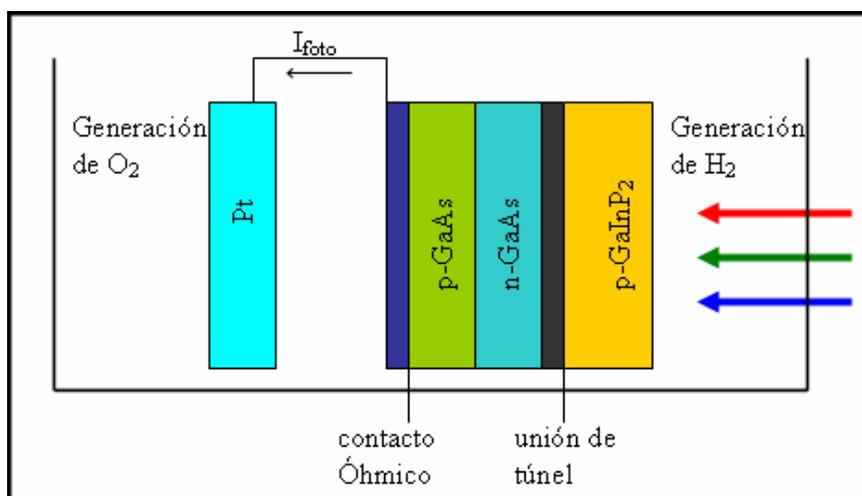


Figura 5.12. Ilustración esquemática de la celda foto-electroquímica con la eficiencia más alta para la generación de hidrógeno.

5.5. Aplicaciones alternas de la foto-electroquímica

La foto-electroquímica es una técnica importante en la producción de hidrógeno. Sin embargo, ésta también tiene otras aplicaciones interesantes y de alto impacto ambiental que tienen que ver con la reducción (u oxidación) de gases o especies solubles peligrosas para el medio-ambiente; así como la generación de electricidad por medio de una energía renovable como lo es el sol. A continuación se describen brevemente tales aplicaciones.

5.5.1 Reducción de bióxido de carbono

Aunque la industria de los combustibles fósiles ha sido el principal factor de desarrollo económico por más de un siglo, no fue sino hasta la década de los 70's que la contaminación del aire derivada de su uso excesivo se convirtió en un tema político. Alrededor de 10^9 toneladas de CO₂ son producidas cada año [20]. Si continuamos generando esta cantidad de CO₂, su concentración alcanzará valores 48% mayores de

aquella que existía en el año 2000. Este gas, junto con el N_2O (óxido nitroso) y el CH_4 (metano), son los responsables del calentamiento global (efecto de invernadero). No es necesario enfatizar en las drásticas consecuencias que se viven actualmente.

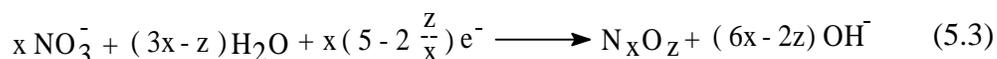
Varios esfuerzos para reducir CO_2 se han llevado a cabo. Por ejemplo, Kaneco et al [21, 22] estudiaron la reducción electroquímica de CO_2 en electrodos de cobre. Los resultados de estos investigadores mostraron que el CO_2 es reducido a metano, etileno, monóxido de carbono y ácido fórmico; dependiendo del electrolito soporte. En este proceso de reducción no sólo el CO_2 se reduce. Existe una competencia entre la degradación de CO_2 y la reducción del agua para formar H_2 . La variación de la longitud de onda y/o el potencial aplicado (así como el catalizador empleado) podría permitir el control de esa competencia y selectividad de la reacción hacia la reducción de CO_2 .

La reducción de CO_2 a celulosa ocurre de manera natural en el proceso de la fotosíntesis. Este proceso incluye la reducción foto-electroquímica de agua a hidrógeno y oxígeno. Subsecuentemente, conlleva a la formación de CH_2O debido a la reacción química entre el H_2 y el CO_2 . Este proceso natural puede proporcionar una idea para “fijar” CO_2 atmosférico por métodos foto-electroquímicos artificiales. La mejor opción es obtener metanol a partir del CO_2 excedente en la atmósfera.

5.5.2. Reducción de especies nitradas

Como se ha enfatizado, en nuestros días los problemas de la contaminación ambiental son un tema de interés creciente que deben tomarse en cuenta. Algunos contaminantes de alto impacto para los ecosistemas terrestres son los llamados NO_x . Los NO_x producidos por la combustión en automóviles y plantas industriales precipitan produciendo la conocida “lluvia ácida”. Esta degradación es un reto para las ciencias

encargadas del medio-ambiente, debido a que es una reacción a transferencia de carga multi-electrónica [23a]. Una ruta posible puede representarse como [23b]:



Recientemente [24] la adsorción-reducción electroquímica de gases nitrados (NO , NO_2 y N_2O) fue estudiada en electrodos de diamante dopado con boro. Los resultados obtenidos mostraron que dicha reducción electroquímica hacia N_2 es posible durante la adsorción-desorción de NO_2 en la superficie del semiconductor, debido a un cambio en el pH que promueve la producción-adsorción del ion NO_3^- . Por otro lado, la descomposición foto-catalítica de NO_x ha sido estudiada en electrodos de TiO_2 [25]. Dos rutas para la preparación de superficies con este semiconductor fueron utilizadas: Dispersión convencional de plasma y dispersión de plasma líquido. Los resultados en este trabajo demostraron que el segundo método de depósito es el más adecuado para la degradación de los NO_x . En los trabajos de investigación descritos anteriormente existen dos situaciones importantes (i) el método de preparación es de suma importancia para la actividad catalítica del catalizador a utilizar y (ii) la generación-concentración de protones (H^+) vía electroquímica permite la reducción de los óxidos de nitrógeno, NO_x . Sin embargo, es importante controlar dicha producción de protones para un mejor rendimiento y selectividad de la reacción hacia la formación de nitrógeno molecular.

5.5.3. Tratamiento de aguas vía foto-electroquímica.

Una ecuación estequiométrica general para un proceso de foto-oxidación heterogéneo de compuestos orgánicos, hacia una mineralización completa, está dada por:



La oxidación por medio de la luz es un campo prometedor para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. En el trabajo de Lana et al. [26], TiO_2 modificado con nano-partículas de Ru_xSe_y fue utilizado para oxidar ácido fórmico. Los resultados de estos autores mostraron que, bajo radiación UV, el electrodo de TiO_2 modificado con las nano-partículas mejora el carácter foto-electrocatalítico del material y, por lo tanto, una oxidación más efectiva de ácido fórmico a CO_2 .

5.5.4. Degradación foto-electroquímica de H_2S

Las bacterias convierten los sulfitos y sulfatos orgánicos a H_2S . Este proceso provoca que el H_2S se mezcle con el gas natural y si éste está presente en más del 10% en la mezcla, el gas no puede usarse para fines comerciales [20].

La descomposición foto-electroquímica de H_2S en electrodos de CdSe utilizando únicamente luz tiene una eficiencia del 18% [27]. Sin embargo, procesos foto-electrocatalíticos y el uso de foto-celdas a dos electrodos podrían incrementar la eficiencia de la conversión [28].

5.5.5. Síntesis foto-electroquímica

Hemos visto que la reducción de nitratos puede llevar a la formación de nitrógeno molecular que, evidentemente, no es un gas peligroso para el medio ambiente. Pero también, esta reducción activada electroquímicamente, produce amoníaco. Por ejemplo, en el trabajo de Ruben et al. [29], el amoníaco fue el producto principal en la reacción electroquímica sobre electrodos de diamante dopado con boro. Este compuesto es de

alto interés comercial a nivel industrial. La producción de metanol (usado como combustible) puede ser posible al reducir CO₂. Mientras que productos orgánicos de bajo peso molecular se pueden obtener de la oxidación de moléculas orgánicas de alto peso molecular que se utilizan como combustibles fósiles.

5.5.6. Generación de electricidad en celdas foto-electroquímicas

Para generar electricidad de manera continua bajo iluminación, la celda foto-electroquímica debe ser completamente regenerativa, es decir, que no se produzca ningún cambio químico en la celda con el flujo de corriente. Esto implica que los procesos de óxido-reducción en el foto-electrodo de trabajo y en el contra-electrodo (cátodo metálico) sean reacciones reversibles del mismo par redox. En general se usan semiconductores monocristalinos, con banda prohibida menor a 2.5 eV para garantizar alta absorción de luz visible. Estos semiconductores pueden ser Si, GaAs, CdSe, WSe₂, etc., capaces de llevar a cabo los procesos de oxidación en el foto-electrodo. Estos sistemas tienen una gran desventaja: en general los semiconductores no son estables en soluciones acuosas, por lo que es necesario evitar la corrosión del material. Esto se puede lograr hasta cierto punto usando solventes no-acuosos y/o estabilizadores o catalizadores que se adsorben en la superficie, aunque estos sistemas no alcanzan un tiempo de vida útil de 25 años, que es lo ideal. Una desventaja adicional es que los materiales generalmente son costosos.

Un ejemplo de una foto-celda con un foto-electrodo (foto-ánodo) para generar electricidad, es la de silicio en una solución de metanol con un par redox de compuestos de ferroceno (Fc). Por ejemplo, Me₂Fc / Me₂Fc⁺ (Me = metil-). Al incidir luz se genera un par electrón-hueco en el silicio, y el foto-hueco oxida al Me₂Fc. El electrón se transporta por el circuito externo al contra-electrodo (cátodo) para reducir al Me₂Fc⁺. La eficiencia de esta foto-celda es mayor al 10% [30]. Otro sistema interesante es el uso de

n-Si (catalizado con platino) con la superficie de silicio pasivada por una capa de óxido, y el par redox Br^-/Br_2 en una solución acuosa; con una eficiencia reportada del 10% [31].

Otro ejemplo muy conocido y más prometedor, para aplicaciones comerciales en la generación de electricidad, es la celda Grätzel o celda solar sensibilizada por un tinte. Esta celda es una combinación de materiales, ya que se toma un semiconductor muy estable, con una banda de energía prohibida grande, y un sistema que presente una alta absorción de la luz visible, Figura 5.13.

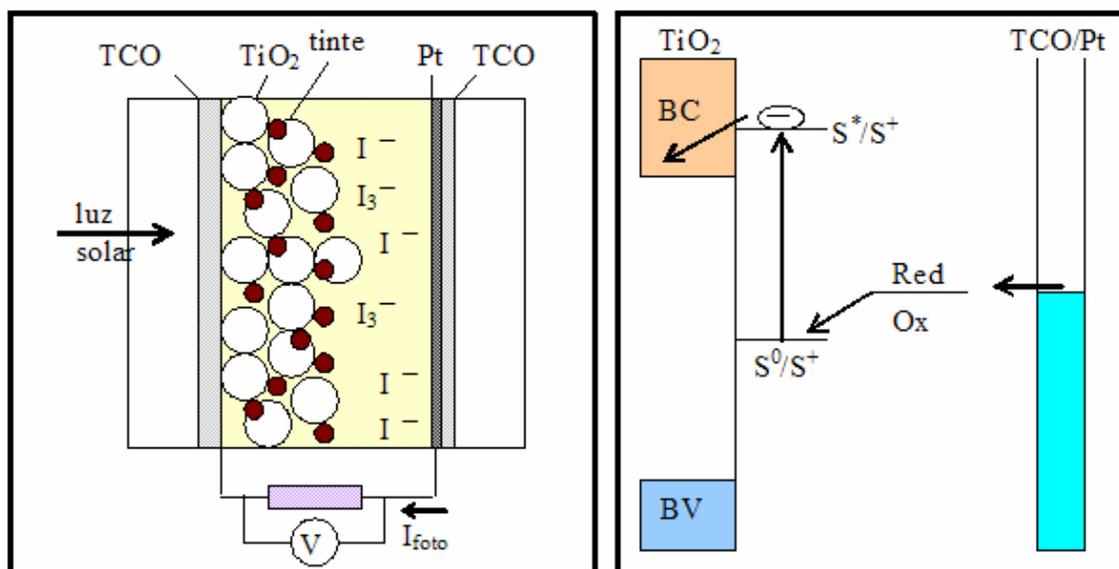


Figura 5.13. La celda solar sensibilizada por tinte. El sustrato es vidrio con una capa de un conductor transparente de óxido (TCO), cubierta con la capa mesoporosa de TiO_2 sensibilizada. Al lado derecho se muestra el diagrama de energía correspondiente.

La celda consiste de una capa mesoporosa (alta porosidad) de nanopartículas de TiO_2 como electrodo de trabajo. Dado que el TiO_2 solo absorbe la luz UV, que corresponde a 5% del espectro solar, el electrodo está sensibilizado a la luz visible por adsorción de un tinte molecular. Como consecuencia de la alta porosidad (50%) y tamaño de partícula

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

(del orden de nanómetros), el área superficial del electrodo de trabajo es muy grande y permite adsorber una gran cantidad de moléculas sensibilizadoras. El tinte entonces absorbe luz visible y, si los niveles de energía del estado excitado del tinte están arriba de la energía de la banda de conducción del TiO_2 en la superficie, un electrón se puede inyectar del estado excitado del tinte en la banda de conducción. El tinte se regenera al aceptar un electrón del donador del par redox en la solución electrolítica. En el contra-electrodo, que consiste de un conductor catalizado por depósito de islas de platino, el donador se regenera al aceptar un electrón cerrando el circuito, haciendo a la celda completamente regenerativa. La eficiencia llega al 11% [32, 33]. Varias compañías están intentando comercializar esta celda solar foto-electroquímica.

A manera de conclusión podemos decir que el estudio de las celdas solares foto-electroquímicas es de gran interés científico en nuestros días. Existe gran actividad direccionada al estudio de diferentes tipos de celdas. Estos estudios incluyen formular nuevos conceptos referentes a la descomposición del agua y verificar aquellos antiguos. Temas considerados de alto interés son los sistemas de producción de hidrógeno en suspensiones de nano-partículas de óxidos de metales sin aplicar un campo eléctrico. La búsqueda de nuevos materiales sigue siendo relevante; debido a las ventajas que presentan estos sistemas. Algunas áreas de investigación son el estudio de óxidos de metales complejos, cinética de los procesos de reducción y oxidación, síntesis de partículas pequeñas de semiconductores, una gran variedad de celdas tipo "tandem" y sistemas de membranas que contienen partículas del material foto-activo para separar el hidrógeno y el oxígeno.

Referencias

- [1] A. Morales Acevedo, "La electricidad que viene del sol: una fuente de energía limpia", Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V. 1996.
- [2] Y. Ya, Y. Gurevich, V. Pleskov and Z.A. Rotenberg, "Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York and London, 1980.
- [3] G.J. Conibeer, B.S. Richards, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2703 (2007).
- [4] D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, M. Pien, *Solar Energy* 79, 544 (2005).
- [5] E. Bilgen, *Energy Conversion and Management* 42, 1047 (2001).
- [6] J.A. Turner, "Semiconductor Materials and Tandem Cells for Photoelectrochemical Hydrogen Production", plenaria, VI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Zacatecas 2006.
- [7] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 521 (2005)
- [8] Yu. V. Pleskov, M.D. Krotova, *Electrochim. Acta* 38, 107 (1993).
- [9] P.J. Sebastian, N.R. Mathews, X. Mathew, M. Pattabi, J. Turner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 123 (2001).
- [10] O. Khaselev, A. Bansal, J.A. Turner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 127 (2001).
- [11] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 991 (2002).
- [12] C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch, *J Chem Ed.*, 80(12) 1471 (2003).
- [13] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2002.
- [14] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, 37 (1972).
- [15] J. G. Mavroides, J. A. Kafalos, D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.* 28, 241 (1976).
- [16] A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.* 100, 13061 (1996).
- [17] M. Grätzel, *Nature* 414, 338 (2001).
- [18] A. Heller, B. Miller, F. Thiel, *Appl. Phys. Lett.* 38, 282 (1981).
- [19] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* 280, 425 (1998).

- [20] J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science*. KA/PP, New York. Second Edition. 2000.
- [21] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta. *Energy & Fuels*, 20, 409 (2006).
- [22] P. Friebe, P. Bogdanoff, N. Alonso-Vante and H. Tributsch. *J. of Catalysis*, 168, 374 (1997).
- [23] a) A. Manzo-Robledo. Tesis de Doctorado, Universidad de Poitiers, Francia. 2004.
b) L. A. Estudillo-Wong. Tesis de Licenciatura (en proceso). ESQIE-IPN. México, 2008.
- [24] A. Manzo-Robledo, C. Levy Clement, N. Alonso-Vante. *Langmuir*. 23, 11413 (2007).
- [25] F. Toma, G. Bertrand, S. Chwa, C. Meunier, D. Klein, C. Coddet. *Surface and Coatings Technology*, 200, 5855 (2006).
- [26] T. Lana Villarreal, P. Bogdanoff, P. Salvador, N. Alonso-Vante. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 83, 347 (2004).
- [27] R. C. Kainthla, J. O'M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 23 (1987).
- [28] C. L. K. Tennakoon, R. C. Bhardwaj, J. O'M. Bockris. *J. Appl. Electrochem.* 26, 15 (1990).
- [29] C. Ruben, E. Galun, H. Cohen, R. Tenne, r. Kalish, Y. Muraki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. M. Butler, C. Levy-Clement. *J. Of Electroanal. Chem.* 396, 233 (1995).
- [30] M. Rosenbluth, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4689 (1986).
- [31] Y. Nakato, H. Yano, H. Tsubomura, *Chem. Lett. Volumen*, 987 (1986).
- [32] Inicial de autor Grätzel, *Inorg. Chem.* 44, 6841 (2005).
- [33] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Y. Han, *Jap. J. Appl. Phys. Part 2 - Letters & Express Letters* 45, L638 (2006).

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPITULO 6. BIOENERGÍA Y BIOHIDRÓGENO

Salvador Carlos¹, Lourdes Díaz¹ y Rodrigo Patiño^{2*}

¹ Recursos Naturales y Energéticos, CINVESTAV-IPN. Unidad Saltillo

² Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN. Unidad Mérida

6.1. Fuentes biológicas de energía

La bioenergía se produce a partir de la liberación de la energía química almacenada en materia prima de origen biológico. Ha sido utilizada desde que el hombre descubrió el fuego y lo aprovechó para generar calor o para cocinar. En el contexto actual, la bioenergía ha tomado especial relevancia debido a las ventajas ambientales que ofrece. En nuestros días, términos como biocombustibles, biomasa, bioprocesos, biotecnología son cada vez más empleados en la vida cotidiana de la sociedad en general. Sin embargo, aun quedan barreras importantes por superar para que esta alternativa sea mejor posicionada en el sector energético contemporáneo. Para entender tal situación, presentaremos los conceptos fundamentales de la bioenergía, las materias primas y los procesos de transformación.

* Las direcciones electrónicas de los autores son: salvador.carlos@cinvestav.edu.mx, lourdes.diaz@cinvestav.edu.mx y rtarkus@mda.cinvestav.mx



Figura 6.1. El girasol es uno de los símbolos de la bioenergía por su origen biológico, su parecido con el sol y su potencial energético. Foto: alkimiaesenciasflorales

Las siguientes definiciones serán frecuentemente utilizadas en lo subsiguiente, por lo tanto es importante tenerlas presentes:

Biomasa: es la materia orgánica obtenida a partir de un proceso biológico natural o provocado que puede ser utilizada como fuente de energía.

Biocombustible: combustible de origen biológico cuya materia prima es renovable.

Bioproceso: proceso de origen biológico utilizado para transformar una materia prima en un producto secundario, en este caso, en energía.

Bioenergía: energía obtenida a partir de la biomasa mediante un proceso de transformación.

Materias primas

En algunas clasificaciones aparece el concepto de **biomasa natural**, que se define como aquellos recursos biológicos generados sin necesidad de intervención humana.

Estos recursos provienen principalmente de lugares silvestres y son la fuente principal de energía en comunidades rurales cercanas a bosques y selvas. La leña colectada de uso doméstico es un ejemplo claro de biomasa natural. El proceso de transformación es la combustión directa sin necesidad de tecnología específica. Por esta razón, el interés principal de la presente sección se concentrará en los otros dos grandes grupos de la biomasa: residual y cultivos energéticos.



Figura 6.2. Fuente de biomasa natural.

La **biomasa residual** se extrae de la materia orgánica remanente de diversas actividades humanas y se divide a su vez en (i) residuos líquidos o biomasa húmeda y en (ii) residuos sólidos, que en su mayoría se consideran biomasa seca. La biomasa húmeda está constituida por aguas residuales que provienen tanto de industrias como de desechos urbanos. Las industrias agroalimentaria, ganadera, cervecera y papelera, entre otras, generan una gran cantidad de residuos líquidos con alto contenido orgánico. La biomasa residual seca, por su parte, es generada a partir de actividades como la ganadería, la agricultura y algunas industrias de transformación, como la maderera y la agroalimentaria.



Figura 6.3. Fuentes de biomasa residual

Muchos de los residuos orgánicos pueden ser utilizados como materia prima básica para la síntesis de productos útiles en otras actividades o bien para satisfacer necesidades de la vida cotidiana. Por ejemplo, las cáscaras de algunas frutas se emplean para la fabricación de fertilizantes, fibras textiles, aceites de uso industrial, tabaco, condimentos, colorantes, esencias de perfumería, fármacos, etc. Sin embargo, en general, los residuos orgánicos son desechados a cuerpos acuíferos o al suelo causando problemas de contaminación; en algunas de las cuencas de México, esta problemática es tal que el agua no es apta para ser utilizada en ninguna actividad humana debido a su alto índice de contaminación. En ciertos lugares, la población sufre por la escasez de agua potable y por los malos olores provenientes de los ríos y suelos contaminados. Esto representa un área de oportunidad importante para el aprovechamiento de residuos: por un lado la transformación de residuos permite la disminución o eliminación de la contaminación y, al mismo tiempo, se puede generar energía.

Los **cultivos energéticos** son aquellos cuyo objetivo es la producción de materia prima para la generación de energía, principalmente biocombustibles. Se pueden distinguir tres tipos de cultivos energéticos: de consumo, secundarios y exclusivos. Los de consumo son cultivos de plantas cuya utilidad primaria es el consumo humano,

ejemplos de estos cultivos son el maíz, la caña de azúcar, el cacahuete, la soya y el girasol, entre otras oleaginosas. Este tipo de cultivos han despertado polémica en la comunidad internacional, sobre todo el cultivo de maíz, porque una gran cantidad de la producción es susceptible de destinarse a la generación de biocombustibles en lugar de utilizarse para satisfacer necesidades de alimentación, esto puede traer como consecuencia el aumento de precios en las materias primas para la producción de alimentos con su obvia repercusión en muchos de los países consumidores. Por esta razón, los gobiernos buscan establecer políticas adecuadas para reactivar las actividades agrícolas y tener la capacidad de producir materia prima para ambos sectores (energético y alimentario).

Los cultivos secundarios permiten el empleo de los residuos obtenidos en el proceso de producción para generar energía. La caña de azúcar y el maíz también caben en este tipo de cultivos por que la materia residual (bagazo, olotes, etc.) tiene potencial para la producción de biocombustibles. Otros cultivos como el agave, el aguacate, el café, el arroz, el trigo, el algodón, la papa, entre otros, tienen un potencial elevado para generar biocombustibles. Los cultivos exclusivos, por su parte, emplean plantas que se utilizan únicamente como materia prima para generar energía, es decir, no tienen una repercusión en el sector alimentario o en otras actividades humanas. Entre estas plantas se encuentran la yuca, el eucalipto, plantas silvestres y algunas especies de higuera (*Ricinus communis*) y de piñón mexicano (*Jatropha curcas*). Los cultivos acuáticos (algunas especies de algas) también se clasifican como de tipo exclusivo.

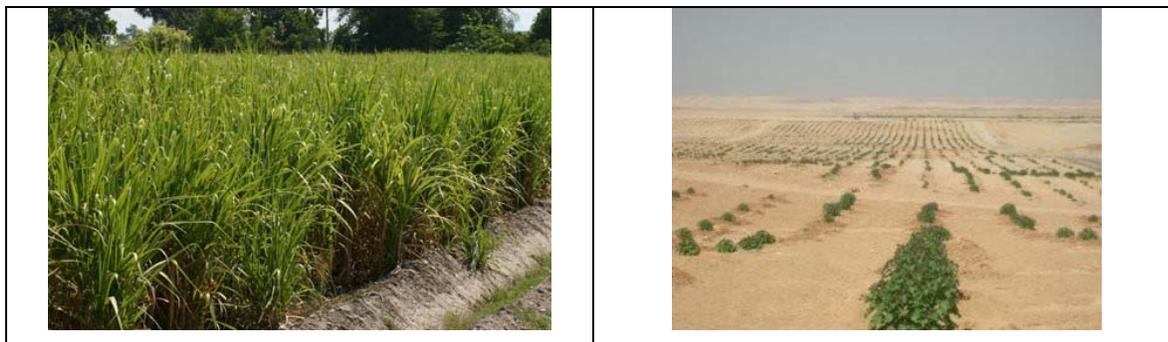


Figura 6.4. Cultivos energéticos. A la izquierda, caña de azúcar, y a la derecha, *Jatropha curcas*.

Procesos de transformación

Existen básicamente tres tipos de procesos para la transformación de la biomasa: extractivos, biológicos y termoquímicos. Cada uno de ellos se utiliza en función de la naturaleza de la materia prima y del tipo de energía que se busque obtener. Los **procesos extractivos** son utilizados principalmente para la obtención de biocombustibles como el biodiesel y el bioetanol. Por lo tanto, en este tipo de procesos se utiliza la biomasa proveniente de los cultivos energéticos, así como algunos tipos de residuos principalmente sólidos. El bioetanol es un alcohol, como el que se encuentra en la cerveza y el vino. Se obtiene a partir de la fermentación de biomasa alta en carbohidratos, es decir, almidones, azúcares o celulosas. Además, el bioetanol puede ser utilizado como un aditivo en los combustibles convencionales para vehículos reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero. Algunos motores de combustión ya funcionan exclusivamente con este biocombustible. La figura 6.5 muestra un esquema general del proceso de producción de bioetanol.

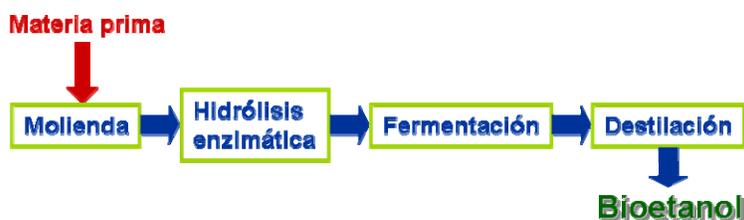


Figura 6.5. Diagrama simplificado del proceso de producción de bioetanol

Por su parte, el biodiesel se fabrica a partir de la combinación de un alcohol, usualmente metanol, con un aceite vegetal, una grasa animal o grasas recicladas (como los aceites para cocinar). Su uso como aditivo en los combustibles ayuda a reducir considerablemente la emisión de gases de efecto invernadero; la proporción en mezclas con diesel normal van desde un 20% hasta un 50%. Sin embargo el biodiesel puede utilizarse como sustituto del diesel de origen fósil y puede ser considerado como un combustible alternativo. La figura 6.6 presenta un esquema general del proceso de producción de biodiesel



Figura 6.6. Proceso de producción de biodiesel.

En los **procesos biológicos** intervienen directamente organismos vivos para la transformación de la biomasa. Algunos ejemplos son la digestión anaeróbica (realizada por bacterias) y la fotosíntesis (llevada a cabo por micro-organismos acuáticos como las algas). La digestión anaeróbica es un proceso de degradación de materia orgánica efectuado por bacterias que viven en ausencia de oxígeno. Las moléculas complejas son transformadas progresivamente en diversas etapas en un biogás compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono. El metano puede ser utilizado en la Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

generación de energía a partir de su combustión o empleado con mecanismos de cogeneración como las turbinas y las celdas de combustible. Por otro lado, algunas especies de algas tienen la capacidad de transformar el agua y la energía solar en hidrógeno y oxígeno en un proceso conocido como biofotólisis o fotodisociación biológica. Otras especies pueden producir espontáneamente hidrocarburos que pueden utilizarse directamente como combustible líquido de alta energía.

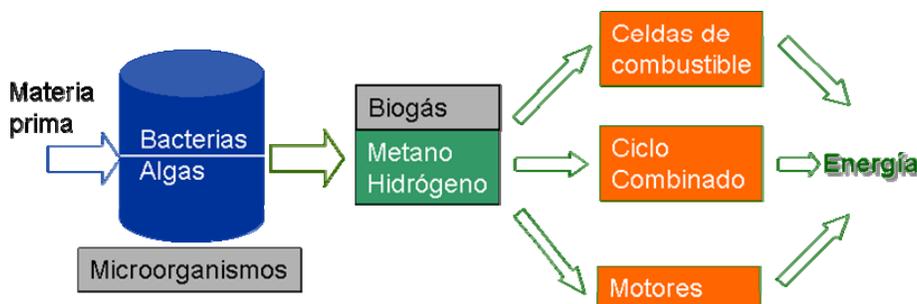


Figura 6.7. Generación de energía mediante procesos biológicos

Los **procesos termoquímicos** transforman la biomasa mediante reacciones químicas a altas temperaturas ($300^{\circ}\text{C} - 1500^{\circ}\text{C}$). Generalmente este tipo de procesos utiliza como materia prima la biomasa residual sólida y se obtienen combustibles sólidos (carbón vegetal), líquidos (biocarburantes, aceites, aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos) y gaseosos (gas de síntesis, hidrógeno, metano).

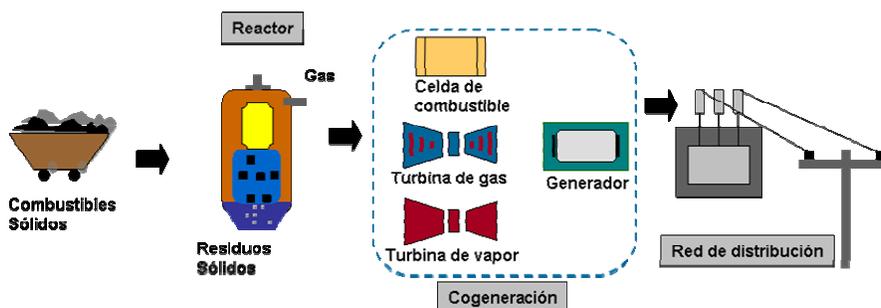


Figura 6.8. Transformación de biomasa vía procesos termoquímicos

Los principales procesos termoquímicos son:

Combustión: es una reacción química que consiste en la combinación a alta temperatura de un combustible y un agente oxidante (oxígeno o aire) para producir gases calientes y liberar energía. La combustión se considera completa cuando el total del combustible reacciona con el oxígeno.

Gasificación: es la transformación de los combustibles sólidos mediante un agente gasificador (aire o vapor de agua) en gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono), nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuros y agua. Se trata de una combustión incompleta a temperaturas entre 600°C y 1500°C.

Pirólisis: consiste en la transformación de combustibles sólidos a altas temperaturas y en ausencia total de oxígeno. En procesos lentos, a temperaturas entre 300°C y 500°C, se obtiene carbón vegetal. En procesos rápidos, del orden de segundos, a temperaturas entre 800°C y 1200°C, se obtienen mezclas de compuestos orgánicos de aspecto aceitoso y con pH ácido, conocidas como aceites de pirólisis.

Licuefacción: es la conversión de un combustible sólido en líquido. Mediante este proceso la materia prima se transforma utilizando hidrógeno o monóxido de carbono para obtener un combustible líquido sintético, además de una mezcla gaseosa compuesta principalmente por anhídrido carbónico y metano.

Ventajas y desventajas

La principal ventaja de las fuentes biológicas de energía es que se trata de recursos renovables, es decir, su periodo de regeneración es muy corto, por lo que no se corre el riesgo de que se agoten. En el caso de la biomasa residual, la materia prima

corresponde a desechos de diversas actividades del hombre, esto significa que se generarán mientras existan asentamientos humanos, lo cual es un hecho garantizado. En este sentido, la producción de este tipo de biomasa no representa un costo adicional para la generación de energía, además que su aprovechamiento energético implica también un beneficio ambiental. Por otro lado, el uso de fuentes biológicas de energía tiene un potencial importante para reducir emisiones de gases de efecto invernadero. Por ejemplo, el CO₂ liberado en los procesos de transformación es el mismo que se acumuló mediante la fotosíntesis, por lo que el balance de emisión es cero. Por otro lado, es posible disminuir la cantidad de metano (considerado también como gas de efecto invernadero) en la atmósfera, ya que existe la posibilidad de utilizarlo en sistemas de cogeneración. Además de todo lo anterior, los cultivos energéticos puede ser una base importante para activar o reactivar el sector agrícola diversificando los cultivos y generando empleos de manera directa (personal en las áreas de cultivo) e indirecta (personal para transporte y transformación de materias primas).

Sin embargo, las fuentes biológicas de energía presentan también desventajas respecto a las fuentes convencionales. Por ejemplo, la biomasa tiene una menor densidad energética que los combustibles fósiles. Un kilogramo de biomasa genera casi tres veces menos energía que un litro de gasolina convencional. Además, el costo de los combustibles fósiles es poco elevado en relación a ciertos tipos de biomasa como la proveniente de los cultivos energéticos. De la misma manera, las plantaciones de vegetales energéticos suelen requerir grandes extensiones territoriales, lo que puede representar una desventaja. Por otro lado, la biomasa exige una etapa de preparación previa a su transformación, esto implica procesos de trituración, tamización, deshidratación, entre otros. En algunos casos la manipulación de la biomasa es difícil de realizar, sobre todo en la biomasa residual.

6.2. Biohidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Las reacciones nucleares que se llevan a cabo en las estrellas, incluyendo nuestro Sol, parten del hidrógeno (H) que se fusiona (combina) para formar otros elementos más pesados y, con ello, energía. En nuestro planeta, la forma más común en que encontramos hidrógeno es combinado con oxígeno para formar agua, H_2O . Los seres vivos estamos formados también por muchas moléculas que incluyen hidrógeno en su composición, aunque en definitiva la mayor cantidad de hidrógeno de nuestro cuerpo proviene del agua que contiene. El hidrógeno, entonces, es una sustancia que casi no se encuentra en la naturaleza de manera libre. Incluso cuando no se combina con otros elementos, el hidrógeno tiende a formar moléculas diatómicas, H_2 . El hidrógeno molecular es un gas en condiciones ambientales. Se requieren temperaturas bajas y presiones altas para conseguir licuar (o hacer líquido) el gas de hidrógeno.

