

50521
6



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**COMPORTAMIENTO DE UN PROCESO PARA
PRODUCIR HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
R I G O B E R T O C Á R D E N A S A L C Á N T A R A

ASESOR: ING. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO



2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/075/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: CARDENAS ALCANTARA RIGOBERTO
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Rafael Sánchez Dirzo
Vocal:	FIS. Carlos Javier Martínez Gómez
Secretario:	I.Q. Rosario Tapia Aguilar
Suplente:	I.Q. Roberto Ramírez Torres
Suplente:	M. en C. Andrés Aquino Canchola

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 24 de Septiembre de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

13

DEDICATORIAS

A PERLA MI PEQUEÑA TRAVIESA

- > PORQUE SIEMPRE SABES SUPERAR LOS MOMENTOS DIFÍCILES HASTA CUANDO TE OPERARON DEL CORAZÓN, ADEMÁS CONTIGO HE PASADO LOS MEJORES MOMENTOS DE MI VIDA, GRACIAS POR APOYARME EN TODO MOMENTO Y LEVANTARME SIEMPRE EL ÁNIMO, TE QUIERO MUCHO ASÍ COMO ERES TRAVIESA Y ENJOJONA, GRACIAS POR TODO NIÑA,
CON CARÍÑO PARA TI

A MI PADRE

- > TE AGRADEZCO EL APOYO INCONDICIONAL A PESAR DE LA DISTANCIA, TODO LO QUE ME HAS ENSEÑADO DE LA VIDA, Y POR SER MI EJEMPLO A SEGUIR EN TODO MOMENTO.

A MI MADRE

- > POR LA CONFIANZA QUE SIEMPRE HAS DEPOSITADO EN MI, SIEMPRE TE ESTARE AGRADECIDO POR HABER DADO EL SI A MI VIDA.

A MARIA

- > PORQUE ERES LA HERMANA MAYOR Y SABES AFRONTAR LA RESPONSABILIDAD DE ENSEÑARNOS EL CAMINO A SEGUIR.

A ROCIO

- > POR LUCHAR INCANSABLEMENTE POR CUMPLIR TU SUEÑO DE SER MÉDICO Y LO VAS A LOGRAR.

A ANGELICA

- > PORQUE ERES LA PEQUEÑA DE LA FAMILIA Y POR CONFIAR EN MI.

A MARIO

- > PORQUE SIEMPRE HEMOS ESTADO JUNTOS EN LAS BUENAS Y EN LAS MALAS
-

PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOMENCLATURA

ΔG	Energía libre
eV	Número de Faradays
E_{rev}°	Potencial reversible
η	Sobrevoltaje
E_e	Potencial de equilibrio
E	Potencial de electrodo actual
η_m	Sobrevoltaje medido
pw	Presión de vapor del agua en cada uno de los gases húmedos
p	Presión de vapor de la solución acuosa KOH
H_{H_2}	Entalpía molar parcial del hidrógeno
$H_{w(g)}$	Entalpía molar parcial del vapor de agua
H_{ox}	Entalpía molar parcial del oxígeno
$H_{w(l)}$	Entalpía molar del agua líquida
V_{tn}	Voltaje termoneutral
$\langle H_{w(g)} \rangle$	Es un promedio de peso de la entalpía molar parcial del agua en hidrógeno húmedo y oxígeno húmedo
μ_j	Potencial químico de los gases
G_i	Energía libre molar de los gases
R	Constante de los gases ideales
$V_{t,p}$	Voltaje entálpico
V_{H_2V}	Voltaje calorífico superior
pw	Presión de vapor del agua pura
V_{obs}	Voltaje observado
D	Eficiencia de la energía eléctrica de un electrolizador
V_O	Pérdidas de energía por mol de hidrógeno y oxígeno producido
V_{tb}	Balance del voltaje térmico
P_{rad}	Pérdidas por radiación
V_{conv}	Voltaje perdido por conducción
V_{rad}	Voltaje perdido por radiación
A	Área de radiación
c	Emisividad
σ	Constante de Stefan-Boltzman
T_a	Temperatura ambiente
μ_{H_2}	Potencial químico del hidrógeno
μ_{ox}	Potencial químico del oxígeno
$\mu_{w(sol)}$	Potencial químico del electrolito en el agua
ΔG_f°	Energía libre de activación para la reacción anódica

ΔG_r^\ddagger	Energía libre de formación para la reacción catódica
ϕ_s	Potencial eléctrico de la solución
i_a	Densidad de corriente anódica
i_c	Densidad de corriente catódica
K_f y K_r	Constantes de velocidad por unidad de área para la reacción anódica y catódica
C_{red}	Concentración de las especies reducidas
C_{ox}	Concentración de las especies oxidadas
K^\ddagger	Constante de equilibrio
I	Densidad de corriente neta
K^\ddagger	Constante de equilibrio
i_L	Corriente de luz generada
i_D	Corriente de saturación
I	Corriente total de la celda
V_D	Voltaje del diodo (positivo para un diodo vía directa)
V	Voltaje de la celda
R_s	Resistencia en serie de la celda
C_L y T_L	Son valores mas bajos para insolación y temperatura
$\delta_c, \delta_{Ti}, \delta_{CT}$	Son coeficientes calculados de medidas desarrolladas en una celda solar dado que describe la no linealidad inherente en el comportamiento de la celda
K_{dev}	Es una constante específica del aparato independiente de la temperatura e insolación
$n_i^2(T)$	Es el cuadrado de la concentración intrínseca acarreada y es una función de la temperatura y material del aparato
A_0	Es una constante específica del aparato para silicón
C_L y C_H	Representan baja y alta insolación
T_L y T_H	Corresponden a la alta y baja temperatura
I_{sc}	Corriente de circuito corto
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
R_s	Resistencia en serie
β	Coefficiente caracterizando la proporción de recombinación en la unión p-n
K	Constante de Boltzman
T	Es la temperatura de la fotocelda,
q	Es la carga del electrón
i_0	Es la corriente de circuito corto de la celda fotovoltaica
α	Es el coeficiente de proporcionalidad
i_n	Es la corriente de saturación

U	Es el voltaje en la carga
S y Q	Son los coeficientes los cuales son dependientes del número de fotoelementos conectados en serie y en paralelo
r	Es la resistencia total de la celda
R	Es el coeficiente dependiente del material y forma de los electrodos
n	Es el número de celdas operando
t	Es la temperatura del electrolito
P	Es la presión de la mezcla vapor-gas
E	Irradiación global promedio
U_{opt}	Voltaje máximo de diseño
J_{op}	Corriente máxima de diseño
P_{opt}	Potencia máxima de diseño
U_{opt}^o	Voltaje óptimo de operación
J_{opt}^o	Corriente óptima de operación
P_{opt}^o	Potencia óptima de operación

INDICE

<i>NOMENCLATURA</i>	(I)
<i>INDICE</i>	(IV)
<i>RESUMEN</i>	(VI)
<i>INTRODUCCIÓN</i>	(VII)

CAPITULO 1 GENERALIDADES

1	INTRODUCCIÓN.....	(1)
1.1	DESCRIPCIÓN DEL HIDRÓGENO.....	(1)
1.2	IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.....	(2)
	1.2.1 APLICACIONES FIJAS.....	(3)
	1.2.2 APLICACIONES MÓVILES.....	(4)
	1.2.3 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.....	(5)
1.3	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	(6)
	1.3.1 BASADOS EN HIDROCARBUROS.....	(6)
	1.3.2 BASADOS EN FUENTES RENOVABLES.....	(7)
	1.3.3 ELECTRÓLISIS.....	(7)
	1.3.4 HIDRÓGENO POR BIOMASA.....	(8)
1.4	CONCLUSIÓN.....	(9)

*CAPITULO 2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
 UTILIZANDO LA ENERGÍA SOLAR.*

2	INTRODUCCIÓN.....	(10)
2.1	MÉTODO INDIRECTO.....	(10)
	2.1.1 CONCENTRACIÓN SOLAR.....	(11)
	2.1.2 CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA.....	(12)
	2.1.3 CONVERSIÓN TERMOELECTRICA Y TERMOIÓNICA.....	(13)
2.2	MÉTODO DIRECTO.....	(13)
	2.2.1 TERMÓLISIS.....	(14)
	2.2.2 TERMOQUÍMICA.....	(15)
	2.2.3 FOTOBIOLOGÍA.....	(15)
	2.2.4 FOTOELECTROLISIS.....	(16)
2.3	CONCLUSIÓN.....	(19)

*CAPITULO 3 FORMAS CONVENCIONALES DE
 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.*

3	INTRODUCCIÓN.....	(20)
3.1	GASIFICACIÓN DE HULLA Y COQUE.....	(20)
3.2	VAPOR SOBRE EL HIERRO CALIENTE.....	(21)
3.3	CRACKEO DE AMONIACO.....	(22)

3.4	GAS DE AGUA Y VAPOR.....	(22)
3.5	PROCESO DE GAS DE AGUA CON LICUEFACCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO.....	(23)
3.6	REFORMACIÓN DE VAPOR DE NAFTA.....	(23)
3.7	CONCLUSIÓN.....	(24)

CAPITULO 4 COMPORTAMIENTO DE UN PROCESO PARA PRODUCIR HIDRÓGENO POR ELECTROLISIS

4	INTRODUCCIÓN.....	(25)
4.1	MODELADO FÍSICO.....	
4.1.1	DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL PROCESO DE ELECTROLISIS.....	(25)
4.1.2	COMPONENTES DEL VOLTAJE DEL ELECTROLIZADOR.....	
4.1.2.1	POTENCIAL REVERSIBLE.....	(26)
4.1.2.2	SOBREVOLTAJE.....	(27)
4.1.2.3	RESISTENCIA OHMIC.....	(28)
4.2	MODELADO MATEMÁTICO.....	
4.2.1	PARÁMETROS TERMODINÁMICOS.....	(28)
4.2.1.1	VOLTAJE ENTÁLPICO.....	(32)
4.2.1.2	VOLTAJE CALORÍFICO SUPERIOR.....	(37)
4.2.1.3	VOLTAJE TERMONEUTRAL.....	(38)
4.2.1.4	EFICIENCIA DE UN ELECTROLIZADOR.....	(41)
4.2.1.5	BALANCE DE VOLTAJE TÉRMICO.....	(42)
4.2.1.6	POTENCIAL REVERSIBLE.....	(44)
4.2.1.7	SOBREVOLTAJE ANODICO Y CATODICO.....	(46)
4.2.1.8	RESISTENCIA OHMIC.....	(51)
4.3	DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO.....	(54)
4.3.1	LA UNIÓN p-n.....	(55)
4.3.2	POLARIZACIÓN.....	(56)
4.3.3	DIODO.....	(56)
4.4	MODELADO MATEMATICO DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO.....	(56)
4.5	CARACTERÍSTICAS DE LA FUENTE DE GENERACIÓN DE CORRIENTE FOTOVOLTAICA Y ELECTROLIZADOR.....	(59)
4.6	COMENTARIOS DEL MODELO MATEMATICO.....	(61)
4.7	DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO.....	(61)
4.8	ALGORITMO DE CÁLCULO.....	(65)
4.9	RESULTADOS.....	(70)

<i>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</i>	<i>(75)</i>
<i>CONCLUSIONES.....</i>	<i>(76)</i>
<i>BIBLIOGRAFÍA.....</i>	<i>(77)</i>
<i>ANEXOS.....</i>	<i>(79)</i>

RESUMEN

La todavía irresoluble contaminación causada por el uso del petróleo gas y carbón, como su inevitable agotamiento ha puesto a nivel mundial la mira en la búsqueda de fuentes de energía limpias y de duración ilimitada.

Varios grupos de investigación en distintas regiones del orbe, durante décadas se han dedicado a estudiar otras fuentes energéticas más limpias y de duración ilimitada a fin de detener la explotación irracional de energía contaminante fomentada por intereses económicos.

México tiene varios nichos en donde las fuentes de energía renovables, son ya económicamente viables, pero la situación financiera del país incluye su uso masivo, además de que no existen esquemas que permitan desarrollarlas.

En perfecta simbiosis con las energías renovables, el hidrógeno reúne las condiciones óptimas para tomar el relevo a los combustibles fósiles y, además, en un corto plazo.

La producción de hidrógeno por electrólisis del agua obtenido de forma directa conectando módulos fotovoltaicos a un generador de hidrógeno a sido ampliamente investigada, retomando los resultados obtenidos experimentalmente [1], se propone utilizar estos modelos matemáticos para desarrollar un sistema de control automático en una planta de producción de hidrógeno debido a que los constantes cambios de radiación solar provocan el rompimiento constante de las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos muestran que para cada variación de densidad en la radiación solar, solo determinado número de celdas operan generando con esto una potencia máxima en ese punto, es decir, el punto óptimo de trabajo.

INTRODUCCIÓN

Las Fuentes de Energías no Convencionales posiblemente podrían contribuir a sostener la demanda energética, pero es claro que no poseen las ventajas del petróleo y del gas natural: algunas son intermitentes, otras están localizadas o resultan de difícil aplicación para fines de transporte, industrias, etc.

Urge, pues, encontrar alguna forma intermedia de energía, que pueda obtenerse de alguna fuente primaria de energía no convencional. Tal es el caso del sistema energético del hidrógeno, que recientemente ha cobrado ímpetu como una posible manera de solucionar el problema. Se trata de una especie de nexo entre las nuevas fuentes de energía y el usuario.

El hidrógeno será generado a partir de nuevas fuentes de energía no convencionales y podrá usarse en reemplazo de los combustibles fósiles. No sería ya una fuente primaria de energía, sino intermediario, o una forma secundaria o un portador de energía.

Además de ir agotándose, los combustibles fósiles son altamente contaminantes de la atmósfera pues al ser quemados, emiten el gas dióxido (anhídrido) de carbono CO_2 así como algo de óxido de CO (óxido de carbono, tóxico) ambos son responsables del efecto invernadero, aunque mucho más el primero que el segundo, efecto que irá recalentando la atmósfera a menos que se le ponga fin. Pero hay otra contaminación del aire a causa de otras emisiones indeseables de gases tales como el dióxido de azufre (SO_2), los diversos óxidos de nitrógeno (que suelen indicarse con NO_x), además del hollín y las cenizas, todo lo cuál produce la famosa "lluvia ácida" que afecta a la naturaleza.

Se ha pensado, entonces, en fuentes alternativas de energía tales como la radiación solar directa la ofrecida por los vientos (eólica), la de las olas, las mareas, la térmica encerrada en los mares, la geotérmica encerrada en la tierra la de los reproductores nucleares o la de reactores termonucleares. Estas fuentes no convencionales de energía son prácticamente ilimitadas, pero muestran inconvenientes ya que son intermitentes (caso solar) de manera que requerirán algún almacenaje para poder ser consumidas cuando no están disponibles. No pueden

usarse tampoco para el transporte, salvo quizás la nuclear, con fines militares. No son contaminantes salvo la nuclear.

El sistema energético del hidrógeno es un intermediario, o un nexo, entre las nuevas fuentes de energía primaria y los sectores consumidores (usuarios). La forma intermediaria (portadora) de energía debe ser transportable.

Cada país podrá usar la fuente de energía que más le convenga para generar el hidrógeno, pero el uso de baterías y pilas solares parece ser el más apropiado en vista de enormes progresos en la producción de éstas, sobre todo mediante la fabricación de silicio amorfo, cuyo uso en lugar de silicio cristalino significa un ahorro considerable de material activo con pureza solar, habiéndose ya alcanzado eficiencias entre el 8 y 12% y aún más recientemente.

En la actualidad este gas es muy usado en la industria química para fabricar amoníaco combinando hidrógeno con nitrógeno. Se usa también como materia prima para fabricar sustancias orgánicas para el sector de alimentación; así mismo como agente reductor en metalurgia y en petroquímica como aislante térmico en generadores y como combustible en el llamado soplete oxhídrico.

El uso del hidrógeno como combustible requerirá una profusa difusión de los riesgos entre los usuarios y una educación estricta sobre los mismos hacia la población.

CAPITULO I

GENERALIDADES

GENERALIDADES

1.0 INTRODUCCION

De acuerdo a sus características físicas y químicas el hidrógeno es el combustible que ofrece mas ventajas en comparación con otros combustibles debido a su alto contenido energético, forma compuestos orgánicos e inorgánicos de amplia aplicación para la industria del alimento la medicina, industria química, etc.

Una de las aplicaciones mas importantes y de mayor importancia es utilizarlo como combustible generando electricidad en las turbinas de gas, el ciclo combinado de gas, y las plantas de vapor de agua logrando con esto una mayor eficiencia y durabilidad de las plantas.

El hidrógeno también puede ser utilizado para el transporte terrestre, espacial, aviación y otros sectores, todo de acuerdo al tamaño del vehículo, o al tipo de tracción usada(motores eléctricos alimentados por celdas de combustible ó motores de combustión interna).

Hay muchas formas de almacenamiento de hidrógeno(gas, liquido, slush, metales hidruros), aunque presenta inconvenientes debido a que es el elemento más ligero de la naturaleza y necesita mucho más volumen debido a su baja densidad, ademas es muy inflamable

El hidrógeno puede ser producido por diferentes vías y con una gran variedad de tecnologías, existiendo dos principales categorías; las basadas en hidrocarburos y las basadas en fuentes renovables, electrólisis, biomasa, energía solar, etc.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza, así como el más abundante en el universo, totalizando más del 70%. Se halla en las estrellas jóvenes, en polvo interestelar y en las enormes nubes de gas suspendidas en el espacio, pero la mayor parte de él, se encuentra formando diversos compuestos químicos. Presenta muy baja solubilidad en líquidos, pero una alta solubilidad en metales, especialmente en Paladio. En su forma atómica puede solubilizarse en metales dando

lugar a compuestos con estequiométrica de tipo de aleaciones, o no estequiométrica del tipo de hidruros incoloro e inodoro, con un peso molecular de 2.016. Es un combustible con un alto contenido energético, que proporciona 28.6696 Kcal/gr, frente a 11.953 kcal/gr del gas natural, 10.780 kcal/gr de la gasolina, 10.932 Kcal/gr del butano y 10.0792 kcal/gr del propano. Es el tercer elemento más común después del oxígeno y el silicio. Como hidrógeno libre se le puede hallar en las emisiones volcánicas, en el gas natural y en la estructura de ciertas rocas, pero como elemento químicamente combinado se halla presente en el agua (que es el elemento más abundante). Cerca del 10% del cuerpo humano consiste en hidrógeno. Alguno de los inconvenientes que manifiesta para ser usado como combustible son: Inflamabilidad y su baja densidad, lo que dificulta su almacenamiento, pero estos son problemas técnicos menores en comparación con todas las virtudes que posee y la principal su alto contenido energético. Alguna de las principales características físicas y químicas se encuentran en la tabla de propiedades del hidrogeno(anexo)

1.2 IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

El hidrógeno es extensamente usado en química, alimentos y como combustible. Muchas plantas generadoras de electricidad son enfriadas mediante hidrógeno en forma de gas, por su alto calor específico. Sin embargo, la utilidad de este como combustible fue evidente a mediados de los cincuenta, cuando se empleo por vez primera para operar una celda de combustible en naves espaciales. Actualmente, es posible utilizarlo como combustible en algunos prototipos de automóviles desarrollados en países como Estados Unidos, Alemania y Canadá. Se estima que, en Estados Unidos se podría hacer una transición hacia el hidrógeno como combustible para el año 2010. Usando una pequeña área de nuestra tierra, podemos manufacturar suficiente hidrógeno solar para suministrar los requerimientos de energía totales de EE.UU.

Es importante destacar que la combustión de hidrocarburos para la generación de energía es un proceso poco eficiente y altamente contaminante. Con lo cual, reducimos drásticamente, las reservas de estos, negando con ello, que las próximas generaciones tengan la oportunidad de usar dichas reservas fósiles en la producción de

diversos productos, tales como diamantes, productos de fibra de carbono que son más fuertes que el acero y un sin número de nuevos productos.

Debido a que el hidrógeno puede ser utilizado en diversos dispositivos como fuente de energía, se ha realizado una división en dos tipos de categorías: las aplicaciones fijas y las aplicaciones móviles.

1.2.1 APLICACIONES FIJAS

Las aplicaciones fijas del hidrógeno son aquellas donde el abastecimiento del hidrógeno es realizado a un lugar inmóvil, por ejemplo en la generación de electricidad mediante hidrógeno, existiendo varias opciones como, las turbinas de gas, el ciclo combinado de gas y las plantas de vapor de agua.

Las plantas que son operadas con gas natural no tendrían problemas fundamentales asociados con el uso del hidrógeno. En estas es posible alcanzar altas eficiencias, más del 50% en términos de energía eléctrica y un 80 – 85% en el caso de cogeneración de calor y electricidad. El tiempo de vida de estas plantas debería ser incrementado por el uso del hidrógeno; y la contaminación limitada a óxidos de nitrógeno.

Un camino futuro y posiblemente más conveniente para generar electricidad, es el ofrecido mediante generadores de vapor basados en una combustión hidrógeno-oxígeno. Los generadores de vapor de hidrógeno-oxígeno, podrían reemplazar las reservas de hidrocarburos, haciendo posible que las estaciones convencionales operen a su máxima capacidad.

Como una consecuencia, la producción de electricidad basada en el hidrógeno y el oxígeno es significativa, no solo por la producción de energía, sino también en términos de mayor eficiencia en el uso de sistemas generadores de electricidad. Principalmente en Alemania y Japón se trabaja sobre este tema, tratando de identificar los mejores caminos para controlar la combustión y aplicar esto a la generación de grandes suministros de electricidad.

Con respecto a la investigación realizada para el desarrollo de nuevas plantas se han realizado grandes avances en este sentido, por ejemplo la compañía Fichtner ha construido una planta piloto de 70 MW, la cual ha sido ya patentada.

Una tecnología para producir electricidad que esta bien encaminada a la comercialización utilizando hidrógeno y oxígeno como combustible,

es la celda de combustible. Existen cinco tipos de celdas de combustible: alcalina, membrana intercambiadora de polímero, ácido fosfórico, carbonato fundido y óxido sólido. Cada tipo de celda, tiene características únicas de temperatura de operación y requerimientos de pureza de hidrógeno y oxígeno, óptimo de tamaño y equipo periférico necesario (el cual también depende de la pureza del hidrógeno y oxígeno a utilizar). Muchas plantas basadas en la tecnología del ácido fosfórico, han sido construidas en varios países, con ordenes de magnitud de MW's de potencia. Estas plantas pueden tener arriba de un 50% de eficiencia (en términos de energía eléctrica) cuando operan con hidrógeno puro y más del 70% si el calor es recuperado.

Las celdas de combustible alcalinas, operando con oxígeno, pueden tener una eficiencia de más del 60%. Se tiene la expectativa de que las celdas de combustible de óxido sólido tengan una eficiencia eléctrica alrededor del 50% y una eficiencia mayor del 90% cuando el calor sea recuperado.

Las celdas de combustible operan silenciosamente y pueden ser escaladas a capacidades (menores de 50 kW) con una economía razonable. Estas celdas de combustible deberían de proveer flexibilidad y eficiencia en la conversión de hidrógeno a electricidad.

1.2.2 APLICACIONES MÓVILES

Las aplicaciones móviles del hidrógeno, incluyen el abastecimiento y transportación terrestre, espacial, aviación y otros sectores.

Las aplicaciones en la transportación terrestre pueden ser clasificadas de acuerdo al tamaño del vehículo (camiones de carga, autobuses de pasajeros, o carros); y al tipo de tracción usada (motores eléctricos alimentados por celdas de combustible o motores de combustión interna). Los vehículos eléctricos con celdas de combustible e hidrógeno tienen cero emisiones de contaminantes. Los vehículos convencionales modificados, que utilizan hidrógeno como combustible presentan niveles de emisiones cercanos a cero con relación a todos los contaminantes, excepto los óxidos de nitrógeno. Estos últimos pueden ser reducidos significativamente por medio de un adecuado control de la combustión, por ejemplo, disminuyendo la temperatura de la cámara de combustión.

Un vehículo con hidrógeno tiene grandes ventajas sobre un vehículo de batería porque la energía puede ser almacenada más efectivamente

como hidrógeno que como electricidad en una batería. Tanto la densidad de energía como la potencia motriz, son significativamente mas altos con el hidrógeno que como electricidad en batería. Además, el tiempo que se tarda de abastecer de hidrógeno es menor que el tiempo que toma recargar una batería. Por último, los tanques de almacenamiento de hidrógeno tienen una vida física calculada en varias décadas, en comparación a los pocos años previstos para la mayoría de las baterías. Sin embargo, el mayor reto técnico para la introducción de vehículos de hidrógeno en el transporte, es el almacenaje y la infraestructura. De hecho, debido a la baja densidad del hidrógeno es bastante difícil almacenarlo en cantidades suficientes por largo tiempo. Actualmente se realizan grandes esfuerzos y altas inversiones económicas por parte de las diversas compañías, tales como BMW, Daimler-Benz y Mazda para mejorar los sistemas de almacenamiento. En cualquier caso, el almacenaje y la infraestructura son problemas menores, sin embargo son posibles fuentes de dependencia cuando se considera o se piensa en los problemas de transporte en las ciudades. Diversos estudios se han realizado utilizando autobuses de transportación terrestre, utilizando hidrógeno como combustible, basados en motores eléctricos y celdas de combustible o utilizando motores convencionales. Esfuerzos notables, en este sentido lo realizan compañías tales como: Ballard Power Systems en Canadá, Daimler-Benz, BN4W, Ansaldo, Mana, Linde, De Nora y ENEA.

1.2.3 ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

El almacenamiento del hidrógeno puede realizarse por diversos métodos, entre los que destacan:

- a) Gas. El almacenaje y transportación de un gas comprimido han sido extensamente utilizados por mas de 100 años. Los materiales para los contenedores usados en el almacenaje son acero blando, aluminio y compuestos. Las presiones comunes de almacenamiento son de 3,000 a 10,000 PSI.
- b) Líquido. El hidrógeno refrigerado por debajo de su punto de ebullición de -252.7°C , permite un almacenaje como un líquido criogénico. El almacenaje criogénico del hidrógeno permite embarques regulares y comerciales por medio de camiones y trenes. Muchos procesos comerciales como fabricación de vidrio,

bronceado, hidrogenación de alimento, etc., han servido para el uso de hidrógeno líquido. El hidrógeno líquido ha facilitado el programa de exploración espacial a los EE.UU.

- c) Slush. Si el hidrógeno líquido es sometido a vacío, este se evaporará con el subsiguiente enfriamiento de la masa líquida que causará que la temperatura caiga por debajo del punto de congelación -259.2°C . Esta mezcla de hidrógeno sólido y líquido es llamada "slush" y provee un almacenamiento más denso del hidrógeno, que en forma líquida.
- d) Metales hidruros. El sistema de los metales hidruros almacena hidrógeno en los espacios interatómicos de un metal granular. Varios metales pueden ser usados, donde el hidrógeno es liberado por medio de calor.

El almacenamiento de hidrógeno también presenta algunos inconvenientes no relacionados directamente con la seguridad. El primero es que, a pesar de su alto contenido energético por unidad de peso, al ser el elemento más ligero de la naturaleza necesita mucho más volumen. Así un depósito para almacenar hidrógeno líquido con un potencial energético equivalente a 40 litros de gasolina, debe tener 100 litros de capacidad.

1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

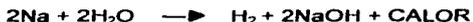
El hidrógeno puede ser producido por diferentes vías y por una gran variedad de tecnologías, existiendo dos principales categorías; las basadas en hidrocarburos y las basadas en fuentes renovables. A continuación se describe cada una de ellas.

1.3.1 BASADA EN HIDROCARBUROS.

Las tecnologías basadas en hidrocarburos para la producción de hidrógeno dominan el mercado industrial con un estimado del 97% o más, donde algunas de ellas son sumamente contaminantes. Cerca de tres cuartas partes del hidrógeno industrial producido en el mundo se obtiene del gas natural, haciéndolo reaccionar con vapor de agua a 750°C , en presencia de un catalizador de níquel. Otro 25% se fabrica con

métodos similares, a partir de gases procedentes del refinado de petróleo o del carbón.

Método químico: Cualquier elemento metálico que es menos noble que el hidrógeno desplazará al hidrógeno del agua. Una muy conocida reacción se da entre un metal activo como sodio, potasio y agua:



Otra reacción que ha sido practicada aproximadamente desde 1800 para producir hidrógeno es la basada en donador de carbón y agua:



Desde el descubrimiento de los hidrocarburos tales como el aceite y gas natural; el hidrógeno se ha producido en grandes cantidades por reacción de vapor de agua con hidrocarburos de petróleo:



1.3.2 BASADA EN FUENTES RENOVABLES.

Existen diferentes métodos de producción de hidrógeno sin la utilización de hidrocarburos los cuales van ganando importancia en el mundo debido a las bajas emisiones de contaminantes. Estos métodos serán descritos a continuación: la electrólisis, la biomasa y la energía solar.

1.3.2.1 ELECTRÓLISIS.

La electrólisis, que también posee la ventaja, frente a los métodos tradicionales de producir hidrógeno puro, consiste en una sencilla reacción que tiene lugar en una celda llena de agua en la que se han disuelto ciertas sales para hacerla conductora. Haciendo pasar una corriente continua con un voltaje de 1.23 V, entre dos electrodos en forma de placa sumergidos en la cuba, los electrones se pegan a los átomos de hidrógeno, que al adquirir mayor energía rompen la unión molecular del agua y escapan, en forma de gas, hacia el cátodo. El resto de la molécula de agua, un hidroxilo (OH-) cargado

negativamente, emigra hacia el otro electrodo, el ánodo, donde estos iones se combinan de dos en dos para dar de nuevo una molécula de agua y un átomo de oxígeno libre, que escapan en forma de gas. En el proceso electrolítico, se han formado dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, a partir de una molécula de agua. Volviendo a combinar los dos elementos se forma un combustible gaseoso, que al quemarlo, vuelve a dar agua, reacción en la que libera tanta energía, como previamente se había invertido en romper la molécula de agua. La elegancia y limpieza en este sistema para obtener hidrógeno, no tiene competencia, ahora se prueban electrodos de mayor superficie, hechos con materiales catalíticos, para mejorar la transferencia de electrones, así como soluciones electrolíticas más conductoras. También se intenta perfeccionar las características de la membrana que, dispuesta en la celda entre los dos electrodos, impide que se mezclen los gases una vez producidos. Es muy importante que dicha membrana entorpezca lo menos posible el intercambio de iones dentro de la celda, pero al mismo tiempo que sea perfectamente impermeable a los gases.