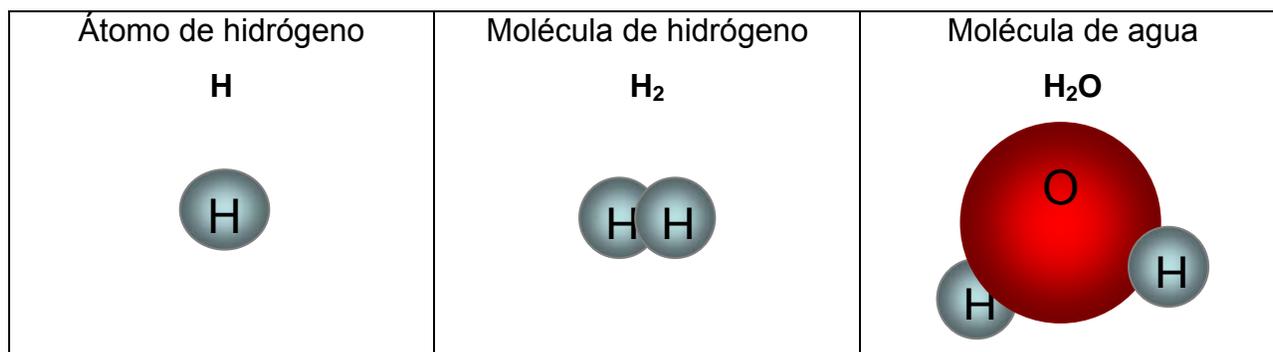
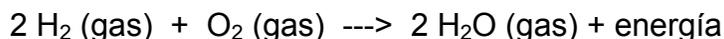


Figura 6.9 Modelos para representar el elemento más abundante del Universo: el hidrógeno (H) en forma atómica, molecular (diatómica) y formando la molécula de agua.

El hidrógeno gaseoso reacciona fácilmente con moléculas de oxígeno (O_2), también diatómicas, que se encuentran en la atmósfera en un proceso llamado combustión para formar agua y liberar cantidades importantes de energía:



Esta reacción química es similar a las que suceden con los combustibles convencionales, incluyendo los derivados del petróleo y el gas natural, así como el carbón y la madera. Existe, sin embargo, una diferencia mayúscula entre todas estas reacciones de combustión y la del hidrógeno: si bien todas ellas se llevan a cabo en presencia de oxígeno y generan una cierta cantidad de energía, la madera y los combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) generan otros gases que ahora sabemos están contaminando grandemente el ambiente. El dióxido de carbono, CO_2 , es uno de los principales contaminantes de la atmósfera que se ha venido acumulando de manera alarmante durante las últimas décadas. Actualmente se sabe que el aumento de CO_2 en la atmósfera está relacionado con los grandes cambios climáticos que la Tierra padece y que convergen hacia un calentamiento global, el cual ocasionará cambios ecológicos importantes en los próximos años y de manera irreversible. No menos importantes son otros productos que se derivan de la combustión de sustancias de origen fósil, como son los óxidos de nitrógeno y azufre, ligados con la llamada lluvia ácida que también está causando estragos en ambientes urbanos.

El hidrógeno es una opción atractiva como combustible alternativo a los convencionales porque no genera contaminantes. Sin embargo, la manera más productiva de obtener hidrógeno en nuestros días involucra procesos que demandan altas cantidades de energía, la cual se obtiene de la combustión de sustancias fósiles, por lo que finalmente no es conveniente a gran escala. Surge así la necesidad de estudiar procesos medioambientalmente limpios y basados en recursos renovables para la producción de hidrógeno.

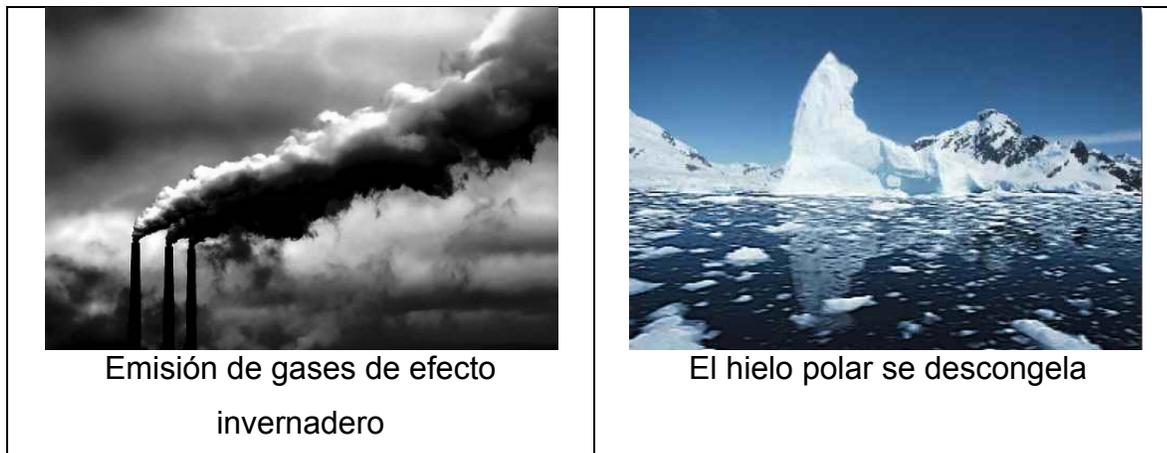


Figura 6.10. El calentamiento global del planeta está relacionado directamente a la contaminación atmosférica con gases producidos desmedidamente por la actividad humana contemporánea.

La Naturaleza presenta importantes ejemplos para ello y ha sido necesario comenzar investigaciones que permitan comprender, utilizar y escalar estos sistemas biológicos. El hidrógeno obtenido a partir de procesos biológicos se denota como biohidrógeno y comprende dos orígenes distintos: los que suceden en células vivas y los que utilizan sustancias biológicas extraídas de organismos. En el primer caso es común encontrar organismos unicelulares, como bacterias o microalgas. En general, las bacterias involucran metabolismos fermentativos, en los que unas sustancias químicas son transformadas por diferentes rutas en ausencia de oxígeno para producir energía y otras sustancias. En algunos casos se forma hidrógeno como un producto secundario que es liberado por los microorganismos. Las microalgas, que son algas unicelulares, tienen un metabolismo más complejo, en tanto que captan la energía luminosa del Sol para producir sustancias químicas necesarias para sus procesos vitales. Este proceso, que también lo llevan a cabo las plantas y algunas bacterias, lo conocemos como fotosíntesis. Existen rutas fotosintéticas que también pueden derivar a la formación de hidrógeno como un producto secundario no utilizado por estos organismos.

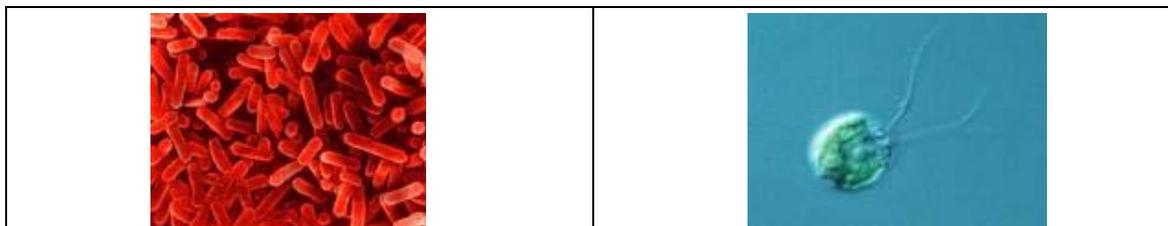


Figura 6.11. Diversos microorganismos, como las bacterias (izquierda) y las microalgas (derecha) tienen la capacidad de producir hidrógeno como producto secundario en su metabolismo

Tanto en los procesos fermentativos como en los fotosintéticos, la formación de hidrógeno, así como todas las reacciones bioquímicas que suceden dentro de las células, son catalizadas (o aceleradas) por unas sustancias conocidas como enzimas. Las enzimas son proteínas funcionales que son sintetizadas por los propios organismos para el control de su metabolismo. Existen métodos de laboratorio para extraer enzimas de las células y utilizar los biocatalizadores en reacciones químicas controladas sin necesidad de los organismos vivos. Este método es también explotado para la producción de biohidrógeno. Dos clases generales de enzimas, las hidrogenasas y las nitrogenasas, son las involucradas en este tipo de procesos, aunque sus funciones no son en sí las de producir hidrógeno, pues este gas es más bien un subproducto de las reacciones enzimáticas involucradas.

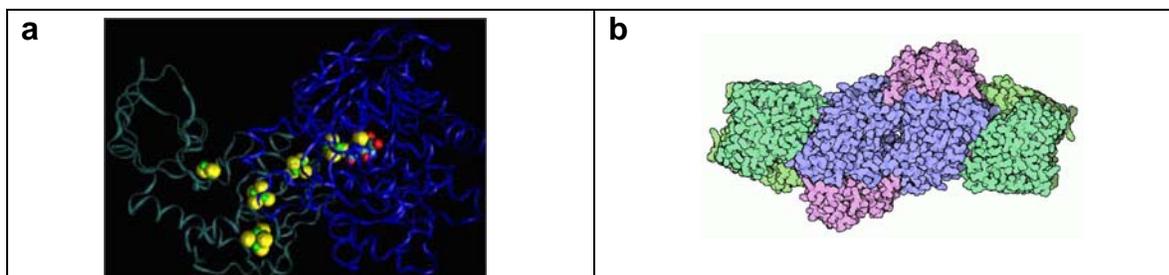


Figura 6.12. Modelos gráficos de la estructura tridimensional de las enzimas hidrogenasa (a) y nitrogenasa (b)

Todos estos procesos de obtención de biohidrógeno están aún lejos de ser económicamente viables y sustituir las fuentes convencionales de energía. Sin embargo, es una necesidad imperiosa su estudio profundo para encontrar métodos convenientes de obtener hidrógeno de una manera que no dañe la ecología de la Tierra y que estén asegurados por la utilización de recursos naturales renovables. Finalmente, no está de más recordar que el petróleo y otros combustibles fósiles, así como la madera y el gas metano, son productos que de manera indirecta se derivan de la fotosíntesis y, más aún, de la energía solar. Otras fuentes alternativas de energía como las celdas fotovoltaicas y las turbinas eólicas también son consecuencia del aprovechamiento, directo o indirecto, de la radiación solar. Sin embargo, a diferencia de estos métodos que producen energía eléctrica o térmica, nuestra sociedad requiere de combustibles y los obtenidos de fuentes renovables presentan una gran esperanza para el futuro energético del mundo. Así, además del bioetanol y el biodiesel, el biohidrógeno es una opción que debe investigarse en la actualidad como alternativa a los combustibles fósiles.



Figura 6.13. La energía solar es la fuente primaria de energía en nuestro planeta

6.3. Fundamentos de la producción de biohidrógeno

En la actualidad, la producción de hidrógeno se puede dividir en métodos fisicoquímicos y biológicos. Entre los métodos fisicoquímicos de producción convencional de hidrógeno se encuentran el reformado de metano (SRM) y el reformado de otros hidrocarburos fósiles (SRH), la oxidación parcial no-catalítica de combustibles fósiles (POX) y el reformado autotérmico, que es una combinación de SRM y POX. Sin embargo, la producción fisicoquímica de hidrógeno no puede ser considerada como una fuente de energía libre de contaminación, debido a las emisiones generadas por los procesos involucrados en su obtención. De esa manera, si se busca una producción sostenible de energía, la obtención de hidrógeno por métodos biológicos representa un proceso particularmente libre de contaminación y ahorrador de energía (Figura 6.14).

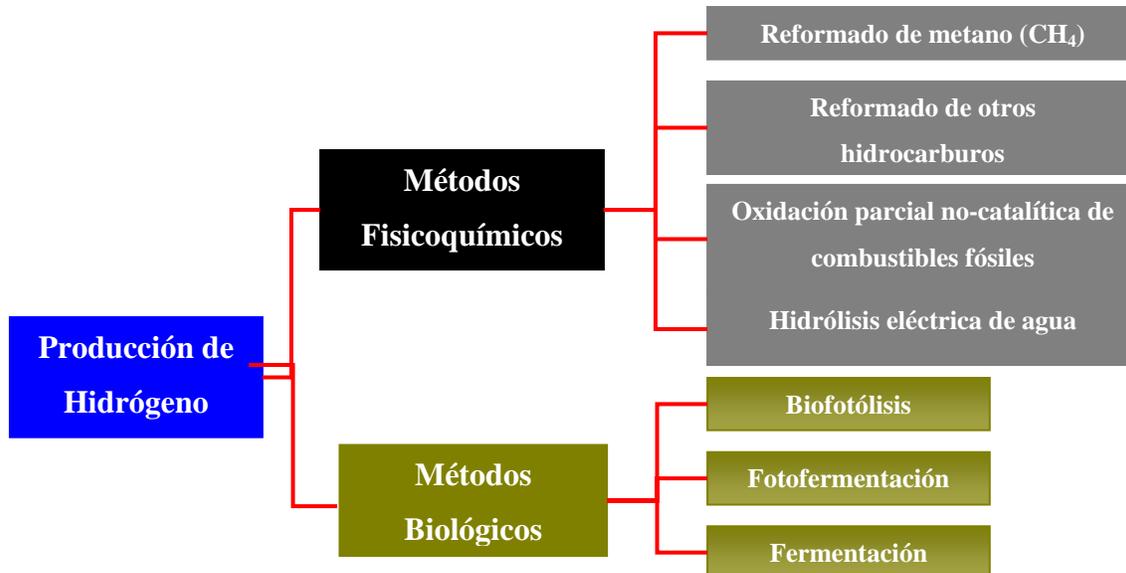


Figura 6.14. Clasificación de los métodos de producción de hidrógeno.

De acuerdo a la dependencia de luz, es común clasificar a los procesos de producción biológica de hidrógeno en: heterotróficos (comúnmente conocido como fermentación oscura) y foto-heterotróficos (fermentación luminosa). Para la producción heterotrófica Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

de hidrógeno, los microorganismos sólo necesitan la energía química obtenida del sustrato para su metabolismo; mientras que en un proceso foto-heterotrófico se usa la radiación solar como una fuente adicional de energía.

En el proceso de obtención biológica de hidrógeno por fermentación, la producción de biohidrógeno se verifica en la segunda y tercera etapas de la degradación anaeróbica (acidogénesis y acetogénesis). De ahí que las bacterias metanogénicas deberían ser inhibidas para evitar el consumo de H_2 que necesitan para la producción de metano (CH_4). La producción fermentativa de biohidrógeno es menos compleja que la fotofermentación (en la que siempre está involucrada la producción anaeróbica dependiente de luz), convirtiendo los compuestos orgánicos a ácidos orgánicos, hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2). Las ventajas de la producción fermentativa de hidrógeno es el amplio espectro de sustratos que se pueden usar, así como los altos rendimientos de producción de hidrógeno. Otra de las grandes ventajas del proceso es que se pueden usar materiales residuales de bajo valor comercial o que incluso sólo se desechan representando un factor adicional a la contaminación ambiental.

Actualmente, existen cinco rutas viables para obtener biohidrógeno: biofotólisis directa e indirecta, fotofermentación, síntesis mediante bacterias fotoheterótrofas y fermentación oscura. La biofotólisis es un proceso de disociación biológica del agua por efecto de la luz y se refiere a la conversión de agua a hidrógeno y oxígeno a través de microorganismos como microalgas y cianobacterias utilizando la energía solar como fuente energética. A pesar de que la producción biológica de hidrógeno por microorganismos ha recibido gran atención del sector científico por más de 20 años, la producción industrial de hidrógeno se ha realizado por hidrólisis eléctrica de agua o por reacciones químicas como el reformado de metano. Tanto la hidrólisis directa de agua como el reformado de combustibles fósiles son procesos bien conocidos y caracterizados, mientras que la producción biofotolítica requiere aún de un gran

metano en la etapa de metanogénesis a través de la acción de bacterias homoacetogénicas e hidrogenotróficas, respectivamente.

Así, la producción de hidrógeno se puede mejorar inhibiendo la acción de las bacterias consumidoras de hidrógeno. El mejor método para ello, es mediante la aplicación de tratamientos térmicos, ya que se ha observado que con tratamientos de calor se consigue la eliminación de las bacterias metanogénicas e hidrogenotróficas. En conclusión, el medio más efectivo para la destrucción de las bacterias consumidoras de hidrógeno, sin obtención de metano como producto final de la anaerobiosis, es la simple aplicación de un tratamiento térmico.

Otro parámetro importante a ser considerado en la producción biológica de hidrógeno es el valor del pH del medio, ya que a pesar de que la mayoría de los sistemas anaeróbicos productores de hidrógeno pueden operar aún sin control del pH en el medio, se ha observado que cuando se opera un sistema biológico controlando el pH, aumenta la producción de hidrógeno en comparación con un sistema en el que no se ha controlado el pH del medio.

6.4. Generación de biohidrógeno

6.4.1 Procesos enzimáticos

Como se ha mencionado previamente, las enzimas involucradas en los procesos que se verifican en los mecanismos de generación de hidrógeno a partir de microorganismos y bacterias son las hidrogenasas y las nitrogenasas.

Hidrogenasas

Las hidrogenasas son un grupo de enzimas que catalizan la reacción reversible de oxidación del compuesto químico más simple: la molécula de hidrógeno (bihidrógeno). Esto se verifica a través de la conversión de la molécula de bihidrógeno (H_2) en sus partículas constituyentes elementales que son dos protones y dos electrones:



Las hidrogenasas son un factor central del metabolismo del hidrógeno que es esencial para muchos microorganismos, entre los que destacan los metanogénicos (formadores de metano), los acetogénicos (formadores de ácido acético), los fijadores de nitrógeno, los fotosintéticos y las bacterias sulfato-reductoras (Figura 6.15). La mayoría de los organismos pertenecientes al género procariótico, así como unos pocos eucarióticos, contienen hidrogenasas y por tanto son capaces de metabolizar hidrógeno. El papel de las hidrogenasas se resume a la oxidación de la molécula biatómica de H_2 para proporcionar una fuente de compuestos reductores fuertes a un organismo vivo o a la generación de hidrógeno para consumir el exceso de electrones en un ambiente biológico determinado.

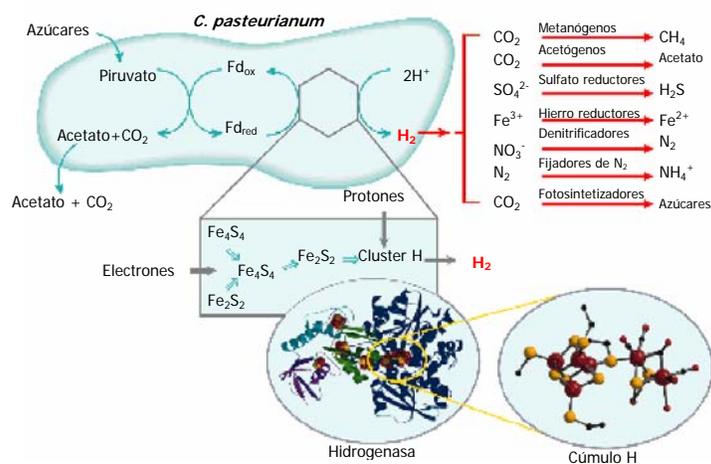


Figura 6.15. Procesos en los que está involucrada la acción de las hidrogenasas.

Es posible distinguir cuatro tipos de hidrogenasas en función del tipo de metales que forman parte de su estructura: el primer grupo incluye a aquellas enzimas que contienen hierro [Fe], el segundo grupo a las que además de hierro contienen un átomo de níquel [Ni-Fe], un grupo más que contiene hierro, níquel y selenio [Fe-Ni-Se] (Figura 6.16) y finalmente están las hidrogenasas que no disponen de ningún metal de transición enlazado a su estructura. En determinaciones recientes de la estructura cristalina de las proteínas obtenidas por difracción de rayos X de varias hidrogenasas conteniendo [Fe] y [Ni-Fe] se observó que el centro activo de la enzima (donde tiene lugar la rotura heterolítica del hidrógeno molecular), está formado por un complejo bimetálico de Ni-Fe con dos moléculas del aminoácido cisteína en la estructura de la proteína que hacen el papel de ligandos.

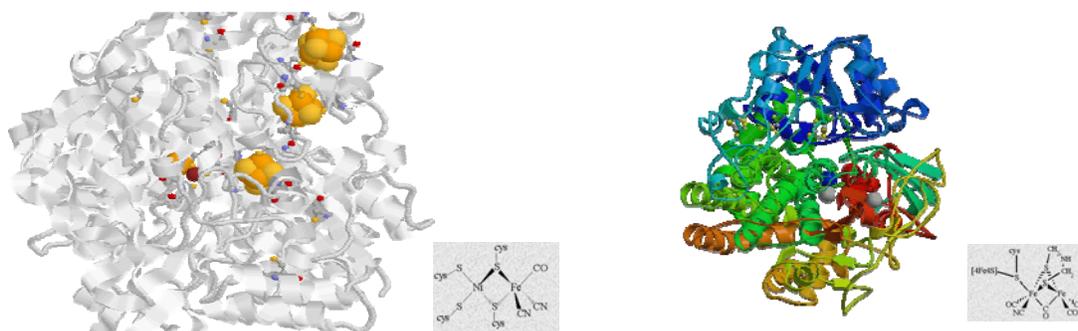
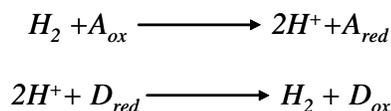


Figura 6.16. Centros activos de las hidrogenasas de [Ni-Fe] y [Fe].

Las hidrogenasas juegan un papel vital en el metabolismo anaeróbico. En éste, la asimilación de hidrógeno (oxidación de H_2) se encuentra acoplada a la reducción de moléculasceptoras de electrones tales como oxígeno, nitrato, sulfato, dióxido de carbono o fumarato; mientras que la reducción de los protones (proceso de formación de H_2) es esencial para que se verifique el proceso de fermentación de piruvato (compuesto que se sintetiza a partir del metabolismo de carbohidratos y proteínas) y para la disposición del exceso de electrones. Los compuestos que pueden actuar como

donadores de electrones (*D*) o aceptores (*A*) en las hidrogenasas son compuestos de bajo peso molecular o proteínas tales como ferredoxinas y citocromo.



La hidrogenasa fue descubierta en la década de 1930 y en años posteriores se observó que dichas enzimas contienen como centros activos átomos de hierro (Fe) y en algunas ocasiones níquel (Ni) y selenio (Se). Se ha determinado que las variedades de enzimas que contienen níquel suelen encontrarse en microorganismos que consumen hidrógeno mientras que los microorganismos productores de hidrógeno tienen enzimas con solo hierro como sitio activo.

Como es sabido, el hidrógeno es un compuesto ampliamente usado en la industria química y que actualmente ha sido considerado como un combustible de gran potencial. Es producido por organismos fermentativos tales como *Clostridium*, los cuales degradan (oxidán) azúcares y otra materia orgánica a través de piruvato a CO₂ y acetato (Figura 6.17). Para que este proceso se lleve a cabo, se deben generar electrones oxidantes, tales como los generados en la proteína ferredoxina, para que la molécula orgánica adyacente se pueda degradar. Con el protón deficiente como aceptor de electrones la ferredoxina es oxidada a través de la producción de hidrógeno por la hidrogenasa.

El hidrógeno es en realidad un producto intermediario del metabolismo y es muy raro que llegue a escapar de un sistema anaeróbico puesto que los protones intervienen en una multitud de procesos de generación de energía para el desarrollo del microorganismo. Dependiendo del ambiente, varios tipos de microorganismos anaerobios consumidores de hidrógeno obtienen energía usando los electrones obtenidos para producir metano o acetato a partir de CO₂, sulfuro a partir de sulfatos, o

nitrógeno y nitritos a partir de nitrato. El hidrógeno también se puede usar para reducir dióxido de carbono a bloques de construcción celular, en algunos casos para reducir nitrógeno a amoníaco. Así, cualquier molécula de hidrógeno que alcanza ambientes aeróbicos tenderá a ser consumida por bacterias que obtienen energía usando la reacción de hidrógeno y oxígeno para producir agua.

La hidrogenasa productora de hidrógeno purificada a partir de la bacteria *Clostridium*, es una molécula con forma de hongo de 60 kDa de masa. Está formada por subunidades que contienen cinco distintos cúmulos de [Fe-S] covalentemente unidos a la proteína. El arreglo espacial de la enzima denota que los cinco cúmulos se encuentran implicados en la transferencia de electrones inter- e intra-proteína. La hidrogenasa recibe a los electrones obtenidos a partir de la oxidación de piruvato (catalizada por la enzima que contiene al menos dos cúmulos [Fe₄S₄]) a través de la ferredoxina (que contiene dos cúmulos [Fe₄S₄]).

A pesar de que la reacción química (Figura 6.17) que representa la formación de hidrógeno, catalizada por la hidrogenasa, aparenta ser muy simple el mecanismo es sumamente complejo.

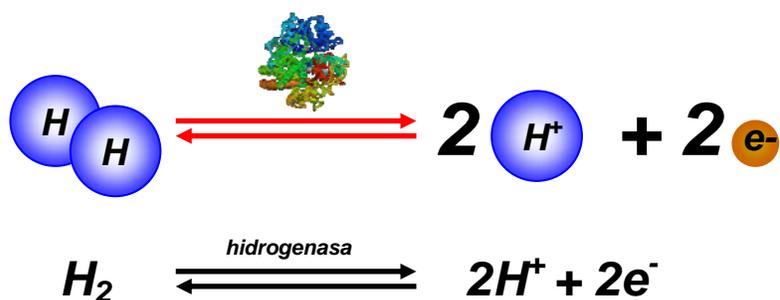


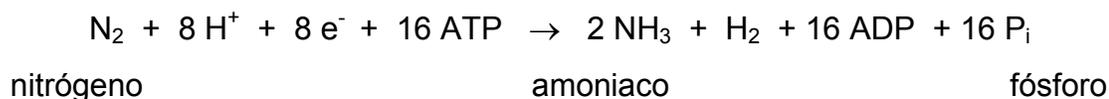
Figura 6.17. Reacción de formación de hidrógeno

Los electrones no están libres, como se observa en la ecuación, sino que se encuentran enlazados al cúmulo metálico. De la misma manera, los protones no se encuentran disponibles para los sitios activos catalíticos de la enzima para producir hidrógeno. La estructura de la enzima hidrogenasa involucra también residuos de moléculas polares de las proteínas que se utilizan como medio de transporte y enlace de los protones. Así los protones se desplazan a través de la estructura de las proteínas hacia los alrededores del cúmulo de H donde pueden interactuar con los electrones para terminar en la agregación de la molécula de hidrógeno (H₂).

Nitrogenasas

En la producción de hidrógeno mediante cianoobacterias se involucra una etapa de fijación de nitrógeno en la que las nitrogenasas juegan un papel relevante. Las nitrogenasas son un grupo de enzimas que algunos organismos utilizan para fijar el nitrógeno gaseoso (N₂) atmosférico, para que pueda ser asimilada en su metabolismo. La molécula diatómica de nitrógeno (N₂) es relativamente inerte, ya que cada átomo de nitrógeno tiene tres orbitales incompletos en su capa de electrones más externa, lo que les confiere la capacidad de enlazarse con otro átomo. Todas las nitrogenasas tienen un cofactor que puede estar formado por hierro (Fe) o azufre (S), además de un átomo heterometálico en el sitio activo. Este heteroátomo es por lo general molibdeno (Mo), aunque algunas veces puede ser vanadio (Va) o hierro (Fe).

La nitrogenasa es una enzima que convierte al nitrógeno atmosférico a amoníaco de acuerdo con la siguiente reacción:



Las nitrogenasas rompen el triple enlace de la molécula de nitrógeno por efecto de electrodonación de cada uno de los tres enlaces y entonces se unen con los átomos de nitrógeno a los átomos de hidrógeno. El proceso es bastante complejo ya que cada enlace se rompe individualmente y hasta el momento, no ha sido discernido en su totalidad. Las nitrogenasas requieren de las proteínas que contienen molibdeno y hierro en su centro activo y de ATP, las cuales le proporcionan la energía necesaria para llevar a cabo la ruptura del triple enlace de la molécula biatómica de nitrógeno (N_2). Las nitrogenasas enlazan cada átomo de nitrógeno a tres átomos de hidrógeno para formar amoníaco (NH_3) y el amoníaco es enlazado a glutamato que después se convierte en glutamina para posteriormente formar ácidos nucleicos. La nitrogenasa se asocia con una segunda proteína y cada ciclo transfiere un electrón a partir de un electrodonador, el cual es suficiente para romper uno de los enlaces químicos de nitrógeno. Sin embargo, no se ha probado que exactamente tres ciclos sean suficientes para fijar un átomo de nitrógeno.

La enzima por tanto requiere de una gran cantidad de energía química obtenida a partir de la hidrólisis de ATP, y agentes reductores tales como diatiónita *in vitro* o ferredoxina *in vivo*. La enzima está compuesta por la proteína heterotetramérica [MoFe] que está transitoriamente asociada a con la proteína homodimérica Fe. La nitrogenasa proporciona poder de reducción cuando está asociada con la proteína homodimérica. La nitrogenasa se provee de energía reductora cuando se asocia a la proteína homodimérica Fe nucleótido-enlazada. El heterocomplejo experimenta ciclos de asociación y disociación para transferir un electrón, que es el paso limitante del proceso. El ATP provee la energía reductora.

El mecanismo exacto de catálisis es desconocido debido a la dificultad de obtener cristales de nitrógeno enlazados a la nitrogenasa, lo que no ha permitido realizar estudios analíticos que aseguren un mecanismo. Esto es debido a que en el estado de

reposo de la proteína [MoFe] no se enlaza al nitrógeno y también requiere de al menos tres transferencias electrónicas para iniciar la catálisis.

Debido a las propiedades oxidativas del oxígeno, la mayoría de las nitrogenasas son irreversiblemente inhibidas por oxígeno, lo cual oxida degradando paulatinamente a los cofactores [Fe-S]. Esto requiere de mecanismos para fijar nitrógeno y evitar oxígeno *in vivo*. A pesar de este problema, muchos usan oxígeno como un aceptor terminal de electrones para la respiración. Se conocen excepciones: una nitrogenasa descubierta recientemente de *Streptomyces thermoautotrophicus* no es afectada por la presencia de oxígeno. Las azobacterias son las únicas en su habilidad de emplear una nitrogenasa lábil al oxígeno bajo condiciones aeróbicas.

Producción de biohidrógeno “in Vitro”

Cuando se habla de procesos *in Vitro*, normalmente se hace referencia a un proceso biológico que normalmente sucede en algún organismo vivo, pero que se reproduce fuera de este organismo, es decir, en las condiciones controladas de laboratorio. Las enzimas, por ejemplo, pueden ejercer su función catalítica tanto dentro como fuera de las células, siempre y cuando se satisfagan las condiciones que favorezcan su actividad. Las hidrogenasas no son la excepción y se han propuesto procesos *in Vitro* muy interesantes para la producción de hidrógeno.

En teoría, es posible obtener una gran cantidad de hidrógeno a partir de materia prima renovable, como la glucosa; sin embargo, los rendimientos estequiométricos típicamente obtenidos con métodos biológicos, se encuentran apenas entre el 16 y el 24%, esto es, entre 1.9 y 2.4 moles de H₂ por cada mol de glucosa. Actualmente, se han desarrollado métodos enzimáticos que permiten obtener hasta un 97% de

rendimiento estequiométrico de producción de hidrógeno a partir de glucosa-6-fosfato (G6F), es decir, 11.6 moles de H_2 por cada mol de G6F. Para conseguir lo anterior, se utilizan enzimas del ciclo oxidativo pentosa-fosfato acopladas a hidrogenasas purificadas mediante bacterias de tipo *Pyrococcus furious*, una de las pocas hidrogenasas que usan $NADP^+$ como electrón portador. Aunque se trata de resultados en laboratorio, este alto porcentaje representa un avance significativo en la producción de hidrógeno por que la producción enzimática de G6F es factible a escala industrial. Esta vía de generación de hidrógeno es altamente eficiente desde el punto de vista energético. Por otro lado, en el ciclo oxidativo pentosa-fosfato se generan 6 moles de CO_2 por mol de glucosa, una cantidad menor en relación a la generada por combustibles fósiles, lo que hace de este proceso una alternativa ambientalmente amigable.

En años recientes, se han propuesto otros procesos en los que se aprovecha la clorofila extraída de las microalgas del género *Spilurina* para captar la energía solar, misma que es utilizada para realizar una serie de reacciones químicas que conducen a la producción de hidrógeno catalizada por platino (Pt). Aunque no participan directamente las hidrogenasas en esta serie de reacciones, estas enzimas y otras llamadas celulasas son utilizadas en la producción de la materia prima (la misma G6F mencionada anteriormente) a partir de extractos hidrolizados de celulosa, un polímero natural formado por moléculas simples de glucosa y que tiene una función estructural siendo el componente principal de las fibras de madera y de las plantas.

6.4.2 Microorganismos fotosintéticos

Los microorganismos (organismos unicelulares) tienen una vida muy simple. Cada célula tiene todas las funciones metabólicas necesarias para su desarrollo, independientemente de las otras células alrededor. Tienen la virtud de crecer y

reproducirse utilizando un conjunto básico de alimentos llamados sustratos, pero también generando sustancias de desecho. Todas estas conversiones no son más que reacciones químicas reguladas a través de las moléculas proteicas conocidas como enzimas y relacionadas unas con otras a través de rutas metabólicas. En el laboratorio, los microorganismos pueden cultivarse utilizando normalmente una solución acuosa o un gel, enriquecidos con nutrientes. Cada especie requiere de sustratos específicos para su desarrollo y de condiciones características de crecimiento. Estos sustratos consisten principalmente de agua y una fuente de carbono, además de nitrógeno, fósforo y azufre, así como de cantidades ínfimas de algunos minerales.

Los organismos fotosintéticos, que incluyen las plantas verdes, las algas y varios microorganismos, contienen en sus células un sistema fisiológico especializado para llevar a cabo el complejo proceso de la fotosíntesis (Figura 6.18). Este sistema permite, por medio de dos fases, la captación de la energía luminosa y del CO_2 del medio ambiente para su conversión a carbohidratos. Estos son sustancias conocidas como una fuente de energía para las células, tanto de origen vegetal como animal, que permite el desarrollo de sus actividades metabólicas. La primera fase de la fotosíntesis consiste en un grupo de reacciones que comienzan con la captación de la energía solar. En la segunda fase, que no está acoplada inmediatamente a la primera, esta energía permite la transformación del dióxido de carbono a monosacáridos como la glucosa que pueden utilizarse directamente o bien convertirse en almidón u otros polímeros de carbohidratos para almacenamiento y su posterior uso.

Los microorganismos no fotosintéticos requieren una fuente de carbohidratos en el medio de cultivo para desarrollarse. En la práctica, esto conduce a dos complicaciones durante su cultivo: el costo adicional del nutriente y el riesgo a la contaminación por otros microorganismos oportunistas que pueden introducirse al reactor.