En las celdas convencionales, la electrólisis tiene lugar a temperaturas entre los 15°C y como máximo 90 °C. En las celdas mas recientes, la temperatura oscila entre los 120°C y 350 °C, lo que permite cubrir parte de la energía requerida con fuentes más baratas.

1.3.2.2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR BIOMASA.

El hidrógeno, puede ser también producido en una forma no electroquímica, por medio de la gasificación de materiales de biomasa tales como residuos de árboles y de agricultura, desperdicios urbanos, astillas de madera, etc. La reacción básica es:



El gas obtenido consiste mayoritariamente en hidrógeno, metano y monóxido de carbono. El metano puede ser convertido en hidrógeno y monóxido de carbono, de este modo se obtiene la citada reacción. Este gas puede usarse en una gran variedad de propósitos: por ejemplo, como combustible local. Es posible remover el monóxido de carbono para quedarse con el hidrógeno puro.

En algunas plantas piloto a escala y laboratorios, se ha experimentado con la biomasa gasificada. Algunos gasificados desarrollados en la producción de metanol, son convenientes para la producción de hidrógeno. Todo el equipo y herramientas requeridas para convertir el hidrógeno, monóxido de carbono y mezclas de metano, se encuentran ya desarrolladas. Así, podemos concluir que la producción de hidrógeno, a partir de la biomasa será una práctica real en un futuro no muy distante.

Existe otra forma de producción de hidrógeno sin la utilización de hidrocarburos, que es el utilizar energía solar, siendo este uno de los métodos que menos contaminan y que mejor se podrían adaptar a nuestras necesidades. Debido a la diversidad de formas para la producción del hidrógeno utilizando la energía solar, estas serán descritas en el capítulo 2.

1.4 CONCLUSION

El hidrógeno por su alto contenido energético y por su combustión limpia se está comenzando a usar como combustible en países industrializados, sin embargo es una pequeña parte del total de combustibles que emplean, la generación de electricidad es uno de los sectores que más utilizan hidrocarburos para realizar la combustión, hasta la fecha en México se siguen utilizando hidrocarburos y gas natural como combustible aunque comienzan a utilizar el hidrógeno este va acompañado de impurezas que evitan una alta eficiencia, por lo tanto debería ampliarse el conocimiento hacia este combustible para aprovecharlo al máximo y no quemarlo a la atmósfera porque lo único que se logra es desperdiciarlo y contaminar.

Hay muchas formas de producir hidrógeno las basadas en hidrocarburos son las más utilizadas hasta la fecha pero presentan la desventaja de contaminar, por lo que se está investigando ampliamente para producir hidrógeno basada en fuentes renovables, estas presentan baja emisión de contaminantes, hasta ahora la manera más fácil de producción de hidrógeno es por medio de la electrólisis que requiere energía eléctrica la cual puede ser obtenida transformando la energía solar, de esta forma se disminuiría el costo de la energía eléctrica que es de 70% del costo total para producir hidrógeno.

CAPITULO II

*PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
UTILIZANDO LA ENERGÍA
SOLAR*

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO UTILIZANDO LA ENERGÍA SOLAR

2.0 INTRODUCCION

La producción de hidrógeno mediante la energía solar puede dividirse dependiendo de: si la energía solar es previamente convertida a energía eléctrica y posteriormente mediante un electrolizador es convertida a hidrógeno (método indirecto), o si la energía solar es directamente convertida a hidrógeno (método directo).

En el método indirecto una celda electrolizadora es utilizada para la producción de hidrógeno y oxígeno mediante agua. La celda consiste de dos electrodos inmersos en un electrolito (KOH) y conectados a una fuente de potencia eléctrica, la cual debe suministrar suficiente potencial entre los dos electrodos.

Existen diferentes formas indirectas de producción de hidrógeno mediante la energía solar: concentración solar, conversión fotovoltaica, conversión termoelectrónica y termoiónica.

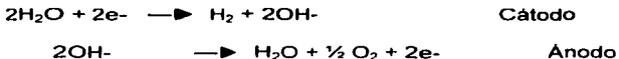
Los métodos directos son definidos como los métodos que utilizan a la energía solar para producir hidrógeno directamente, es decir, sin emplear dispositivos intermedios que permitan la descomposición del agua. Entre los más importantes se encuentran (termólisis, termoquímica, fotobiología, fotoelectrólisis del agua

2.1 MÉTODO INDIRECTO

En este caso, una potencia intermitente se suministra al electrolizador, en el cual se realizará el proceso de descomposición del agua, con la consecuente formación del hidrógeno. Con este método se presentan diversos problemas relacionados con la eficiencia de conversión y de seguridad. No obstante este campo aun requiere una investigación profunda, algunos experimentos preliminares conocidos por "The Electrolyzer Corporation" con Hysolar" y otros operadores, han mostrado la posibilidad de una conexión directa entre el electrolizador y un panel fotovoltaico con pérdidas menores.

Actualmente muchas plantas que emplean este método se han instalado en lugares donde el costo de la electricidad es bajo, ya que el costo de la energía eléctrica contabiliza mas del 70% del costo total del hidrógeno producido.

En este método una celda electrolizadora es utilizada para la producción de hidrógeno y oxígeno mediante agua. La celda consiste de dos electrodos inmersos en un electrolito (KOH) y conectados a una fuente de potencia eléctrica, la cual debe suministrar suficiente potencial entre los dos electrodos, teóricamente 1.23 V (esto es con el fin de asegurar que se lleve a cabo la reacción de disociación del agua) con un sobrevoltaje de 0.4 V en la práctica, para poder liberar oxígeno en la parte del ánodo e hidrógeno en la parte del cátodo. La reacción química que se lleva a cabo, es la que se describe a continuación:



Existen diferentes formas indirectas de producción de hidrógeno mediante la energía solar. Enseguida se describen algunas de ellas.

2.1.1 CONCENTRACIÓN SOLAR

La concentración solar se refiere al uso de superficies reflectoras, que son empleadas para incrementar el flujo de radiación solar sobre un área específica, la cual sirve de absorbedor. Al conjunto de superficies reflectoras y absorbedoras se le denomina colector concentrador. Este conjunto permite incrementar la temperatura de trabajo, por lo que la conversión de energía se realiza de la radiación solar a la energía térmica, utilizando un fluido de trabajo, el cual hará que operen unas turbinas de vapor o máquinas Stirling, las que a su vez podrán transformar esta energía a electricidad. La potencia eléctrica generada podrá utilizarse en la operación de un electrolizador, con el cual se podrá realizar la electrólisis del agua y producir hidrógeno.

De acuerdo con la temperatura de operación del fluido y a la geometría del dispositivo se pueden dividir a los concentradores solares de acuerdo a los siguientes tipos:

- Sistemas de foco lineal.- que concentran la luz sobre los tubos que corren a lo largo de la línea focal de un canal reflectivo con

forma parabólica.

- b) Sistema de receptor central por punto focal (torre de energía).- que utiliza grandes campos de reflectores que siguen la luz solar (helióstatos), para concentrar la luz solar en un colector localizado en la parte superior de la torre.
- c) Sistema de punto focal de colector parabólico.- que utiliza cavidades reflectoras parabólicas para concentrar la luz solar en el foco del colector.

2.1.2 CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA

La conversión directa de la energía eléctrica se realiza mediante el proceso denominado efecto fotovoltaico. Dicho efecto se obtiene por la unión de dos materiales semiconductores, uno del tipo p y otro del tipo n, los cuales al incidirles un flujo de radiación solar similar a los anchos de banda, generan un flujo de electrones. Dicha unión forma parte de los dispositivos denominados celdas solares y el conjunto de estas constituye los paneles solares. Un arreglo de ellos permite la generación de energía eléctrica suficiente para operar un electrolizador, con el cual es posible descomponer la molécula de agua para la producción de hidrógeno. En la figura 1 se muestra un arreglo de cómo es posible conectar un panel fotovoltaico de 9.2 KW, que suministra energía eléctrica a un compresor de aire y cuando se tiene un exceso de energía eléctrica se le acopla un electrolizador del tipo alcalino, en donde se produce hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es suministrado a una celda de combustible, cuando el panel no suministra suficiente energía eléctrica al compresor de aire.

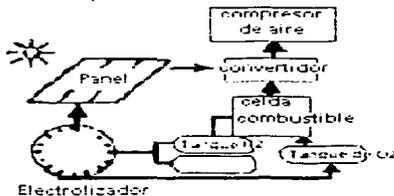


FIGURA 1 ESQUEMA DE UN SISTEMA DE ENERGIA
FV-HIDROGENO-CELULA DE COMBUSTIBLE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3 CONVERSIÓN TERMOELÉCTRICA Y TERMOIÓNICA

La conversión termoiónica significa la conversión del calor a electricidad. Este método consiste de dos electrodos metálicos colocados muy cerca uno del otro (menos de 0,01mm) dentro de un espacio de alto vacío, donde uno de ellos (cátodo) es calentado a una alta temperatura, mediante un concentrador solar. Este electrodo genera termoiones (electrones) los cuales son emitidos hacia el otro electrodo metálico (ánodo), generando una corriente eléctrica, la cual es suministrada a un electrolizador, ver figura 2.1.3.1. Al igual que con los métodos anteriormente descritos, el electrolizador es la fuente de generación de hidrógeno.



FIGURA 2. GENERADOR TERMOELECTRICO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2 MÉTODO DIRECTO

Los métodos directos son definidos como los métodos que utilizan a la energía solar para producir hidrógeno directamente, es decir, sin emplear dispositivos intermedios, que permitan la descomposición del agua. Entre los más importantes se encuentran:

2.2.1 TERMÓLISIS

Cuando el agua es calentada a muy alta temperatura del orden de 2000 K – 3000 K cerca de un 25% de vapor generado se disocia en H_2 y O_2 . Si pudiéramos extraer separadamente los productos de la disociación entonces sería posible la producción de hidrógeno. El empleo de este proceso para la producción de hidrógeno utilizando energía solar fue sugerido por Ford y Kane en 1971.

Uno de los mayores problemas a resolver en la termólisis consiste en como realizar la separación del hidrógeno y el oxígeno. Una de las propuestas de solución es utilizando membranas porosas de materiales cerámicos, los cuales pueden soportar altas temperaturas, manteniendo una adecuada porosidad, aún a altas temperaturas, que permita realizar dicha separación. Los materiales cerámicos basados en el zirconio han mostrado una estabilidad del orden de los 2715 K. Para alcanzar estas temperaturas se requieren grandes flujos de combustible o potencias eléctricas muy altas, por lo que se han realizado experimentos en los cuales la fuente de calentamiento puede ser sustituida por la de un concentrador solar. En la figura 3 se muestra un reactor en el cual se lleva a cabo la reacción, empleándose la concentración solar para su operación.

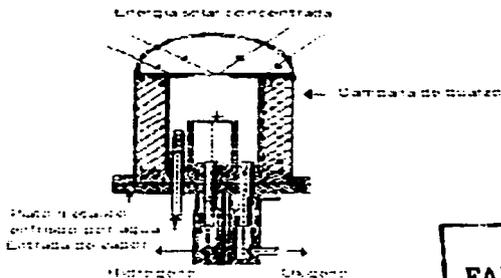


FIGURA 3 REACTOR SOLAR SECCIÓN TRANSVERSAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.2 TERMOQUÍMICA

El proceso de descomposición de agua a través de combinaciones de reacciones químicas endotérmicas, es conocido como conversión termoquímica. La termoquímica ha sido ampliamente estudiada, utilizando diferentes reacciones tales como la del amoníaco, HBr, bromo, yodo, etc. En el caso del HBr es llevada a cabo a temperaturas de 500 °C, utilizando una membrana inorgánica para la separación de los gases producidos.

2.2.3 FOTOBIOLOGÍA

Numerosas bacterias y todas las plantas verdes disocian el agua en hidrógeno y oxígeno, como el primer paso de la fotosíntesis. El hidrógeno es retenido para reaccionar con el bióxido de carbono y formar hidrocarburos y el oxígeno es liberado a la atmósfera en el proceso.



La fabricación biológica de hidrógeno constituye una línea de investigación muy interesante. Diferentes institutos y laboratorios llevan años cultivando microorganismos especializados en la producción de distintas sustancias que incluso se emplean industrialmente. En la Universidad de Miami y la Técnica de Berlín se han formado diversos grupos de investigación que se han especializado en extraer bacterias púrpuras, universalmente presentes en el agua de los lagos. Para vivir, estas bacterias, utilizan agua como materia prima y radiación solar como fuente de energía para romper hidratos de carbono, tales como glucosa y aprovechar el hidrógeno así liberado en la síntesis de amoníaco, componente que a su vez necesitan para sintetizar proteínas. Tal reacción bioquímica desprende grandes cantidades de hidrógeno y bióxido de carbono, siempre y cuando se niegue a la bacteria el nitrógeno que necesita para fabricar amoníaco, con unos rendimientos que pueden llegar al 90%. Desgraciadamente la generación de CO₂ constituye un elemento limitante en este proceso, por lo que es necesario que esto no ocurra. Una solución a este problema ha sido

encontrada en la Universidad de Berlín, en donde se sugiere emplear algas de mar que consumen enormes cantidades de bióxido de carbono y por otro lado producen azúcares y moléculas parecidas, que son la materia prima que usan las bacterias en la fabricación de hidrógeno. Combinando ambos procesos se podría construir un ciclo reactivo en el que, los productos, solo sugieran el hidrógeno y oxígeno. La principal dificultad reside ahora en seleccionar las bacterias y algas más apropiadas para articular esta simbiosis, pues en principio ambos organismos requieren entornos acuáticos diferentes.

2.2.4 FOTOELECTRÓLISIS DEL AGUA

Desde el principio del mundo, los rayos ultravioleta del sol han disgregado moléculas de agua en las capas superiores de la atmósfera produciendo hidrógeno y oxígeno. Al mismo tiempo la fotosíntesis ha sustentado la vida sobre la tierra utilizando los rayos del sol para disgregar las moléculas de carbono y agua formando carbohidratos y oxígeno. Se ha intentado imitar este proceso con el fin de utilizar la energía solar para el uso del hombre.