Figura 6.18. Muchos de los cultivos con microorganismos fotosintéticos se reconocen por la presencia de la clorofila verde en sus células

Este último problema puede controlarse bastante bien utilizando sistemas esterilizados. Los microorganismos fotosintéticos son autótrofos, es decir, producen sus propios carbohidratos y sólo requieren de sales inorgánicas en el medio de cultivo, lo que hace que este tipo de cultivos sean económicos y menos propensos a contaminaciones con otros microorganismos. Sin embargo, muchos microorganismos fotosintéticos son mixótrofos, lo que significa que pueden ser cultivados en condiciones mixtas de producción de carbohidratos propios y de adición de otros compuestos orgánicos con carbono en el medio de cultivo, permitiendo evidentemente cultivos más rápidos o con mejores rendimientos. Algunos microorganismos fotosintéticos pueden incluso desarrollarse en ausencia de luz, siempre y cuando se les administre una fuente externa de carbono en forma de compuestos orgánicos, lo que significa que actúan como heterótrofos. Se debe hacer entonces un balance entre los costos y la optimización de producción, para elegir las fuentes de carbono en los cultivos.

Tabla 6.1. Diferentes regímenes en los que pueden cultivarse diversos microorganismos fotosintéticos

Régimen alimentario	Heterótrofo	Mixótrofo	Autótrofo
Fuente de carbono	Compuestos orgánicos	Compuestos orgánicos + CO ₂	CO ₂
Fotosíntesis	Nula	Parcial	Total

La capacidad biológica de tomar o producir hidrógeno molecular es probablemente exclusiva de los sistemas microbiológicos de la biosfera. Este fenómeno es especialmente prevaeciente entre los microorganismos fotosintéticos. La mayoría de las bacterias fotosintéticas, las cianobacterias y las algas eucariotas llevan a cabo estas funciones de consumo y formación de hidrógeno. El proceso de fotosíntesis es el punto de partida para todos los métodos de producción de biohidrógeno utilizando la luz del Sol. La fotosíntesis puede dividirse en dos casos sustanciales: mientras que en las algas, las cianobacterias y las plantas se produce O₂ durante el proceso, este gas no se obtiene en las llamadas bacterias púrpuras y en las verdes. En condiciones normales, ambos procesos utilizan el hidrógeno para la síntesis de compuestos vitales en el funcionamiento celular. Sin embargo, en condiciones anaerobias (sin oxígeno) muchos organismos han desarrollado un mecanismo de supervivencia que produce hidrógeno como un producto secundario.

En comparación con los procesos fermentativos, algunas bacterias púrpuras y las verdes tienen una alta eficiencia de conversión de sustrato a hidrógeno y pueden usar

una gran variedad de sustratos para su crecimiento y para la producción de hidrógeno. En condiciones anaerobias y en ausencia de nitrógeno, las enzimas llamadas nitrogenasas son las responsables de la producción de hidrógeno. En la actualidad, el proceso más económico involucra el uso de aguas residuales ricas en carbohidratos obtenidas de la industria alimentaria para la fermentación de este tipo de bacterias. Para la producción de biohidrógeno, los géneros *Rhodospirillum* y *Rhodobacter* representan ejemplos de bacterias púrpuras mientras que la especie *Chlorobium vibrioforme* corresponde a una bacteria verde.

Las cianobacterias son organismos que producen hidrógeno mediante dos clases de enzimas: nitrogenasas e hidrogenasas. Las nitrogenasas, como en las bacterias púrpuras y verdes, están relacionadas con la fijación de nitrógeno por lo que en comparación con las hidrogenasas su rendimiento para producir hidrógeno es bajo. La activación de hidrogenasas, por otro lado, se puede llevar a cabo bajo tres mecanismos distintos: (i) la ruta fotosintética en la que la fuente de hidrógeno es el agua y se hace uso completo de la fotosíntesis, (ii) la ruta fermentativa en la que se fermenta sin luz un sustrato producido durante la fotosíntesis, y (iii) la ruta fotofermentativa en la que se mezclan procesos fermentativos y procesos fotosintéticos. En todo caso, las hidrogenasas requieren de condiciones anaerobias para ser activadas, aunque algunas hidrogenasas son más tolerantes que otras a la presencia de oxígeno. Los géneros *Oscillatoria* y *Anabaena* son dos ejemplos de cianobacterias productoras de hidrógeno. Algunas microalgas han desarrollado la habilidad adicional de producir hidrógeno a partir de agua, aunque en realidad se conocen pocas especies de algas que producen este gas. Las hidrogenasas en estos microorganismos tienen mayores capacidades de conversión que otras hidrogenasas. Se ha encontrado que la producción de hidrógeno se favorece aún más en condiciones de carencia de azufre en el medio de cultivo. La mayoría de las propuestas para la producción de biohidrógeno a partir de microalgas se centran en una sólo especie de agua dulce, cuyo nombre científico es *Chlamydomonas*

reinhardtii. Sin embargo, actualmente se buscan también otras microalgas que produzcan el gas de manera más efectiva.

La producción de biohidrógeno es un fenómeno que ha sido observado en microorganismos desde la primera mitad del siglo XX y puede decirse que en los últimos años se ha avanzado en la comprensión de los mecanismos moleculares involucrados. Estos conocimientos provienen de diversos estudios científicos que en la actualidad están concentrados en desarrollar sistemas de obtención de hidrógeno a escalas mayores. En este sentido, una nueva veta de investigación se abre hacia el desarrollo de fotobiorreactores.

Los reactores que permiten el cultivo de microorganismos y, en su caso, la subsecuente producción de sustancias de interés, se conocen como biorreactores. Existen biorreactores que permiten cultivos desde alrededor de un litro hasta millones de litros de medio de cultivo y principalmente se utilizan cuando existe el interés de una producción comercial, aunque se pueden utilizar también biorreactores pequeños para estudios básicos y como punto de partida para procesos de escalamiento a biorreactores de mayor tamaño. Cuando los microorganismos son fotosintéticos, una fuente luminosa es entonces requerida y se habla de fotobiorreactores (Figura 6.19). La fuente de luz puede ser artificial, por medio de lámparas incandescentes o fluorescentes, aunque existen sistemas que utilizan la radiación solar, ya sea directamente o indirectamente a través de captadores y guías ópticas.

El diseño de un fotobiorreactor adecuado depende principalmente de las condiciones óptimas de crecimiento que requiere cada microorganismo, pero se tiene una noción general de los requerimientos a considerar. Para empezar, se requiere de un medio de cultivo adecuado que contenga los nutrientes indispensables para el correcto metabolismo de las células.

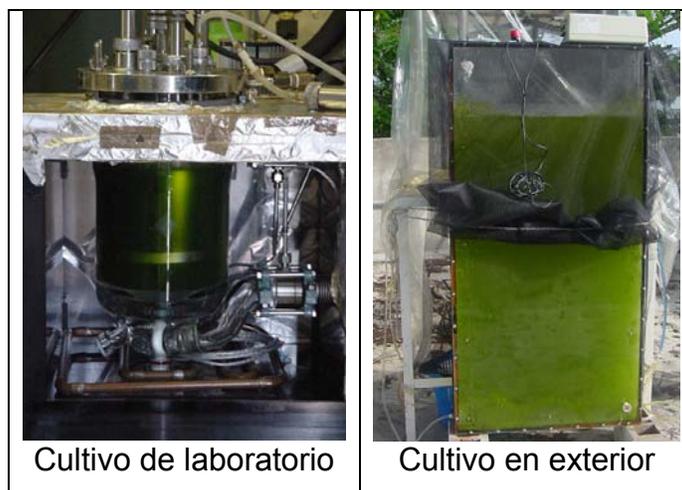


Figura 6.19. Dos tipos de fotobiorreactores utilizados en investigación: uno con iluminación artificial interna y otro iluminado con radiación solar.

También es necesario proveer de sustratos gaseosos como oxígeno o dióxido de carbono, que son introducidos al medio de cultivo mediante diversos mecanismos para asegurar el proceso de difusión y disolución de gases en el medio líquido. La agitación del medio de cultivo juega un papel muy importante en la homogeneidad de nutrientes, células y temperatura durante el proceso, permitiendo un mejor control de éste. Es común utilizar el burbujeo de sustratos gaseosos comprimidos, que a su vez funciona como método para agitar el medio de cultivo. Otra forma combinada consiste en utilizar paletas de agitación que a su vez introducen el gas atmosférico al medio de cultivo. También se conocen sistemas que incluyen tanto el burbujeo como las paletas.

En los últimos años se han comenzado a utilizar distintos sensores que permiten el seguimiento en tiempo real del cultivo a través de diversas variables, lo que también permite su control automático. Así, es posible conocer por ejemplo la densidad celular mediante técnicas ópticas (espectroscopía) o eléctricas (capacitancia y conductividad), la concentración de sustratos mediante técnicas electroquímicas (electrodos de concentración) o espectroscópicas (fluorescencia o infrarrojo). Estas técnicas tienen la ventaja de hacer un seguimiento continuo del cultivo sin requerir muestreos que pueden

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

ocasionar problemas de contaminación o que simplemente demandan tiempos de vigilancia y análisis adicionales.

En los fotobiorreactores es de especial importancia una iluminación adecuada del sistema de cultivo, dado que existe una cantidad máxima de eficiencia del proceso fotosintético. Cuando la energía luminosa es menor, las eficiencias son proporcionalmente menores y los cultivos tienen un metabolismo más lento. Por el contrario, si la energía luminosa es mayor que el máximo de eficiencia, los sistemas fotosintéticos son inhibidos por una respuesta de protección de los organismos, lo que conduce a una disminución drástica en la rapidez del metabolismo celular. En general, la iluminación se hace desde el exterior, por lo que las paredes del fotobiorreactor se conciben transparentes para dejar pasar la radiación luminosa. Existen también fotobiorreactores que son iluminados desde su interior, permitiendo una mayor homogeneidad de luz.

Cuando se diseñan fotobiorreactores, la geometría del sistema juega un factor importante al igual que la fuente luminosa. Si los fotobiorreactores son muy gruesos, entonces habrá células que reciban una cantidad de luz menor que otras, pero si son muy delgados, entonces hay luz que es desaprovechada. El espectro de radiación luminosa y la distancia de la fuente de luz también deben considerarse, así como los ciclos iluminación/oscuridad. En la naturaleza estos ciclos son circadianos, repitiéndose cada 24 horas, pero se sabe que los organismos fotosintéticos tienen un metabolismo más rápido si son iluminados de manera continua, sin una fase oscura. También es posible utilizar ciclos iluminación/oscuridad muy cortos, de unos cuantos segundos, para acelerar el metabolismo en las células.

Evidentemente, el uso de luz solar natural permite una reducción significativa en los costos de producción de microorganismos fotosintéticos. Si bien es cierto que una

cantidad bien controlada de luz permite un mejor control del cultivo, la iluminación artificial continua hace que el proceso óptimo sea poco económico. Con el fin de hacer rentable la producción de biohidrógeno con organismos fotosintéticos, es entonces necesario explotar el uso de fotobiorreactores que aprovechen el recurso solar al máximo. Existen varios modelos que han sido probados con distintas especies de microorganismos y con diferentes grados de éxito, pero es necesario recordar que cada tipo de células requiere condiciones muy particulares y no puede hablarse de un prototipo general para todo tipo de organismos fotosintéticos.

Finalmente, al respecto de la elección de microorganismos productores de hidrógeno, puede comentarse que en la actualidad se han estudiado solo algunas pocas especies de los cientos que se conocen y tienen la capacidad de sintetizar hidrógeno. En general se ha trabajado con especies elegidas como modelo, pero de ninguna manera se conocen los microorganismos con más altas eficiencias de conversión. Existen entonces dos líneas de investigación que se concentran en la búsqueda de microorganismos fotosintéticos con altos rendimientos de biohidrógeno. Una de ellas está encaminada en la búsqueda en la naturaleza de nuevas especies que cumplan con este cometido y la comparación con el de las especies conocidas. La otra se enfoca en la genética del proceso celular para la síntesis de hidrógeno: mediante la identificación de los genes claves en la activación de este proceso, es posible proponer modificaciones genéticas en microorganismos que son ya bien estudiados y que pueden responder a las necesidades requeridas de producción.

En resumen, la búsqueda de métodos para la producción de biohidrógeno fotosintético es un campo que está en pleno desarrollo y en el cual se tienen grandes expectativas por sus implicaciones ecológicas en la resolución del problema energético mundial. Aunque en las últimas décadas se han logrado grandes avances en la comprensión de los mecanismos del proceso de obtención de biohidrógeno, aún falta resolver

problemas tecnológicos que propongan modelos económicos y sostenibles, requiriendo avances desde la ingeniería de fotobiorreactores hasta la ingeniería genética.

6.4.3 Procesos fermentativos

La fermentación es un proceso que permite la descomposición de sustancias orgánicas complejas en otras más simples a partir de una acción catalizada, generalmente en un medio anaeróbico (ausencia de oxígeno). El principio de la fermentación se basa en reacciones biológicas de oxidación-reducción productoras de energía, en las que los aceptores terminales de electrones son compuestos orgánicos. Una condición para que un compuesto sea fermentable es que deber producir elementos intermedios oxidables y reducibles, es decir, no puede ser ni muy oxidado ni muy reducido. Entre los compuestos fermentables se encuentran los azúcares; diversos tipos de biomasa contienen este tipo de compuesto. También son fermentables algunos ácidos orgánicos y aminoácidos, proteínas, grasas, esteroides, alcoholes, ésteres y otros compuestos orgánicos. Los productos finales de la fermentación dependen del tipo de organismo que la lleve a cabo, de la naturaleza del sustrato fermentable e incluso de factores ambientales como el pH y la temperatura. De manera convencional se ha establecido que el proceso lleve agregado el nombre del producto final de las reacciones: fermentación láctica, fermentación acética, fermentación alcohólica, etc. El científico francés Louis Pasteur demostró que se trata no solo de una reacción química si no que intervienen también microorganismos vivos, por lo tanto la fermentación es considerada como un proceso bioquímico y lo llamó: “la vida sin aire”.

La fermentación es un proceso natural que ha existido desde siempre en la naturaleza. Fue descubierto y utilizado por las antiguas civilizaciones en diversas partes del mundo. Por ejemplo, los egipcios y los asirios utilizaron este proceso para obtener bebidas alcohólicas, los aztecas y los chinos emplearon la fermentación para preparar productos

alimenticios como algunas variedades de salsas. Con el paso del tiempo, el estudio de la fermentación dio lugar a la creación de las condiciones necesarias para que el proceso se desarrolle en ambientes artificiales; con ello fue posible modernizar las técnicas y las tecnologías: cultivos de células animales, vegetales y microbianos. Posteriormente, la industrialización del proceso dio origen a industrias como la alimenticia (panificadoras, vitivinícolas, cervecerías), farmacéutica y de síntesis de productos químicos (ácidos, aldehídos, etc.).



Figura 6.20. El agave es una planta fermentable de la cual se obtiene etanol. Una parte de éste no es utilizada en el proceso de obtención de tequila, por lo que puede utilizarse como fuente de energía.

En el sector energético la fermentación alcohólica y la fermentación metánica son las de mayor interés, ya que en la primera se produce etanol a partir de almidones y azúcares, mientras que en la segunda se genera biogás (compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono) a partir de biomasa residual. En ambos casos, una vez obtenido el etanol o el biogás, se llevan a cabo operaciones de reformado en diversas variantes para obtener hidrógeno. O bien, la fermentación metánica puede ser manipulada para producir directamente el hidrógeno.

Fermentación metánica

La fermentación metánica es también conocida como digestión anaeróbica y consiste en la transformación de la materia orgánica en un gas compuesto principalmente por
Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

metano y dióxido de carbono. El proceso se lleva a cabo en diferentes etapas por bacterias que viven en ausencia de oxígeno. Los compuestos orgánicos complejos, tales como los polisacáridos, proteínas y lípidos, son transformados en azúcares, aminoácidos y ácidos grasos en una primera etapa llamada hidrólisis. En la segunda etapa, llamada acidogénesis, los productos anteriores son convertidos en ácidos grasos volátiles. En la fase de acetogénesis, estos ácidos grasos son transformados en acetato, dióxido de carbono e hidrógeno. En la última etapa, la metanogénesis, los compuestos formados previamente son transformados en metano. La figura 6.21 muestra un diagrama simplificado del proceso de digestión anaeróbica.

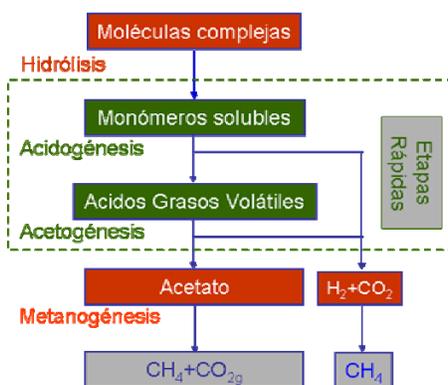


Figura 6.21. Diagrama esquemático de la digestión anaeróbica

Cada etapa se realiza por una población bacteriana diferente teniendo como objetivo la generación de un producto específico. Los productos formados sirven como sustrato para la etapa siguiente. Esta dependencia puede provocar algunos problemas debido a que las etapas tienen diferente duración (dinámica) pero deben estar sincronizadas. Las bacterias de las dos últimas fases (anaeróbicas estrictas) no tienen actividad hasta que las dos primeras poblaciones han consumido la totalidad de oxígeno. Esto puede ocasionar la acumulación de productos inhibidores con riesgo de bloquear el proceso. Por esta razón, es necesario conocer las etapas que podrían provocar un desequilibrio entre las dinámicas (etapas limitantes). La hidrólisis es una de ellas, ya que si el

sustrato es muy complejo (compuesto por celulosa, lignina, materias en suspensión), las bacterias no podrán eliminar los efluentes no solubles provocando una falta de sustrato para las etapas siguientes. La metanogénesis es la otra etapa limitante porque las bacterias que intervienen tienen la razón de crecimiento más baja y, en consecuencia, las sobrecargas de sustrato pueden provocar el bloqueo y el paro del proceso. En esta etapa se genera el metano (valor energético) pero también es la más sensible a variaciones en las condiciones operatorias; por lo tanto, es la etapa que requiere de mayor atención. Por otro lado, la acidogénesis y la acetogénesis son las fases intermedias entre las etapas limitantes del proceso y pueden considerarse como etapas menos sensibles. Esto permite agrupar las etapas en lentas (metanogénesis, hidrólisis) y rápidas (acidogénesis, acetogénesis).

.Aunado a lo anterior, la digestión anaeróbica es sensible a parámetros como el pH y la temperatura. Según la literatura especializada, el intervalo óptimo de pH se encuentra entre 6 y 8; si las bacterias son sometidas a un ambiente demasiado básico ($\text{pH} > 8$) sufren un bloqueo en su actividad; una vez que el pH disminuye, las bacterias recuperan su capacidad de degradar la materia orgánica. Por otro lado, si el ambiente se vuelve muy ácido ($\text{pH} < 5$) por un periodo prolongado, los microorganismos sufren daños irreversibles. En relación a la temperatura, se recomienda mantener el reactor en un intervalo entre 35 y 42°C, según los microorganismos que se cultiven. Además, este bioproceso es sensible a sobrecargas y a variaciones en la concentración de la contaminación de los sustratos de entrada. Por todo lo anterior es necesario seguir continuamente variables y parámetros para determinar el estado del proceso y tomar acciones en caso de que se detecten anomalías en su funcionamiento.

Para obtener hidrógeno en lugar de metano como un producto final del proceso de digestión anaeróbica, es posible provocar una inhibición de reacciones específicas, principalmente en la metanogénesis, y favorecer reacciones acidogénicas. De la misma

manera, manipulando las condiciones de operación (pH, temperatura, etc.) puede resultar en un mejor rendimiento en la producción de hidrógeno. Hasta el momento, el rendimiento de la generación de hidrógeno por medio de la fermentación metánica es bajo, debido a la demanda de energía que requieren las bacterias para realizar la degradación de los componentes orgánicos. Por esta razón, este bioproceso constituye un tema activo de investigación actual. Por ejemplo, recientemente se ha propuesto el empleo de un reactor microbiano asistido bioelectroquímicamente, el cual consiste en ayudar al cultivo de los microorganismos aplicando un voltaje de entre 0.25 y 0.5 volts. Esto favorece la transformación del ácido acético en anhídrido carbónico e hidrógeno; así, la producción de este último se ve ampliamente mejorada. Producir hidrógeno de esta manera es una alternativa atractiva debido a que las aguas residuales y otros tipos de biomasa pueden ser utilizados como sustratos para las bacterias anaeróbicas. De esta manera se consiguen beneficios tanto en el sector energético como en el sector ambiental.

Fermentación alcohólica

El producto final de este tipo de fermentación es alcohol etílico o etanol y dióxido de carbono. En el contexto actual, se sabe que el etanol es útil como combustible o como aditivo en gasolinas de procedencia fósil. La fermentación alcohólica es un proceso anaeróbico realizado principalmente por levaduras y algunas clases de bacterias. Las levaduras son microorganismos unicelulares anaeróbicos facultativos, lo que significa que pueden vivir sin oxígeno. Cuando hay oxígeno, lo utilizan para la respiración, es decir para oxidar la glucosa completamente y así obtener adenosina trifosfato (ATP), de la cual se representa su estructura en la figura 6.22. El ATP es una molécula formada por una adenina, un azúcar (ribosa) y tres grupos fosfato. Una gran cantidad de la energía requerida para las funciones biológicas se almacena en los enlaces de alta energía que unen a los grupos fosfato y se libera cuando uno o dos de los fosfatos se

separa de las moléculas ATP. Esta es la energía que permite vivir a las levaduras y, en general, a cualquier tipo de célula.

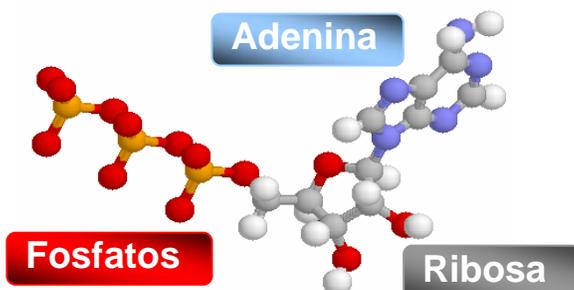
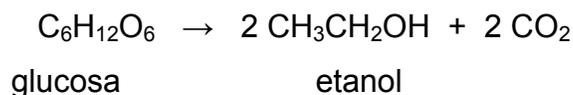


Figura 6.22. Molécula de ATP.

El etanol puede ser producido entonces de manera renovable mediante la fermentación de recursos biomásicos como plantas energéticas, residuos agroindustriales, residuos forestales y la fracción orgánica sólida de los residuos municipales. En general, la biomasa rica en almidones puede ser convertida de manera eficiente en etanol, mediante un proceso de fermentación. El etanol producido de esta manera es conocido como bioetanol y su reformación es un método prometedor para la generación de hidrógeno. El proceso de producción de bioetanol se resume de la siguiente manera. Cuando el oxígeno es insuficiente para la respiración celular normal, la respiración anaeróbica toma lugar por levaduras, quienes convierten la glucosa en etanol y dióxido de carbono:



Como la biomasa lignocelulósica (proveniente principalmente de la madera y de residuos agrícolas y herbáceos) representa cerca del 50% de la biomasa en el mundo, hay un creciente interés en la producción de etanol a partir ella. Su uso aumenta la disponibilidad de materia prima para la producción de bioetanol y, además, reduce

considerablemente el precio de producción. Sin embargo, la producción de bioetanol por esta vía es más complicada que a partir de caña de azúcar o materia prima rica en almidones. En efecto, la lignocelulosa tiene una estructura celular más compleja, se compone principalmente de tres elementos: celulosa, hemicelulosa y lignina. Los dos primeros se componen de cadenas de moléculas de azúcar, por lo que pueden transformarse por hidrólisis en azúcares monoméricos y posteriormente en etanol por fermentación convencional.

Los principales procesos para la producción de etanol a partir de lignocelulosa se muestran en la figura 6.23. Todos los procesos se componen de dos etapas principales: la transformación de la celulosa y la hemicelulosa en azúcares monoméricos, y la fermentación. Los procesos se diferencian en la primera etapa, donde se utilizan ácido concentrado, ácido diluido o enzimas. Debido a que los ácidos de la hidrólisis (concentrados y diluidos) provocan corrosión y bajo rendimiento de glucosa, este método no ha sido muy desarrollado. La hidrólisis enzimática es relativamente nueva y ha recibido una creciente atención. En efecto, este método ofrece ventajas técnicas como la facilidad en el diseño de reactores y una mejor conversión de la glucosa. Con el desarrollo de la ingeniería genética, se espera que la producción de etanol a partir de lignocelulosa se vuelva más eficiente a un menor costo.

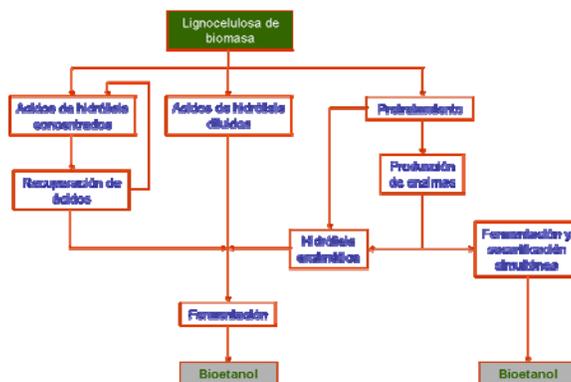
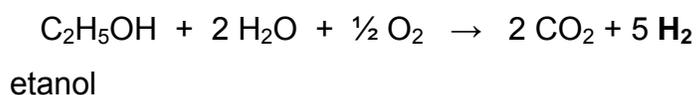


Figura 6.23. Procesos de producción de etanol a partir de lignocelulosa.

Como se mencionó previamente, el reformado del bioetanol es una alternativa interesante para la obtención de hidrógeno. Además de las condiciones de operación, el uso de catalizadores juega un papel importante en la producción de hidrógeno. Los procesos de reformado pueden clasificarse de manera general en dos grupos: reformado por vapor y reformado autotérmico. El reformado por vapor ha recibido mayor atención debido a su mayor eficiencia de conversión.

El reformado por vapor es un proceso que se realiza en ausencia de oxígeno y requiere una cantidad de energía para iniciar las reacciones. La producción de hidrógeno varía en función de las reacciones utilizadas. Para obtener la mayor cantidad posible de hidrógeno es de vital importancia asegurar una cantidad suficiente de vapor y evitar al máximo la deshidratación y la descomposición del etanol. En este sentido, la catálisis es un factor importante debido a que cada catalizador induce diferentes rutas de reacción. Además, los tipos de precursores, los métodos de preparación, el tipo de soporte y las condiciones de operación (humedad, temperatura) también tienen una influencia importante. Las propiedades catalíticas de metales nobles como el rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd) y platino (Pt), y no nobles como el níquel (Ni) y cobalto (Co) han sido investigadas para el reformado de etanol, utilizando diversos soportes y condiciones de operación. Diferentes estudios muestran que el Rh y el Ni son los catalizadores más eficientes.

La reformación autotérmica o reformación oxidativa por vapor, consiste en una combinación del reformado por vapor y la oxidación parcial del etanol. La reacción total del reformado autotérmico libera energía y es representada en la siguiente ecuación:



Esta reacción indica que el reformado autotérmico no solo alcanza operaciones sostenidas térmicamente si no que también maximiza la producción de hidrógeno. De la misma manera que en el reformado por vapor, existen factores que afectan en la conversión del etanol y en la selectividad del hidrógeno; en este caso, el tipo de catalizador, el soporte y la proporción oxígeno/vapor/etanol son los de mayor influencia. Los catalizadores que mayor eficiencia han mostrado según reportes en la literatura son el níquel puro (Ni) y el níquel con 3% de cobre ($\text{Ni}_{19.4}\text{Cu}_{0.6}$). La ventaja del proceso de reformado autotérmico es que permite inhibir mediante la oxidación la formación de coque, con lo que pueden lograrse operaciones estables durante intervalos de tiempo largos.

El reactor autotérmico de corto contacto (del orden de milisegundos) mostrado en la figura 6.24, permite una mayor eficiencia de conversión de etanol en hidrógeno.

Un inyector automotriz es localizado en la parte superior para facilitar la evaporación y mezcla de los reactantes antes de que lleguen a la región del catalizador. Al mismo tiempo el inyector libera el etanol en la parte superior del reactor. La dispersión cónica de gotas de combustible de aproximadamente 100 micrómetros (0.1 mm) de diámetro forma una capa delgada de líquido en la pared interior del reactor, la cual es calentada a alrededor de 140°C. La capa delgada absorbe calor y vaporiza el líquido cerca de la pared, donde hay una pequeña cantidad de oxígeno debido a la formación de una capa de vapor.

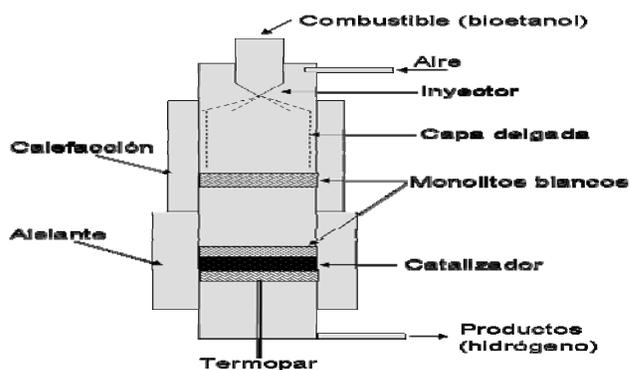


Figura 6.24. Reactor de reformado autotérmico

A través de esta rápida vaporización y mezcla, se puede evitar la generación de flamas y la pirólisis del combustible antes de que alcance al catalizador. La razón de flujo puede ser controlada con exactitud mediante la presión en el tanque de combustible así como en el ciclo de operación. De esta manera, se pueden alcanzar tiempos de residencia del etanol en catalizadores de rodio y cerio (Rh-Ce) por debajo de los 10 milisegundos, obteniendo una alta selectividad de hidrógeno y una conversión casi total del etanol. Esto representa un método simple, a bajo costo y efectivo para la obtención de hidrógeno a partir de bioetanol.

6.5. Perspectivas

La producción de hidrógeno a partir de fuentes biológicas es un descubrimiento científico de la primera mitad del siglo XX. El estudio de este tipo de sistemas para la obtención de biohidrógeno ha sido ampliamente desarrollado pero es hasta las últimas dos décadas que han tomado relevancia las tecnologías que sean sensibles a los problemas ambientales y de carencia de recursos energéticos globales que han

comenzado a repercutir de manera drástica en nuestro planeta. El hidrógeno, al reaccionar con oxígeno, libera cantidades importantes de energía en un proceso medioambientalmente limpio, por lo que es un candidato ideal para sustituir los combustibles fósiles que se utilizan actualmente. Su abundancia en la Naturaleza lo hace también un combustible ilimitado que puede regenerarse después del proceso de producción energética.

La obtención de biocombustibles y biohidrógeno implica la búsqueda de procesos autosostenibles, incluyendo el uso de recursos renovables y el cuidado del medio ambiente. Actualmente se exploran métodos de obtención de hidrógeno que utilizan los productos residuales de diversas actividades humanas tanto como los que aprovechan la energía solar o consumen el dióxido de carbono de la atmósfera. Todos estos proyectos tienen la voluntad de sustituir la economía derrochadora de los combustibles fósiles que han transformado cuantitativamente la calidad de vida de la Tierra, por una actividad racional enfocada en el aprovechamiento de fuentes alternativas de energía que puedan regenerar un equilibrio cordial en la biosfera del planeta.

La obtención de biohidrógeno a partir de procesos fermentativos, fotosintéticos o directamente enzimáticos, constituye un reto para los científicos y tecnólogos de esta década. Para avanzar con los pasos agigantados que requiere nuestra actualidad, es necesaria la participación de investigadores de las más variadas áreas con el fin de trabajar de manera pluridisciplinaria. Esta es, entonces, una invitación a los jóvenes a estudiar carreras científicas que les permitan obtener una preparación adecuada para afrontar de manera responsable los problemas que aquejan a nuestra sociedad actual.

Bibliografía recomendada

Bioenergía y biohidrógeno

Aguer Hortal, M.; Miranda Barreras A. L. (2007). "El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado". Editorial Díaz de Santos, España.

Antoni, D.; Zverlov, V.V.; Schwarz, W.H. (2007). "Biofuels from microbes". *Applied Microbiology and Biotechnology* 77: 23-35.

Benemman, J. (1996). "Hydrogen biotechnology: progress and prospects". *Nature Biotechnology* 14: 1101-1103.

Duerr, M.; Gair, S.; Cruden, A.; McDonald, J. (2007). "Hydrogen and electrical energy from organic waste treatment". *Int. Journal of Hydrogen Energy* 32: 705-709.

Elias Castells, X. (2005). "Tratamiento y valorización energética de residuos". Fundación Universitaria Iberoamericana, España.

Frey, M. (2002). "Hydrogenases: hydrogen-activating enzymes". *ChemBioChem* 3: 153-160.

Organización de las Naciones Unidas (2007). "Bioenergía sostenible: una estructura para los que toman decisiones." ONU-Energía.

Manish, S.; Banerjee, R. (2008). "Comparison of biohydrogen production processes". *International Journal of Hydrogen Energy* 33: 279-286.

Marban, G.; Vales-Solis, T. (2007). "Towards the hydrogen economy?". *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 1625-1637.

Poblete, E. (2005). "Obtención de un inóculo hidrogenogénico". Informe de Memoria de Título para optar al Título de Ingeniero Civil Químico, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción.

Fundamentos de Química, Bioquímica y Microbiología

Brock, T.; Madigan, M. (1993). *Microbiología*. Sexta edición, Ed. Prentice Hall, México.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

Chang, R.; Silberberg, M.S. (2002). Química. Segunda edición, Ed. McGraw-Hill, México.

Morrison, R.T.; Boyd, R.N. (1990). "Química Orgánica". Quinta edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, México.

Stryer, L.; Berg, J.M.; Tymoczko, J.L. (2007). Sexta edición, Editorial Reverté, España.

CAPITULO 7. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

A. F. Palacios Lazcano¹, E. Martínez Franco², J. G. Cabañas Moreno³

¹CIITEC-IPN, Cerrada de Cecati S/N. Col. Sta Catarina Azc. D. F. México CP:02250

²ESFM-IPN, UPALM, Av. IPN, Col. Lindavista, C.P. 07738, D.F. México.

7.1. Introducción.- Posibles formas de almacenar el hidrógeno.

A pesar de que el Hidrógeno es el elemento químico más abundante en el Universo, es difícil encontrarlo en la Tierra como elemento libre, presentándose combinado con otros elementos, como el oxígeno (en el agua, por ejemplo) o el carbono (hidrocarburos y carbohidratos, entre otros).

El uso hidrocarburos como energéticos conlleva varias desventajas, siendo actualmente una de las más importantes que su combustión produce dióxido de carbono en grandes cantidades. Este gas es probablemente el mayor causante del efecto invernadero en la Tierra y de cambios climáticos cuyas consecuencias son difíciles de predecir plenamente.

Por lo anterior, es deseable separar al hidrógeno del carbono y usarlo como hidrógeno molecular (H_2), haciendo el papel de un energético más amigable con el medio ambiente. Utilizándolo de esta manera se evitaría la producción tanto de monóxido como de dióxido de carbono (CO y CO_2), así como de otros subproductos potencialmente dañinos (como los óxidos de nitrógeno), ya que la combustión de hidrógeno sólo genera vapor de agua como subproducto.

Para ser usado como H_2 , el hidrógeno requiere ser almacenado y transportado de alguna manera. Actualmente, el hidrógeno puede almacenarse como un gas o un líquido, o en algún tipo de combinación con un material sólido [1]. El almacenamiento de hidrógeno en forma segura, económica y versátil es un gran desafío, ya que se trata de

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

“empaquetar” un gas tan compactamente como sea posible, esto es, alcanzando la mayor densidad por unidad de volumen posible y utilizando la menor cantidad posible de material adicional de “empaquetamiento”.

Entre las características más importantes que deben poseer los materiales potencialmente útiles como medios de almacenamiento de hidrógeno están:

- La cantidad máxima posible de almacenamiento de hidrógeno por unidad de volumen o de masa.
- La rapidez de las reacciones de captura (hidruración) y liberación (deshidruración) del hidrógeno
- Las temperaturas y presiones requeridas para la captura y liberación del hidrógeno.
- La vida útil (duración) del medio de almacenamiento.
- La disponibilidad y costo de los materiales y de las tecnologías de producción.

A continuación se describen los medios de almacenamiento de hidrógeno que se emplean en mayor escala actualmente. En la sección final se mencionan también otros medios que son potencialmente atractivos para almacenar hidrógeno, pero que aún se encuentran en una etapa temprana de desarrollo. En todos los casos, la intención es proporcionar la información suficiente para comprender las ventajas y desventajas de cada medio de almacenamiento.

7.2. Almacenamiento de Hidrógeno como Gas (H₂).

En condiciones normales de presión y temperatura (PTN, es decir, 1 atm de presión y 20 °C), el hidrógeno gaseoso tiene una densidad muy baja (1 kg de hidrógeno ocupa un volumen aproximado de 11 m³) y, por lo tanto, puede proporcionar una cantidad baja de energía por unidad de volumen (densidad energética). Su empleo en tales condiciones implicaría el manejo de volúmenes extremadamente grandes de gas. Por ello, su

almacenamiento en estado gaseoso normalmente se realiza con el empleo de altas presiones, de modo que el gas sea comprimido y aumente substancialmente su densidad gravimétrica (masa/volumen) y energética (energía/volumen). Para comprimirlo debe realizarse trabajo mecánico, que aumenta con la presión aplicada. Este es un aspecto que debe considerarse cuando se trata con este medio de almacenamiento.

El almacenamiento de hidrógeno como un gas presurizado es el método más ampliamente utilizado hasta la fecha. Se usan generalmente cilindros metálicos (acero inoxidable, aleaciones de aluminio o de cobre) como contenedores del gas a presiones entre unas 150 y 200 atm; sin embargo, este tipo de cilindros puede ser demasiado pesado para algunas aplicaciones móviles (automóviles, por ejemplo). Para mitigar esta desventaja, se han desarrollado cilindros de materiales compósitos (materiales compuestos de varios otros materiales) que son mucho más ligeros, pero más costosos. La Figura 7.1 ilustra el empleo de tales cilindros ligeros en un vehículo automotor.



Figura 7.1. Vehículo automotor con hidrógeno almacenado como gas en un cilindro a presión.

Los tanques de alta presión más avanzados pueden soportar presiones de unas 800 atm. Esto permite alcanzar densidades gravimétricas del hidrógeno gaseoso del orden de 36 kg/m^3 (comparado con casi 0.09 kg/m^3 en condiciones PTN). Aún así, el hidrógeno contenido en el sistema completo (tanque + gas) es apenas del 6% peso - el resto es el peso del tanque.

No obstante que el diseño de los tanques de alta presión es muy sofisticado y las pruebas de seguridad son muy estrictas, los riesgos obviamente se incrementan al usar un gas a grandes presiones, especialmente si son parte de un vehículo automotriz, y pueden llegar a ser considerados como inaceptables por la persona promedio. Esta es una desventaja del almacenamiento de hidrógeno a altas presiones que difícilmente podrá superarse aún con la utilización de tanques más sofisticados.

El almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido a alta presión es el método más sencillo – el único equipo requerido es un compresor y un tanque a presión. Pero el principal problema con este método de almacenamiento es la baja densidad de almacenamiento, que depende de la presión utilizada. Mayores presiones requieren de mayores inversiones y producen mayores costos económicos, aumentando también los riesgos de seguridad.

7.3. Almacenamiento de Hidrógeno como Líquido (H_2 - liq).

Por otro lado, el hidrógeno puede licuarse para su almacenamiento, logrando en estado líquido una densidad volumétrica mayor que la del gas comprimido; su volumen disminuye hasta $1/800$ del correspondiente al gas a PTN, es decir, se alcanza una densidad de 70.8 kg/m^3 . La licuefacción se lleva a cabo mediante una serie de etapas de compresión-enfriamiento en los cuales continuamente se forma cierta cantidad de H_2

- liq, para lo cual debe mantenerse a temperaturas inferiores a $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (23 K). Como en el caso del gas comprimido, se requiere hacer trabajo mecánico para lograr la licuefacción.

Las características físicas del hidrógeno hacen necesario que el H_2 - liq se almacene en recipientes abiertos (a presión atmosférica), de otra manera, la presión ejercida por el H_2 volatilizado en un recipiente cerrado podría alcanzar miles de atm. Esto resulta en la ocurrencia de considerables pérdidas continuas por evaporación. Pero la rapidez con la que el hidrógeno licuado se evapora de un contenedor criogénico (a baja temperatura) depende de su forma, tamaño y aislamiento térmico. Las pérdidas por evaporación son proporcionales a la relación que existe entre la cantidad de superficie expuesta y el volumen del líquido; por ello, la rapidez de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor. Esto significa que *porcentualmente* se pierde menos H_2 - liq de un recipiente grande que de uno pequeño – aunque la pérdida absoluta en masa pudiera ser mayor en el primero. Las pérdidas pueden ser del orden de 1 % al día en tanques convencionales de 20 m^3 de capacidad, disminuyendo a 0.1% en tanques de $10,000\text{ m}^3$.

Los costos del proceso de licuefacción son 4 o 5 veces mayores que los correspondientes al almacenamiento en cilindros a presión. Debido a esto, el empleo de sistemas de almacenamiento de H_2 - liq se limita actualmente a aplicaciones donde los costos bajos no son prioritarios (industria aero-espacial, por ejemplo) y en aquellas otras donde el tiempo de almacenamiento es muy corto.

7.4. Almacenamiento de Hidrógeno en Sólidos.

Un método completamente diferente de almacenar hidrógeno es mediante su “captura” en un material sólido, del cual posteriormente pueda ser “liberado” en condiciones

apropiadas. Los materiales más desarrollados para este fin son actualmente los compuestos de algunos metales con el hidrógeno, generalmente llamados simplemente **hidruros** (ó **hidruros metálicos**). Sin embargo, muchos otros tipos de materiales presentan algunas ventajas potenciales para llevar a cabo esta tarea de almacenar el hidrógeno. A continuación describiremos aquéllos que son actualmente los más atractivos para este fin.

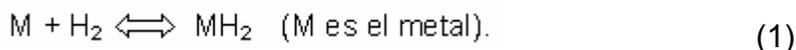
7.5. Almacenamiento en sólidos. Hidruros Metálicos

Los hidruros son compuestos en los cuales el hidrógeno está combinado químicamente y forma parte de una estructura cristalina junto con uno o varios otros elementos. Los hidruros más conocidos como medios de almacenamiento de hidrógeno son aquéllos que forma con elementos metálicos, particularmente Mg, La-Ni y Fe-Ti, aunque existe una gran variedad de hidruros con otros metales (V, Zr, tierras raras,...).

La cantidad de hidrógeno que contiene un hidruro ocupa un volumen que es aproximadamente 1/1000 del volumen que ocuparía como el gas a PTN. Obviamente, la densidad energética de un hidruro (en términos del contenido de hidrógeno) puede llegar a ser mucho mayor que la de el H₂ como gas a presión, e incluso como H₂ – liq. Otra ventaja es que el manejo del hidruro es mucho menos riesgosa comparada con el uso de tanques de alta presión o criogénicos. Sin embargo, dependiendo principalmente de la composición del material que captura el hidrógeno, la cantidad máxima de hidrógeno que puede almacenarse actualmente de esta manera es menor a 7 % masa, aunque se investigan activamente diferentes materiales que podrían aumentar esta capacidad de almacenamiento quizás al doble de este valor.

Dependiendo de la naturaleza del enlace químico, los hidruros se clasifican en tres tipos: covalentes, iónicos y metálicos. De ellos, los hidruros con enlace metálico han

sido los más importantes para utilizarse como medios de almacenamiento de hidrógeno, ya que algunos de estos materiales pueden contener una alta cantidad de hidrogeno y la formación del hidruro es reversible, es decir, puede regenerarse el metal y liberarse el H₂:



Para que la reacción 1 se lleve a cabo hacia la derecha (formación del hidruro MH₂) se requieren ciertas condiciones de presión de H₂ (como gas) y temperatura. La Figura 7.2 muestra una gráfica que se conoce usualmente como diagrama PCT (Presión – Composición – Temperatura). La única línea mostrada corresponde en este caso a una temperatura dada. A esta temperatura, la línea indica cuál es la relación entre la cantidad de hidrógeno contenida en el metal (dada por la composición del sistema = contenido de hidrógeno) y la presión de H₂ aplicada. Se observa en la gráfica que la tendencia general es que aumente el contenido de hidrógeno al aumentar la presión, pero esto ocurre en varias “etapas” en las cuales el aumento es más o menos marcado.

En la Figura 7.2 se muestra un aumento relativamente rápido y continuo del contenido de hidrógeno con la presión al inicio del *proceso de hidruración* (región A de la curva). Físicamente, lo que ocurre en esta etapa es que la molécula de H₂ se disocia en hidrógeno atómico (dos átomos de H por cada molécula de H₂) sobre la superficie del metal e inmediatamente los átomos de hidrógeno penetran en su estructura cristalina, como se ilustra en la Figura 7.3. En otras palabras, los átomos de hidrógeno pasan a ocupar ciertas posiciones en la celda cristalina del metal (Figura 7.3), la cual solamente modifica sus dimensiones (pero no su geometría original) para acomodar estos átomos de hidrógeno. En términos científicos, se dice que el hidrógeno se disuelve en la estructura cristalina del metal. Esta estructura (fase) se denomina comúnmente fase α (alfa) en los sistemas metal-hidrógeno (M-H).

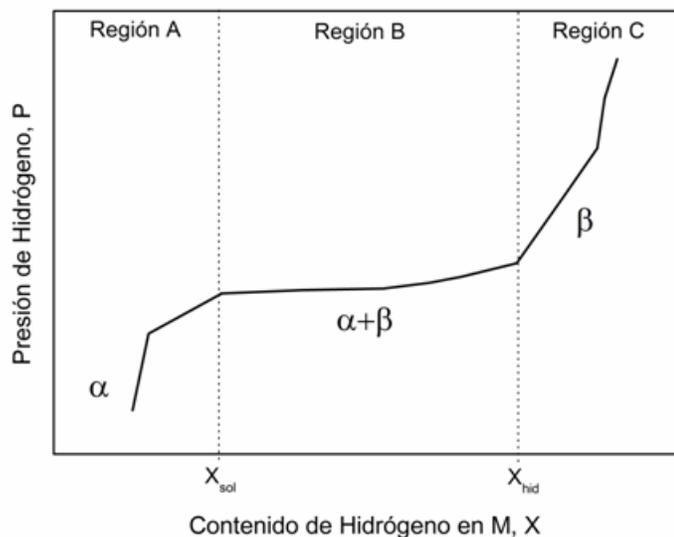


Figura 7.2. Diagrama Presión – Composición – Temperatura (PCT) de un sistema Metal-Hidrógeno.

En la región B señalada en la gráfica de la Figura 7.2 se observa que el contenido de hidrógeno en el sistema aumenta continuamente pero sin un aumento notable en el valor de la presión. Esto resulta de la formación de una nueva fase cuando el contenido de hidrógeno ha alcanzado el valor X_{sol} indicado en la gráfica. El metal M es incapaz de admitir una mayor cantidad de hidrógeno disuelto en su estructura cristalina, por lo que se forma una pequeña cantidad de una nueva fase –el hidruro (fase β –beta)– la cual posee estructura cristalina y composición diferentes a las de la fase α , Figura 7.3.

El contenido de hidrógeno en la fase hidruro es mayor que en el metal y se señala como X_{hid} en la Figura 7.2. En estas condiciones, el sistema metal-hidrógeno está compuesto de dos fases, α y β . La razón de que el contenido de hidrógeno *en el sistema M-H* aumente continuamente entre las composiciones X_{sol} y X_{hid} es por el cambio en la proporción existente de cada una de las fases.

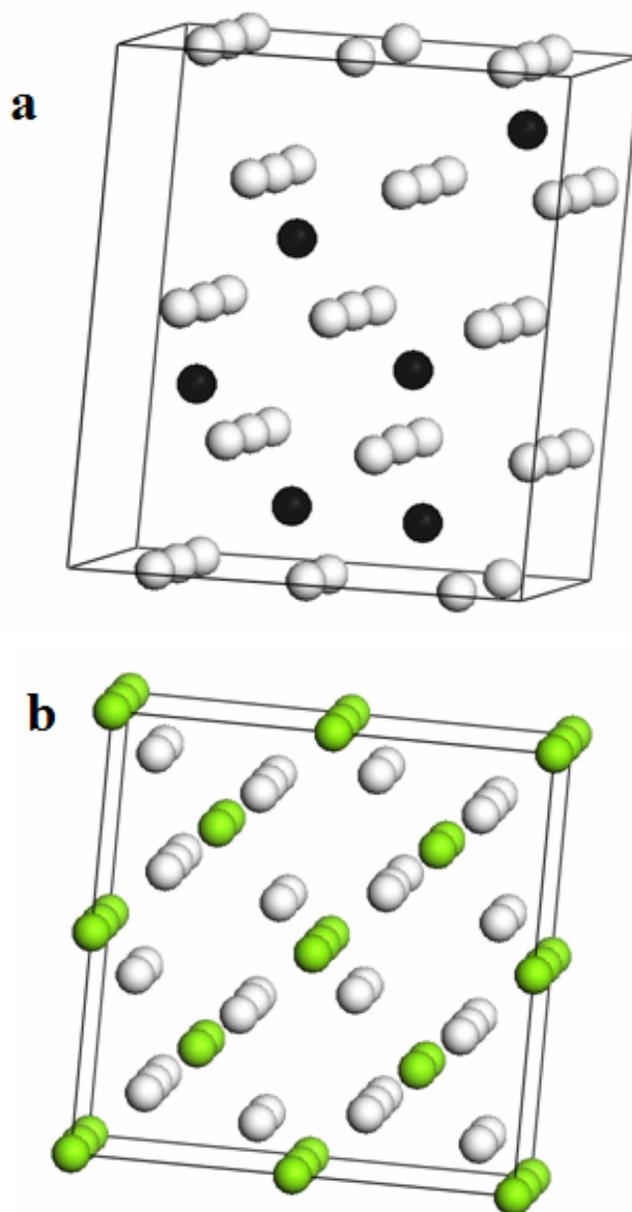


Figura 7.3. (a) Estructura cristalina de la fase : átomos de Hidrógeno (en negro) en solución (intersticial) en una matriz de átomos metálicos de M (en blanco); (b) estructura cristalina de la fase átomos de Hidrógeno (en blanco) y de M (en verde) en el hidruro MH.

Así, cuando el contenido de hidrógeno en el sistema es ligeramente superior a X_{sol} , el sistema es casi todo fase α (con un poco de fase β); en cambio, cuando el contenido de hidrógeno en el sistema ha aumentado y es un poco menor al valor X_{hid} , la mayor parte del sistema consiste de fase β (con un poco de fase α). En otras palabras, la cantidad relativa de fase β aumenta de cero hasta 100 % conforme el contenido de hidrógeno en el sistema M-H aumenta de X_{sol} a X_{hid} . Para contenidos de hidrógeno superiores solamente existe la fase β (el hidruro). La fase α desaparece.

La Figura 7.3b. Indica que al aumentar la presión de H_2 en la región C también aumenta el contenido de hidrógeno en la fase β . Sin embargo, para fines prácticos, las presiones necesarias para ello pueden ser demasiado elevadas y, en consecuencia, estos cambios no son normalmente de importancia para el almacenamiento de hidrógeno en el hidruro.

Antes se indicó que la curva PCT mostrada en la Figura 7.2 correspondía a una temperatura dada, digamos T_1 . La Figura 7.4 ilustra ahora lo que usualmente sucede cuando la temperatura cambia. En esta figura se muestran tres curvas PCT, para temperaturas que ascienden en el orden $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$. Como se observa, el aumento en la temperatura trae aparejados los siguientes cambios en las curvas PCT:

- Aumenta la presión requerida para obtener un contenido dado de hidrógeno en el sistema M-H.
- Se reduce el intervalo $X_{sol} - X_{hid}$ en el que coexisten las fases α y β .

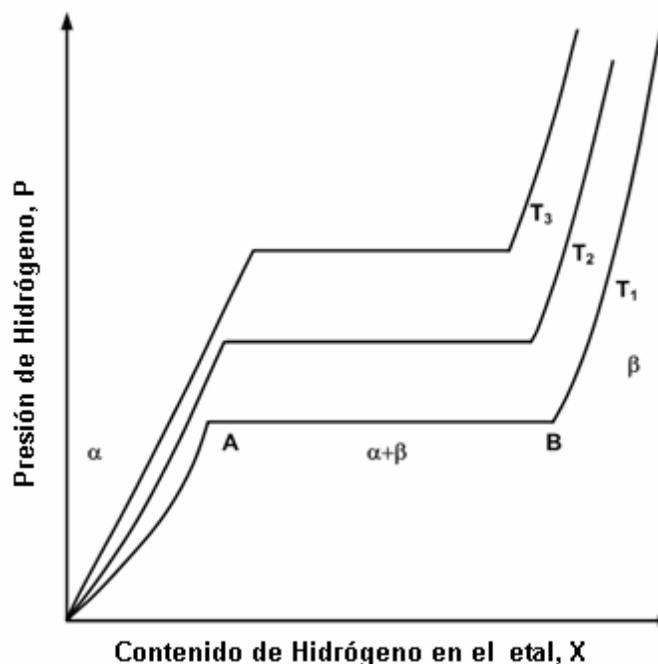


Figura 7.4. Diagramas PCT a diferentes temperaturas ($T_1 < T_2 < T_3$).

Considerando únicamente la información que proveen las curvas PCT se podría pensar que sería preferible el uso de bajas temperaturas para la formación de hidruros; en principio, se podrían usar menores presiones de hidrógeno (y menores temperaturas). Sin embargo, una variable que no está considerada en las curvas PCT es el *tiempo*; estas curvas no dicen nada acerca del tiempo necesario para efectuar el proceso de hidruración.

La cuestión del tiempo necesario para hidrurar una cantidad dada de metal es muchas veces de gran importancia. Un contenido mediano de hidrógeno, pero que tomara poco tiempo minutos para obtenerse, puede resultar ser más ventajoso que un contenido mayor pero obtenido en un tiempo mucho más largo. Por esa razón, los procesos de hidruración se efectúan en condiciones de temperatura y presión que ofrezcan el mejor compromiso con el tiempo requerido de hidruración.

Las Figs. 7.5a-b muestran los diagramas PCT de dos materiales diferentes: Mg y Mg_2Ni , respectivamente. Este último es un compuesto de los metales Mg y Ni, que posee una estructura diferente a las de cada uno de ellos. Las curvas PCT indican características de hidruración muy diferentes entre estos materiales. Por un lado, el contenido de hidrógeno en el hidruro de magnesio (MgH_2) llega a ser de aproximadamente 7.6 % peso, mientras que el contenido respectivo en el hidruro Mg_2NiH_4 es mucho menor - 3.6 % peso. Con base en esta información podría pensarse que MgH_2 es una mejor opción que Mg_2NiH_4 para almacenar hidrógeno. Sin embargo, usualmente ocurre que es más difícil hidrurar magnesio en comparación con Mg_2Ni . Más aún, generalmente se requieren temperaturas más elevadas para liberar el hidrógeno (“deshidrurar”) contenido en MgH_2 que en Mg_2NiH_4 . Las razones que explican porqué unos materiales forman hidruros más fácilmente que otros, o porqué unos hidruros se descomponen más fácilmente que otros, son algo complicadas para incluirlas en un texto como éste. Para quien desee obtener mayor información al respecto, recomendamos consultar la bibliografía que se presenta al final del Capítulo.

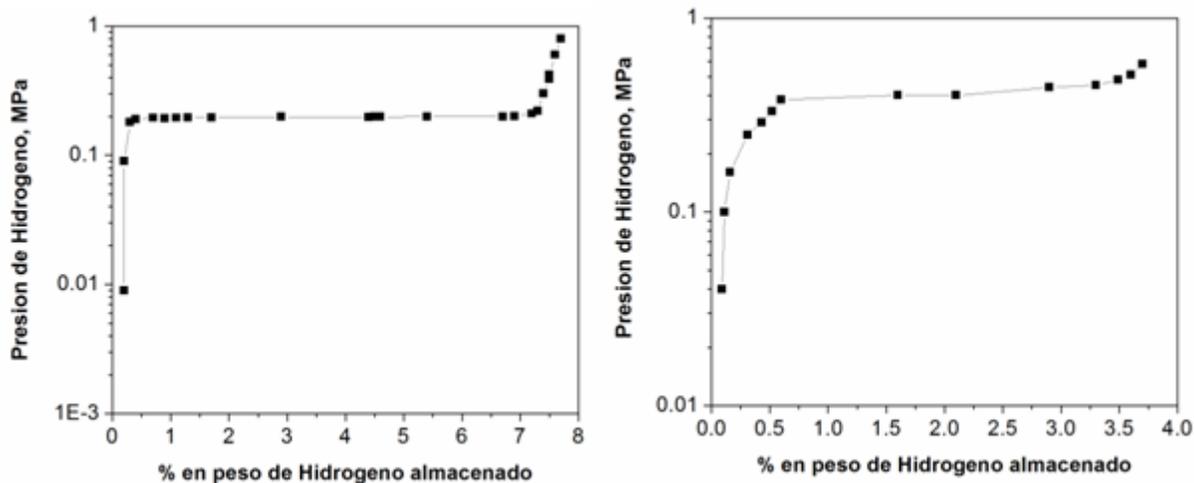


Figura 7.5. Diagramas PCT de (a) Mg y (b) Mg_2Ni .

Se ha mencionado brevemente en el párrafo anterior que para liberar el hidrógeno contenido en un hidruro es necesario efectuar una operación de deshidruración

(deshidrogenación pudiera ser un término más apropiado, pero no es tan comúnmente utilizado). Los diagramas PCT indican que para llevar a cabo esto se requiere, a una temperatura dada, poner al hidruro en condiciones tales que la presión de hidrógeno en su entorno sea menor que la correspondiente a la curva PCT respectiva. Otra posibilidad para lograr la descomposición del hidruro es aumentando la temperatura, manteniendo la presión constante. Nuevamente, como en el caso de la hidruración, este procedimiento no garantiza que el proceso se realice en un tiempo corto, aunque mientras mayor sea la diferencia en las condiciones aplicadas de temperatura y presión con respecto a las de la curva PCT, existirá también una mayor fuerza impulsora para la deshidruración.

Vale la pena mencionar que algunas características del material pueden tener un efecto notable en la rapidez con que se pueden efectuar los procesos de hidruración y deshidruración. Esto es válido no solamente en el caso de los hidruros, sino de muchos otros tipos de materiales que pueden servir como medios de almacenamiento de hidrógeno. Por ejemplo, es ampliamente conocido que un material en estado finamente dividido (partículas) puede reaccionar más rápidamente que cuando forma una pieza monolítica de mayores dimensiones. Debido a esto, actualmente es una práctica universal el uso de partículas muy finas en los sistemas de hidruros para el almacenamiento de hidrógeno.

La Figura 7.6 muestra un ejemplo de las partículas de una aleación de Mg de una investigación en este tema. Las partículas que ahí se observan tienen apenas unos cuantos micrómetros de tamaño (1 micrómetro = una milésima de un milímetro). En estas condiciones, las partículas pueden transformarse completamente en hidruro al cabo de unos minutos de hidruración. En cambio, partículas del mismo material con tamaños del orden de milímetros no se hidruran significativamente incluso después de varios días bajo las mismas condiciones de hidruración.

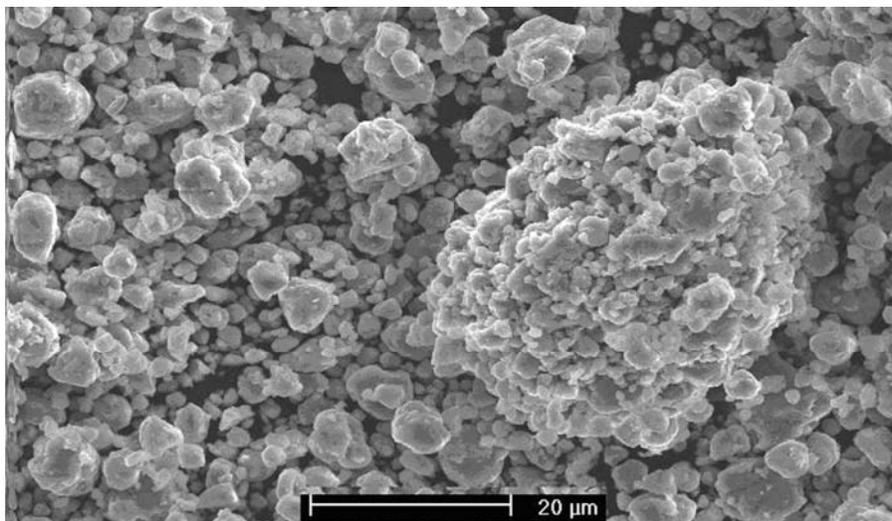


Figura. 7.6. Imagen de microscopía electrónica de barrido de polvos molidos de una aleación de Mg-Ni.

Para producir partículas metálicas suficientemente pequeñas se ha popularizado someter los polvos a una operación de molienda en seco. Incluso cuando se trata de obtener partículas de una aleación metálica (p. ej., Mg_2Ni), se puede efectuar la molienda de los polvos elementales (p. ej., Mg y Ni) y producir con la molienda partículas aleadas. Este método de producción de aleaciones se conoce como *aleado mecánico*. Tiene una ventaja adicional: las partículas de polvo producidas están compuestas por una gran cantidad de cristales de tamaños del orden de 10 – 20 nanómetros (1 nanómetro = 0.000001 mm), lo que les confiere una alta reactividad.

La Figura 7.7 muestra una partícula de Mg_2Ni obtenida por aleado mecánico observada en un microscopio electrónico de transmisión – lo que hace posible ver su estructura interna. Los cambios de tono de una región a otra en la partícula indican la existencia de muchos cristales diferentes. A los materiales que poseen una estructura con estos rasgos se les conoce como *materiales nanoestructurados* y tienen actualmente de gran importancia como medios de almacenamiento de hidrógeno.

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

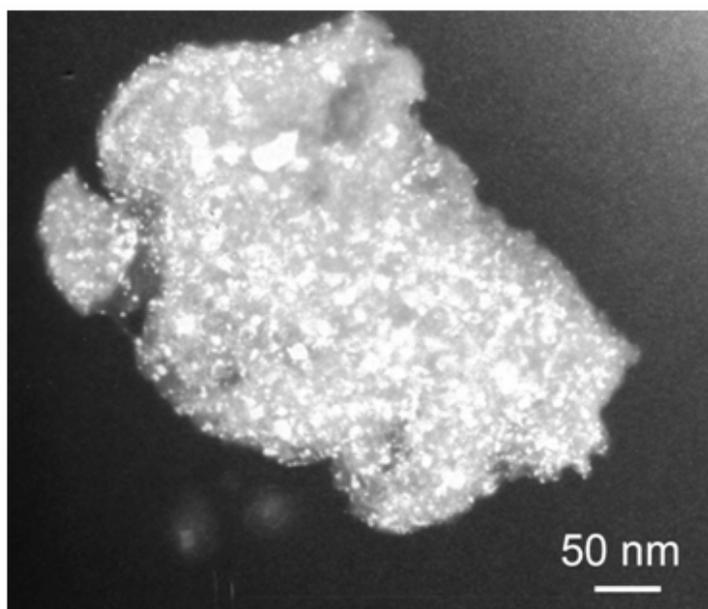


Figura. 7.7. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una partícula de Mg₂Ni.

En años recientes se han visto algunas ventajas en la producción de hidruros metálicos mediante la molienda de polvos elementales en atmósfera de hidrógeno. Al llevarse a cabo la reacción del hidrógeno con el metal bajo la acción simultánea de los impactos de los medios de molienda, la rapidez de hidruración aumenta y el producto obtenido tiene características que facilitan su uso subsecuente en ciclos de hidruración – deshidruración, como son un fino tamaño de partícula y una nanoestructura interna. La Tabla 7.1 incluye algunas de las características importantes de los materiales formadores de hidruros que han sido más estudiados. Es evidente que cada uno de ellos posee algunas características ventajosas pero que ninguno es superior en todas ellas con respecto a los demás. Así, por ejemplo, los hidruros de LaNi₅, ZrMn₂ y FeTi pueden ser formados a temperatura ambiente y relativamente en forma rápida, pero el costo de los materiales es alto. En cambio, Mg y Mg₂Ni son materiales formadores de

hidruros esencialmente de bajo precio, pero se requieren regularmente temperaturas del orden de 300 °C para obtener los hidruros en un tiempo razonable.

Tabla 7.1 Características de los Materiales Formadores de Hidruros Mejor Conocidos.

MATERIAL	LaNi ₅	ZrMn ₂	FeTi	Mg ₂ Ni	Mg
PROPIEDADES					
Capacidad Máxima (% peso)	1.4 (bajo)	1.8 (bajo)	1.86 (bajo)	3.6 (medio)	7.6 (alto)
Temperatura típica de hidruración (°C)	Ambiente	Ambiente	Ambiente	300	300

La Figura 7.8 muestra un dispositivo comercial que contiene un hidruro metálico, del cual puede obtenerse hidrógeno gaseoso mediante una válvula que controla la presión de salida. El tanque ahí mostrado trabaja a temperatura ambiente. Una vez agotada la reserva de hidrógeno (contenida en forma de un hidruro del tipo LaNi₅), el hidruro puede ser regenerado mediante la introducción de H₂ gaseoso a una presión superior a 10 atm.

Los hidruros metálicos son actualmente el medio sólido mejor conocido para el almacenamiento de hidrógeno. Representan un medio seguro y confiable de almacenamiento y pueden ser usados bajo una gran variedad de condiciones de temperatura y presión. El precio de algunos de estos materiales - especialmente aquéllos que pueden trabajar a temperatura ambiente - puede representar un impedimento para su uso generalizado, por lo que existe una gran actividad de investigación y desarrollo para producir materiales mejorados y de menor costo económico.

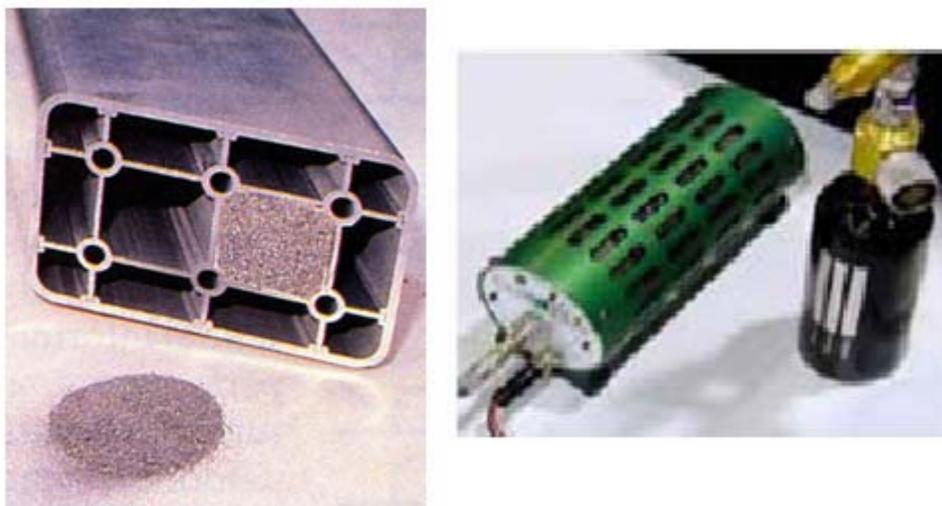
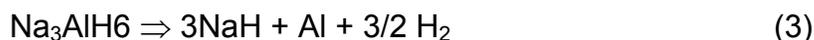
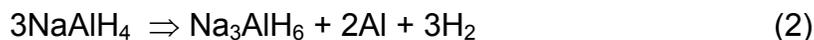


Figura. 7.8. Contenedor comercial de polvos metálicos para el almacenamiento de hidrógeno como hidruro.

7.6. Almacenamiento en Sólidos. Alanatos y Borohidruros.

Los hidruros de metales ligeros presentan un gran potencial como medio de almacenamiento de hidrógeno en forma segura. La baja densidad de dichos materiales es deseable principalmente para aplicaciones de transporte, como los automóviles. En particular, algunos compuestos complejos basados en aluminuros alcalinos (Me_3AlH_6 , donde $\text{Me} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{B}$), que se conocen comúnmente como “**alanatos**”, pueden exhibir un alto contenido de hidrógeno. Por ejemplo, el compuesto LiAlH_4 (alanato de litio) contiene 10.5 % peso de hidrógeno en su fórmula química.

La forma en que los alanatos capturan y liberan el hidrógeno es generalmente más compleja que como lo hacen los hidruros metálicos simples. Los aluminuros de sodio NaAlH_4 y Na_3AlH_6 tienen contenidos totales de hidrógeno de 7.4 y 5.5 % peso, respectivamente. La liberación del hidrógeno de estos compuestos se realiza en varias etapas:



La reacción (2) libera 3.7% peso de hidrógeno y se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 185 y 230 °C. La reacción (3) ocurre a unos 260 °C con una liberación de 1.85% peso de hidrógeno. Finalmente, la descomposición del NaH (reacción 4) ocurre a 425 °C, liberando 1.85% peso de hidrógeno. Obviamente, se requiere elevar la temperatura hasta este último valor para liberar todo el hidrógeno contenido en el compuesto 3NaAlH_4 , pero se pueden usar menores temperaturas si sólo se desea liberar parcialmente el hidrógeno.

La Figura 7.9 muestra algunas curvas PCT para los alanatos Na_3AlH_6 y $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$. Es notoria la similitud con las curvas correspondientes de hidruros metálicos (Figura 7.5). La Tabla 7.2 muestra información sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los alanatos mejor conocidos.