Fotólisis, donde su traducción del griego es "romper luz", es el mecanismo por el cual la molécula es compuesta usando la energía solar incidente. La luz absorbida por la molécula lleva a uno de los electrones asociados con la molécula a un estado excitado, teniendo así un electrón disponible para aparearse con un electrón de un átomo o molécula vecina en un enlace electrón - hueco. Este proceso constituye la denominada reacción fotoquímica, la cual puede escribirse de la siguiente manera:



La energía requerida para romper un enlace molecular puede ser expresada en kilocalorías por mol (Kcal/mol ó eV). Así el enlace molecular del agua puede ser roto con cerca de 50 Kcal/mol (2eV).

La energía llevada a cuantos de luz a diferentes longitudes de onda se puede comparar con la energía necesaria para romper el enlace de un mol de agua. Uno puede por lo tanto saber el límite de producción cuántica necesaria para la fotólisis de agua con diferentes longitudes de onda.

Por ejemplo, la producción cuántica para la fotólisis es posible con longitudes de onda menores de 400 nm. Resulta evidente, del espectro solar, que la energía por mol de la luz requerida se encontrará solo en el ultravioleta para romper la molécula de agua en forma directa. Sin embargo, como sabemos en la irradiación solar solo una pequeña parte de esta luz es alcanzada en la tierra.

Si la luz visible se considera en la fotólisis de agua, esta debe involucrar pasos intermedios en el proceso, con un número de contribuciones cuánticas de energía para terminación total de la reacción. En este tipo de procesos de fotosíntesis sea por absorción de luz roja y azul; sin embargo, es un proceso de conversión de energía muy productivo.

La disociación de agua por medio de la foto electrólisis en hidrógeno y oxígeno es uno de los mayores retos de la ciencia y la tecnología. El interés en esto se deriva de las siguientes premisas:

1. - El hidrógeno será probablemente el combustible del futuro.
2. - Este combustible esta directamente relacionado a la utilización de la energía solar.
3. - La producción de este combustible por medios fotoquímicos es equivalente, sino idéntica a la fotosíntesis.

En la fase gas del agua, puede ser llevada a cabo solo por el rompimiento enlace H-OH, el cual requiere 5 eV por molécula.

En contraste con esto, la fotoelectrólisis del agua procede de una combinación de dos reacciones (en medio ácido).



El proceso total conlleva a la siguiente reacción:



La diferencia en energía libre para las dos primeras ecuaciones es de 1.23 eV por electrón. De aquí que la mínima energía requerida para disociar el agua en H₂ y O₂ de acuerdo a la última ecuación es de 2.46 eV por molécula de agua. Normalmente esta energía es suministrada por potencia eléctrica de un circuito externo. En la disociación del agua

por fotoelectrólisis se establece un flujo de electrones los cuales son generados al incidir un flujo de electrones los cuales son generados al incidir un flujo proveniente del espectro solar. En este proceso la transferencia de electrones se lleva a cabo via un donador hacia un aceptor mediante el empleo de una especie mediadora apropiada. Esta última es comúnmente llamada fotosensibilizador. La figura 4 muestra esquemáticamente el flujo de electrones en la disociación por fotoelectrólisis de agua intervenida por un fotosensibilizador S. El problema es contener los procesos de pérdida de energía debidos a la recombinación, este proceso es representado por las líneas punteadas. Una variedad de fotosensibilizadores puede ser contemplada para tales procesos.

- A) Electrodos semiconductores
- B) Partículas semiconductoras.
- C) Especies colorantes Redox, tales como tinturas y complejos metálicos en sistemas fotocatalíticos homogéneos y heterogéneos.
- D) Especies colorantes Redox absorbidas sobre electrodos semiconductores.

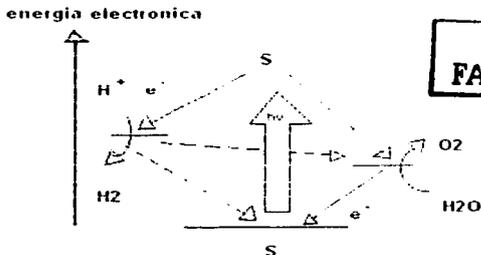


FIGURA 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3 CONCLUSION

La producción de hidrógeno por método indirecto, concentración solar, conversión fotovoltaica actualmente está siendo estudiada en muchos países que están desarrollando esta tecnología con miras a usarla en los próximos años aunque aún presentan algunos problemas de operación, diseño y principalmente seguridad poco a poco se van formando bases para la creación de plantas de producción de hidrógeno mas eficientes, seguras y económicas ya que el costo de la electricidad utilizada representa más del 70% del costo total de producción de hidrógeno.

En el caso de los métodos directos para producir hidrógeno, las condiciones de operación extremas que se utilizan generan un alto grado de dificultad para operar una planta, aumenta la inseguridad de la misma y por si fuera poco los gastos en cuanto a control de los procesos económicamente son enormes, mencionando los métodos en donde se utilizan vegetales para la producción de hidrógeno la desventaja que presenta es que sólo se produce hidrógeno en cantidades pequeñas, además todavía está en investigación y se desconoce mucho de estos métodos.

Cabe destacar que estos métodos por complejos y son actualmente costosos son la mejor alternativa en vista de la terrible contaminación que causa el usar hidrocarburos como combustible, pero también el producir hidrógeno por métodos convencionales es un gran golpe al ambiente que poco a poco se va destruyendo.

CAPITULO III

*FORMAS CONVENCIONALES DE
PRODUCCIÓN DE HIDROGENO*

MÉTODOS CONVENCIONALES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

3.0 INTRODUCCION

El hidrógeno se deriva casi exclusivamente de los materiales carbonaceos. Primordialmente hidrocarburos, y/o del agua. Estos materiales se descomponen por medio de la aplicación de energía que puede ser eléctrica, química o térmica.

Algunos de los métodos convencionales para producir hidrógeno es la gasificación de la hulla que utiliza como materia prima coque o hulla no aglomerante, otro proceso es la interacción sobre el vapor caliente donde se usan temperaturas elevadas, al final se obtiene un producto con una pureza del 99.94%. También se puede hacer uso del craqueo del amoniaco, proceso de gas de agua con licuefacción de monóxido de carbono, reformación de vapor de nafta, todos estos procesos mencionados a continuación utilizan materia prima (H_2O , NH_3 , etc.) que contenga hidrógeno mezclado con otras sustancias las cuales reaccionarán con ayuda de un catalizador en un reactor obteniéndose líquidos y gases, posteriormente pasarán por un proceso de purificación del hidrógeno para eliminar impurezas resultado de las reacciones llevadas a cabo, se finaliza con un enfriamiento para su posterior almacenamiento, uso, etc.

3.1 GASIFICACIÓN DE HULLA Y COQUE

El proceso Luergi es muy importante en la gasificación de hulla y coque y se usa en Sudáfrica y en Europa en las plantas de petróleo de hulla. Este proceso requiere del uso de coque o hulla no aglomerante y gas obtenido suele ser alto en metano. La reacción se lleva a cabo con un lecho fijo de hulla o coque en combustión, sobre el cual se introduce una corriente de gas de vapor de agua y oxígeno. El gas obtenido producido como impurezas, compuestas de azufre, carbono no gasificado, cenizas y en comparación del gas natural grandes cantidades de bióxido de carbono.

El gas puede seguirse procesando convirtiendo el gas residual en hidrógeno, haciendo pasar el gas por un

catalizador reformador después de mezclarlo con vapor.

Existen varios procesos para purificar los gases obtenidos de la gasificación de hulla, coque o petróleo. Las impurezas usuales H_2S , CS_2 , COS , C , sin gasificar y cenizas residuales. Otros factores que afectan la selección del proceso de purificación son la proporción de hidrógeno a monóxido de carbono y el contenido del bióxido de carbono.

Si el gas contiene grandes cantidades de azufre, es muy común que dicho azufre se alimente antes de la operación del desplazamiento del monóxido de carbono. Existen varios métodos de extracción de azufre, entre los que está el lavado con aminas, el lavado con carbonato de potasio caliente y el proceso Tilos. La eliminación de cenizas y carbón se suele llevar a cabo antes de que el gas se trate para separar azufre de dióxido de carbono, justo antes de la operación del desplazamiento.

3.2 VAPOR SOBRE EL HIERRO CALIENTE

La interacción del vapor con el hierro caliente se verifica a temperaturas elevadas, del orden de $650\text{ }^\circ\text{C}$. En una serie de retortas cilíndricas horizontales pequeñas. El empaque de hierro que se selecciona debe tener estructura porosa y poca tendencia a desintegrarse. Se ha determinado que el material mas apropiado es el carbonato de hierro calcinado:



El óxido de hierro que se forma se reduce, por ejemplo con gas de agua y este periodo dura 20 min. Debido a que la reducción del óxido es más lenta que la del óxido de hierro. Una purga breve con vapor envía al hidrógeno al tanque de retención de gas de agua. Al operar esta planta por etapas se obtienen un flujo continuo de hidrógeno. El gas de agua gastada se enfría y se quema, pues todavía contiene gases combustibles, alrededor de las retortas, para mantener la temperatura de reacción. La reacción del vapor es exotérmica. La reducción general con el gas de agua es endotérmica.

El hidrógeno pasa con el gran exceso de vapor que se usa para desplazar la reacción hacia la derecha; se enfría para separar dicho vapor, se despoja del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno, con purificaciones de cal, el gas que se obtiene tiene una pureza de 98.5 a

99%, Con una purga cuidadosa usando condensadores cerrados en vez de torre de lavado y otras modificaciones, la pureza puede alcanzar el 99.94%. El proceso del vapor de hierro se usa principalmente para la hidrogenación de aceites grasos, la masa de hierro dura 6 meses y la retorta un año. Para la producción de un volumen de hidrógeno el proceso catalítico continuo requiere 1.25 volúmenes de gas de agua, el proceso de licuación requiere 2.5 volúmenes al igual que el proceso de vapor de hierro calentado.

3.3 CRAQUEO DE AMONIACO

La mezcla de volumen de nitrógeno y tres volúmenes de hidrógeno pueden separarse desde el craqueo o disociación de amoniaco. Esta mezcla de gas puede ser usada para hidrogenación porque el nitrógeno es un gas inerte.

El proceso consiste en ir vaporizando el líquido del amoniaco desde cilindros, calentando hasta 800 °C. Haciendo pasar esto por una catálisis activa y después enfriar esto, cambiando la temperatura dentro, donde el gas puede ser vaporizado. La separación de 68 Kg de amoniaco anhidro del cual se obtienen 190 m³ de craqueo de amoniaco. Esto es equivalente al contenido de aproximadamente 33 cilindros de hidrógeno.

3.4 GAS DE AGUA Y VAPOR.

Este método consiste en hacer pasar una corriente de vapor en exceso sobre un catalizador de óxido de hierro de la misma manera que el proceso de Bosch, puesto que no se añade gas de productores, la cantidad de nitrógeno es pequeña. El convertidor consta de varias bandejas en las que reposa el catalizador. La reacción



Es exotérmica puesto que la temperatura debe mantenerse a 450 °C. Los convertidores aíslan y los gases de entrada se calientan en intercambiadores. Una vez que se inicia la reacción ya no se requiere un combustible externo. El bióxido de carbono que entró con el gas de

agua se elimina con el lavado de agua fría a presiones de 25 a 30 atmósferas en torres de acero a una gran altura, bajo estas presiones el bióxido de carbono es muy soluble en agua.

El hidrógeno puro puede purificarse aun más eliminando el monóxido de carbono por lavado en solución de cloruro cuproso amoniacal, las impurezas de nitrógeno pueden disminuirse con el control cuidadoso de la operación de la planta de gas de agua. El metano es indeseable y puede evitarse casi por completo usando un coque bien preparado.

3.5 PROCESO DE GAS DE AGUA CON LICUEFACCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

Existen dos procesos en los cuales el monóxido de carbono del gas de agua se licua con frío y presión y se separa en estado líquido quedando un hidrógeno completamente puro. El proceso Linde-Frank-Caro usa aire líquido a ebullición bajo unos cuantos milímetros, para el refinado final del gas de agua que ya ha sido pre-enfriado en otras tres etapas, primero con un sistema de refrigeración con amoniaco -35°C , después en un intercambiador de hidrógeno no condensado sobre el calor y finalmente con el monóxido de carbono licuado que se separa en el enfriamiento final.

Al mismo tiempo el monóxido de carbono hierve y se usa como combustible gaseoso. El hidrógeno se pre-enfria en intercambiadores con los gases de salida y por medio de la evaporación del monóxido de carbono previamente licuado.

3.6 REFORMACIÓN DE VAPOR DE NAFTA

Las refinerías tienen el propósito de una mayor producción de gasolina que de nafta. Consecuentemente el costo de la nafta se ha incrementado, haciéndolo prohibitiva la operación de reformadores de vapor basados en la nafta. El incremento en la utilización de refinerías de gases, LPG, y futuros descubrimientos de gases naturales probablemente eliminará a la nafta como materia prima en los procesos. Las reacciones químicas en el catalizador de los reformadores de vapor de nafta son mas completas que aquellos para la reformación de vapor catalítico de metano. Porque los altos hidrocarburos que acompañan a la reformación de nafta son más susceptibles a la reformación de

carbono. Para prevenir la reformación del carbono, un alqui reforzado, catalizador de níquel es utilizado para la nafta. En la mayoría de los caminos el reformador de vapor de nafta y de metano para la producción de amoniaco es similar.

3.7 CONCLUSION

Durante mas de 70 años se han utilizado todo tipo de métodos para obtener hidrógeno la mayoría de ellos poco eficientes y demasiado costosos, en este capitulo se mencionaron algunos de los métodos convencionales que aun en este tiempo se siguen usando debido al retraso tecnológico de algunos países, al hacer una comparación entre estos métodos la mayoría de los métodos utilizan demasiada energía para realizar la separación en los reactores esto contribuye a tener costos elevados del proceso y por si fuera poco aumenta el precio del hidrógeno, otro inconveniente es la generación de grandes cantidades de gases tóxicos, algunos son tratados en plantas ecológicas aunque son más costosas sólo pretenden disminuir el indice de contaminantes mandados a la atmósfera, sin embargo muchas plantas no cuentan con estos procesos y los gases se van a la atmósfera contribuyendo a la lluvia ácida y calentamiento del planeta.

Al hacer una comparación de los métodos convencionales con respecto a los métodos que utilizan energía solar y materia prima renovable resulta más favorable producir hidrógeno por los segundos métodos sustentado en el aprovechamiento de una energía que aunque es difusa resulta económica e inagotable además los procesos son 100% limpios y eficientes por lo tanto haciendo conciencia del cambio que se necesita realizar en cuanto al uso del hidrógeno hay un largo camino por recorrer, pero caminar sobre él es seguir trabajando en tecnología que pueda ser utilizada para este fin.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO IV

*COMPORTAMIENTO DE UN
PROCESO PARA PRODUCIR
HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS*

COMPORTAMIENTO DE UN PROCESO PARA PRODUCIR HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS

4.0 INTRODUCCION

La producción de hidrogeno por medio de la electrólisis del agua ha sido practicada desde hace 100 años, esta técnica ha sido aceptada en años recientes, porque es un papel importante en la economía energética. Un esfuerzo sustancial esta siendo dedicado a minimizar los requerimientos de energía de los procesos electrolíticos. Esto requiere dos puntos importantes. Primeramente, se esta haciendo un esfuerzo por reducir o eliminar las perdidas internas de energía tales como la pérdida elevada en el sobrevoltaje y resistencia ohmic. En segundo lugar, se busca un material óptimo para las condiciones de operación de la electrolisis: la temperatura, presión y en el caso de la electrólisis del agua la concentración del electrolito.