Tabla 7.2. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno alanatos comunes.

MATERIAL	%-peso H ₂	Rapidez típica de hidruración
NaAlH_4	7.5	Moderada
LiAlH_4	10.5	Lenta
Na_3AlH_6	5.5	Moderada
Li_3AlH_6	7.9	Lenta
$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$	3.5	Moderada a alta

Un problema común con los alanatos es que, a pesar de que puedan descomponerse fácilmente, la operación contraria (re-hidrogenación) no ocurre con la misma facilidad. Afortunadamente, en años recientes se desarrollaron algunos métodos de síntesis química que utilizan catalizadores para acelerar la hidrogenación y hacer posible la aplicación de alanatos en dispositivos de posible uso comercial. Pero debe mencionarse también que la fabricación de este tipo de compuestos frecuentemente requiere de precauciones especiales para efectuar el proceso en condiciones de atmósfera controlada, especialmente evitando la presencia de oxígeno y vapor de agua.

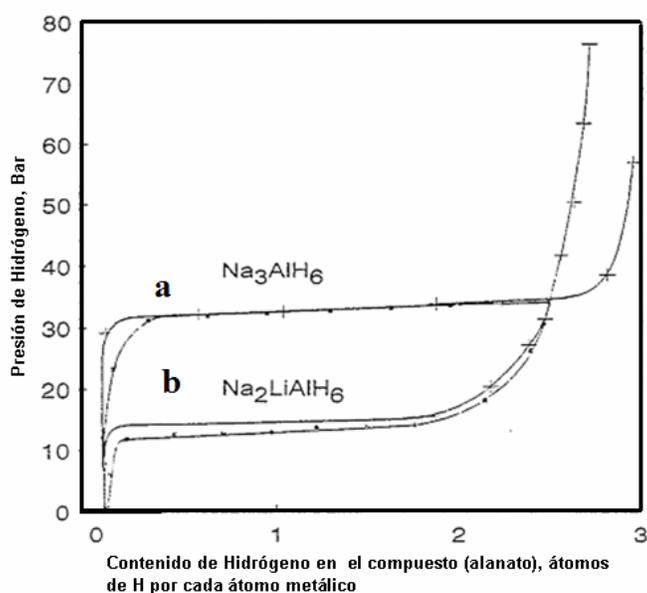


Figura. 7.9. Diagramas PCT de los alanatos (a) Na_3AlH_6 y (b) $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$.

Recientemente se están investigando otros hidruros complejos basados en amidas de litio (LiNH_2). Para este compuesto ocurre la siguiente reacción (reversible):



En esta reacción puede almacenarse (o liberarse) 6.5 % peso de hidrógeno, aunque la descomposición del Li_2NH elevaría este número a 10 %. Se experimenta actualmente con la incorporación de Mg para reducir la temperatura de la reacción (normalmente requiere de 280 °C para la descomposición), pero aún las temperaturas son mayores a 200 °C.

Uno de los aspectos ingenieriles más importantes con el empleo de hidruros simples o complejos es la cuestión del control térmico del sistema. Ya que las cantidades de energía térmica involucradas en la descomposición y formación de los hidruros pueden ser considerables, es necesario que los dispositivos de almacenamiento incluyan un control adecuado del calor generado o requerido por el sistema.

La Figura 7.10 muestra una comparación de las condiciones de formación o descomposición de algunos hidruros complejos. Las líneas señaladas para los diferentes compuestos indican las condiciones temperatura (T) y presión (P) de equilibrio respectivas. Para cualquiera de los compuestos incluidos en la gráfica, las condiciones (P,T) localizadas a la derecha de la línea corresponden a estados en los que el compuesto es estable; al contrario, las condiciones (P,T) situadas a la izquierda de la línea respectiva llevarían a la descomposición del compuesto.

Así, la comparación de las líneas para los hidruros LiNH_2 , MgH_2 y NaAlH_4 muestra que el primero puede descomponerse a presiones y temperaturas menores que el segundo, pero que el tercero podría descomponerse a temperaturas aún mucho menores, pero no a presiones menores que el segundo de ellos. Obviamente, esta información no considera la rapidez con que se lleva a cabo la descomposición (o formación) del compuesto ni la cantidad de hidrógeno liberado (o capturado).

Otro tipo de compuestos de gran potencial como medios de almacenamiento de hidrógeno son los conocidos genéricamente como **borohidruros y boranos**. Ejemplos de ellos son LiBH_4 y NBH_6 ($\text{NH}_3\text{-BH}_3$), respectivamente. En estos casos, es también la capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno (13.9 y 19% peso, respectivamente) lo que los hace interesantes. Además, son compuestos disponibles comercialmente. La Tabla 7.3 presenta las características relevantes de los borohidruros más utilizados. En base a su contenido de hidrógeno, los borohidruros potencialmente más atractivos son los de litio, magnesio y calcio (véase la Tabla 7.3).

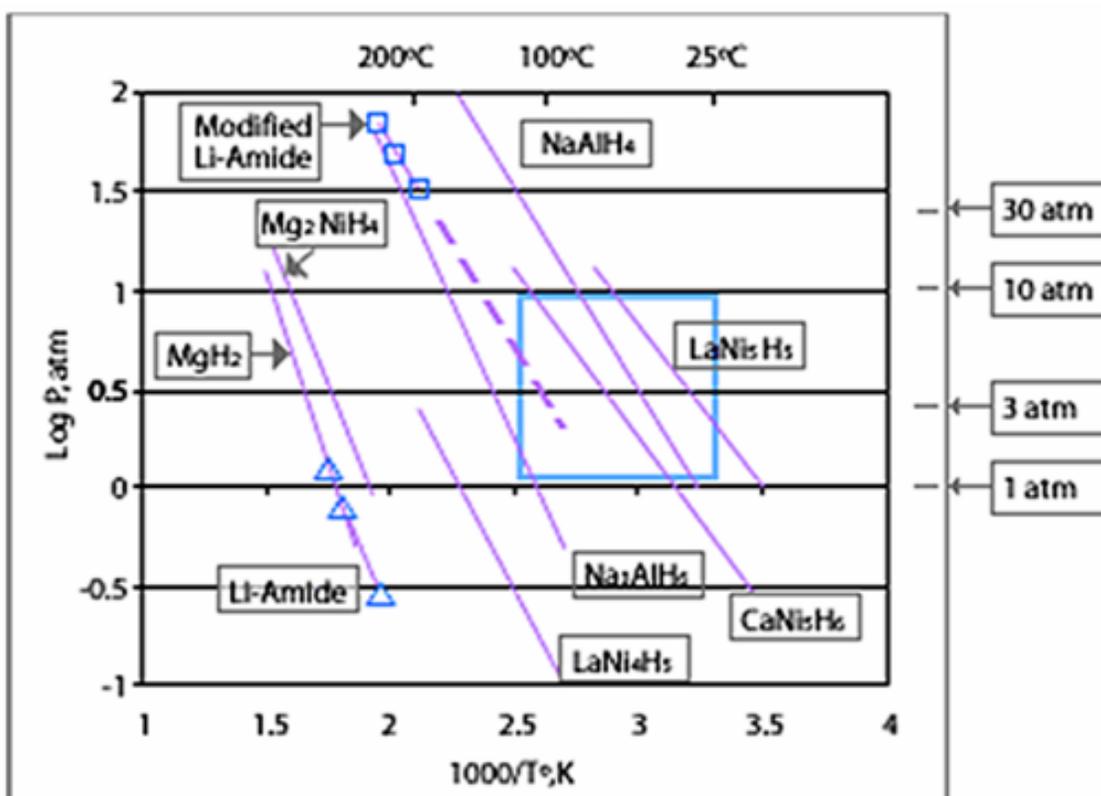


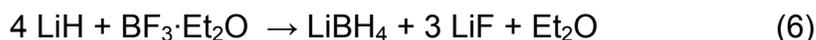
Figura. 7.10. Comparación de las condiciones de formación y descomposición de algunos hidruros metálicos, alanatos e hidruros complejos.

Tabla 7.3. Propiedades de los borohidruros más conocidos.

Borohydrides: Key properties of most common types		
Type	Storage density*, wt.% H ₂	Desorption temperature, °C
LiBH ₄	18.5	300
NaBH ₄	10.6	350
KBH ₄	7.4	125
Be(BH ₄) ₂	20.8	125
Mg(BH ₄) ₂	14.9	320
Ca(BH ₄) ₂	11.6	260

* Theoretical maximum.

La fabricación de este tipo de compuestos es considerablemente más complicada que la producción de hidruros metálicos y aún de alanatos. Por ejemplo, la producción de LiBH₄ puede efectuarse mediante la reacción de LiH con eterato de boruro de flúor (BF₃·Et₂O):



Típicamente, las reacciones de este tipo no son reversibles. Esto impide que el LiBH₄ pueda ser regenerado a partir de los productos de la reacción (6), lo que hace necesario un proceso independiente de producción del material deseado.

La descomposición de los borohidratos también es se lleva a cabo en forma relativamente compleja. El LiBH₄ se descompone a temperaturas algo mayores de 300 °C en la forma:



Entre los productos restantes de la descomposición, el LiH tiene un alto contenido de hidrógeno (12.6 % peso), pero se descompone a temperaturas por arriba de 700 °C,

mientras que el Boro puede ser altamente reactivo en estado puro, lo que exige precauciones estrictas al efectuarse esta reacción.

Como en el caso de los hidruros metálicos y los alanos, se han descubierto diversas formas de facilitar el uso de los borohidruros para el almacenamiento de hidrógeno. En el caso del LiBH_4 , al formarse una mezcla con polvos de SiO_2 se abate la temperatura de descomposición y ésta ocurre en el intervalo de 200 – 460 °C.

7.7. Almacenamiento en Sólidos. Materiales Base Carbono.

Materiales con un área superficial grande pueden ser usados para almacenar hidrógeno mediante el fenómeno de *adsorción*. El área superficial es simplemente la cantidad de área expuesta de un cuerpo dado. Así, un cubo con aristas de 1 cm posee 6 caras, cada una de ellas con un área de 1 cm^2 , lo que en total resulta en 6 cm^2 de área superficial. En cambio, dividiendo el mismo cubo en ocho cubitos iguales con aristas de 0.5 cm de largo, el área superficial se incrementa a $(0.5 \times 0.5) \times 6 \text{ (caras)} \times 8 \text{ (cubitos)} = 12 \text{ cm}^2$. Para comparar diferentes materiales, frecuentemente es conveniente referir el área superficial al volumen o la masa totales del material. Por ejemplo, en el 1er caso, se tiene un área superficial de 1 cm^2 por cm^3 de material, mientras que en el 2do serían 12 cm^2 por cm^3 . Alternando, si el material tuviese una densidad de 3 g/cm^3 , su masa total sería precisamente de 3 g, y el área superficial sería $(1/3) \text{ cm}^2/\text{g}$, en el primer caso, y $(12/3) = 4 \text{ cm}^2/\text{g}$ en el segundo.

Las moléculas de gases como el hidrógeno pueden ser atraídas por las superficies libres de las partículas de muchos materiales y en muchos casos la atracción puede ser suficientemente fuerte para que las moléculas de gas queden ligadas al material sólido, aunque sin reaccionar químicamente con él para formar otro compuesto (Figura 7.10). A este fenómeno se le conoce como adsorción (o fisisorción). Obviamente, mientras

mayor sea el área superficial del material en cuestión, mayor será también la cantidad de moléculas de gas que podrá acomodar en su superficie.

La cantidad de hidrógeno que puede ser adsorbido por un material dado depende también de otras variables. Entre las más importantes se encuentran la magnitud de la energía de adsorción, la temperatura y la presión. La primera se refiere a la disminución neta en energía que el sistema experimenta por el hecho de quedar “ligada” la molécula de H₂ a la superficie del sólido (si la energía aumentara, no habría adsorción). Esto depende obviamente del tipo de material y del estado de su superficie (libre o no de impurezas o recubrimientos). Normalmente, menor temperatura del sólido y mayor presión del gas favorecen la adsorción.

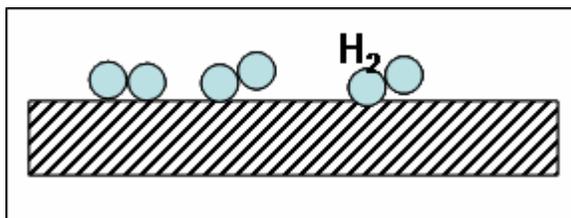


Figura. 7.10. Representación esquemática del fenómeno de adsorción (o fisisorción).

La cantidad de gas adsorbido y la presión del mismo sobre el sólido se relacionan normalmente con la llamada ecuación de Langmuir:

$$\theta = bP / (1+bP) \quad (8)$$

donde θ es la cantidad de gas adsorbido (expresada como fracción del valor máximo posible), P es la presión y b es una constante para una temperatura y una energía superficial dadas.

La Figura 7.11 ilustra la forma en que aumenta la cantidad de gas adsorbido en función de la presión para diferentes valores de “b”. La adsorción del gas no necesariamente se limita a la superficie “externa” de un sólido. Si éste posee porosidades conectadas con la superficie libre, será posible para las moléculas gaseosas penetrar al interior del sólido y ser adsorbidas en las superficies “internas” del sólido. De esta manera, un material puede ofrecer una alta área superficial por el hecho de estar formado de gran cantidad de partículas muy pequeñas (gran superficie externa) o por tener una alta porosidad (gran superficie interna), o por ambas razones (partículas pequeñas y porosas).

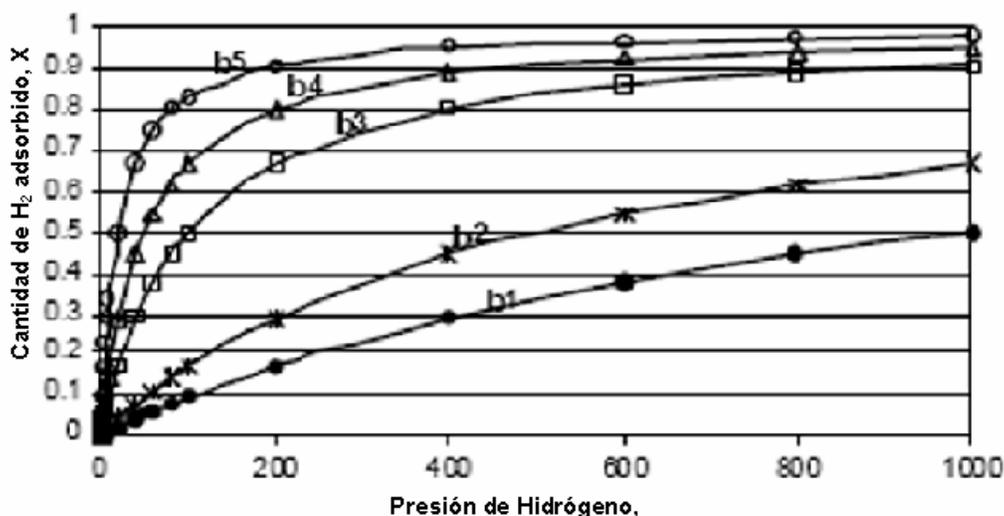


Figura. 7.11. Isothermas de Langmuir (calculadas), que muestran la variación de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión para diferentes valores del parámetro “b”.

Algunos de los materiales que más fácilmente pueden ser obtenidos en formas con altas áreas superficiales son materiales cuya base química es el carbono. Este elemento puede presentarse en muy diferentes formas estructurales: grafito, diamante, carbono amorfo, fulerenos, nanotubos de pared sencilla o múltiple, etc. También es

posible producirlas en forma de partículas muy pequeñas, es decir, con altos valores de área superficial. Por estas razones, una gran variedad de materiales base carbono resultan atractivos como medios potenciales de almacenamiento de hidrógeno

La Figura 7.12 [1] muestra una gráfica de la cantidad de hidrógeno adsorbido en función del área superficial de diferentes tipos de materiales base carbono.

El hecho de que la mayoría de los datos puedan ajustarse a una recta de pendiente positiva en esta gráfica indica que es precisamente el área superficial la variable más importante para la adsorción de H_2 en estos materiales. Por esa razón, materiales carbonosos con áreas superficiales específicas mayores a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ están siendo desarrollados para ser probados como medios de almacenamiento de hidrógeno.

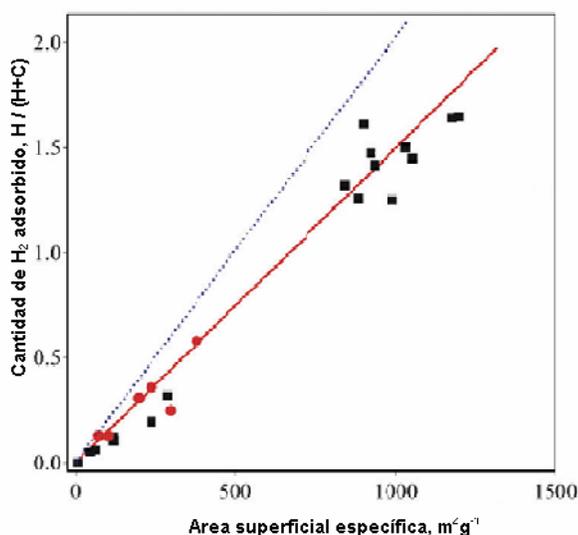


Figura. 7.12. Gráfico de la cantidad de hidrógeno adsorbido en función del área superficial de diferentes tipos de materiales base carbono (tomada de Zuttel, ver bibliografía).

La adsorción en materiales base carbono, como es de esperarse, aumenta al incrementar la presión. Un ejemplo de esto se exhibe en la Figura 7.13 En ella se muestran las llamadas curvas de adsorción y desorción medidas para nanotubos de carbono de pared múltiple (así como para otros materiales llamado zeolitas, como se explicará más adelante). En todos los casos, la cantidad de H_2 adsorbido aumenta con el uso de mayores presiones. Por otro lado, estas mismas gráficas demuestran que la disminución de la temperatura también hace posible una mayor adsorción de H_2 (nótese la diferencia en la escala vertical entre ambas figuras).

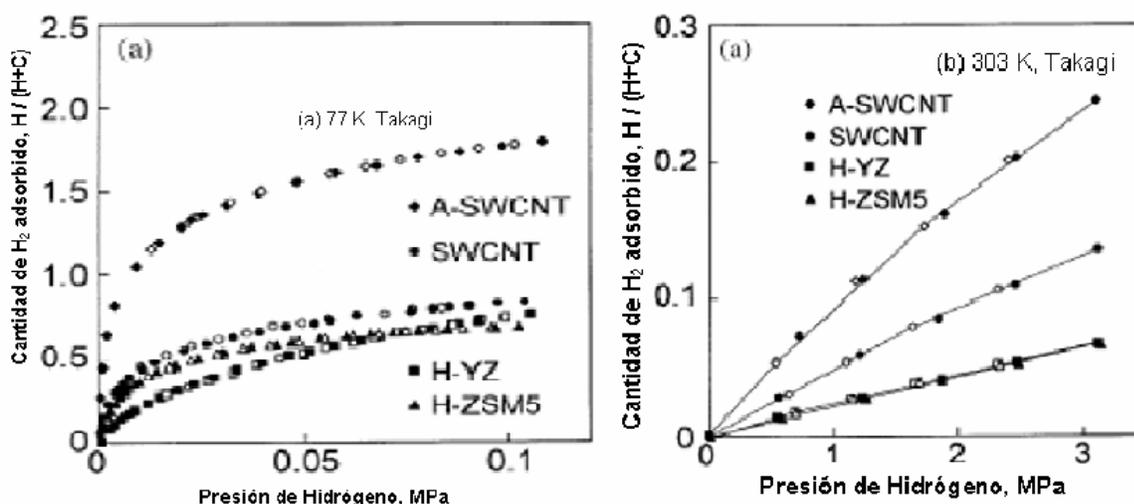


Figura. 7.13. Curvas de la cantidad de hidrógeno adsorbido en función de la presión (de Hidrógeno) de nanotubos de carbono y zeolitas a (a) 77 K y (b) 303 K (tomada de Takagi, ver bibliografía).

Para obtener cantidades considerables de hidrógeno adsorbido sobre materiales base carbono (digamos, contenidos mayores 1 % peso), usualmente ha sido necesario emplear bajas temperaturas y materiales en polvo muy finos. En particular, se ha considerado por algún tiempo que los nanotubos de carbono poseen propiedades muy favorables para la adsorción de H_2 : grandes áreas superficiales, “porosidad” interna

(cuando son de extremos abiertos), mayor afinidad del H_2 por superficies con curvatura positiva, entre otros. De cualquier manera, como se mencionó anteriormente, la principal ventaja de éste tipo de carbono y de otros reside aparentemente en la obtención de una alta superficie específica. Por otra parte, es desventajoso el hecho que se requieran temperaturas menores a $0\text{ }^\circ\text{C}$ para permitir una alta adsorción de H_2 en los materiales base carbono, ya que hace más complejos y costosos los equipos para el almacenamiento, además que implica que éste es al menos parcialmente inestable a temperatura ambiente. Actualmente se investigan extensamente diferentes tipos de materiales base carbono, incluyendo su mezcla con otros materiales que promuevan mejores características de almacenamiento.

7.8. Almacenamiento en Sólidos. Zeolitas y Estructuras Metal-Oxido (MOF's).

Las **zeolitas** son compuestos de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) cuya estructura es tal que posee una gran cantidad de poros muy pequeños y, en consecuencia, áreas superficiales muy grandes. Se han utilizado desde hace mucho tiempo como “mallas moleculares”, en el sentido que una selección apropiada del tamaño de los poros permite atrapar en los poros o impedir el paso a través de ellos de moléculas que tienen un tamaño demasiado grande para atravesarlos. En su aplicación como medio de almacenamiento de hidrógeno, el proceso deseado es nuevamente el de adsorción de la molécula H_2 en las paredes de las porosidades, para lo cual – como se comentó antes – requiere de condiciones de baja temperatura y alta presión del gas.

Por su parte, las estructuras Metal-Oxido (MOF's, por el término en inglés “metal oxide frameworks”) son típicamente materiales basados en estructuras de ZnO combinadas con anillos de benceno. Similarmente, estos materiales poseen áreas superficiales extremadamente altas.

Existen una gran variedad de zeolitas y de estructuras metal-óxido, pero de las primeras existe una gran cantidad de información ya que han sido empleadas por largo tiempo para diferentes aplicaciones, mientras que las segundas están siendo estudiadas intensamente para aprovechar sus características de porosidad y de posibles interacciones con diversos gases, incluyendo el hidrógeno.

La Figura 7.14 muestra cómo se adsorbe el hidrógeno por un tipo de estructura metal-óxido a dos diferentes temperaturas (77 y 298 K) y un intervalo grande de presiones. Como era de esperarse según nuestra explicación del fenómeno de adsorción, a la temperatura de 77 K la cantidad de hidrógeno adsorbido es considerablemente mayor que a 298 K (temperatura ambiente), llegando a valores del orden de 4% peso. Esta capacidad de almacenamiento se obtiene con materiales que poseen poros con diámetros de 1.3 nm y áreas superficiales específicas enormes, de unos 3000 m²/g.

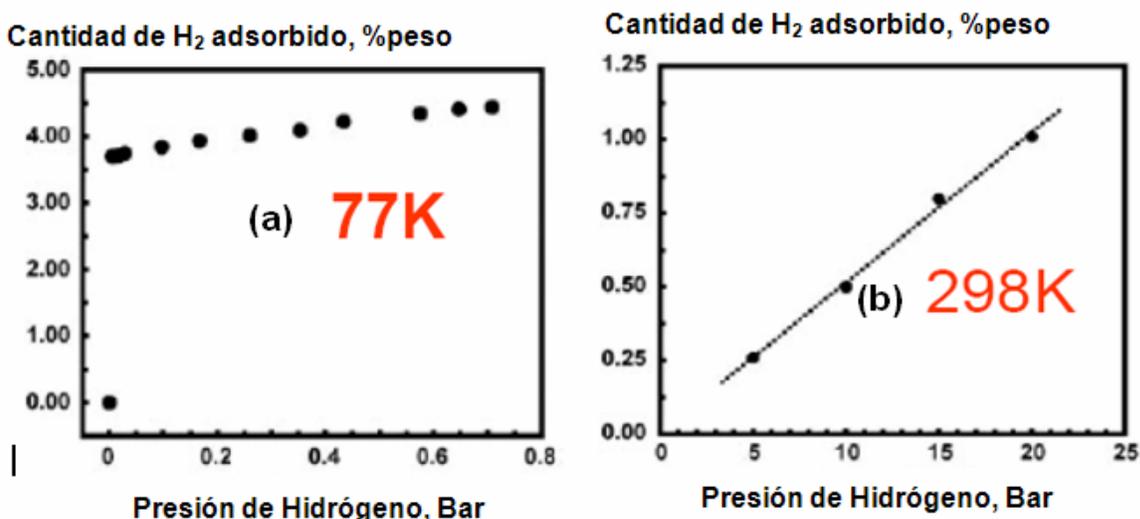


Figura. 7.14. Curvas de la cantidad de hidrógeno adsorbido en función de la presión de Hidrógeno en MOF's a (a) 77 K y (b) 298 K (tomada de Yoghi y col., ver bibliografía).

Las propiedades de captura de hidrógeno por algunas zeolitas a temperaturas similares (77 y 303 K) se muestran en la Figura 7.13 (junto con las de nanotubos de carbono). En general, en esta figura se aprecian capacidades máximas de adsorción del orden de 1%, que son significativamente menores que las reportadas para las estructuras metal-óxido (y para los nanotubos). Esto es consecuencia principalmente de la menor área superficial en las zeolitas usadas en esos estudios, las cuales se encontraban en el intervalo de 300 a 800 m²/g. En comparación, las muestras de nanotubos en las mismas gráficas poseían áreas superficiales entre 700 y 1400 m²/g.

Referencias

- [1] A Züttel, *Materials Today*, September 2003, p. 24.
- [2] L. Zaluski, A. Zaluzka, J. S.-Olsen. *J. Alloys and Compounds*, 217(1995) 245-249.
- [3] W. Oelerich, T. Klassen, N. Eigen, R. Bormann: "Nanocrystalline Metal Hydrides for hydrogen storage", Ed. K. Grassie, E. Teukhoff, G. Wegner, J. Haussel y H. Hanselka, Wiley-VCH Weinheim 2000, EUROMAT. Vol 13, pp. 141-149.
- [4] B. Bogdanovic, H. Hofmann, A. Neuy, A. Reiser, K. Schlichte, B.Spliethoff, S. Wessel. *J. Alloys and Compounds*, 292 (1995) 57-71.
- [5] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann. *Adv. Eng. Mat.*, 3 (2001) 487-490.
- [6] B.Bogdanovic, R. A. Brandt, A.Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tölle. *J.Alloy and Compounds*, 302 (2000) 36-58.
- [7] J. Huot, S. Boily, V. Güther and R. Schultz: "Synthesis of Na₃AlH₆ and Na₂LiAlH₆ by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 383 (1999) 304-306.
- [8] C. Suryanarayana, , *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
- [9] M.V.C. Sastri, B. Viswanathan, S. Srinivasa: "Metal hydrides Fundamentals and Applications", Springer-Verlag, Narosa Publishing House, 1998.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

CAPITULO 8. PILAS DE COMBUSTIBLE

R.G. González-Huerta¹, O. Solorza-Feria²

¹ESIQIE-IPN, Laboratorio de Catálisis. UPALM. 07738 D.F. México

²CINVESTAV- IPN Depto. Química, Av. IPN 2508, 07030 D.F. México

8.1. Introducción

Todos los habitantes de la Tierra, cerca de 6.3 miles de millones de personas, tienen derecho a un ambiente sano, apto para el desarrollo humano donde las actividades económicas, comerciales y productivas satisfagan las necesidades presentes, permitiendo a la humanidad mantener un estilo de vida digno pero sin comprometer a las futuras generaciones ni al medio ambiente. Esto se puede lograr si se mantiene un equilibrio entre la producción y el consumo de las fuentes de energía. Con el incremento de la población mundial se requiere cubrir sus necesidades energéticas, por lo que es indispensable la búsqueda de alternativas para identificar y desarrollar tecnologías limpias en la generación, almacenamiento y distribución de la energía. En las últimas décadas, la conversión directa de energía química a energía eléctrica vía pilas de combustible ha sido el centro de atención de investigaciones electroquímicas y desarrollos tecnológicos[1,2]. El interés por estudiar las pilas de combustible descansa fundamentalmente en dos factores: las altas eficiencias en la conversión de energía y la disminución notable de los contaminantes emitidos a la atmósfera. La eficiencia en la conversión energética teórica en una pila de combustible excede de 80%, mientras que la eficiencia de conversión real en diferentes sistemas esta entre 35 y 70%, alcanzando en sistemas de co-generación, energía eléctrica mas calor, alrededor del 80%; en sistemas de conversión térmica estas son menores de 30%, siendo del orden del 50% en sistemas que operan a temperaturas altas y de co-generación. Se esperan beneficios ambientales significativos con la introducción de la tecnología de las pilas de combustible, ya sea en las unidades móviles o portátiles ó en la generación estacionaria

de energía eléctrica. Entre los beneficios esperados está la eliminación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y bióxido de carbono (CO_2). Si se utiliza hidrógeno como combustible las únicas emisiones serían calor y agua, evitando contaminantes sólidos [3,4].

La tecnología pilas de combustible requieren de una participación interdisciplinaria, que se extiende desde el uso de diferentes combustibles, principalmente el hidrógeno, y su procesamiento, pasando por conceptos básicos de electroquímica, especialmente la catálisis de materiales de tamaño nanométricos y concluyendo con un gran número de nuevos conceptos tecnológicos. Más allá del conocimiento de nuevos conceptos tecnológicos, las pilas de combustible requieren de una difusión a gran escala en todos los ámbitos (social, científico y tecnológico). Existe una gran cantidad de información relacionada con las pilas de combustible; en México estos están circulando a un nivel técnico que no llegan a todos los sectores de la población, para iniciar con el conocimiento de estos dispositivos de generación de energía limpia, eficiente y sustentable. Se debe promover la realización de proyectos de desarrollo tecnológico y de demostración en pilas de combustible, con la colaboración de los sectores social, académico e industrial. Se requiere de la capacitación y actualización de personal especializado en el tema, que permita fortalecer lazos entre universidades e industria, tanto nacionales como extranjeras, así como preparar nuevas generaciones en el conocimiento y uso de estas tecnologías auto sustentables [5-8].

8.2. Principio de funcionamiento

La línea del tiempo del desarrollo de las pilas de combustible empezó en el siglo XIX, Figura 8.1. El principio de las pilas de combustible fue descubierto por Sir William Grove en 1839, y originalmente fue llamada batería voltaica de gas, 8.2.a. Desde mediados del siglo XIX existieron varios intentos por producir un dispositivo práctico de

Las pilas de combustible del programa Espacial de la NASA (National Aeronautics and Space Administration), se diseñaron y construyeron por Pratt y Whitney, basados en la licencia patentada por Bacon. La razón por la que la NASA utilizó pilas de combustible en sus programas espaciales en lugar de otros sistemas de conversión y almacenamiento de energía (por ejemplo: las contaminantes baterías, la riesgosa energía nuclear ó la más costosa energía solar) se debió a sus numerosas ventajas, entre las cuales se cuenta: alta eficiencia, alta densidad de energía específica, limpieza y capacidad modular para satisfacer las necesidades de potencia requeridas.

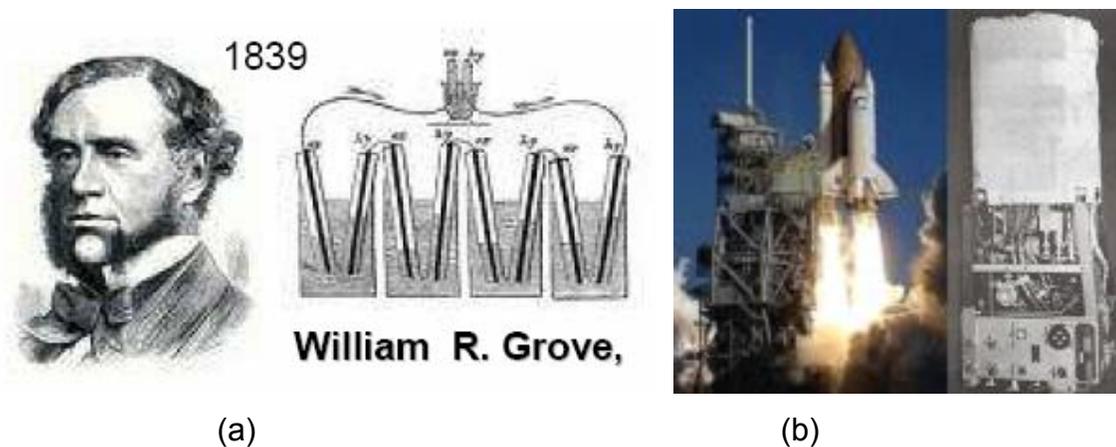


Figura 8.2. a) Sir William Grove, b) Pila de combustible de la NASA

A mediados de los 1960's General Motors experimentó con una pila de combustible para una camioneta (esta pila de combustible fue desarrollada por Union Carbide), pero no paso de un prototipo. Aunque las pilas de combustible siguen siendo un éxito en los programas espaciales hasta el día de hoy, las aplicaciones terrestres fueron olvidadas hasta principio de los 1990's. En 1989, Perry Energy System, una división de Perry Technologies, trabajando con Ballard, entonces una emergente compañía Canadiense, demostró exitosamente la utilización de una pila de combustible en un submarino. En

1993, Ballard Power Systems presentó la utilización de pilas de combustible en autobuses. Energy Partners, exitoso sucesor de Perry Energy Systems, construyó el primer auto funcionado con pilas de combustible en 1993. Las compañías automotrices, soportadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos han desarrollado, desde finales del siglo pasado, toda una infraestructura para la introducción comercial de autos que se mueven con pilas de combustible, una nueva industria ha nacido. Empresas como Ballard y Plug Power están a la vanguardia de esta tecnología que está teniendo un incremento dramático, tanto a nivel de ingeniería y comercial, así como un impacto a nivel social importante, mostrando al consumidor las ventajas de las pilas de combustible [9].

Una pila de combustible es un dispositivo que convierte directamente la energía química de un combustible a energía eléctrica. Este proceso de conversión de energía en una sola etapa llama mucho la atención, ya que se considera que con un solo equipo el proceso de conversión es más barato y más eficiente, Figura 8.3.