Por otro lado dado que el proceso requiere de energía eléctrica, se llevan a cabo estudios para conocer los mejores materiales para captar con mayor eficiencia la energía solar ya que debido a que este tipo de energía es difusa la cantidad de energía colectada depende de la radiación solar, temperatura, nubosidad, etc.

De acuerdo a estudios realizados previamente se puede conocer el comportamiento termodinámico de un electrolizador, así en conjunto con estudios realizados a un sistema fotovoltaico se puede encontrar un equilibrio entre estos dos elementos importantes en un proceso de electrólisis, de esta manera se encuentran las mejores condiciones de operación es decir donde exista una mayor eficiencia del proceso, solo así se podrá conocer el comportamiento de una futura puesta en marcha de una planta de producción de hidrógeno por electrólisis.

4.1 MODELADO FÍSICO

4.2 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS

Haciendo pasar una corriente continua con un voltaje de 1.48 V, entre dos electrodos, los electrones se pegan a los átomos de hidrógeno que

al adquirir mayor energía rompen la unión molecular del agua y escapan en forma de gas hacia el cátodo. El resto de la molécula de agua un hidroxilo (OH⁻) cargado negativamente, emigra hacia el otro electrodo, el ánodo donde estos iones se combinan de dos en dos para dar de nuevo una molécula de agua y un átomo de oxígeno libre, que escapan en forma de gas.

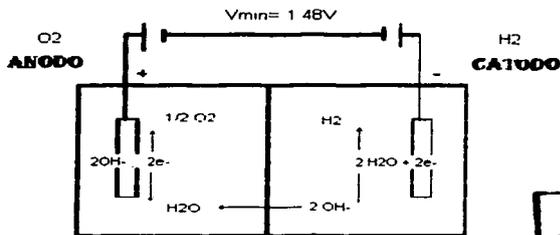
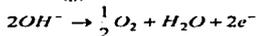
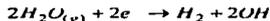


FIGURA 5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.2 COMPONENTES DEL VOLTAJE DEL ELECTROLIZADOR

4.1.2.1 POTENCIAL REVERSIBLE

Es el voltaje termodinámico mínimo requerido para la descomposición del agua, es igual a la energía libre ΔG de la reacción de la celda por mol de producto dividido por el número eV de Faradays necesarios para la generación de una mol de producto.

$$E_{rev}^{\circ} = E^{\circ}(\text{anodo}) - E^{\circ}(\text{catodo})$$

La energía libre de Gibbs de una reacción química depende de:

- a) temperatura
- b) la concentración de los reactivos disueltos
- c) la presión parcial de los reactivos gaseosos

4.1.2.2 SOBREPOTENCIAL (SOBREVOLTAJE)

Es la diferencia entre el potencial de equilibrio E_0 y el potencial del electrodo actual E

$$\eta = E - E_0$$

Para medir el sobrepotencial se hace pasar una corriente midiendo el potencial Φ a través de dos electrodos A y B. El electrodo de referencia R es del mismo tipo que el electrodo B. Se dispone el sistema de manera que se establezca el mismo equilibrio de electrodo en B y R. Cuando $i=0$, B y R tienen el mismo potencial. Cuando la corriente pasa hacia B, este electrodo tiene un potencial medido en el potenciómetro P que es diferente del de R, que no transporta corriente. Esta diferencia de potencial es el sobrepotencial medido, $\eta_m = \Phi_B - \Phi_R$

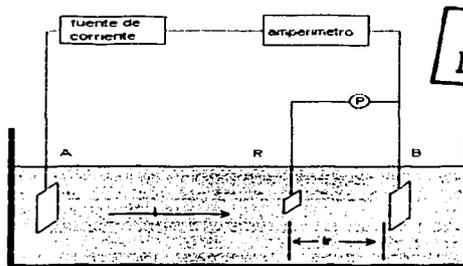


FIGURA 6

Considerando un electrodo de hidrógeno en equilibrio con iones H^+ a la concentración c y una presión p . El equilibrio es $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ Si el

potencial de electrodo aumenta (se hace más positivo) este equilibrio será perturbado. Predominará la reacción de izquierda a derecha, el H_2 se oxidará y fluirá una corriente positiva hacia la solución. Si el potencial del electrodo disminuye (se hace más negativo), se perturbará el equilibrio. La reacción de derecha a izquierda predominará, se liberará H_2 , y fluirá una corriente positiva hacia el electrodo, o una corriente negativa hacia la solución.

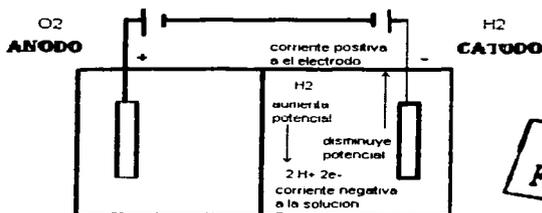


FIGURA 7

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.1.2.3 RESISTENCIA OHMIC (RESISTENCIA DE LA CELDA)

Se compone de los siguientes elementos:

- a) resistencia al paso de los iones en el electrolito
- b) resistencia a la corriente eléctrica en los electrodos

4.2 MODELADO MATEMÁTICO

4.2.1 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS

Para calcular los parámetros termodinámicos se consideran 2 conjuntos de suposiciones:

- a) El hidrógeno, oxígeno y vapor de agua son gases ideales, también las dos primeras formas de soluciones gaseosas binarias ideales con la tercera.
- b) Los gases individuales no son ideales pero las dos soluciones gaseosas sí.

La presión parcial del vapor de agua en cada uno de los gases húmedos será igual a p_w , p es la presión de vapor de la solución acuosa de KOH entonces:

$$p = p_w + p_{H_2} = p_w + p_{O_2}$$

La producción continua de hidrógeno y oxígeno requiere la adición de agua en la cantidad de:

$$\left[1 + 1.5 p_w / (p - p_w)\right]$$

Los productos del proceso consisten de una mol de hidrógeno mezclado con:
 $p_w/(p-p_w)$ moles de vapor de agua y 0.5 moles de oxígeno mezclado con $p_w/(p-p_w)$ moles de vapor de agua.

Por lo tanto la energía total requerida por mol de hidrógeno producido es:

$$\text{energía total} = \text{energía eléctrica} + \text{energía calorífica}$$

Definiendo estos términos el cambio de entalpia:

$$\Delta H = H_{H_2} + H_{O_2} - H_{H_2O} \dots \dots \dots (1)$$

La entalpia de las dos soluciones gaseosas puede ser expresada en términos de la entalpia molar parcial de los componentes:

$$H_{H_2 + H_2O} = [F_{H_2} + (p_w/(p-p_w))F_{w(g)}]_{T,p} \dots \dots \dots (2)$$

$$H_{O_2 + H_2O} = 0.5[F_{O_2} + (p_w/(p-p_w))F_{w(g)}]_{T,p} \dots \dots \dots (3)$$

La entalpia del agua puede ser expresada en términos de la entalpia molar del agua líquida:

$$H_{H_2O} = [1 + 1.5 p_w / (p - p_w)] F_{w(l), T,p} \dots \dots \dots (4)$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El cambio de entalpía es ciertamente igual a la cantidad mínima de energía que se requiere por mol de hidrógeno para producir hidrógeno húmedo y oxígeno húmedo en base continua alimentando agua a temperatura y presión estándar.

Si la electrólisis es conducida a una temperatura $t > 25^\circ\text{C}$ y una presión $p > 1$ atm, la energía total requerida debe incluir la cantidad de energía requerida para calentar el agua de alimentación de 25°C a $t[^\circ\text{C}]$ y para incrementar esta presión de $[1, p][\text{atm}]$:

$$[1 + 1.5pw/(p-pw)][H_{t,p} - H_{25^\circ\text{C}}] \dots \dots \dots (5)$$

La energía total requerida puede ser expresada también en términos de unidades de energía (joules ó calorías) ó como un voltaje usando el factor de conversión $nF = 192973[\text{Jmol}^{-1}\text{V}^{-1}] = 46122 [\text{cal mol}^{-1}\text{V}^{-1}]$.

Cuando se expresa como un voltaje puede ser llamado voltaje termoneutral con el símbolo V_{tn}

Rearreglando términos nFV_{tn} puede ser escrito como la suma de los tres términos:

$$nFV_{tn} = [H_{hy} + 0.5H_{ox} - \bar{H}_{w(l),t,p} + \Phi[\langle \bar{H}_{w(g)} \rangle - \bar{H}_{w(l),t,p} + [1 + \Phi][\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{25^\circ\text{C}}]_{w(l)}] \dots \dots \dots (5')$$

Donde: $\Phi = 1.5pw/(p-pw) \dots \dots \dots (5'')$

$\langle \bar{H}_{w(g)} \rangle$: es un promedio de peso de la entalpía molar parcial del agua en hidrógeno húmedo y oxígeno húmedo

$$\langle \bar{H}_{w(g)} \rangle = 1/1.5[(\partial H/\partial n_{w(g)})_{n_{hy}} + 0.5(\partial H/\partial n_{w(g)})_{n_{ox}}] \dots \dots \dots (6)$$

El potencial químico de los tres gases puede ser expresado en la forma:

$$\mu_i = G^\circ_i + RT \ln p_i \dots \dots \dots (7)$$

La entalpía molar parcial esta relacionada al potencial químico por la expresión:

$$\bar{H}_i = \mu_i - T \partial \mu_i / \partial T \dots \dots \dots (8)$$



Sustituyendo la ecuación (7) en la ecuación (8) demuestra que en este caso, la entalpía molar parcial es igual a la entalpía molar del componente puro como un gas ideal en 1 atm de presión y t [°C]

$$\bar{H}_i = \bar{G}_i - T\alpha\bar{G}_i^0/\partial T = \bar{G}_i^0 + T\bar{S}_i = \bar{H}_i^0 \dots\dots\dots(9)$$

La ecuación (5) puede ser escrita como:

$$nFV_{in} = [\bar{H}^0_{ny} + 0.5\bar{H}^0_{ox} - \bar{H}_{w(t),p}]_t + \Phi[\bar{H}^0_{w(g)} - \bar{H}_{w(t),p}]_t + [1 + \Phi][\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{w(t)} \dots\dots(10)$$

Los efectos de la presión en la entalpía de una fase esta determinada por la relación:

$$\partial \bar{H}/\partial p = V - T \partial V/\partial T \dots\dots\dots(11)$$

Utilizando el conjunto de suposiciones b)

En este caso el potencial químico de un componente i en una de las soluciones gaseosas es igual a la energía libre molar de este componente como un gas puro en presión p , llamada $\bar{G}_{i,pi}$. Por lo tanto en vista de la ecuación(8):

$$\bar{H}_{i,p} = \bar{G}_{i,pi} - T\alpha\bar{G}_{i,pi}/\partial T = \bar{G}_{i,pi} + T\bar{S}_{i,pi} = \bar{H}_{i,pi} \dots\dots\dots(12)$$

Y el voltaje termoneutral debe ser escrito como:

$$nFV_{in} = [\bar{H}_{ny} + 0.5\bar{H}_{ox} - \bar{H}_{w(t),p-pw} - [\bar{H}_p - \bar{H}_{p-pw}]_{w(t),t} + \Phi[\bar{H}_{w(g),pw} - \bar{H}_{w(t),p}]_t + [1 + \Phi][\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{w(t)} \dots\dots\dots(13)$$

El primer término de la ecuación (13) puede ser escrito como:

$$-\Delta\bar{H}_f(H_2O_{(l)})_{t,p-pw}$$

El segundo término será muy pequeño; esto es el incremento en la entalpía de compresión isotérmica de agua líquida de $p-pw$ a p [atm].

El tercer término es la energía requerida para evaporar el agua envuelta con los gases en t [°C].

El último término es la energía requerida para calentar y comprimir el agua de alimentación de 25°C y 1 atm a t [°C] y p [atm].

Debe hacerse notar que como la presión total es incrementada en temperatura constante la fracción mol del vapor de agua en los gases húmedos, pw/p será muy pequeño y la validez de la ecuación (12) será fortalecida. La cantidad Φ tenderá a cero y la diferencia entre p y $p-pw$



puede ser despreciada. La expresión para nFV_{in} dada por la ecuación (5') tenderá a limitar la expresión:

$$nFV_{in} \rightarrow \Delta \bar{H}_{t,p} + [\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{w(l)} \quad p/pw \rightarrow \text{infinito} \dots\dots\dots(14)$$

$-\Delta \bar{H}_{(H_2O(l))_{t,p-pw}} = \Delta \bar{H}_{t,p}$ la cantidad $\Delta \bar{H}_{t,p}/nF$ será llamado el voltaje entálpico $V_{t,p}$

La cantidad $\{\Delta \bar{H}_{t,p} + [\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{w(l)}\}/nF$ será llamado voltaje calorífico superior dándole el símbolo V_{HHV} .

La relación puede ser escrita como:

$$nFV_{in} = nFV_{HHV} + \Phi[\bar{H}_{w(g),t,pw} - \bar{H}_{w(l),25^\circ C}] \dots\dots\dots(15)$$

Donde:

V_{HHV} es evaluado en la presión $(p-pw)$

4.2.1.1 VOLTAJE ENTÁLPICO

Como la entalpia de formación de agua líquida es una cantidad negativa, nosotros asignaremos la cantidad positiva $\Delta H_{t,p}$. Esta evaluación es más fácil efectuarla en dos pasos, empezando con el valor $\Delta \bar{H}_{25^\circ C} = 2.85840E5$ [J/mol].

$$\Delta \bar{H}_{t,p} - \Delta \bar{H}_{25^\circ C} = [\Delta \bar{H}_{rC} - \Delta \bar{H}_{25^\circ C}] + [\Delta \bar{H}_{t,p} - \Delta \bar{H}_{rC}] \dots\dots\dots(16)$$

Donde:

$$\Delta \bar{H}_{rC} - \Delta \bar{H}_{25^\circ C} = [\bar{H}_{rC} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{hy} + 0.5[\bar{H}_{rC} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{ox} - [\bar{H}_{rC} - \bar{H}_{25^\circ C}]_{w(l)} \dots\dots(17)$$

$$\Delta \bar{H}_{t,p} - \Delta \bar{H}_{rC} = [\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{rC}]_{hy} + 0.5[\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{rC}]_{ox} - [\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{rC}]_{w(l)} \dots\dots\dots(18)$$

El efecto de la temperatura es reportado por una función de la temperatura para los gases hidrógeno y oxígeno en las tablas JANAF. Los datos que cubren el intervalo de temperatura $25^\circ C \leq t \leq 327^\circ C$ para una mol de hidrógeno + media mol de oxígeno fueron ajustados a la expresión $-1087.4 + 43.472t + 2.940E-3t^2$ [J],[13], donde t es la temperatura en $^\circ C$. La desviación promedio de la expresión de los datos JANAF en $25^\circ C$, $26.8^\circ C$, $126.8^\circ C$ y $326.8^\circ C$ fue 0.8 [J]. La entalpia del

agua líquida en 1 atm de presión fue interpolada de las tablas de vapor [JANAF].

Los valores de $[\Delta\bar{H}_{r,c} - \Delta\bar{H}_{25^{\circ}\text{C}}]$ en la ecuación (17) fueron derivados en intervalos de 20°C entre 25°C y 250°C fueron ajustados por el método de mínimos cuadrados por la expresión[13]:

$$[\Delta\bar{H}_{r,c} - \Delta\bar{H}_{25^{\circ}\text{C}}] = 730.68 - 28.752t - 0.01898t^2 \dots\dots\dots(19)$$

Donde las unidades son [J/mol] de agua.

La correspondiente expresión para el voltaje entálpico $\Delta\bar{H}_{r,c}/nF$ es:

$$V_{r,c} = 1.4850 - 1.490E-4t - 9.84E-8t^2 \dots\dots\dots(20)$$

A causa de la no idealidad de los gases hidrógeno y oxígeno $\Delta\bar{H}_{l,p=1}$ no es igual a $\Delta\bar{H}_{r,c}$ y los voltajes difieren significativamente (por un máximo de 15 [mV] de los valores calculados para $\Delta\bar{H}_{r,c}$ ecuación(20), ver tabla 1.

t°C	P=1 atm	25 atm	50 atm	75 atm	100 atm
25	-0.0152	-0.578	-1.143	-1.686	-2.208
100	-0.0078	-0.354	-0.694	-1.018	-1.320
200	-0.0015	-0.121	-0.242	-0.342	-0.439
250	0.0008	0.041	0.0083	0.125	0.167

TABLA 1 DEPENDENCIA DE LA PRESION DEL VOLTAJE ENTÁLPICO $(V_{l,p} - V_{r,c}) = (\Delta\bar{H}_{l,p} - \Delta\bar{H}_{r,c})/nF$ (mV)

El valor de $V_{r,c}$ decrece significativamente cuando se aumenta la temperatura del electrolito de 1.4812 V en 25°C a 1.4416 V en 250°C.

El efecto de la presión en la entalpía esta dada por la ecuación(11), y aquí para cada una de las fases envueltas en la expresión para $\Delta\bar{H}_{r,c}$ será una relación de la forma:

$$\bar{H}_{l,p} - \bar{H}_{l,p_0} = \int_{p_0}^p (\bar{V} - T \frac{\partial \bar{V}}{\partial T}) dp \dots\dots\dots(21)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el caso de hidrógeno y oxígeno son convenientemente representados por la ecuación virial modificada de la forma:

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B' p + C' p^2 + \dots \quad (22)$$

Donde R es la constante del gas ideal. Sustituyendo en la ecuación (21) da:

$$\bar{H}_{i,p} - \bar{H}_{i,p^0} = RT^2 \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial B'}{\partial T} + p \frac{\partial C'}{\partial T} + \dots \right) dp \quad (23)$$

Los valores de los coeficientes B' , C' , de la ecuación virial modificada no son normalmente proporcionados y deben ser derivados de los coeficientes B , C , de la ecuación virial estándar

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad (24)$$

Los dos conjuntos de parámetros pueden ser mostrados para relacionarse a través de las expresiones:

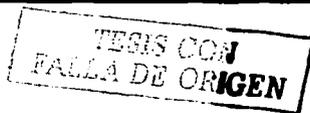
$$B' \frac{B}{RT} \quad (25)$$

$$C' \frac{(C - B^2)}{(RT)^2} \quad (26)$$

Esos resultados son sustituidos en la ecuación (23) para expresar la dependencia de la presión de la entalpia de un gas no ideal en términos de cantidades conocidas.

$$\bar{H}_{i,p} - \bar{H}_{i,p^0} + \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right) p + \frac{C - B^2 - \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial C}{\partial T} - 2B \frac{\partial B}{\partial T} \right)}{RT} p^2 + \dots \quad (27)$$

Los datos de los coeficientes viriales son trazados linearizando funciones de temperatura en la Fig. 8(a), 8(b) y 9(a), 9(b), respectivamente. Los datos son tomados de compilaciones críticas por



Dymond y Smith [2], por Sengers [3], y las funciones de temperatura fueron sugeridas por el trabajo de Goodwin[4].

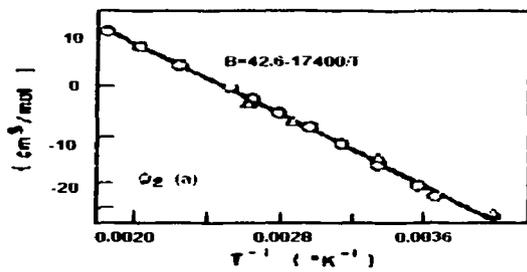


FIGURA 8(a) OXIGENO
2º COEFICIENTE VIRIAL

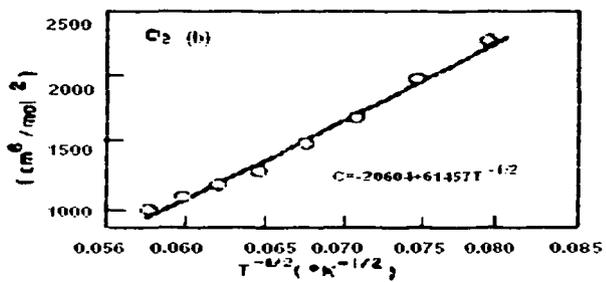


FIGURA 8(b) OXIGENO
3er COEFICIENTE VIRIAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

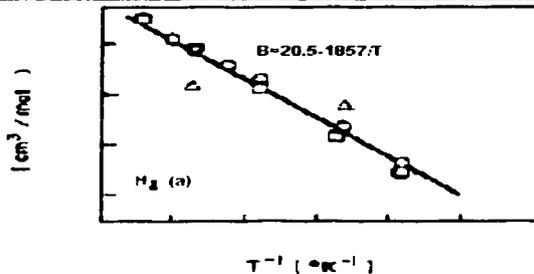


FIGURA 9(a) HIDROGENO
2º COEFICIENTE VIRIAL

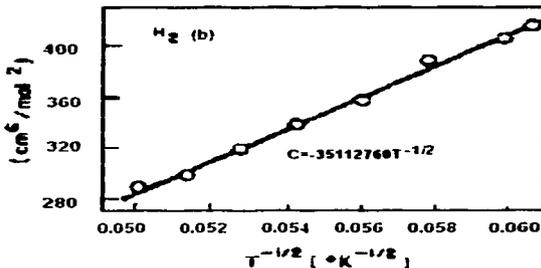


FIGURA 9(b) HIDROGENO
3er COEFICIENTE VIRIAL

IMPRIMIR CON
 LINEA DE ORIGEN

Los datos para ambos gases están bien representados entre 25°C y 250°C por las expresiones:

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} \dots\dots\dots (28)$$

$$C = C_1 + \frac{C_2}{T^{1/2}} \dots\dots\dots(29)$$

Donde los valores de los coeficientes son indicados en las figuras. Sustituyendo esas expresiones en la ecuación(27) pueden ser escritas:

$$\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{t^{\circ}C} = \left(b_1 + \frac{2b_2}{T} \right) p + \left(c_1 + \frac{1.25c_2}{T^{1/2}} - \left[b_1 + \frac{2b_2}{T} \right] B \right) \frac{p^2}{RT} \dots\dots\dots(30)$$

El primer término en la izquierda de la ecuación (30) domina, más esa porción de $\Delta\bar{H}_{t,p}$ relaciona a los gases producidos.

Para completar el cálculo de $\Delta\bar{H}_{t,p} - \Delta\bar{H}_{t^{\circ}C}$, los valores fueron obtenidos de las tablas de vapor. La dependencia de la presión en el voltaje entálpico expresado como $(\Delta\bar{H}_{t,p} - \Delta\bar{H}_{t^{\circ}C})/nF$ en microvolts, esta dado en la tabla 1, para un rango de temperaturas y presiones.

Es evidente en la tabla 1 que la dependencia de la presión en el voltaje entálpico es muy pequeña sobre el intervalo de temperatura y presión de interés.

4.2.1.2 VOLTAJE CALORÍFICO SUPERIOR

Como se muestra en la ecuación (19), $\Delta\bar{H}_{t^{\circ}C} < \Delta\bar{H}_{25^{\circ}C}$ para $t > 25^{\circ}C$. Sin embargo para calentar el agua de $25^{\circ}C$ a $t^{\circ}C$ requiere $(\bar{H}_{t^{\circ}C} - \bar{H}_{25^{\circ}C})_{w(l)}$ J/mol en 1 atm de presión. La energía total correspondiente requerida por mol de hidrógeno producido expresado como un voltaje calorífico superior, $V_{HHV,t}$, es definido por la ecuación:

$$V_{HHV,t} = V_{t^{\circ}C} + (\bar{H}_{t^{\circ}C} - \bar{H}_{25^{\circ}C})_{w(l)} / nF \dots\dots\dots(31)$$

Los valores de $V_{t^{\circ}C}$ son dados por la ecuación (20) junto con los valores de $(\bar{H}_{t^{\circ}C} - \bar{H}_{25^{\circ}C})_{w(l)}$ obtenidos de las tablas de vapor [6] producen la ecuación:

$$V_{HHV,t} = 1.4756 + 2.252E-4t + 1.52E-8t^2 \dots\dots\dots(32)$$

Esta expresión es dibujada en la figura 10.

Para una expresión de p atm nosotros podemos escribir:
 $nFV_{HHV,t,p} = (\bar{H}_{t,p})_{hy} + 0.5(\bar{H}_{t,p})_{ox} - (\bar{H}_{25^{\circ}C})_{w(l)} \dots\dots\dots(33)$

La dependencia de la presión en el voltaje calorífico superior puede ser considerado como:

$$V_{HHV,t,p} - V_{HHV,t} = [(\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{t,c})_{hy} + 0.5(\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{t,c})_{ox}]/nF \dots\dots\dots(34)$$

Valores representativos de la cantidad definida por la ecuación (34) están dados en la tabla 2. Debería resaltarse que ellos tienen una diferencia de cero solamente debido a las desviaciones de los gases de la idealidad, y también ellos difieren de los datos de la Tabla 1, por la omisión del término $(\bar{H}_{t,p} - \bar{H}_{t,c})_{w(l)}/nF$.

T°C	P=1 atm	25 atm	50 atm	75 atm	100 atm
25	-0.0152	-0.370	-0.720	-1.048	-0.354
100	-0.0078	-0.185	-0.350	-0.497	-0.624
200	-0.0015	-0.031	-0.050	-0.057	-0.051
250	0.0008	0.023	0.056	0.098	0.149

TABLA 2 DEPENDENCIA DE LA PRESIÓN DEL VOLTAJE CALORIFICO SUPERIOR ($V_{HHV,t,p} - V_{HHV,t,c}$) [mV]

4.Σ.1.3 VOLTAJE TERMONEUTRAL

Dentro de las limitaciones implicadas por la validez de la ecuación (12) para hidrógeno y oxígeno húmedo, el voltaje termoneutral puede ser expresado por la ecuación (15), donde V_{HHV} es evaluado para la presión p-pw. Como está indicado por la tabla 2, el efecto en la presión es muy pequeña. Nosotros por consiguiente dejaremos la distinción entre p y p-pw escribiendo:

$$nFV_{tn} = nFV_{HHV} + \Phi[\bar{H}_{w(g),t,pw} - \bar{H}_{w(l),25^{\circ}C}] \dots\dots\dots(35)$$

Donde V_{HHV} es evaluado en t y p.

La cantidad Φ es definida por la ecuación (5''). Para un valor dado de presión total p, los valores de Φ pueden ser calculados proporcionando pw, el valor de la presión de vapor de la solución de KOH es conocido. Los valores de pw en varias temperaturas y concentraciones fueron

obtenidos de las tablas críticas internacionales [6] y ajustados a la ecuación:

$$\ln p_w = 0.01621 - 0.1380m + 0.1933m^{1/2} + 1.024 \ln p_w' \dots\dots\dots(36)$$

La presión de vapor del agua pura, p_w' puede ser obtenida por instancia del Handbook of Chemistry and Physics [7] o puede ser calculado con un error de menos de 1% sobre el intervalo de [25°C, 250°C] usando la relación:

$$\ln p_w' = 37.04 - 6276/T - 3.416 \ln T \dots\dots\dots(37)$$

La cantidad [$\bar{H}_{w(g),t,p_w} - \bar{H}_{w(l)25^\circ\text{C}}$] en el segundo término de la ecuación (35) debe ser aproximada por [$\bar{H}_{w(g),t,p_w'} - \bar{H}_{w(l)25^\circ\text{C}}$] valores que pueden ser obtenidos de las tablas de vapor. $\bar{H}_{w(g),t,p_w}$ es la entalpía molar del vapor en t[°C] y en la presión p_w igual a la presión de vapor del agua sobre la solución de KOH. Esta presión será menor que la presión de vapor del agua pura, p_w' en t[°C]. Sin embargo la entalpía de vapor de agua en p_w' deferirá de p_w sólo por las desviaciones del comportamiento del gas ideal. Las correcciones pueden ser calculadas en la misma forma como fueron para hidrógeno y oxígeno pero en vista del factor aquellos serán más pequeños que los errores en Φ aumentando a través de incertidumbres en p_w , esto no fue considerado que valga la pena para preparar una tabla de correcciones.

Un cálculo hecho para la solución 30% w/w de KOH (m=7.64) en 150°C y una presión total $p=10$ atm da $p_w=2.34$ atm, $p_w'=4.70$ atm, y una corrección, $\Phi[\bar{H}_{p_w} - \bar{H}_{p_w'}]_{w(g),150}$ igual a 32J/mol ó 0.17 mV. Este valor fue calculado usando las constantes de Van Der Waal's para vapor de agua [8].

La expresión para voltaje termoneutral debe entonces ser escrita como:

$$nFV_{tn} = nFV_{HHV} + \Phi Y \dots\dots\dots(38)$$

Donde para simplificar [$\bar{H}_{w(g),t,p_w'} - \bar{H}_{w(l)25^\circ\text{C}}$] quedará expresado por el símbolo Y. Esta cantidad depende sólo de la temperatura y puede ser representado por la ecuación:

$$Y = 42960 + 40.762t - 0.06682t^2 \text{ [J/mol]} \dots\dots\dots(39)$$

Sobre el intervalo de temperatura de $25^{\circ}\text{C} \leq t \leq 220^{\circ}\text{C}$.

Los valores de V_{in} calculados de la ecuación (38) usando (32), (36), (37) y (39) son trazados en la figura 10 para una solución de KOH 30% [p/p] y una presión total de 25 atm.