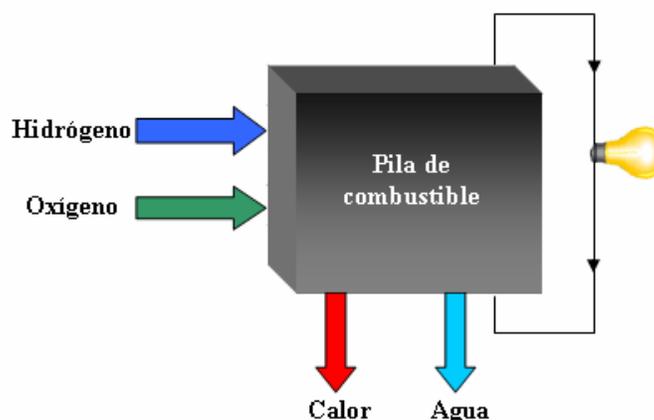


Figura 8.3. Conversión con un solo dispositivo de energía química a energía eléctrica.

Típicamente, un proceso de generación de electricidad partiendo de un combustible involucra varias etapas de conversión Figura 8.4.:

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

1. La combustión de un hidrocarburo, convierte la energía química a calor.
2. El calor se utiliza para calentar el agua en una caldera para generar vapor.
3. El vapor se usa en una turbina para convertir la energía térmica en energía mecánica.
4. La energía mecánica se utiliza para generar electricidad.

En una pila de combustible todo el proceso de generación de electricidad se lleva a cabo en una sola etapa, además de no involucrar partes móviles, logrando eficiencias teóricas del orden de 75%, mientras que los procesos clásicos de generación de electricidad alcanzan eficiencias no mayores al 40%. La eficiencia en un proceso de conversión de una energía a otra es un aspecto muy importante, ya que están implícitos varios factores en materiales, ingeniería y económicos [9-10].

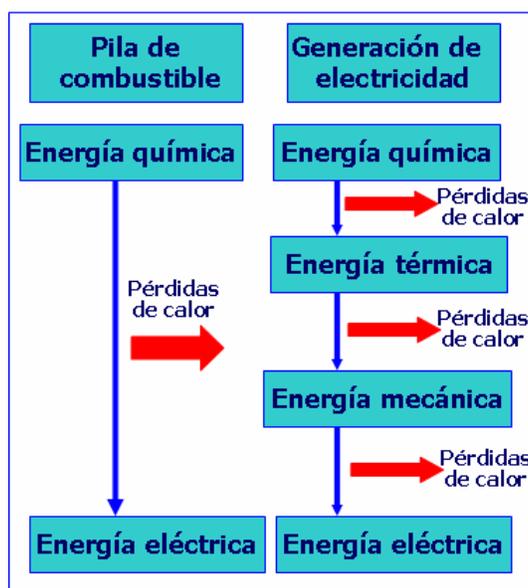


Figura 8.4. Etapas en la conversión de energía química a energía eléctrica

Una pila de combustible es similar en algunos aspectos a una batería. Esta tiene un electrolito, un electrodo negativo (ánodo) y otro positivo (cátodo), ambas generan corriente directa (CD), a través de una reacción electroquímica. Sin embargo, a diferencia de las baterías, una pila de combustible requiere del suministro constante de

combustible, parecido a lo que ocurre en un motor de combustión interna. También a diferencia de las baterías, los electrodos en las pilas de combustible no experimentan cambios conforme se genera la corriente; estos están formados por catalizadores de metales preciosos, como platino, rutenio, paladio, cobalto, etc., que sirven como sitios de reacción.

Las baterías generan electricidad por la reacción electroquímica de los compuestos incluidos en las propias pilas, debido a esto las baterías se descargan cuando los compuestos que participan en la reacción se agotan. Algunas baterías son recargables, lo cual significa que la reacción electroquímica es reversible, si se aplica una corriente eléctrica. Una pila de combustible no se puede descargar, funcionara mientras se le suministre un combustible, siendo el hidrógeno puro el más comúnmente utilizado. También se puede utilizar hidrógeno mezclado con otros gases (tal como dióxido de carbono, nitrógeno ó monóxido de carbono) ó con hidrocarburos como gas natural, o metano, ó aún hidrocarburos líquidos como el metanol o etanol. Como oxidante se puede utilizar oxígeno puro o aire.

Finalmente, otra diferencia, entre las pilas de combustible y las baterías es que las pilas de combustible generan sub-productos como son calor y agua, que bien utilizados sirven en sistemas de co-generación, en las baterías los residuos son las baterías en si, que requieren tratamiento especial ya que contienen compuestos, en su mayoría contaminantes y difíciles de extraer; también generan calor, pero en muy baja escala, por lo que no necesita un manejo especial, Figura 8.5.

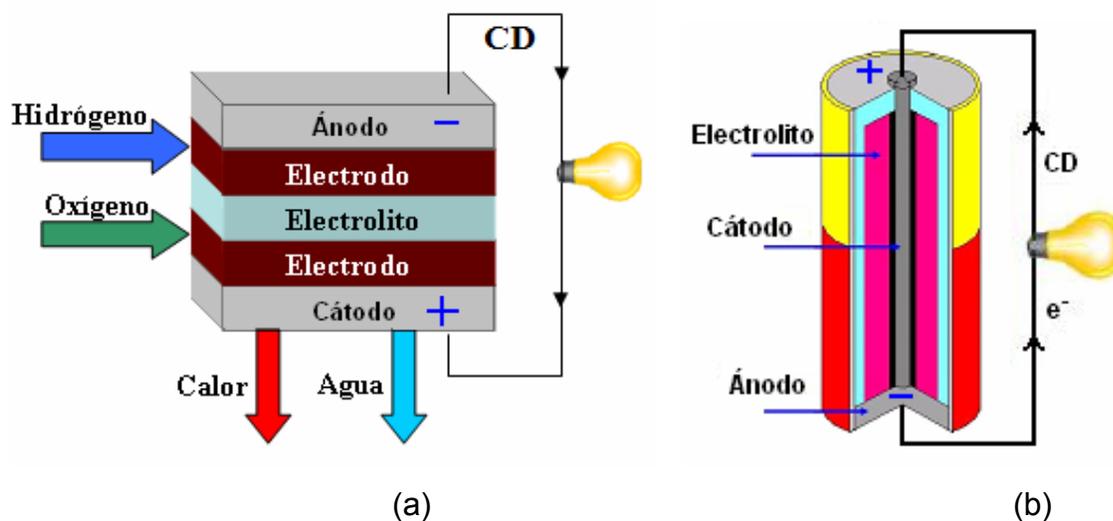


Figura 8.5. a) Esquema pila de combustible, b) Esquema batería.

La pila de combustible es una pila galvánica donde se lleva a cabo una reacción espontánea, entre un combustible y un oxidante, que produce una corriente eléctrica, calor y productos de reacción. La estructura básica de una pila de combustible consiste de dos electrodos porosos separados por un electrolito, Figura 8.6. En una pila típica, el combustible se alimenta en el ánodo (hidrógeno, H₂) y el oxidante en el cátodo (oxígeno, O₂), ambos en forma gaseosa y continua. En el ánodo se generan protones (H⁺) y electrones (e⁻). Los protones se transportan por el electrolito y los electrones viajan por un circuito externo, ambos hacia el cátodo, siendo estos electrones los que generan la corriente eléctrica. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno con los electrones y los protones para formar agua (O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ = H₂O). Las especies iónicas y su dirección pueden ser diferentes, dependiendo del combustible y oxidante empleados, esto mismo influye sobre el comportamiento de la pila y sus productos de reacción [2].

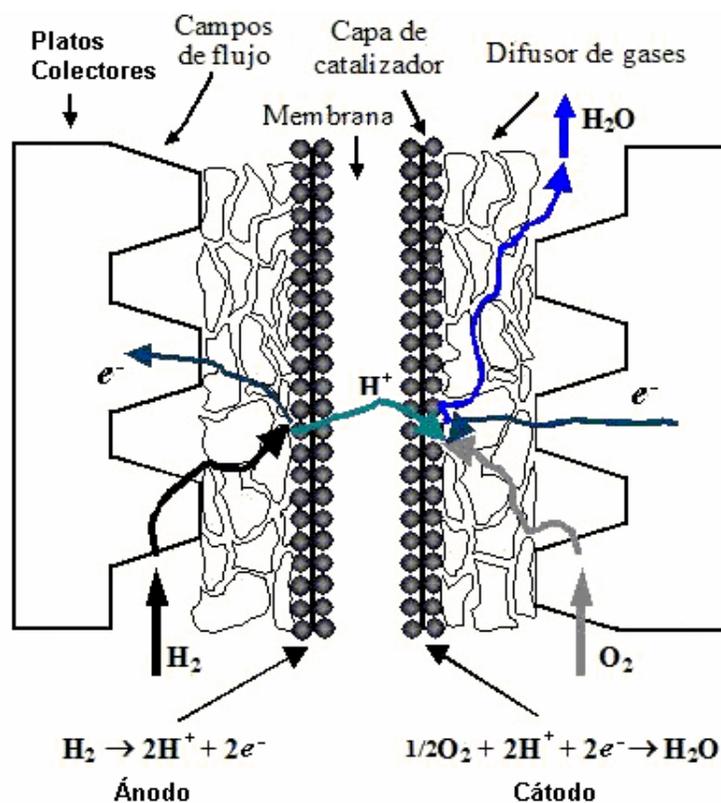


Figura 8.6. Esquema de los procesos electroquímicos en una pila de combustible H_2/O_2 .

En teoría, cualquier sustancia capaz de sufrir una oxidación química puede usarse como combustible en el ánodo y similarmente cualquier sustancia que pueda reducirse a suficiente velocidad puede emplearse como oxidante en el cátodo. Para la mayoría de las aplicaciones prácticas, el hidrógeno se selecciona como combustible debido a su alta reactividad, su alta densidad de energía almacenada y su obtención a partir de gas natural o por medio de electrólisis del agua usando fuentes naturales de energía, como pueden ser la eólica, solar, hidroeléctrica, etc. El oxidante más común es el oxígeno, el cual se puede obtener del aire y este puede almacenarse fácilmente.

En resumen, en una pila de combustible se produce una corriente eléctrica útil. Para generar cantidades prácticas de corriente y voltaje, se pueden diseñar en forma de Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

módulos que contengan decenas o centenares de pilas de combustible conectadas en serie o paralelo, capaces de generar desde unos cuantos watts a varios kilowatts, Figura 8.7.

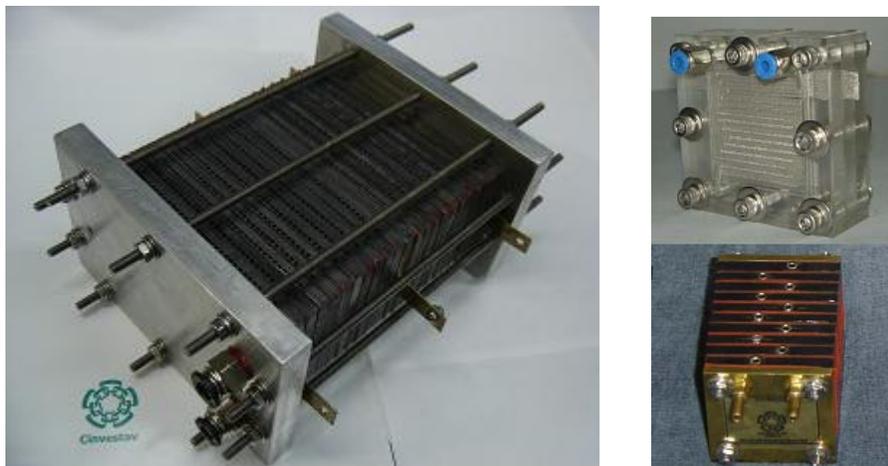


Figura 8.7. Pilas de Combustible modulares

Un papel crítico en el funcionamiento de una pila de combustible lo juega la interfase que se forma entre los reactivos gaseosos, el electrolito y el electrocatalizador contenido de los electrodos, Figura 8.8. En la interfase se lleva a cabo la transferencia de electrones donde están involucradas tres fases (líquida, sólida y gaseosa), por lo que es un proceso complejo, que aun en día no esta claramente entendido. Por lo anterior, no es de extrañar que el mayor esfuerzo de investigación en pilas de combustible, se dedique actualmente a reducir la carga catalítica y el espesor de los componentes de la pila y al mismo tiempo refinar y mejorar la estructura de los electrodos y su interacción con el electrolito y así obtener el mejor desempeño electroquímico al menor costo posible [11].

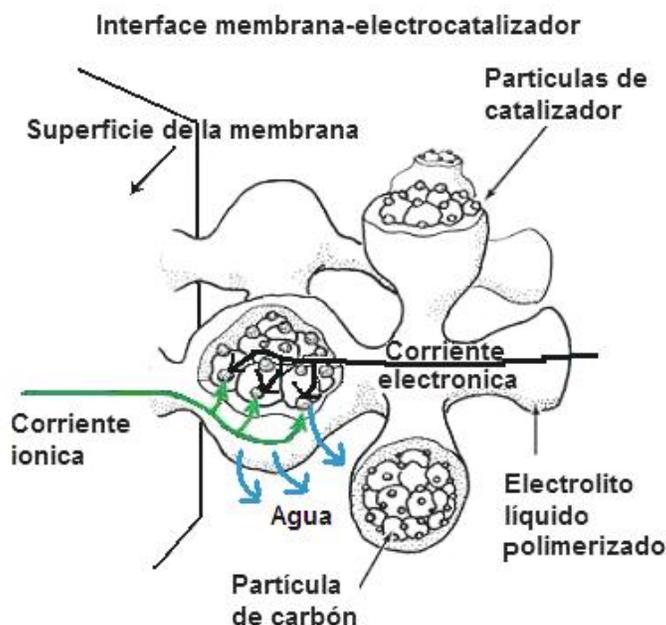


Figura 8.8. Esquema de la interfase catódica en una pila de combustible.

El electrolito no sólo transporta los reactivos disueltos hacia los electrodos, sino también conduce la carga iónica entre estos y, por lo tanto, cierra el circuito eléctrico. Proporciona además una barrera física entre el gas combustible y el oxidante que evita su mezclado directo. Las funciones de los electrodos porosos son:

- 1) Proporcionar sitios para las reacciones electroquímicas.
- 2) Conducir los electrones hacia el circuito externo.
- 3) Conducir los iones desde o hacia la interfase, una vez que estos se forman.

En la primera función está implícito que el material del electrodo deber ser catalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica, además de ser poroso y conductor. La actividad catalítica de los electrodos es más importante en las pilas de combustible que operan a bajas temperaturas, dado que la velocidad de transferencia electrónica es función exponencial de la temperatura. La porosidad del electrodo debe permitir la debida permeabilidad al electrolito y los gases

reactivos, pero al mismo tiempo debe impedir una inundación con el electrolito o los productos de reacción de manera unilateral.

8.3 Tipos de pilas de combustible

Desde el comienzo de las investigaciones en pilas de combustible, han existido muchas clasificaciones de éstas, que se basan en diferentes criterios, como por ejemplo: el combustible que usan, temperatura de operación, electrolito, sistemas directos e indirectos, sistemas primarios y regenerativos, y muchas más. Sin embargo, en tiempos recientes, las pilas de combustible se clasifican por el tipo de electrolito que utilizan, lo que determina a la vez su temperatura de operación [2,12-15]. En Figura 8.9 se presenta un resumen de los principales tipos de pilas de combustible.

Tipos de pila	Electrólitos	Temperaturas de funcionamiento
Alcalina (AFC) Alkaline Fuel Cell	Potasa- hidróxido de potasio (líquido)	80°C (50-200°C)
Ácido polimérico (PEMFC) Polymer Electrolyte Fuel Cell PEM (Proton Exchange Membrane) Metanol Directo (DMFC)*	Polímero Nafion (sólido)	80°C (50-100°C) *(50-200°C)
Ácido fosfórico (PAFC) Phosphoric Acid Fuel Cell	Ácido fosfórico (líquido)	~ 200°C (160-210°C)
Carbonato fundido (MCFC) Molten Carbonate Fuel Cell	Sales fundidas $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$	~ 650°C (650-800°C)
Óxido sólido (SOFC) Solid Oxide Fuel Cell	Cerámicos (sólido)	~ 1000°C (500-1000°C)

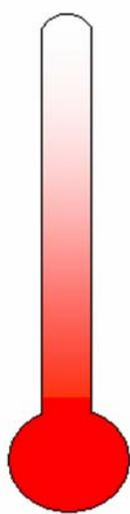


Figura 8.9. Clasificación de pilas de combustible según el electrolito que usan

Las pilas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos, combustibles y catalizadores, Figura 8.10.

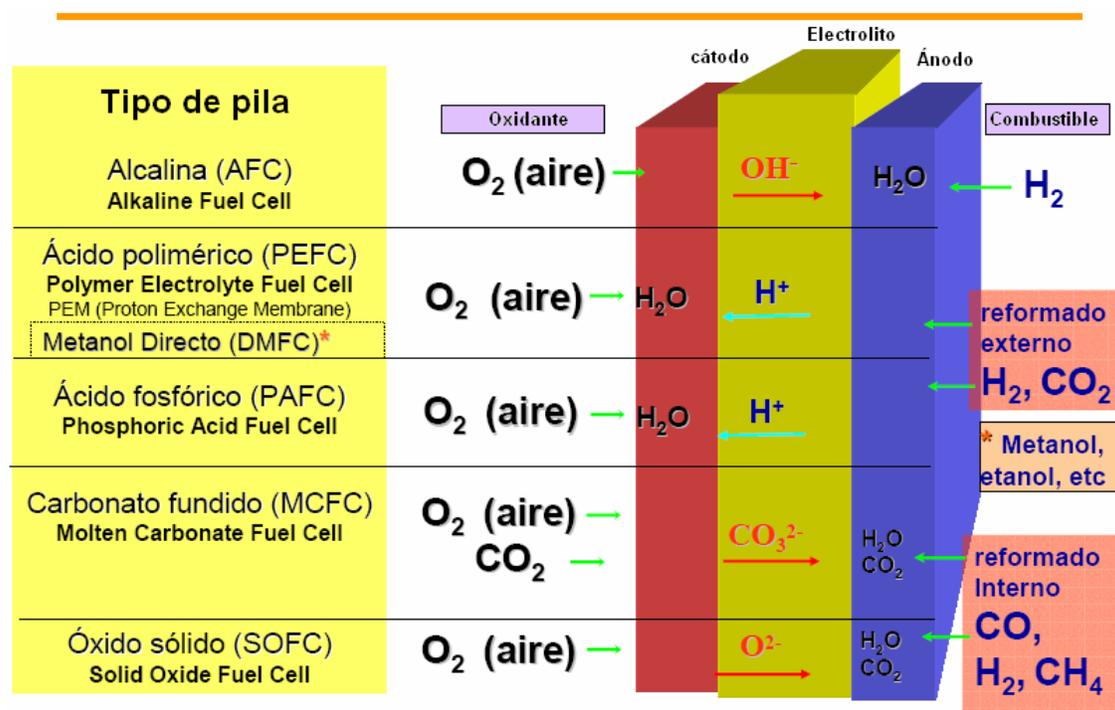


Figura 8.10. Combustibles utilizados en las distintas pilas de combustible

Las investigaciones en cada uno de los diferentes tipos de pilas de combustible se enfocan a lograr altas densidades de corriente con la mayor eficiencia posible. Los nombres con los que se manejan las pilas de combustible son:

1. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)
2. Pilas de combustible de metanol directo (MDFC)
3. Pilas de combustible alcalinas (AFC)
4. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
5. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

6. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Dependiendo el tipo de pila de combustible existen varias aplicaciones en las cuales puede operar, de acuerdo al estado de desarrollo en la que se encuentra, Figura 8.11.

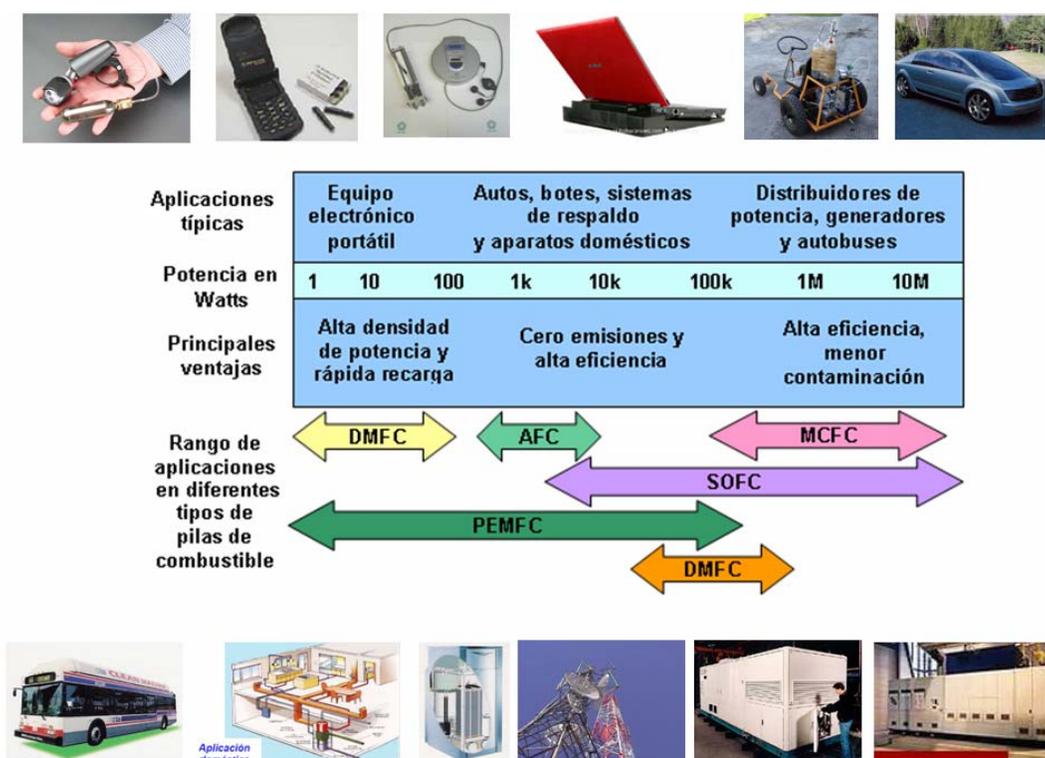


Figura 8.11. Aplicaciones de las distintas pilas de combustible

Las curvas de desempeño de las distintas pilas de combustible, voltaje de la pila vs densidad de corriente (V vs i), presentan respuestas características, Figura 8.12.

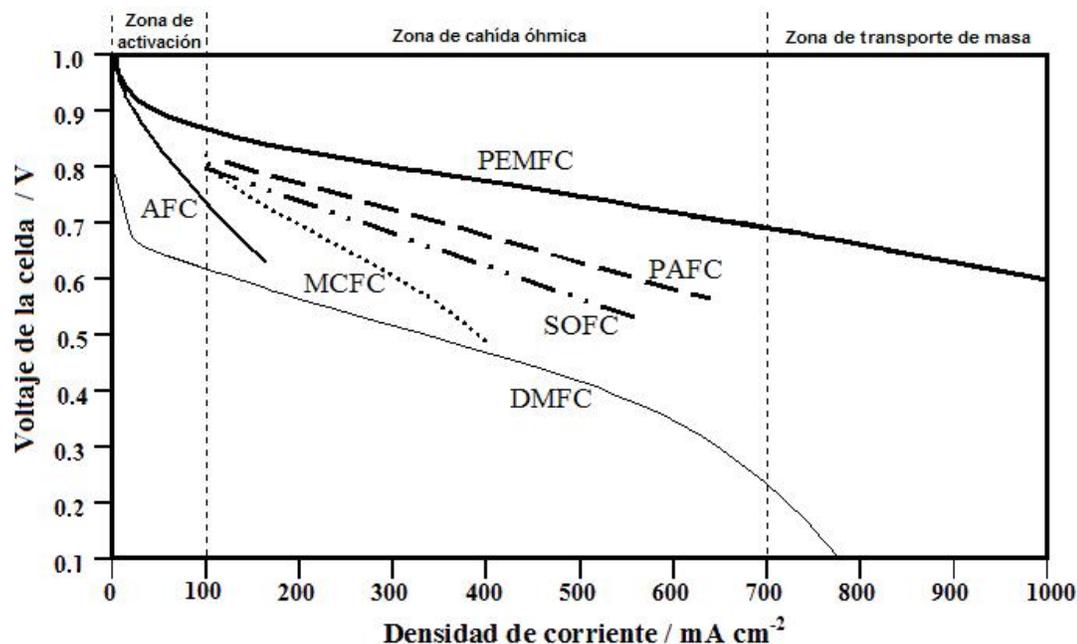


Figura 8.12. Diagrama de polarización de diferentes pilas de combustible

Las pilas que operan a bajas temperaturas y que utilizan membrana de intercambio protónico (PEMFC y MDFC), tienen altos sobrevoltajes (están más lejos del potencial de equilibrio ó termodinámico) en la zona de activación, por lo que requieren la utilización de electrocatalizadores de metales nobles en sus electrodos. Las pilas de alta temperatura (AFC, SOFC y MCFC), muestran mejoras significativas en la velocidad de las reacciones en los electrodos (cinética de electrodo), reflejado en la ausencia del comportamiento semiexponencial a bajos sobrevoltajes. En este tipo de pilas las pérdidas predominantes se deben a la caída óhmica (resistencia al transporte de iones) en el electrolito [12].

8.3.1. Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Este tipo de pila de combustible utiliza un electrolito sólido en forma de membrana, con espesores entre 50 y 200 micras, una característica muy especial ya que el hecho de

que utilice este tipo de electrolito hace que la pila de combustible reduzca peso y volumen, haciéndolas ideales para aplicaciones portátiles, Figura 8.13.

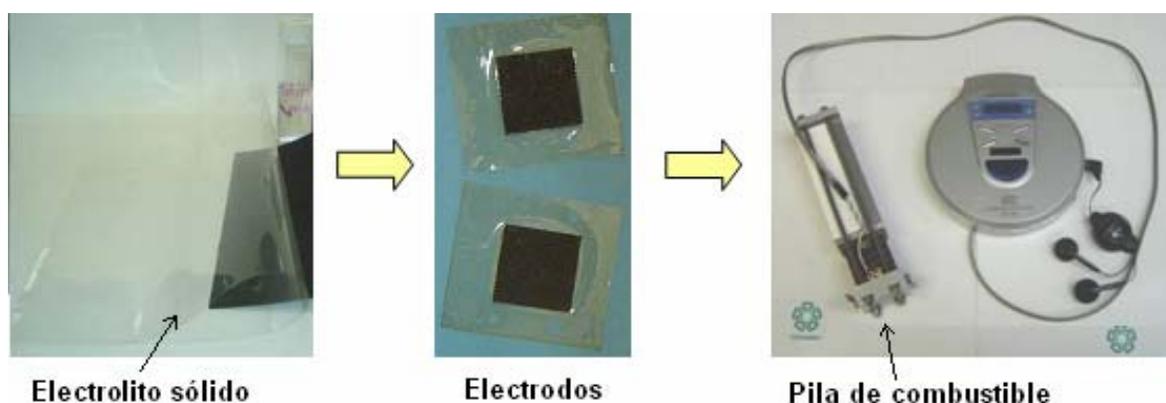


Figura 8.13. Electrolito sólido tipo membrana para aplicaciones portátiles

La membrana de intercambio protónico, que actúa como electrolito, está emparedada entre dos electrodos porosos de catalizador, que generalmente son de platino disperso sobre una matriz de carbón, a este sistema se le denomina Ensamble Membrana Electrocatálizador (MEA). El MEA es la estructura central y principal de una PEMFC, ya que es aquí donde el hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente para generar una potencia eléctrica [16], Figura 8.14 .

El MEA consiste de una estructura de cinco capas en cuyo centro se encuentra una membrana de intercambio protónico que actúa como electrolito, la cual separa la estructura de los electrodos ánodo y cátodo, y previene que los gases se mezclen. Cada electrodo consiste de un difusor de gases con una capa de electrocatalizador que se localiza entre la membrana y el difusor [17]. El MEA se soporta en un par de platos colectores de corriente, los cuales tienen campos de flujo maquinados en su superficie para una efectiva distribución de los gases reactivos a lo largo de la superficie de los electrodos.

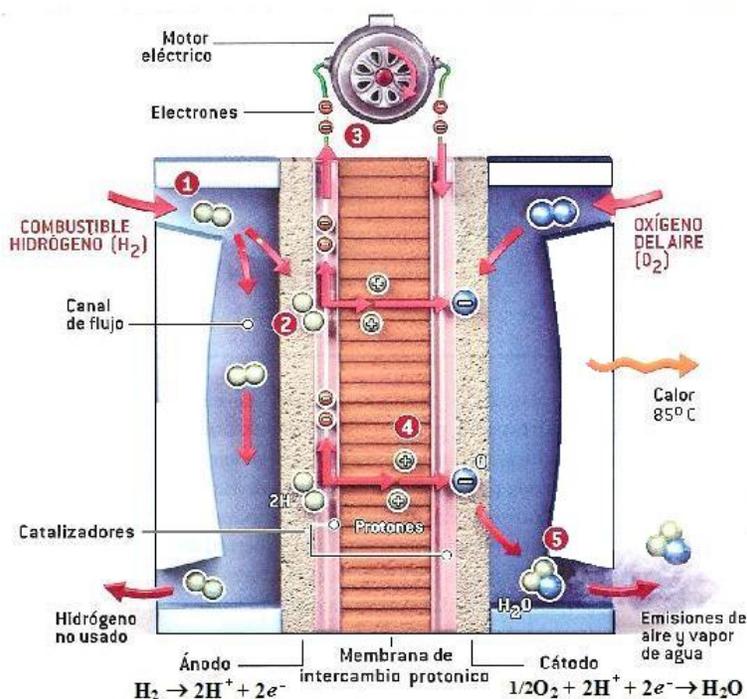


Figura 8.14. Esquema pila de combustible de membrana de intercambio protónico

Los sellos de teflón sirven para confinar los gases al área reactiva, y junto con la periferia de la membrana polimérica, evitan cualquier tipo de fuga, Figura 8.15.

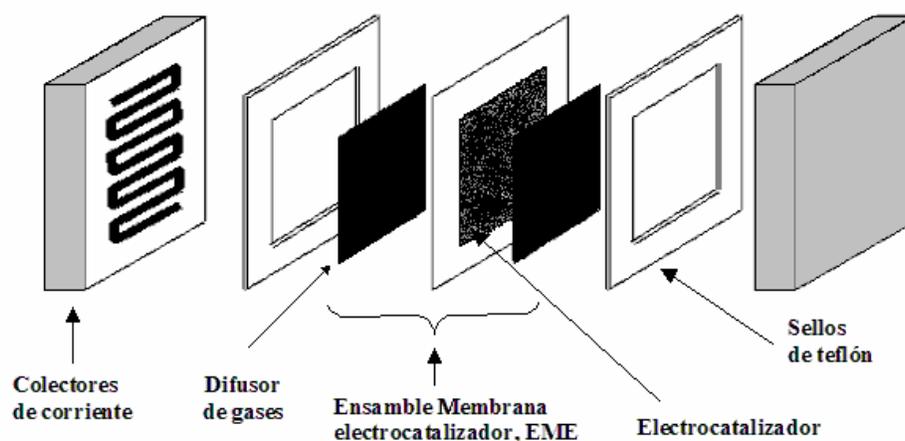


Figura 8.15. Componentes de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico, PEMFC.

La membrana polimérica de intercambio protónico es el elemento más importante y distintivo de una PEMFC, y su importancia se refleja en los tres principales nombres que adquiere este tipo de pilas de combustible: 1) Pila de combustible con membrana de intercambio protónico, 2) Pila de combustible con electrolito sólido y 3) Pila de combustible con membrana electrolítica polimérica.

Para el desempeño óptimo de una pila de combustible las membranas de intercambio protónico deben cumplir con los siguientes requerimientos:

- 1) Ser química y mecánicamente estables en las condiciones de operación de la pila, ya que la naturaleza ácida de la membrana, aunado al ambiente oxidante presente en el cátodo, producen condiciones muy agresivas que culminan, la mayor de las veces, con la degradación de las membranas.
- 2) Funcionar como barrera para evitar la mezcla directa de los gases de reacción.
- 3) Tener la mínima caída óhmica en el transporte de protones.

El estado sólido del electrolito le confiere a este tipo de pilas características muy importantes, como son la operación a bajas temperaturas, altas densidades de corriente y gran estabilidad. Adicionalmente su presentación en forma de membrana le da a la pila de combustible un menor tamaño y poco peso, lo que proporciona ventajas adicionales para el transporte terrestre (motocicletas, autos, autobuses, etc) [16], en aplicaciones portátiles (celulares, computadoras portátiles, radios, etc), junto con sistemas fijos de respaldo de baja potencia (sistemas de telecomunicaciones) portátiles, Figura 8.16.



Figura 8.16. Componentes de una pila de combustible de membrana de intercambio.

Una gran variedad de materiales se han empleado en la fabricación de las membranas. Inicialmente se usaron membranas de ácido poliestiren-sulfónico (PSSA) y de fenol-formaldehído-sulfonado, pero su vida útil estaba muy limitada, ya que se degradaban lentamente bajo las condiciones de operación de las pilas. Estos problemas se resolvieron en gran medida con el descubrimiento del Nafion[®] por la empresa Dupont (USA). La NASA en 1966, fue la primera en usarlo en una pila de combustible.

La membrana Nafion[®] es comúnmente referida como perfluoro sulfonil fluor etil propil vinil eter (PSEPVE), que es un polímero sólido orgánico, denominado en la literatura como ácido poli(perfluorosulfónico), y cumple con los principales requerimientos de una membrana de intercambio protónico: a) alta conductividad protónica, b) estabilidad química y térmica en el medio de operación y c) baja permeabilidad a los gases de reacción. Los espesores más comunes de las membranas son 51 μm (denominado Nafion[®] 112), 127 μm (denominado Nafion[®] 115) y 178 μm (denominado Nafion[®] 117) [2,18].

Las membranas Nafion® cuentan con una estructura de tres regiones como la que se muestra en la Figura 8.17:

- Región 1. Estructura base, parecida al Teflón, de cientos de unidades repetitivas que forman largas cadenas de $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$.
- Región 2. Cadenas laterales $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ que conectan la estructura base con los grupos sulfónicos.
- Región 3. Los grupos de iones de ácido sulfónico, SO_3H^+ , los cuales realizan la conducción protónica

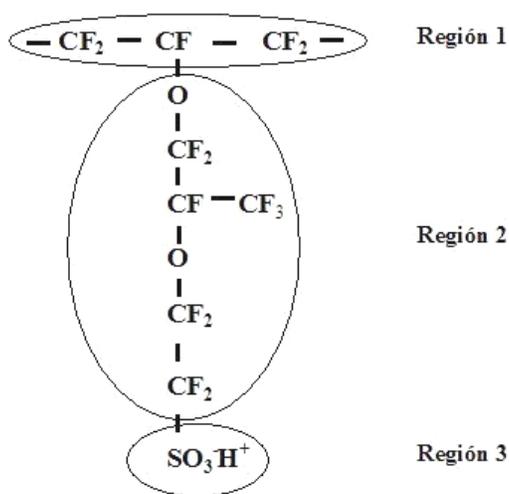


Figura 8.17. Estructura química de la membrana Nafion®.