El rápido incremento de V_{in} con la temperatura es comparado con el moderado incremento de V_{HHV} , ocurre debido al rápido incremento con la temperatura de la cantidad de vapor de agua que es arrastrada con el hidrógeno y el oxígeno. La cantidad Y no se incrementa muy fuerte con la temperatura pero Φ sí.

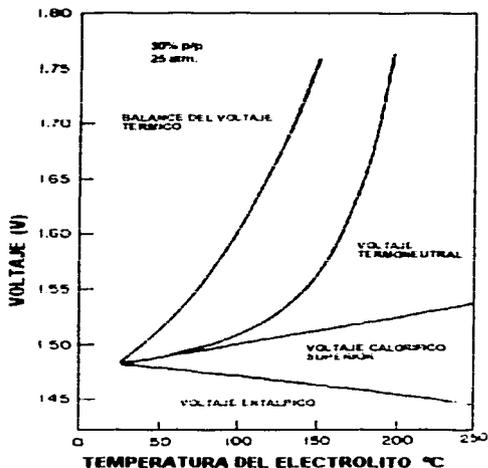


FIGURA 10
VARIACION DE LOS PRINCIPALES PARAMETROS DE VOLTAJE DE UN ELECTROLIZADOR CON LA TEMPERATURA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.1.4 EFICIENCIA DE UN ELECTROLIZADOR

Discutiendo la eficiencia de un electrolizador real que está operando con un voltaje observado V_{obs} es conveniente pensar en una caja negra dentro de la cual el agua es alimentada a 25°C y 1 atm de presión junto con la energía en la cantidad nFV_{obs} y fuera de la cual viene hidrógeno húmedo con oxígeno húmedo juntos con gasto de energía en la forma de radiación, convección y conducción. Esos términos de gasto de energía pueden ser agrupados juntos y definidos como Q [J/mol] de hidrógeno producido.

Puesto que la energía es conservada:

$$nFV_{obs} = H_{(H_2+H_2O)l,p} + H_{(H_2+H_2O)l,p} - H_{(H_2O)25^\circ C,1 atm} + Q \quad (40)$$

Dentro de la exactitud implicada por el uso de la ecuación (38):

$$nFV_{obs} = nFV_{HHV} + \Phi Y + Q \quad (41)$$

El rendimiento de nFV_{obs} [J] es usualmente considerado para ser la energía equivalente al valor calorífico superior del producto hidrógeno representado por el término nFV_{HHV} . Esto es usual entonces para definir la eficiencia de la energía eléctrica de un electrolizador como η , donde:

$$\eta = V_{HHV}/V_{obs} \quad (42)$$

Como un ejemplo del cálculo de la eficiencia, esto es de la ecuación (32) el valor de V_{HHV} en 100°C es 1.4983V. Usando la tabla 2, el valor de V_{HHV} en 100°C y 50 atm es 1.4983-0.350E-3=1.4980V. La eficiencia eléctrica de un electrolizador operando en 1.750V en la temperatura y presión debe ser 1.4980/1.750=85.6%. Es interesante notar que si la dependencia de la presión de V_{HHV} ha sido calculado despreciando el segundo término en la ecuación (11) [1-4], el valor calculado de V_{HHV} podría haber sido 1.4983+0.0944=1.5925V, y la eficiencia η del electrolizador operando en 1.750V en 100°C y 50 atm podría haber sido el 91%.

El voltaje entálpico ($V_{l,p}$), el voltaje calorífico superior (V_{HHV}) y el voltaje termoneutral (V_{tn}) son funciones de estado termodinámicas

dependiendo sólo de la temperatura y presión del electrolizador y en el caso del V_{in} en la concentración del electrolito KOH.

Las pérdidas de energía debido a la radiación, convección, y conducción usualmente manifestadas como pérdida de energía P_{OW} ó P_Q J/seg. Para una corriente de electrólisis de I [amp] la velocidad de producción de hidrógeno es I/nF mol/seg. Las pérdidas de energía por mol de hidrógeno producido, la cantidad Q en la ecuación (40) y (41) podrían entonces ser dadas por:

$$Q = nFP_Q/I \text{ [Jmol}^{-1}\text{]} \dots\dots\dots(43)$$

Esto también puede ser expresado como un voltaje:

$$V_Q = Q/nF = P_Q/I \dots\dots\dots(44)$$

Es evidente de acuerdo a la ecuación (40) que si V_{in} puede ser calculado entonces V_Q puede ser obtenido restando V_{in} de V_{obs} .

$$V_{obs} = V_{in} + V_Q \dots\dots\dots(45)$$

4.2.1.5 BALANCE DEL VOLTAJE TERMICO

Debería hacerse notar que si enfriamos el agua que es usada para remover el calor del electrolizador éste marcará una contribución positiva a V_Q ; si el calor ha sido proporcionado al electrolizador en orden para mantener esta temperatura en t [°C] entonces esto marcará una contribución negativa a V_Q . La última situación podría elevarse si la disipación de la energía en el electrolizador representada por el sobrevoltaje y pérdidas por resistencia ohmic no fueron suficientes para aumentar nFV_{in} suficiente para proporcionar las pérdidas de energía por radiación y convección.

Siguiendo esas consideraciones si las condiciones de operación de una celda electrolítica, incluyendo la temperatura, presión, concentración de KOH, y una corriente fueran tales que V_{obs} fue igual a $V_{in} + V_{rad} + V_{conv}$ entonces separar calentamiento o enfriamiento de las celdas podría no ser requerido. Estos valores particulares de V_{obs} podrían ser el balance de voltaje térmico V_{ib} :

$$V_{tb} = V_{in} + V_{rad} + V_{conv} \quad \text{ó} \quad V_{tb} = V_{in} + V_{rc} \quad \dots\dots\dots(46)$$

Donde:

$$V_{rad} + V_{conv} = V_{rc}$$

Se nota que V_{tb} no es una función de estado termodinámica porque nunca V_{rad} ó V_{con} es una función de estado. No obstante un estimado de la magnitud de ambas de las dos últimas dos cantidades pueden ser hechas.

Las pérdidas por radiación pueden ser estimadas usando la bien conocida ley de la radiación de la cuarta potencia:

$$P_{rad} = A_{\epsilon\sigma}(T^4 - T_a^4) \quad \dots\dots\dots(47)$$

Donde A es el área de radiación, ϵ es la emisividad, σ es la constante de Stefan-Boltzman, $5.67E-8 \text{ W/m}^2\text{deg}^4$, y T_a es la temperatura ambiente; Como un ejemplo se considera una celda operando en la temperatura $T_a=298.2 \text{ K}$. Suponer que la emisividad es 0.8 y el área de la superficie de radiación es 0.1 m^2 por KA de corriente pasando a través de la celda. Las pérdidas de calor por radiación serán 52.1 W por KA, correspondiente a $V_{rad}=52.1 \text{ mV}$.

Esto es también posible para marcar un estimado de las pérdidas de calor por convección, usando una expresión tomada del PERRY [8]

$$P_{conv} = 1.77A(T - T_a)^{1.25}W \quad \dots\dots\dots(48)$$

Usando los mismos valores de T, T_a , y A como anteriormente, P_{conv} por KA será 39.1 W , y V_{conv} es igual a 39.1 mV . V_{rc} entonces es 91.2 mV .

Es evidente que la ecuación (47),(48) y (44) para una mezcla de operación y temperatura ambiente, V_{rad} , V_{conv} son inversamente proporcional a la corriente del electrolizador para un electrolizador en particular.

En la figura 10 los valores del balance del voltaje térmico V_{tb} , definido por la ecuación (46) son trazados como una función de la temperatura para un electrolizador operando en 25 atm de presión total, usando un 30% de electrolito KOH y teniendo el área y emisividad referidas antes.

En 150°C y 25 atm, V_{th} es 1.743 V. Operando bajo este voltaje requerirá de una entrada de calor de una superficie externa. Bajo esas condiciones, V_{HHV} es 1.510 V. Por lo tanto la eficiencia de la energía de un electrolizador operando en V_{th} será $1.510/1.743=86.6\%$. Si las celdas fueran perfectamente aisladas V_{th} sería igual a V_{in} , y la eficiencia para la operación en el balance del voltaje térmico es 96.8 %.

El valor del balance de voltaje térmico representa una limitante en la máxima eficiencia de la energía eléctrica la cual puede ser lograda en un electrolizador si una fuente suplementaria de calor no es válida para mantener la temperatura.

4.2.1.6 POTENCIAL REVERSIBLE

La fuerza electromotriz de las celdas es el llamado potencial reversible E_{rev}

$$nFE_{rev,t,p} = -\Delta\tilde{G}_{t,p} = \mu_{hy} + 0.5\mu_{ox} - \mu_{w(sol)} \dots\dots\dots(49)$$

En el cual μ_{hy} es el potencial químico del hidrógeno en la solución gaseosa de hidrógeno y vapor de agua, μ_{ox} es el potencial químico del oxígeno en la solución gaseosa de oxígeno y vapor de agua, $\mu_{w(sol)}$ es el potencial químico del electrolito en el agua.

Si como ha sido determinado el agua en cada una de las soluciones gaseosas está en equilibrio con el agua en el electrolito, entonces $\mu_{w(sol)}$ será igual a $\mu_{w(g)}$, el potencial químico del agua en las dos soluciones gaseosas. Para simplificar el desarrollo será considerado que las soluciones gaseosas son ideales y que los gases individuales puros también son ideales. En este caso la ecuación (7) puede ser válida de manera que la ecuación (49) puede escribirse como:

$$nFE_{rev,t,p} = [\tilde{G}^{\circ}_{hy} + 0.5\tilde{G}^{\circ}_{ox} - \tilde{G}^{\circ}_{w(g)}]_t + RT \ln [(p-pw)^{1.5}/pw] \dots\dots\dots(50)$$

El primer término encerrado en paréntesis es la energía libre estándar negativa de formación del agua gaseosa en t[°C]. Esto puede ser expresado en términos de la energía libre estándar negativa de formación del agua líquida para obtener una relación entre $\tilde{G}^{\circ}_{w(g)}$ y $\tilde{G}^{\circ}_{w(l)}$.

Para agua líquida pura en equilibrio con este vapor en una presión de p_w^* [atm].

$$[\tilde{G}_{w(l)}]_{p_w^*} = [\tilde{G}_{w(g)}]_{p_w^*} \dots\dots\dots(51)$$

Si el vapor puede ser considerado como un gas ideal, la ecuación (51) debe ser aumentada como:

$$\tilde{G}_{w(l)} + \int_1^{p_w^*} \tilde{V}_{w(l)} dp = \tilde{G}_{w(g)}^* + RT \ln p_w^* \dots\dots\dots(52)$$

El valor de la integral en la ecuación (52) es cero en 100°C y positivo arriba de los 100°C, negativo antes de 100°C; expresado en términos de un voltaje dividir entre nF; este valor absoluto es menor que 10mV en 25°C y menos de 1mV en 250°C.

Dejando la integral y sustituyendo $\tilde{G}_{w(g)}$ en la ecuación (50).

$$nFE_{rev,t,p} = nFE^*_{rev,t} + RT \ln [(p-p_w)^{1.5} p_w^*/p_w] \dots\dots\dots(53)$$

Donde:

$$nFE^*_{rev,t} = [\tilde{G}^*_{hy} + 0.5\tilde{G}^*_{ox} - \tilde{G}^*_{w(l)}]_t = -\Delta\tilde{G}^*_{f(H_2O)_l} \dots\dots\dots(54)$$

El valor de la energía libre de formación estándar del agua líquida en 25°C es -56690.2 cal y entonces el valor de $E^*_{rev,25^\circ C} = 1.2291V$.

En lugar de usar la ecuación (7) en derivadas de la expresión para $E_{rev,t,p}$ ecuación (50), la energía molar libre de un gas i en presión p podría ser escrita:

$$\tilde{G}_i = G^*_i + RT \{ (\ln p_i + B'pi + C'pi^2/2 + \dots\dots\dots) \} \dots\dots\dots(55)$$

En la cual B' y C' son el segundo y tercer coeficiente virial definido previamente.

Examinando el efecto de la temperatura en el potencial reversible, el coeficiente RT en la ecuación (53) puede ser evaluado con la ayuda de la ecuación (36) y (37). También en vista de la relación termodinámica:

$$\partial(G/T)/\partial T = -(H/T^2) \dots\dots\dots(56)$$

Esto da:

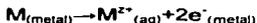
$$\partial(E^{\circ}_{\text{rev},i}/T) / \partial T = -(V_{i,c}/T^2) \dots \dots \dots (57)$$

Donde $V_{i,c}$ esta dado por la ecuación (20). Después de integrar y arreglar $E^{\circ}_{\text{rev},i}$ está dado por la expresión:

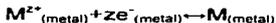
$$E^{\circ}_{\text{rev},i} = 1.5184 - 1.5421E-3T + 9.523E-5 \ln T + 9.84E-8 T^2 \dots \dots \dots (58)$$

4.2.1.7 SOBREVOLTAJE ANÓDICO Y CATÓDICO

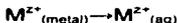
Para deducir la ecuación que relaciona la corriente con el sobrepotencial, consideraremos la disolución de un metal; la reacción es:



La reacción inversa es la reacción de deposición de un metal. Dentro del metal, se establece muy rápido el equilibrio

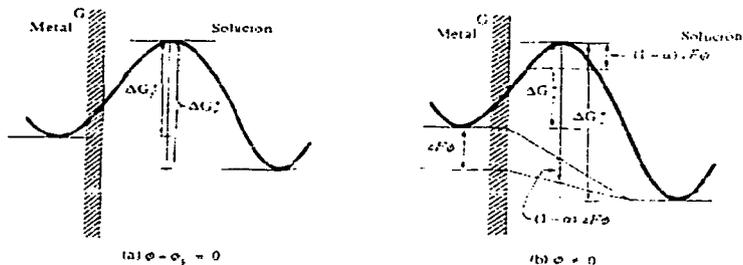


Sumando estas 2 ecuaciones obtenemos:



Como una reacción de transferencia efectiva. Así, podemos pensar en la reacción de disolución de un metal como una en la que el ión metálico del metal pasa una barrera de potencial de activación y se convierte en un ión metálico en la solución acuosa.

Similarmente la reacción de electrodeposición es la transferencia de un ión metálico de la fase acuosa sobre una barrera de potencial hacia el metal. La dependencia de la corriente del potencial es una consecuencia de la dependencia de la posición del umbral de la barrera del potencial. Las relaciones se muestran en la figura 11 (a) y (b).