El polímero es muy ácido por la presencia de los grupos $-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-$ (difluorometil sulfónico), que es uno de los ácidos más fuertes y estables que se conocen. Lo anterior se debe a la gran estabilidad del enlace C-F. Los iones negativos, SO_3^- , están conectados permanentemente a la cadena lateral y no pueden moverse. Cuando la membrana absorbe agua los iones hidrógeno se vuelven móviles.

La conductividad protónica de la membrana depende de su grado de hidratación. El movimiento de protones ocurre por medio de iones hidronio H_3O^+ , que se conduce de un sitio de SO_3^- a otro sitio de SO_3^- dentro de la membrana, en una serie de micelas formadas por los grupos sulfónicos, que adquieren esta estructura para minimizar las repulsiones existentes entre el agua y la estructura base fluorocarbonada, además de permitir la máxima solvatación de los grupos sulfónicos, Figura 8.18.

Mediante este mecanismo, las membranas hidratadas son excelentes conductoras de protones [2,19]. Durante la operación de la pila de combustible, las moléculas de agua también se transportan a través de la membrana junto con los protones, esto se debe al efecto electroosmótico. Por ejemplo, a 100 °C, entre 3.5 y 4 moléculas de agua se transportan con cada ión H^+ a través de la membrana Nafion[®].

El transporte continuo de agua del ánodo hacia el cátodo puede traer consigo problemas de manejo de agua, ya que existe una tendencia de deshidratación de la membrana del lado anódico, resultando en una reducción de la conductividad y una caída de potencia en la pila. Una solución a este problema se ha logrado alimentando los gases húmedos y manteniendo una presión diferencial mayor en el lado del cátodo. En el cátodo se produce agua la cual se debe remover rápidamente de los sitios reactivos para evitar una inundación del electrodo [20-23].

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

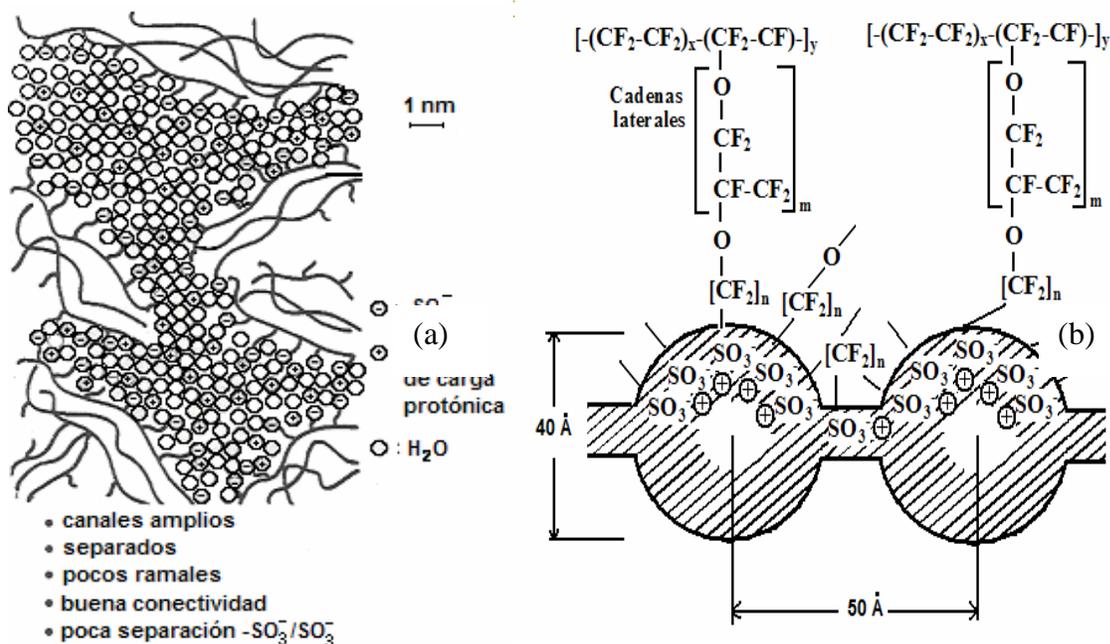


Figura 8.18. Membrana Nafion®: a) microestructura y b) conducción de protones.

8.3.2. Pila de combustible alcalina (AFC)

El electrolito en estas pilas de combustible es KOH concentrado, al 85 % si opera a altas temperaturas ($\sim 250^\circ\text{C}$) y entre 35-50% si opera a bajas temperaturas ($< 120^\circ\text{C}$). El electrolito está inmovilizado en una matriz de asbesto, Figura 8.19.

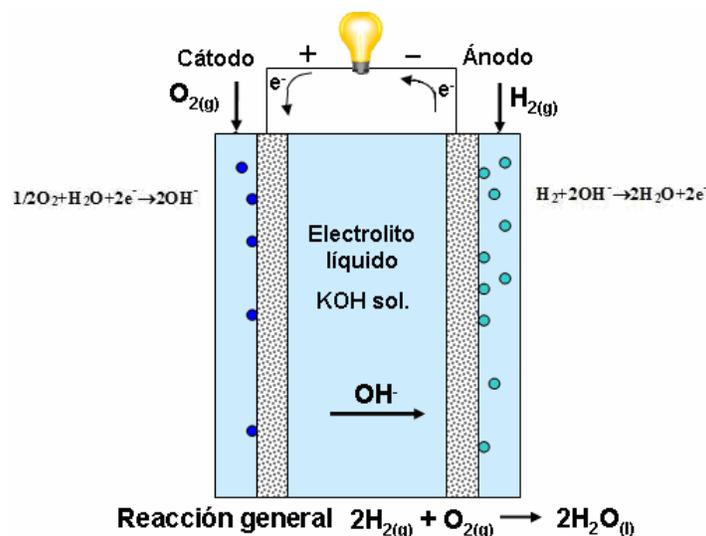


Figura 8.19. Esquema pila de combustible alcalina.

La ventaja principal de las pilas de combustible alcalinas respecto a las de ácido o de membrana polimérica es que no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles y se pueden usar Ni, Ag, óxidos metálicos y hasta algunos complejos de Co. Las AFC son las más eficientes de su tipo ya que la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno en medio básico es mucho más rápida que en medio ácido. Sin embargo el principal problema es la pureza de los gases, ya que requiere la completa eliminación de CO₂, debido a que aún cantidades tan pequeñas como 350 ppm de este óxido pueden reaccionar con el KOH para formar depósitos sólidos de carbonato de potasio sobre los electrodos porosos, dejándolos inactivos. El uso principal de estas pilas de combustible es en aplicaciones espaciales empleando hidrógeno y oxígeno puros, Figura 8.20.

La NASA ha empleado este tipo de pilas alcalinas en sus misiones espaciales. Para aplicaciones terrestres, su utilización ha quedado restringida a aplicaciones en sistemas cerrados para generación estacionaria de energía, como por ejemplo en compañías telefónicas. Su uso masivo implica un mayor desarrollo en una tecnología económica

para eliminación de CO₂ en el combustible y oxidante. Uno de los problemas en este tipo de pilas es la carbonatación de sus electrodos.



Figura 8.20. Aplicaciones de pilas de combustible alcalina

8.3.3 Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Este tipo de pila de combustible es la de más amplia aplicación y es la tecnología de pilas de combustible que inicio su comercialización en sistemas fijos. Posee la ventaja de que el CO₂ no reacciona con el electrolito de manera que pueden emplearse en forma directa varios combustibles reformados y aire como oxidante. El calor generado por su operación puede emplearse en un sistema de reformado del combustible o para proporcionar calefacción y/o agua caliente. Las reacciones electroquímicas que ocurren en estas pilas son las mismas que en el caso de las de membrana de intercambio protónico. Estas se llevan a cabo sobre partículas de electrocatalizador altamente dispersas sobre carbón, como catalizador generalmente se emplea Pt o alguna aleación de este metal noble. Aunque la velocidad de reacción de la reducción de oxígeno es lenta en ácido fosfórico a bajas temperaturas, el empleo de temperaturas cercanas a 200 °C hace que la velocidad de esta reacción aumente razonablemente. Por otra parte, en estas condiciones el ácido fosfórico se encuentra predominantemente en

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

estado polimérico como ácido polifosfórico, el cual está fuertemente ionizado permitiendo así que la conductividad del electrolito sea relativamente alta. El avance en las pilas de ácido fosfórico está relacionado con el desarrollo alcanzado en las últimas décadas, en la manufactura del grafito y negro de carbón como materiales de construcción para pilas. El carbón se emplea como polvo de gran área superficial para soporte de catalizadores, como papel poroso para el sustrato de los electrodos y como carbón grafitizado para las placas bipolares. La placa bipolar sirve para separar las pilas individuales y conectarlas en serie en el arreglo apilado común de las pilas de combustible, Figura 8.21.

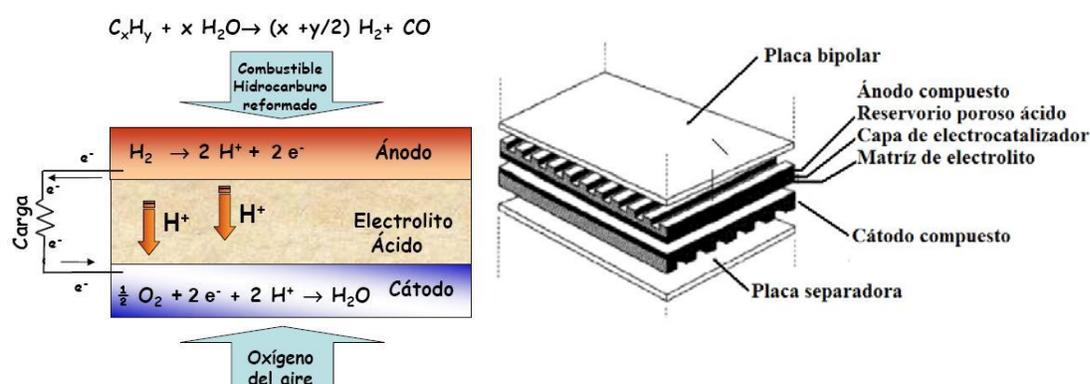


Figura 8.21. Esquema de una pila de combustible de ácido fosfórico

Generalmente estas placas tienen un diseño acanalado para introducir los reactivos gaseosos y eliminar los productos y materiales inertes. Aunque el dióxido de carbono no representa problema en las pilas de ácido fosfórico, se debe tener especial cuidado con las cantidades de monóxido de carbono y ácido sulfídrico presentes en el combustible como consecuencia del proceso de reformado, ya que estas sustancias envenenan el ánodo. Esto implica la necesidad de disponer de un sistema de purificación que disminuya estos venenos catalíticos a las cantidades permitidas o bien desarrollar catalizadores tolerantes a estos compuestos [2,14,15].

Las aplicaciones más recientes de las pilas de combustible de ácido fosfórico son en sistemas de producción de energía integrados que proporcionan energía eléctrica y calor al mismo tiempo, por ejemplo en edificios de apartamentos, oficinas, escuelas, plantas de energía ininterrumpida, hoteles, etc, Figura 8.22. [18,24]



Time Square #4 Nueva York

Figura 8.22. Aplicaciones de una pila de combustible de ácido fosfórico

8.3.4. Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC)

El electrolito empleado en este tipo de pila es una mezcla de carbonatos alcalinos (sodio y potasio) retenida en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Las MCFC operan generalmente entre 600 y 700 °C, temperaturas a las cuales los carbonatos forman una sal fundida conductora de iones carbonatos (CO_3^{2-}) como transportadores principales de carga. A estas temperaturas de operación, un ánodo de níquel (Ni) y un cátodo de óxido de níquel (NiO) son suficientes para catalizar las reacciones en los electrodos, sin necesidad de metales nobles. En el cátodo el oxígeno reacciona con dióxido de carbono (CO_2) y electrones para formar iones carbonato. Por otra parte en el ánodo la oxidación del hidrógeno consume iones carbonato y forma vapor de agua y dióxido de carbono. Usualmente en una pila de carbonato fundido, el CO_2 generado en el ánodo es reciclado al cátodo en donde se consume, esto requiere algún dispositivo para el transporte y/o aporte de CO_2 , Figura 8.23. Las altas temperaturas que se usan permiten alcanzar alta eficiencia global en el sistema y una mayor flexibilidad en el uso de los combustibles disponibles. Pero por otro lado a estas condiciones crean un ambiente químico agresivo que puede minar la estabilidad a la corrosión del sistema y la vida misma de las pilas. El calor generado en la operación de estas pilas se puede emplear en el proceso de reformación del combustible, por ejemplo metano en las pilas de

reformado interno. Otro hidrocarburo que se utiliza, una vez reformado, es el gas natural, con eficiencias hasta de un 50%. Los contaminantes más severos en este caso son los compuestos de azufre que producen pérdidas de potencial al reaccionar con el electrolito, lo que implica la eliminación previa de compuestos de azufre en el combustible o bien la purga periódica de azufre del sistema [2,14,15].

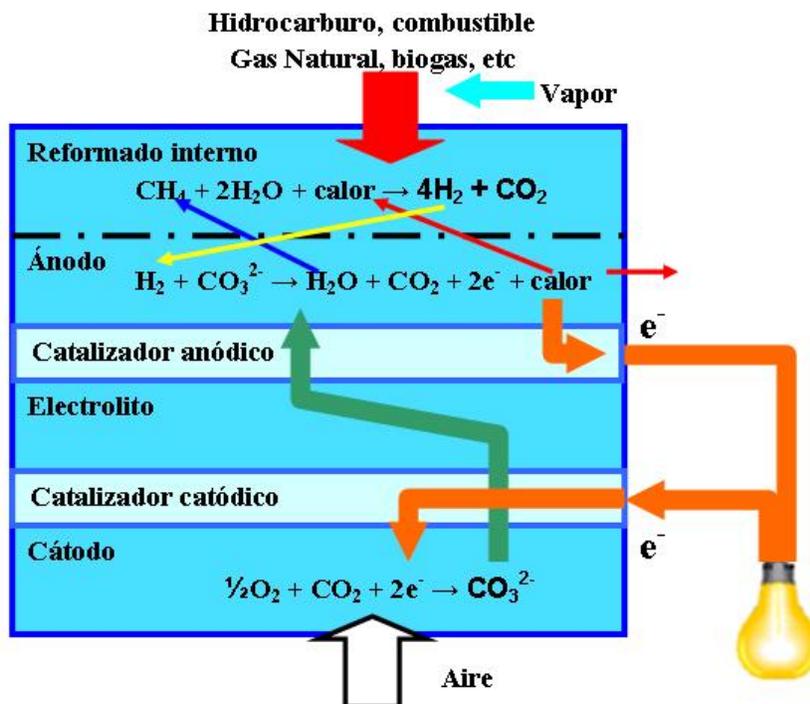


Figura 8.23. Esquema pila de combustible de carbonato fundido

Entre los principales problemas técnicos que enfrentan las MCFC están la caída óhmica que se produce en el electrolito y la pérdida de estabilidad estructural debida a la solubilidad de los electrodos a base de Ni o NiO, en un medio carbonatado a altas presiones de CO_2 .

Aunque actualmente no existe una comercialización masiva de generadores basados en las MCFC, la utilidad actual y planeada para este tipo de pilas es en la construcción de plantas de potencia para la generación de electricidad, Figura 8.24. La idea fundamental en estas plantas es que se utiliza gas natural como materia prima, este se

somete a un proceso de reformado que produce hidrógeno y monóxido de carbono como combustibles principales.



Figura 8.24. Planta de Generación de potencia de pilas de combustible de carbonato fundido.

8.3.5 Pila de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las Pilas de combustible de óxido sólido son sistemas de producción de energía totalmente sólidos que emplean zirconia estabilizada con ytria como electrolito. El sistema genera una buena cantidad de calor que se puede emplear en aplicaciones de cogeneración acoplado a sistemas convencionales, a base de turbinas de vapor para la obtención adicional de electricidad. Las eficiencias globales que se obtienen pueden ser del orden del 50%. El electrolito de zirconia es suficientemente conductor a las temperaturas de operación, que generalmente están en el orden de los 1000 °C, en estas condiciones el número de transferencia para los iones O^{2-} es cercano a la unidad. Como cátodo se emplea manganita de lantano dopada con estroncio, en este electrodo el oxígeno se reduce para producir iones oxígeno, los cuales son transportados a través del electrolito hasta el ánodo de Ni-zirconia, en donde reaccionan con el hidrógeno para formar agua liberando electrones hacia el circuito exterior, Figura 8.25, [2,14,15,24].

El CO también puede emplearse como combustible en cuyo caso la correspondiente reacción catódica producirá CO₂. Además de los compuestos anteriores se emplea como material interconector entre pilas unitarias cromito de lantano dopado con magnesio o estroncio. Dado que están relacionadas cuatro capas de materiales cerámicos diferentes, el principal problema en estas pilas es mecánico debido a la diferencia en sus coeficientes de expansión térmica y el sinterizado del sistema completo. Así uno de los principales retos en las pilas de combustible de óxidos sólidos es el desarrollo de materiales con características térmicas lo mas similar posibles.



Figura 8.25. Esquema de una pila de combustible de óxidos sólidos

Actualmente están siendo desarrolladas pilas de óxido sólido en dos configuraciones principales: tubular, Figura 8.26a y de placa plana, Figura 8.26b. El diseño tubular es el más desarrollado actualmente y en este el cátodo es formado por extrusión, luego el electrolito y los interconectores son depositados por deposición electroquímica de vapor

y por pulverización de plasma sobre el cátodo y finalmente el ánodo es formado sobre la capa de electrolito por dispersión.

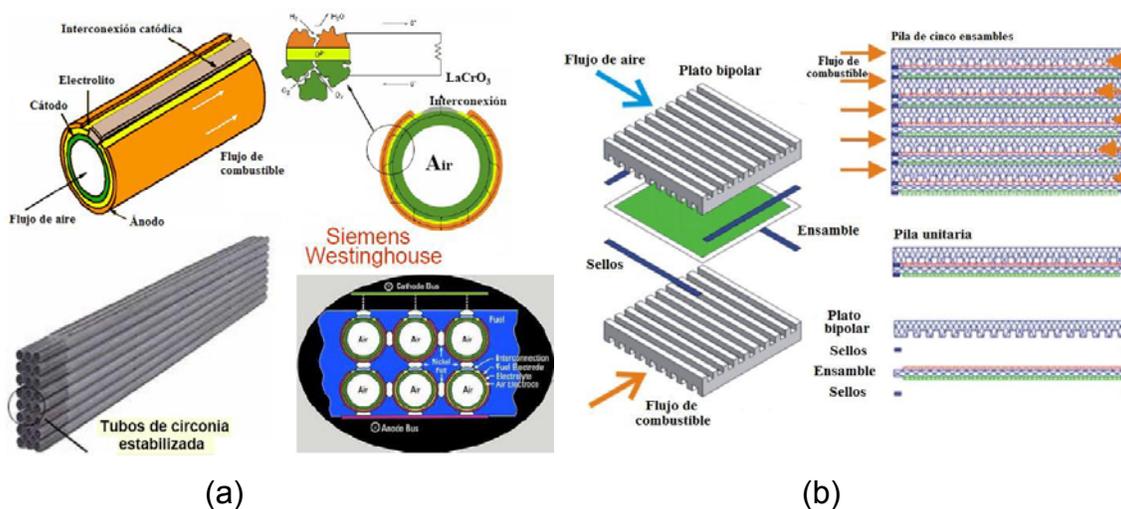


Figura 8.26. Pila de combustible de óxido sólido a) tipo tubular, b) tipo plana.

Por otro lado, la configuración plana permite una conexión en serie entre las pilas sin necesidad de interconectores, lo que repercute en una menor caída óhmica y una mejor eficiencia. Las pilas de óxido sólido tienen su principal campo de aplicación en la industria y en sistemas de generación de energía de mediana y gran escala, Figura 8.27. Su tolerancia a impurezas hace que estos sistemas sean los candidatos ideales para la utilización de H_2 y CO provenientes del reformado del gas natural y de las plantas de gasificación de carbón. El desarrollo de materiales adecuados de bajo costo incluidos las estructuras cerámicas, son los principales retos técnicos que encaran las CCOS.

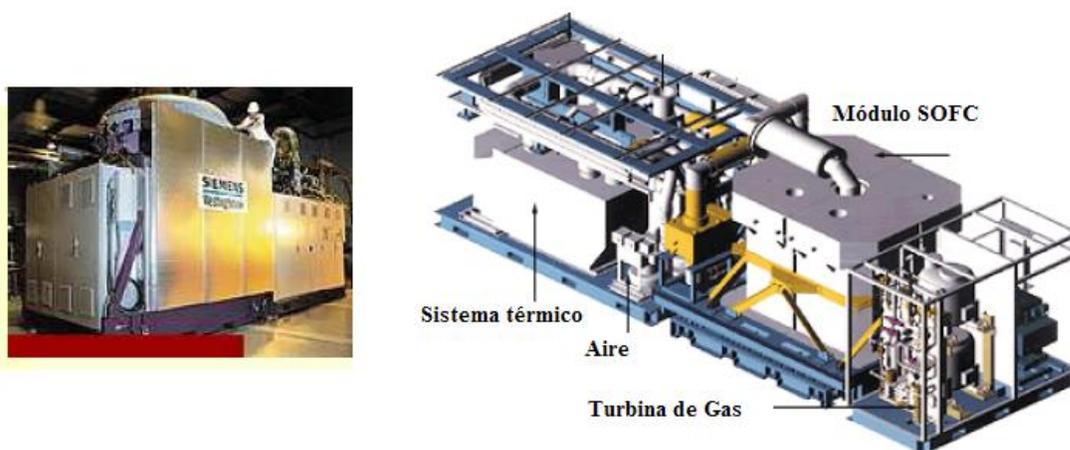


Figura 8.27. Aplicaciones de las pilas de combustible de óxido sólido.

Existe mucha investigación y un gran interés, tanto científico como tecnológico, en el desarrollo de los diferentes sistemas de pilas de combustible. Para cada tipo de pila existen ventajas y desventajas, muchas metas que alcanzar y retos que desafiar [23-31]], afortunadamente el interés en estos dispositivos sigue abriendo muchas puertas en todas partes del mundo, no sólo a nivel laboratorio y demostrativo, sino también con participación activa de todos los sectores de un país: iniciativa privada, gobierno y sociedad.

Referencias

- [1] Villullas HM, Ticianelli EA, Macagno VA, González ER, Electroquímica, fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario, Ed. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (2000), cap 1.
 - [2] Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications. W Vielstich, A Lamm, H Gasteiger Editors. John Wiley, England, (2003), volumen 1-4.
 - [3] Rifkin J, The Hydrogen Economy. Tarcher Putnam, (2002), 1-294.
 - [4] Hoffmann P, Tomorrow's Energy. MIT press, Massachusetts, (2001), 1-289.
 - [5] Scott DS, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 1203.
- Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

- [6] Scott DS, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 1089.
- [7] Cameron DS, Platinum Metals Rev, 47, (2003), 28.
- [8] Cameron DS, Platinum Metals Rev, 45, (2001), 146.
- [9] Frano Barbir, PEM: Theory and Practice, Elsevier, USA, (2005), 1-433.
- [10] S. Srinivasan, Fuel Cells, from fundamentals to applications, Springer, USA, (2006), 1-691.
- [11] Fontes Ed, Nilsson E, The Industrial Physicist, aug/sep, 14, 2001.
- [12] Srinivasan S, Mosdale R, Stevens P, Yang Ch, Annu Rev Energy Environ, 24, (1999), 281.
- [13] Görgün H, Arcak M, Varigonda S, Bortoffc SA, Int J Hydrogen Energy, 30, (2005), 447.
- [14] Adriana Serquis, Hyfusen 2007, Posadas (2007), presentación.
- [15] Duron SM, Estudio electrocatalítico de compuestos obtenidos por pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ para la reducción de oxígeno en medio ácido. Tesis Doctoral CINVESTAV, (2000), capítulo 1.
- [16] Lawrence D. Burns, J. Byron McCormick y Christopher E. Borroni Bird, Scientific American México, año 1 No. 6, (2006), 40-49.
- [17] Gottesfeld S, Zawodzinski TA, Adv Electrochem Sci Engineering, Vol 5, Alkire RC, Gerischer H, Kolb DM, Tobias CW Ed. Wiley-VCH, Weinheim, (1997), 195.
- [18] Thomas, Zalowitz , Pilas de Grove, Potencia Verde, Los Alamos 3M.(1998), 1-31.
- [19] Hammann, Hamnett A, Vielstich W, Electrochemistry, Wiley-VCH, (1998), cap 7.
- [20] Kulikovsky AA, Electrochim Acta, 49, (2004), 5187.
- [21] Rajalakshmi N, Jayanth TT, Thangamuthu R, Sasikumar G, Sridhar P, Dhathathreyan KS, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 1009.
- [22] Kim JK, Shahinpoor M, Int J Hydrogen Energy, 28, (2003), 99.
- [23] Kinoshita K, Electrochemical Oxygen Technology. John Wiley, (1992), cap 1,4.
- [24] Alan C. Lloyd, Scientific American, 281, (1999), 64-69

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

- [25] Zumurtaci Z, E Bilgen, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 687.
- [26] Bockris JO'M, Int J Hydrogen Energy, 28, (2003), 131.
- [27] Schultle I, Hart D, Vorst R, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 677.
- [28] Baykara SZ, Int J Hydrogen Energy, 30, (2005), 545.
- [29] Scott DS, Int J Hydrogen Energy, 29, (2004), 225.
- [30] González-Huerta R.G, A. Rodríguez Pierna, O. Solorza-Feria, J. New Mat Electrochem System, 11, (2008) 63-67.
- [31] Sotelo-Mazón P., González-Huerta R.G., Cabañas-Moreno J.G., Solorza-Feria O., Int. J. Electrochem Sci, 2, (2007) 523-533.

CAPITULO 9. INTEGRACIÓN DE SISTEMAS CON PILAS DE COMBUSTIBLE

R.G. González-Huerta¹, K. Suárez-Alcántara² y O. Solorza-Feria²

¹Laboratorio de Catálisis. ESIQIE-IPN. UPALM. 07738 D.F. México

²Depto. Química, CINVESTAV- IPN. Av. IPN 2508, 07360 D.F. México

9.1. Introducción.

La integración de sistemas energéticos con acoplamiento de fuentes limpias para producir energía eléctrica, es la solución a problemas relacionados con la contaminación ambiental, cambio climático, daños a salud y suministro de energía. En una etapa actual esta representa la transición entre la utilización de fuentes tradicionales (no renovables) y las fuentes renovables. Una integración de sistemas lo representa, por ejemplo el uso de la tecnología solar-hidrógeno-pila de combustible, siendo esta una tecnología en desarrollo cuya madurez se adquirirá con el desarrollo de la economía del hidrógeno. La economía del hidrógeno es el término global que se utiliza para describir un sistema ecológico, diferente al que actualmente conocemos porque contempla la generación, almacenamiento, distribución y uso de un portador energético, el hidrógeno, en su proceso de transformación energética realizado por uno mismo, como consumidor.

Alrededor del 95% del hidrógeno que se produce hoy en día proviene de la reformación catalítica de gas natural, el resto por electrolisis del agua utilizando electricidad de la quema de combustibles fósiles. Si se desea establecer un sistema sustentable de energía a base de hidrógeno, es necesario que este último sea producido en gran escala utilizado como fuente de energía primaria, las energías renovables. Las principales ventajas de la economía del hidrógeno es que es posible almacenar la energía eléctrica renovable como energía química (H₂) y transferirlas a cualquier lugar

donde se le requiera y/o no estén disponibles, sin la liberación de gases de efecto invernadero que son los causantes de daños a la salud y al cambio climático [1, 2].

Las fuentes de energía renovable no están distribuidas uniformemente en este planeta, son regionales e intermitentes, por lo que es necesario complementarlas entre sí. Cada una de las tecnologías para el aprovechamiento de las energías renovables está en etapas diferentes de investigación y desarrollo.

La ventaja principal es que los sistemas de energía renovables son modulares, permitiendo flexibilidad para adaptarse a las necesidades de los usuarios finales; las fuentes y tecnologías de las energías renovables pueden ser competitivas con los sistemas centralizados de producción de energía, especialmente para zonas rurales o de difícil acceso [3].

Por otro lado, las políticas y acciones gubernamentales y privadas encaminadas a la puesta en operación de sistemas de aprovechamiento de las energías renovables proveen una seguridad energética y desarrollo económico de las poblaciones donde se instala esta tecnología [4-10]. Pero es necesaria la masificación de estos sistemas y el mejoramiento de sus eficiencias globales para que su instalación y mantenimiento sean completamente competitivos con las tecnologías actuales [10-12].

La Figura 9.1 muestra de forma esquemática la producción de hidrógeno a partir de las tres fuentes de energías renovables más comunes y disponibles en forma global: energía solar, eólica y biomasa. Otras formas de energía como la geotérmica o hidroeléctrica también deben ser consideradas en zonas donde estas estén disponibles. Un sistema integrado de energía puede usarse simultáneamente de diferentes formas de energía renovable, dependiendo de la disponibilidad de cada una de ellas [13].

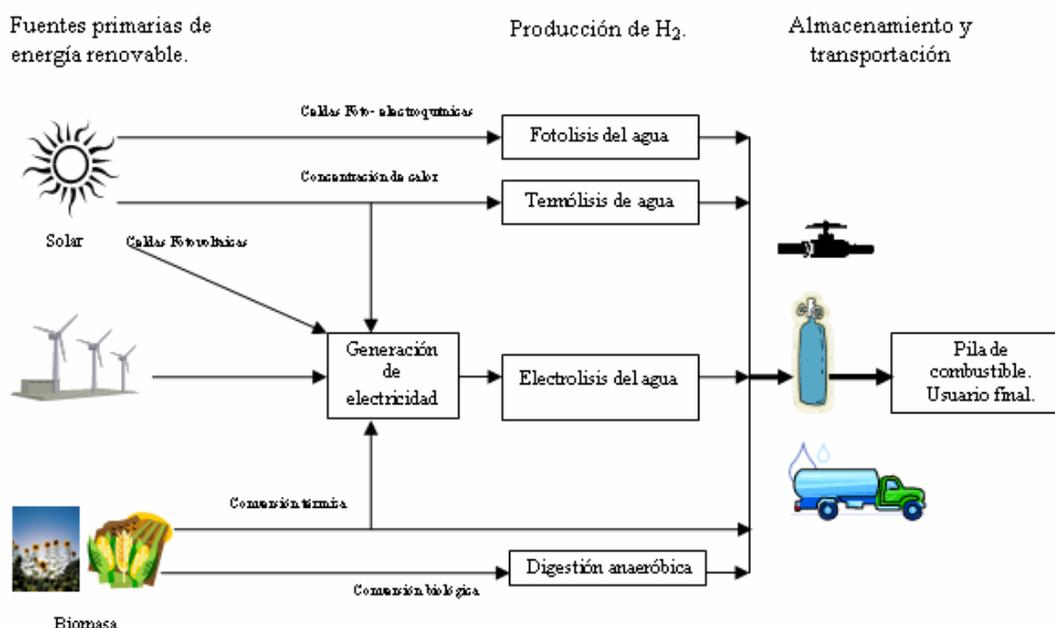


Figura 9.1. Producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

Cada una de las fuentes primarias de energía tiene diferentes tecnologías para su aprovechamiento, pero describiremos en las siguientes secciones las tecnologías que consideramos más relevantes por su desarrollo y aplicación. Es importante señalar que a la fecha, la electrolisis del agua es el modo más eficiente y limpio de producir hidrógeno de alta pureza, por lo que la mayoría de las tecnologías de las energías renovables se enfocan a la producción directa de electricidad [14].

9.2 Integración Celda fotovoltaica-electrolizador.

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos sólidos, electrónicos que utilizan materiales semiconductores para convertir la energía solar en energía eléctrica. Los materiales comúnmente empleados son en forma cristalina, policristalina o amorfa; películas delgadas, composites de semiconductores orgánicos, celdas solares sensibilizadas por

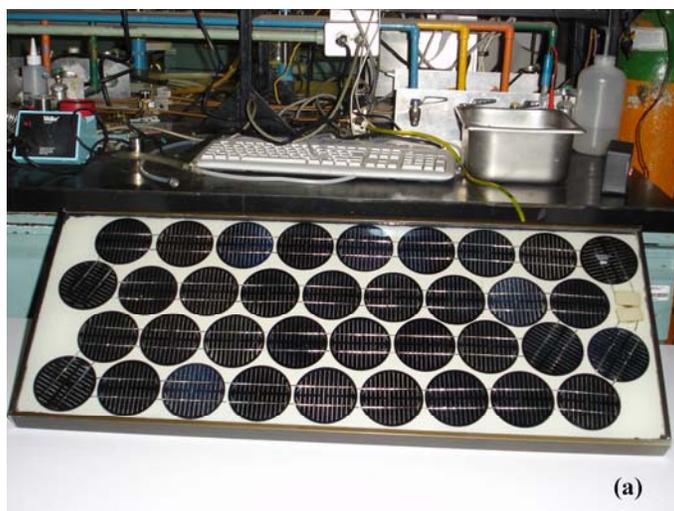
colorante, etc. [15]. El corazón de una celda fotovoltaica es una unión entre dos semiconductores en cuya interfase se crea un campo eléctrico que separa los portadores de carga, electrones y huecos, formados por la adsorción de fotones, generando una corriente que fluye por un circuito eléctrico externo [16]. Estos sistemas deben cumplir con dos funciones básicas. 1) fotogeneración de carga (electrones y huecos) y 2) separación de las cargas generadas. En el semiconductor tipo n se lleva a cabo la fotogeneración de carga negativa (electrones). En este proceso el parámetro decisivo es la energía de banda prohibida (E_{gap}) del semiconductor, que es la energía que separa la banda de valencia y de conducción del material. Ningún fotón con energía $h\nu < E_{gap}$ puede contribuir a la fotogeneración de portadores de carga; en tanto que los fotones con energía $h\nu \geq E_{gap}$ sí participan en la fotogeneración de electrones y huecos. La diferencia en energía $h\nu - E_{gap}$ se disipa en forma de calor. La máxima eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos se obtiene cuando el material usado tiene una E_{gap} cercana a 1.4 eV.

La Figura 9.2 muestra un módulo con 36 celdas fotovoltaicas de silicio policristalino, así como la respuesta corriente-voltaje característico de este módulo al ser iluminado con diferentes intensidades de iluminación.

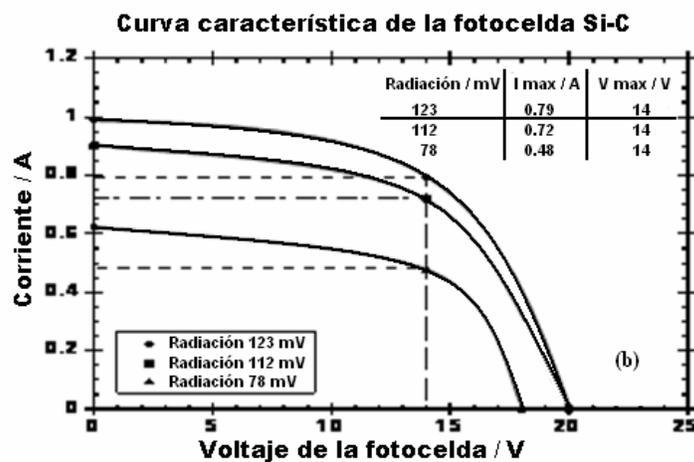
La curva característica del módulo fotovoltaico también cambia con la inclinación de las celdas solares en relación a la fuente de iluminación. El producto de la corriente por el voltaje del triángulo inscrito por las líneas discontinuas, es la potencia que el módulo fotovoltaico puede entregar en las condiciones de iluminación [17]. La potencia de este módulo es de 10 Watts, por lo que se debe diseñar y construir un electrolizador que pueda aprovechar esta fuente de energía para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
 Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
 (Editor), México, 2009
 ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores



(a)



(b)

Figura 9.2. a) Módulo fotovoltaico y b) Respuesta característica.

La Figura 9.3 muestra un electrolizador con membrana polimérica formado por 8 ensambles, contiene catalizadores de óxido de Ru y Co como ánodo y Pt como cátodo.

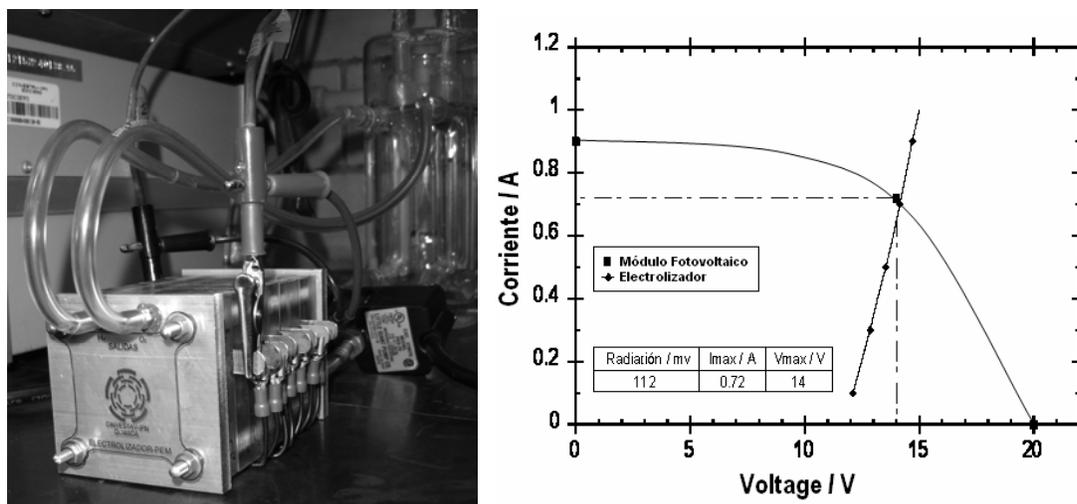
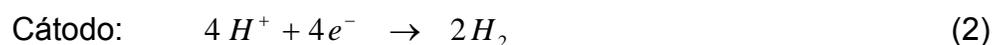
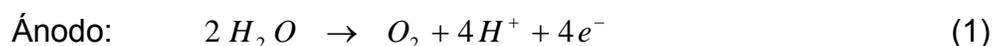


Figura 9.3. Electrolizador de 8 ensambles y respuesta característica con intercepción en la curva I-E del módulo fotovoltaico.

Las reacciones en los electrolizadores son las que ocurren en la descomposición del agua:



La integración del módulo fotovoltaico con el electrolizador proporcionará hidrógeno y oxígeno de alta pureza de la fuente de corriente directa y voltaje, proporcionado por el módulo (0.72 A, 14 V). La cantidad de hidrógeno producido bajo estas condiciones es de 75 cm³/ min, aproximadamente [17]. El hidrógeno producido podrá ser almacenado en forma gaseosa en recipientes adecuados o ser utilizado de manera directa en una celda o pila de combustible.

9.3. Integración de un sistema Solar-hidrógeno-pila de combustible

El hidrógeno como portador energético permite su almacenamiento y su transportación en diferentes recipientes, para ser utilizado en el lugar donde se requiera. Para fines demostrativos en dispositivos de baja potencia, tan pronto se produce se humecta el hidrógeno y se alimenta a la pila de combustible. El oxígeno que reacciona en la pila puede provenir del mismo electrolizador o del aire. Las reacciones que ocurren en la pila, son las inversas de las de la celda de electrolisis. Es importante siempre tomar en cuenta la potencia que puede entregar cada pila de combustible y así utilizar el dispositivo electrónico adecuado. La ventaja de utilizar pilas de combustible es que estas pueden ser modulares; se pueden diseñar y construir de menos de 10 watts para dispositivos de baja potencia como un radio ó una televisión portátil; una computadora, una videograbadora o una videocámara. La Figura 9.4 muestra un prototipo donde se han integrado un módulo fotovoltaico, un electrolizador, una pila de combustible y una televisión portátil.

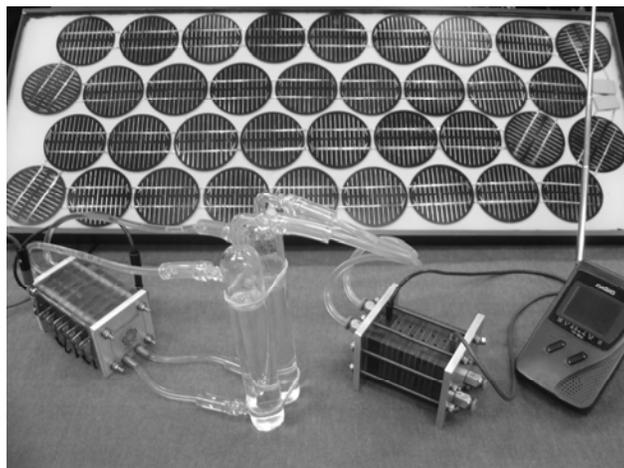


Figura 9.4. Prototipo solar-hidrógeno-celda de combustible-televisión de baja potencia

Pilas de combustible móviles de mayor potencia se utilizan en el autotransporte y estacionarios en unidades habitacionales, hospitales, etc. Las pilas de combustible son ideales para la generación distribuida de potencia a nivel individual de una casa, edificio o pequeña comunidad, ofreciendo gran flexibilidad en el suministro de potencia eléctrica. En algunos casos de co-generación se puede aprovechar el calor generado por las pilas de combustible, con altas eficiencias en el consumo energético. Como sistemas de respaldo, las pilas de combustible ofrecen varias ventajas sobre otros sistemas como en un generador de combustión interna (ruido, rentabilidad, mantenimiento, combustible) ó un sistema de baterías (peso, tiempo de vida, mantenimiento) [18]. Los diseños de pilas de combustible para cada aplicación son específicos, tales como: eficiencia, balance de agua y calor, arranque, tamaño, peso, volumen y suministro de combustible [19].

9.4. Aplicaciones de las pilas de combustible en sistemas energéticos

9.4.1 Transporte

Prácticamente todas las compañías automotrices han demostrado a través de prototipos, la utilización segura y eficiente de las pilas de combustible en varios modelos de automóviles. El desarrollo comercial de los automóviles con pilas de combustible empezó durante los 1990's y continúa durante la primera década del siglo XXI, Figura 9.5.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores



Figura 9.5. Prototipos de automóviles con pilas de combustible hidrógeno.

El móvil principal para el desarrollo de la tecnología automotriz con pilas de combustible es su alta eficiencia, bajo ó cero emisión de contaminantes y que el combustible (hidrógeno) se puede producir de fuentes de energía renovables. El principal obstáculo para la comercialización de los automóviles con pilas de combustible es su alto costo y la disponibilidad del combustible, ya que todavía no existe una infraestructura bien establecida para la producción y distribución de hidrógeno, Figura 9.6.



Figura 9.6. Estación de servicio de hidrógeno, "hidrógenera".

En este caso los productores de hidrógeno comentan que no pueden producir más hidrógeno si no existen suficientes unidades automotrices que lo consuman, y a la vez Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

los productores de automóviles comentan que no producen más unidades porque no hay un suministro seguro de combustible. Para ir venciendo esta tendencia ya existen proyectos, por ejemplo la autopista de la costa oeste, desde Vancouver, Canadá, hasta los Ángeles, E.U, donde se instalarán suministros de hidrógeno o “hidrogeneras”. Se espera que este proyecto este en funcionamiento en el año 2010.

Las pilas de combustible pueden conectarse de varias formas en un automóvil y cumplir una o varias funciones:

- ❖ Estar diseñadas para proporcionar la potencia necesaria para que el vehículo funcione con una batería integrada solo para el arranque, Figura 9.7. [20]

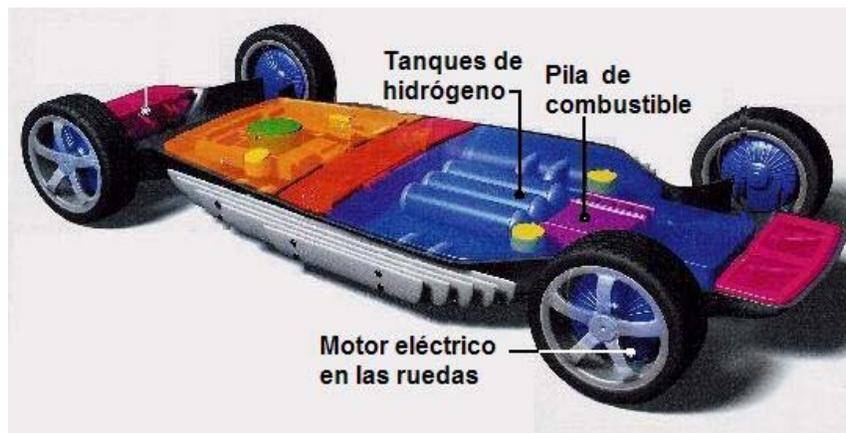


Figura 9.7. La pila de combustible proporciona la potencia completa del automóvil.

Esta configuración es posible para sistemas de pilas de combustible de hidrógeno. Un sistema con un reformador de combustible no tendría buen desempeño y requeriría de una batería de más de 12V.

- ❖ Proporcionar la potencia base del automóvil, los picos de potencia los proporcionan las baterías u otros dispositivos como los supercapacitores, Figura 9.8. [21]. Estos arreglos se consideran sistemas híbridos, ya que las pilas de Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

combustible y las baterías operan en paralelo, siendo la pila de combustible la que proporciona la potencia de cruceo y las baterías los picos de potencia (aceleración, pendientes de subida)- la desventaja de este sistema es el costo extra, el peso y el volumen de las baterías.

- ❖ La pila de combustible es diseñada solamente para recargar las baterías. Las baterías proporcionan toda la potencia requerida por el automóvil. Estos sistemas se consideran híbridos.
- ❖ La pila de combustible se utiliza solamente como unidad de suministro de potencia auxiliar, esto es, otro dispositivo se utiliza para mover el vehículo, y la pila de combustible se utiliza para suministrar parte o el total del sistema eléctrico del automóvil. Este tipo de sistemas es atractivo para tractocamiones y camiones de carga, ya que la pila de combustible permite la utilización del aire acondicionado sin restarle potencia al motor principal.

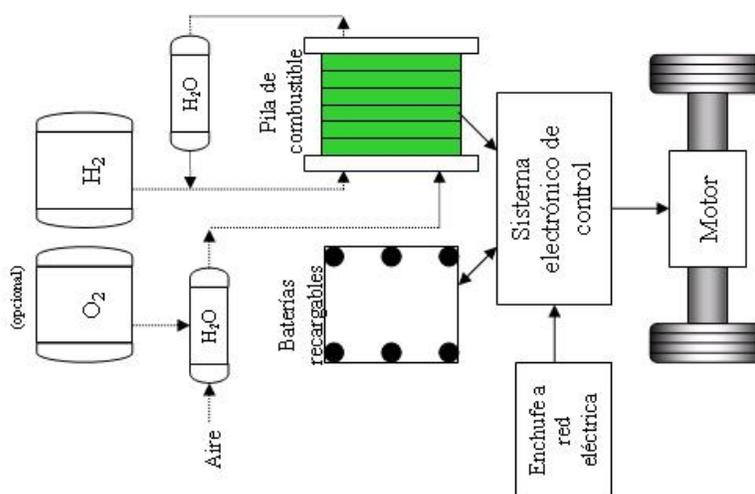


Figura 9.8. Sistema híbrido pila de combustible-baterías

Los requerimientos de potencia de un automóvil depende de varios parámetros como son: masa, área frontal, coeficiente de arrastre y coeficiente de resistencia al rodamiento del vehículo, junto con el factor humano que incluye, coeficiente de entrenamiento de manejo, velocidad del vehículo, aceleración y pendiente de la carretera. Las eficiencias de las pilas de combustible y los motores de combustión interna, no se pueden

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

comparar directamente. Estas dos tecnologías se muestran en la Figura 9.9, siendo intrínsecamente diferentes y con distintas características para evaluar su eficiencia en potencia [20].

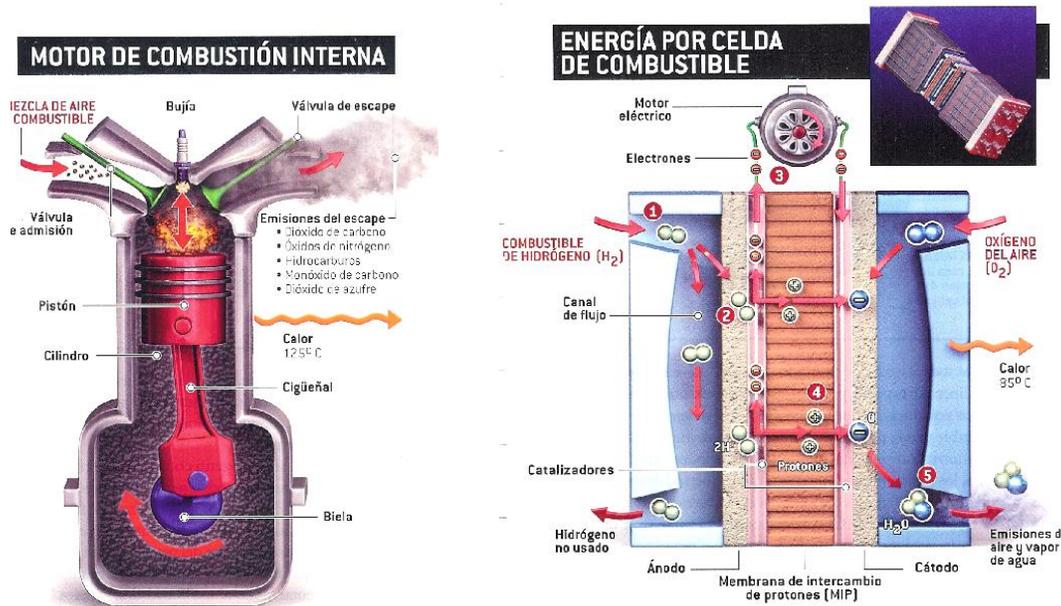


Figura 9.9. Tecnología del motor de combustión interna y pilas de combustible

Las máquinas de combustión interna alcanzan su mayor eficiencia cerca de su carga máxima, mientras que las pilas de combustible logran su mayor eficiencia a carga parcial. Las emisiones de ambos sistemas son muy distintas. Una pila de combustible de hidrógeno solo genera agua pura. La cantidad de agua producida por una pila de combustible instalada en un automóvil, que realiza un recorrido común, es comparable a la cantidad de agua generada en un motor de combustión interna en el mismo recorrido. Los motores de los automóviles, aunque relativamente complejos, comparados con las pilas de combustible, son considerablemente más baratos. Esto se debe principalmente a la producción en masa que existe en su manufactura. Las pilas de combustible son una tecnología en desarrollo y su manufactura es a base de prototipos, por lo tanto más caras que los motores de combustión interna. Sin embargo, varios estudios indican que Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

cuando las pilas de combustible se produzcan en serie alcanzarán costos competitivos con los motores de combustión interna. Los componentes que encarecen los costos de las pilas de combustible son la utilización de metales preciosos, (como son el platino, rutenio y sus aleaciones) y la membrana de intercambio protónico.

La aceptación de esta tecnología entre los habitantes de una comunidad es por la difusión de los beneficios que se obtiene en el transporte local, como ha estado funcionando en ciudades muy pobladas. Los autobuses como los que se muestran en la Figura 9.10, tienen necesidades diferentes a los automóviles, requerimiento específicos de potencia, régimen operativo distinto, tiempos de vida útil definidos, espacio para almacenamiento del combustible y sitios de recarga o estación de servicio del combustible determinados.



Figura 9.10. Autobuses con pilas de combustible

Los autobuses requieren de una potencia del orden de 150 kW, y los automóviles de alrededor de 30 kW; los autobuses operan con un régimen de manejo exhaustivo, con frecuentes arranques y paradas. Las ventajas que se tienen en los autobuses, es que siguen una ruta específica, muchas de las veces en terreno plano y la recarga de combustible es en las terminales, donde las instalaciones tienen todas las facilidades necesarias de mantenimiento y chequeo. El almacenamiento de combustible es más fácil en un autobús ya que el requerimiento de espacio no es muy importante. El

principal obstáculo para la comercialización de autobuses con pilas de combustible es el costo de la pila de combustible y su durabilidad. Al principio, la baja productividad de unidades encarecerá el costo de las unidades, que tendrá que ser absorbido por los productores, patrocinadores, gobierno y usuarios. El tiempo de vida debe ser, en uso, de al menos 6000 horas por año, por lo que el reto de durabilidad es muy importante.

Un mercado significativo para las pilas de combustible son las bicicletas y las patinetas como se muestra en la Figura 9.11, donde los requerimientos de potencia son significativamente menores a las de un automóvil – 3 kW para una patineta y 1 kW para una bicicleta- aunque esta restringido el peso, tamaño y costo para que puedan alcanzar niveles comerciales [21-22].



Figura 9.11. Bicicleta y patineta con pilas de combustible

9.4.2 Sistemas estacionarios de potencia

El desarrollo de sistemas de pilas de combustible esta muy enfocado a la parte del autotransporte, pero en las aplicaciones de generación de potencia estacionarios existen grandes oportunidades de negocio, ya que sus aplicaciones son múltiples. El móvil para

el desarrollo de las pilas de combustible estacionarias es el mismo que para el autotransporte, altas eficiencias y bajas emisiones de contaminantes, debido al uso del hidrógeno como combustible. El principio de operación es el mismo, la diferencia radica en las potencias que se producen, la pureza del combustible que se utiliza y el manejo de calor que se libera. Existen varios requerimientos específicos muy diferentes entre sistemas móviles y estacionarios de generación de potencia, por ejemplo el tamaño y el peso son requerimientos sumamente importantes en aplicaciones móviles, pero no son muy significantes en aplicaciones estacionarias. Existe un cierto nivel de ruido permitido en estaciones fijas, especialmente si las instalaciones son exteriores, mientras que en los sistemas portátiles el ruido no esta permitido. Los sistemas para el autotransporte requieren un arranque rápido (fracción de minuto), mientras que los sistemas fijos permiten un tiempo de arranque considerablemente más largo (varios minutos), a excepción de los sistemas de respaldo. Ambos sistemas portátiles y estacionarios deben operar en condiciones ambientales y finalmente para automóviles se espera un tiempo de vida de operación de 3000 a 5000 hrs, para autobuses y trailers un poco más largos, pero para los sistemas estacionarios se proyecta que operen de 40,000 a 80,000 hrs (de 5 a 10 años).

En los sistemas estacionarios se puede aplicar el concepto de generación distribuida de energía, permitiendo a las compañías de electricidad una interconexión entre usuarios que consumen potencia, pero también suministran potencia a la red.

Se han desarrollado una gran variedad de sistemas estacionarios utilizando diferentes tipos de pilas de combustible. Las opciones de diseño de sistemas de potencia con pilas de combustible depende de la conexión a la red eléctrica general, potencia nominal de salida, demanda de carga, combustible utilizado y capacidad de cogeneración, entre otras.

Las conexiones que se pueden hacer son:

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

- ❖ Como única fuente de potencia, el sistema de pilas de combustible sustituye a la red eléctrica, o proporciona potencia donde no existe red eléctrica general. Estos sistemas son de baja capacidad y relativamente baja eficiencia, además de que el tiempo para recuperar la inversión es largo. Sin embargo este escenario podría ser viable donde los usuarios recibieran un estímulo por estar independiente de la red y se podría hacer un mercado, entre pequeños productores, de intercambio interno durante demandas pico. Figura 9.12. [23].

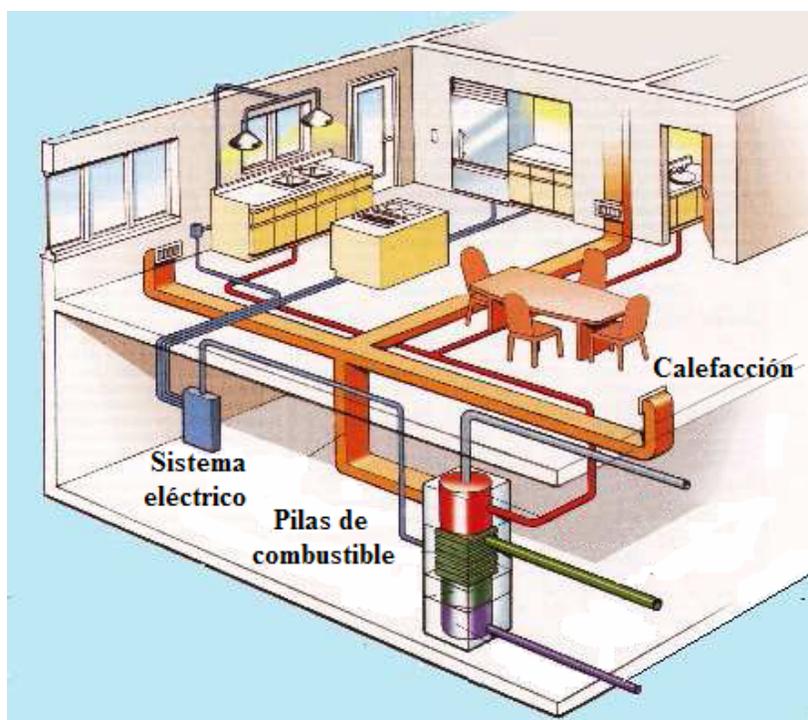


Figura 9.12. Casa habitación con un sistema de pila de combustible

- ❖ Como complemento a la conexión de la red eléctrica, el sistema de pilas de combustible trabaja en paralelo con la red general, cubriendo la carga base o las horas pico de consumo y si produce un excedente de electricidad la puede vender a la red. En estos casos la recuperación de la inversión es más rápida, ya que el pago que se recibe por la electricidad que se vende a la red es especial.
- ❖ En combinación con fuentes renovables de energía (módulos fotovoltaicos, aerogeneradores), el sistema de pilas de combustible genera potencia cuando las

energías renovables no están disponibles, o cuando hay un pico de carga. Estos sistemas pueden estar en contacto con la red y tener un control distribuido, Figura 9.13.a. [24] ó aplica en lugares aislados donde no existe red, Figura 9.13.b.[25-27]. Estos sistemas de pilas de combustible en combinación con el hidrógeno pueden satisfacer los requerimientos eléctricos y térmicos de una casa habitación.

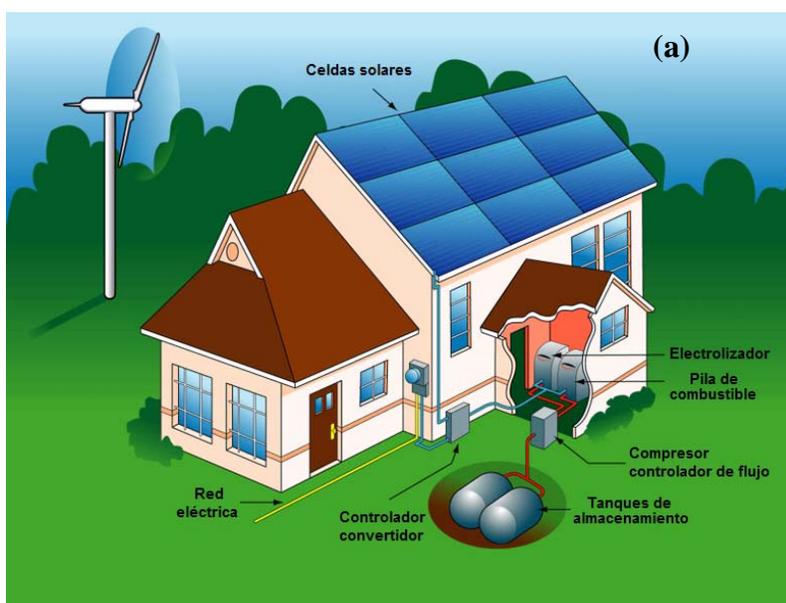


Figura 9.13.a. Casa con pila de combustible conectado a fuentes renovables de energía y a la red general de suministro de electricidad

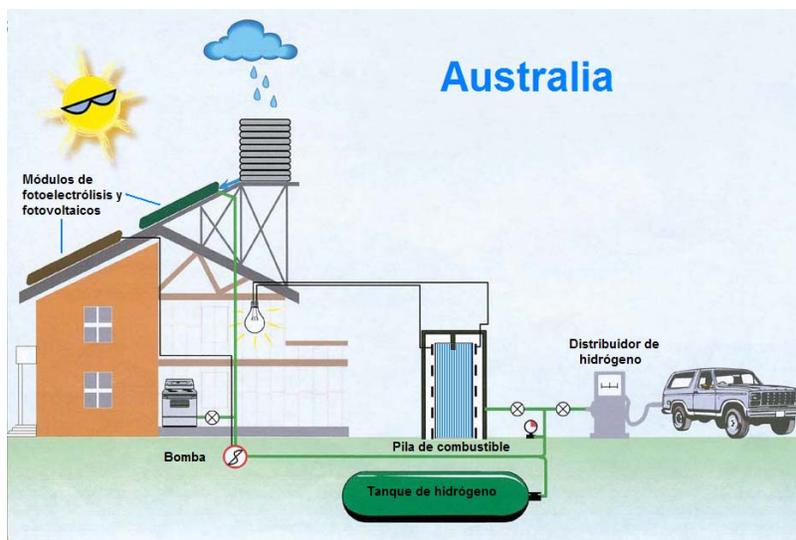


Figura 9.13b. Casa autónoma con pila de combustible conectado a fuentes renovable.

- ❖ Como sistema de emergencia o respaldo, el sistema de pilas de combustible entra en funcionamiento, cuando la red de suministro falla, Figura 9.14.



Figura 9.14. Sistema de respaldo de pilas de combustible de 5 kW de RELYON

Los sistemas de respaldo son una aplicación importante y ya existen nichos en los mercados donde se están comercializando [26]. Algunas de las ventajas de estos sistemas son:

Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz (TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

- La eficiencia no es importante
- El tiempo de vida útil es de 1000 horas (200 hr/año por 5 años)
- El arranque rápido no es necesario, este se lleva a cabo con una batería.
- El sistema de pilas de combustible es mejor que un sistema de baterías debido a su tamaño y peso (en poco tiempo el costo también será mejor), para aplicaciones que requieren más de 5 kW de respaldo.
- El sistema de pilas de combustible es mejor que un generador de gasolina o diesel por el ruido y los contaminantes generados.
- Combinado con un electrolizador se puede generar in-situ el hidrógeno.

Las aplicaciones típicas que utilizan respaldos de energía con pilas de combustible son: sistema de telecomunicaciones, tecnología de sistemas y computadoras, sistemas de seguridad, procesos de manufactura, subestaciones de servicio y estaciones ferroviarias, Figura 9.15.



Figura 9.15. Aplicaciones de los sistemas de respaldo de pilas de combustible

- ❖ Sistema estacionario de pilas de combustible con co-generación. Los economistas pronostican que estos sistemas son los que tendrán un tiempo de recuperación de inversión mas corto, debido a las altas eficiencias que pueden alcanzar los sistemas al aprovechar el calor generado y a que pueden utilizar combustibles con baja pureza, Figura 9.16. [19]. El calor generado por la pila de combustible se puede utilizar en el calentador de agua domestica, o en la calefacción de las casas u oficinas, se puede adaptar a un sistema integral de precalentamiento de algunos productos para el reformado de gas natural, como es el agua o el propio combustible, alcanzando eficiencias eléctricas-térmicas de hasta el 90%.

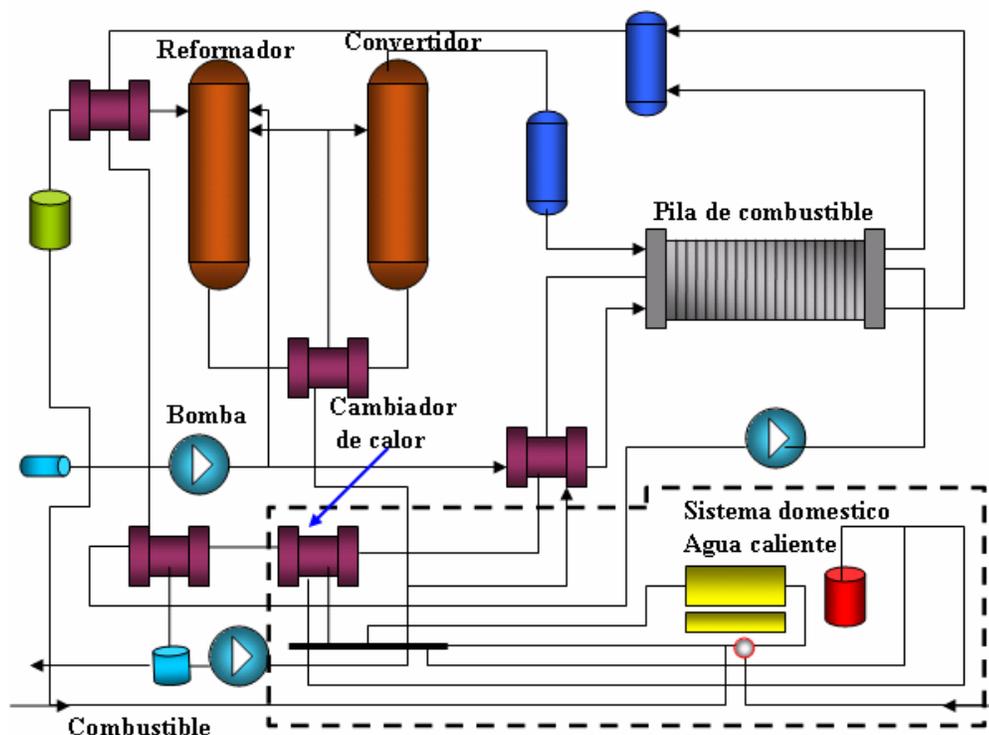


Figura 9.16. Sistema de co-generación con pilas de combustible

El desarrollo de las pilas de combustible se encuentra con dos facetas de naturaleza opuesta. Por un lado está el impresionante desarrollo comercial que están teniendo las pilas de combustible a nivel tecnológico con grandes inversiones y varios prototipos de prueba, por el otro lado están las barreras que limitan su desarrollo comercial, como es la disponibilidad de combustible y su aplicación práctica con la infraestructura existente. Existe mucha investigación y gran interés, tanto científico como tecnológico, en el desarrollo de los diferentes sistemas de pilas de combustible. Para cada tipo de pila existen ventajas y desventajas, muchas metas que alcanzar y retos que desafiar, afortunadamente el interés en estos dispositivos sigue abriendo muchas puertas en todas partes del mundo, no sólo a nivel laboratorio y demostrativo, sino también con participación activa de todos los sectores de un país: iniciativa privada, gobierno y sociedad.

Referencias.

- [1] J. Holladay, J. Hu, D. King, Y. Wang, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260.
- [2] M. Ball, M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 615-627.
- [3] O. Solorza-Feria, H₂ y Celdas combustibles, <http://www.relaq.mx/RLQ/h2.html>.
- [4] O. Solorza-Feria, E. Rios-Leal, E. Poggi-Varaldo, Energías Renovables biológicas-H₂-Pilas de Combustible, <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales.html>
- [5] B. Sorensen, A. Hauge-Petersen, C. Juhl, H. Ravn, C. Sondergren, P. Simonsen, K. Jorgensen, L. Henrik-Nielsen, H.V. Larsen, P.E. Mothorst, L. Schleisner, F. Sorensen, T. Engberg-Pedersen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 23-32.
- [6] M. Fishedick, J. Nitsch, S. Ramesohl, *Solar Energy*, 78 (2005) 678-686.
- [7] C.J. Winter, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1623-1631.
- [8] F. Chen, N. Duic, L.M. Alves, M. da Graça-Carvalho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1888-1902.
- [9] D. Fairless, *Nature*, 447 (2007) 1046-1048.
- [10] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264.
- [11] D. Hart, *J. Power Sources*, 86 (2000) 23-27.
- [12] P. Zegers, *J. Power Sources*, 154 (2006) 497-502.
- [13] M. Santarelli, M. Cali, S. Macagno, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1571-1586.
- [14] F. Barbir, *Solar Energy*, 78 (2005) 661-669.
- [15] D.M. Kammen, *Scientific American*, 295 (2006) 84-94.
- [16] S. Baldwin, *Physics Today*, 55 (2002) 62-67.
- [17] A. Rodríguez-Castellanos, E. López-Torres, O. Solorza-Feria, *J. Mex. Chem. Soc.*, 51 (2007) 55-58.
- [18] W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications*. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Editors. John Wiley, England, Vol 2, (2003) cap 1.
- [19] Frano Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier, (2005), 1-429.

Libro de Ciencia y Tecnología N° 2
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
(Editor), México, 2009
ISBN 978-607-95065-0-6

Héctor M. Poggi-Varaldo (CINVESTAV), Alfonso Martínez Reyes (TESE), José A. Pineda-Cruz
(TESE), Sergio Caffarel-Méndez (TESE), Coeditores

- [20] Lawrence D. Burns, J. Byron McCormick y Christopher E. Borroni Bird, Scientific American México, año1 No. 6, (2006), 40-49.
- [21] Karina Suárez-Alcántara, Andrés Rodríguez-Castellanos, O. Solorza-Feria, Rev. Int. Contaminación Ambiental, 24 (2008), 183-189
- [22] Thomas Sh, Zalbowitz M. Pilas de Grove, Potencia Verde. Los Alamos 3M. (1998), 1-33.
- [23] Alan C. Lloyd, Scientific American, volumen 281, No. 1, (1999), 64-69.
- [24] John A. Turner, Mark C. Williams and Krishnan Rajeshwar, The Electrochemical Society Interface, Vol 13, No. 3, (2004), 24-29.
- [25] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak. I. J. Hydrogen Energy, 30, (2005), 521-544
- [26] T.L. Gibson, N.A. Kelly, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008), 5931-5940
- [27] U. Sahaym, M.G. Norton, J. Mat. Sci., 43 (2008), 5395-5429