FIGURAS 11 (a) y (b)

Consideramos primero el caso hipotético en el que no existe una diferencia de potencial eléctrico entre el metal y la solución. Entonces, la energía de Gibbs de activación esta dada simplemente por ΔG_a^\ddagger para la reacción anódica y por ΔG_c^\ddagger para la reacción catódica (Fig.4.2.1.7 a). Después aplicamos un potencial, ϕ , al metal manteniendo el potencial eléctrico de la solución, ϕ_s , a su valor convencional original, $\phi_s=0$. La energía de Gibbs del ión metálico del metal aumenta en una cantidad $zF\phi$ (Fig. 11 b). La energía libre de Gibbs del ión metálico en el estado activado también aumenta en una cantidad $(1-\alpha)zF\phi$, donde $0 \leq \alpha \leq 1$. El resultado neto es que la energía de Gibbs de activación para la reacción anódica, ΔG_a^\ddagger , en presencia de un potencial ϕ , está dado por:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^\ddagger + (1-\alpha)ZF\phi - ZF\phi = \Delta G_a^\ddagger - \alpha ZF\phi \quad \dots\dots\dots(59)$$

Mientras que la energía libre de Gibbs de activación para la reacción catódica es:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger + (1-\alpha)ZF\phi \quad \dots\dots\dots(60)$$

Las densidades de corriente anódica y catódica están dadas por:

$$i_a = zFK_a C_{red} \quad \text{y} \quad i_c = -zFK_c C_{ox} \quad \dots\dots\dots(61)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En la que K_f y K_r son las constantes de velocidad por unidad de área para la reacción directa (anódica) e inversa (catódica); C_{red} es la concentración de las especies reducidas, y C_{ox} es la concentración de las especies oxidadas. En este caso, C_{red} es la concentración del ión metálico en el metal, que es constante. C_{ox} es la concentración del ión metálico en la solución acuosa.

Utilizando la ecuación de Eyring y generalizándola para cualquier reacción elemental:



$$k = (KT/h)(C^\circ)^{\Delta v} K^\ddagger$$

Donde:

$$K^\ddagger = [f^\ddagger / (\bar{N}^{\Delta v})(f_A f_B f_C \dots)] [\exp(-\Delta E^\ddagger / RT)]$$

La constante de equilibrio K^\ddagger puede escribirse en función de la energía de Gibbs estándar de activación ΔG^\ddagger .

$$K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \dots\dots\dots(62)$$

Entonces, para la constante de velocidad, obtenemos:

$$k = (KT/h)(C^\circ)^{\Delta v} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \dots\dots\dots(63)$$

Por lo tanto:

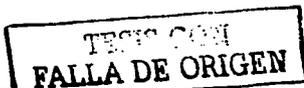
$$K_f = (KT/h) \exp(-\Delta G_f^\ddagger / RT) \text{ y } K_r = (KT/h) \exp(-\Delta G_r^\ddagger / RT) \dots\dots\dots(64)$$

Podemos utilizar estos valores de K_f y K_r en las expresiones para las densidades de corriente y, al mismo tiempo, usar las ecuaciones (59) y (60) para los valores ΔG_f y ΔG_r ; esto da:

$$i_f = zFC_{red}(KT/h)\exp[-(\Delta G_f^\ddagger - \alpha zF\phi)/RT] \dots\dots\dots(65)$$

$$i_r = zFC_{ox}(KT/h)\exp[-(\Delta G_r^\ddagger + (1-\alpha)zF\phi)/RT] \dots\dots\dots(66)$$

Estas ecuaciones pueden abreviarse a:



$$i_* = K_r C_{red} \exp(\alpha z F \Phi / RT) \text{ y } i_- = -K_o C_{ox} \exp[-(1-\alpha) z F \Phi / RT] \dots\dots\dots(67)$$

Donde K_r y K_o son partes de la constante de velocidad que no dependen del potencial Φ ; esto es:

$$K_r = zF(KT/h) \exp(-\Delta G^\ddagger_r / RT) \text{ y } K_o = zF(KT/h) \exp(-\Delta G^\ddagger_o / RT) \dots\dots\dots(68)$$

La densidad de corriente neta esta dada por:

$$I = i_* + i_-$$

$$I = K_r C_{red} \exp(\alpha z F \Phi / RT) - K_o C_{ox} \exp[-(1-\alpha) z F \Phi / RT] \dots\dots\dots (69)$$

La velocidad de disolución es, por tanto, igual a la diferencia de las velocidades de las reacciones directa e inversa como en la cinética ordinaria. Cuando la reacción electroquímica está en equilibrio, $i=0$, y:

$$(i_*)_0 = -(i_-)_0 = i_0 \dots\dots\dots(70)$$

Donde $(i_*)_0$ y $(i_-)_0$ son las velocidades iguales de las reacciones anódica y catódica en equilibrio. Ambas son iguales a i_0 , la corriente de intercambio para la reacción electroquímica.

Observe que:

$$i_0 = K_r (C_{red})_0 \exp(\alpha z F \Phi_0 / RT) = K_o (C_{ox})_0 \exp[-(1-\alpha) z F \Phi_0 / RT] \dots\dots\dots(71)$$

Donde $(C_{red})_0$ y $(C_{ox})_0$ son los valores de equilibrio de las concentraciones y Φ_0 es el valor de equilibrio del potencial. Si dividimos cada término de la ecuación (69) entre i_0 , obtenemos:

$$i/i_0 = \{ [C_{red} / (C_{red})_0] \exp[\alpha z F (\Phi - \Phi_0) / RT] \} - \{ [C_{ox} / (C_{ox})_0] \exp[-(1-\alpha) z F (\Phi - \Phi_0) / RT] \} \dots\dots\dots(72)$$

En la que se han usado los valores de i_0 de la ecuación (71) para eliminar las constantes de velocidades individuales, K_r y K_o , del lado derecho. Como $\Phi - \Phi_0 = D$, la densidad de corriente puede escribirse en función del sobrepotencial y de la corriente de intercambio.

$$i = i_0 \{ [C_{red} / (C_{red})_0] \exp(\alpha z F D / RT) - [C_{ox} / (C_{ox})_0] \exp[-(1-\alpha) z F D / RT] \} \dots\dots\dots(73)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Esta ecuación es un semejante típico de una ecuación para una reacción electroquímica en un electrodo.

En el caso particular de la disolución de un metal, la concentración del ión metálico en el metal es una constante; por lo tanto, en todas las situaciones:

$$C_{red} = (C_{red})_0$$

Si, además, la solución está bien agitada el paso de corriente no afecta la concentración del ión metálico justo afuera de la doble capa; por lo tanto:

$$C_{ox} = (C_{ox})_0$$

La ecuación se convierte en:

$$i = \{i_0[\exp(\alpha zFD/RT)] - \exp[-(1-\alpha)zFD/RT]\} \dots\dots\dots(74)$$

Cuando el sobrevoltaje es grande (sea positivo ó negativo), esto es, cuando $|DI| > \sim 75mV$, entonces puede desprejarse un término en la ecuación de velocidad al compararlo con los otros. Por lo tanto, la ecuación (74) se convierte en:

$$i = i_a = i_0[\exp(\alpha zFD/RT)] \quad |DI| > \sim 75mV \quad \dots\dots\dots(75)$$

ó bien:

$$-i = -i_c = \{i_0 \exp[-(1-\alpha)zFD/RT]\} \quad |DI| < \sim 75mV \quad \dots\dots\dots(76)$$

Si tomamos el logaritmo de ambos lados de estas ecuaciones, obtenemos una ecuación de la forma:

$$|DI| = -b \ln(i_c) + b \ln(i) \quad \dots\dots\dots(77)$$

Esta es la ecuación de Tafel. En el lado anódico, $b = 2.303 RT/\alpha zF$, mientras que en el lado catódico, $b = 2.303RT/(1-\alpha)zF$. Por lo tanto, a partir de una gráfica de Tafel, una gráfica de $|DI|$ en función de $\log_{10} i$, obtenemos los dos parámetros importantes, α e i_0 . La α se obtiene a

TRABAJOS CON FALLA DE ORIGEN 50

partir de la pendiente y la i_0 a partir de la intersección con el eje horizontal ver figura 12.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 12

4.2.1.8 RESISTENCIA OHMIC

La medida de la contribución de la resistencia ohmic al voltaje de un electrolizador comercial es difícil.

Una técnica usual ha sido desarrollada basada en el análisis del perfeccionamiento de los datos de densidad de corriente-voltaje.

El voltaje de una celda V de operación es escrito en términos de la densidad de corriente aplicada i y los parámetros electroquímicos básicos como sigue:

$$V = E_{rev} + b_a \ln (i/i_{0a}) + b_c \ln (i/i_{0c}) + iR' \dots\dots\dots(78)$$

En esta expresión E_{rev} es el potencial reversible b_a y b_c son respectivamente las pendientes de Tafel para el proceso anódico y catódico, i_{0a} y i_{0c} son respectivamente, la densidad de corriente de intercambio para el proceso anódico y catódico, y R' es el factor agregado de resistencia ohmic para la celda expresada típicamente en $\Omega\text{-cm}^2$. La concentración de la polarización no es considerada sin

embargo está da una contribución mínima al voltaje de las celdas en un equipo electrolizador bien diseñado. El sobrevoltaje anódico y catódico ha sido aproximado en esta ecuación por las pequeñas relaciones de Tafel.

Para ajustar por análisis de regresión múltiple a la representación de datos medidos, la ecuación (75) es convenientemente reescribir para expresar $\log_{10}(i)$ como una función lineal de V e i .

$$\ln(i) = \{[b_a \ln(i_{0a}) + b_c \ln(i_{0c}) - E_{rev}]/b_a + b_c\} + \{[1/(b_a + b_c)]V - [R'/(b_a + b_c)]i\} \quad (79)$$

Los datos son ajustados a la ecuación por el método de mínimos cuadrados usando la técnica de inversión de la matriz, así que las variaciones de los coeficientes derivados pueden ser determinados de la matriz de covarianza-varianza.

La ecuación (79) tiene la forma:

$$\ln(i) = [A + (V/B) - (R'i/B)] \quad (80)$$

Donde i es la densidad de corriente y V es el correspondiente voltaje de la celda o sobrevoltaje del electrodo.

La matriz de esta expresión es escrita

$$Y = X'b \quad (81)$$

Donde:

$$Y = \begin{bmatrix} \ln(i_1) \\ \ln(i_2) \\ \ln(i_3) \\ \ln(i_n) \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} V_1 - i_1 \\ V_2 - i_2 \\ V_3 - i_3 \\ V_n - i_n \end{bmatrix}, \quad y \quad b = \begin{bmatrix} A \\ 1/B \\ R/B \end{bmatrix}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los mejores valores de los parámetros b son calculados de los datos.

$$B = (X'X)^{-1}(X'Y) \quad (81')$$

La varianza de cada uno de los parámetros de b es prontamente determinado como el elemento diagonal apropiado de la matriz covarianza-varianza

$$\text{Var}(b) = S^{-2}(X'X)^{-1} \dots\dots\dots(82)$$

Donde:

$$S^2 = (Y' - b'X'Y)/(n-3)$$

Y n es el número de pares del conjunto de datos usados.

La varianza de los parámetros B , R , y i_0 donde $A = \log_{10} i_0$ son calculados de las varianzas de los coeficientes de regresión como sigue:

$$\text{var}(y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)) = \sum_{i=1}^n (\partial y / \partial x_i)^2 \text{var } x_i$$

$$\text{var}(B) = (\partial B / \partial (1/B))^2 \text{var}(1/B) = B^4 \text{var}(1/B)$$

$$\text{var}(R) = \left(\frac{\partial[(R/B)(B)]}{\partial(R/B)} \right)^2 \text{var}(R/B) \left(\frac{\partial[(R/B)(B)]}{\partial B} \right)^2 \text{var } B = B^2 \text{var}(R/B) + (R/B)^2 \text{var } B$$

ó

$$\text{var}(R) = B^2 [(R/B) + R^2 \text{var}(1/B)]$$

y

$$\text{var}(i_0) = \left(\frac{\partial i_0}{\partial (\log_{10} i_0)} \right)^2 \text{var}(\log_{10} i_0)$$

ó

$$\text{var}(i_0) = (2.303i_0)^2 \text{var}(\log_{10} i_0)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La suma de las pendientes de Tafel para el proceso anódico y catódico es calculado como el inverso del coeficiente del voltaje V ecuación (2) y la varianza de esta suma es calculada de la ecuación (84) como:

$$\text{var}(ba + bc) = (ba + bc)^2 \left[R^2 \text{var}\left(\frac{1}{ba + bc}\right) \right] \dots\dots\dots(87)$$

Los valores de la resistencia R' es calculada del producto del coeficiente i en la ecuación (79) y la suma $(ba+bc)$.

La varianza de R' ecuación (85) es:

$$\text{var}(R') = (ba + bc)^2 \left[R'^2 \text{var}\left(\frac{1}{ba + bc}\right) + \text{var}\left(\frac{R'}{ba + bc}\right) \right] \dots\dots\dots(88)$$

4.3 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO

Si un fotón luminoso llega a una unión p-n, un electrón de la banda de valencia que lo absorba se excitará pasando a un estado en la banda de conducción. El electrón se vuelve un portador n y deja un hueco, que es un portador p. El potencial intrínseco de contacto, V_0 , separa los electrones de los huecos: los portadores p del lado p pasarán a la unión, en dirección del campo eléctrico intrínseco, mientras que los portadores n del lado n también se moverán hacia la unión. El movimiento de esos nuevos portadores produce una diferencia de potencial opuesta a V_0 . Por consiguiente, actúa como voltaje de polarización directa a través de la unión, aun en ausencia de V_{ext} . Debido a este efecto fotovoltaico se produce una corriente, y se puede entregar electricidad a un circuito externo. Todo lo que se necesita es un conductor unido a los dos componentes de la unión.

Una celda solar, que es un aparato que produce electricidad mediante la luz del sol, es un empalme p-n formado de tal modo que los fotones del sol se puedan absorber en la zona más cercana al potencial inter construido de contacto; esto es, cerca del anión (figura 13). Para aumentar al máximo esta zona, se deja llegar la luz solar a la parte superior del semiconductor, que está cubierta con una capa antirreflejante. La luz penetra en el semiconductor y se absorbe en la zona de la unión que está abajo. Los materiales se seleccionan con una banda prohibida la suficientemente pequeña como para absorber aun el componente de longitudes de onda mas largas de la luz solar. También es importante tener un gran coeficiente de absorción de la luz. Para conservar energía y cantidad de movimientos, un electrón debe ceder algo de cantidad de movimiento cuando absorbe un fotón.

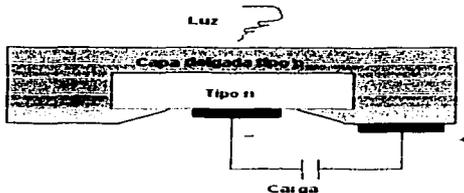


Figura 13

4.3.1 LA UNION P-N

Cuando un semiconductor tipo p y otro tipo n se ponen en contacto, se forma una unión p-n, o empalme p-n.

El lado p tiene un exceso de huecos móviles, y el n un exceso de electrones móviles, no necesariamente con la misma densidad numérica. Se conserva la neutralidad eléctrica en el lado p mediante los iones negativos aceptores, inmóviles en la red cristalina, y en el lado n por los iones donadores positivos, inmóviles. Cuando se ponen en contacto dos materiales, los huecos móviles del lado p tienden a difundirse hacia el lado n, y los electrones móviles del lado n tienen a difundirse hacia el lado p.

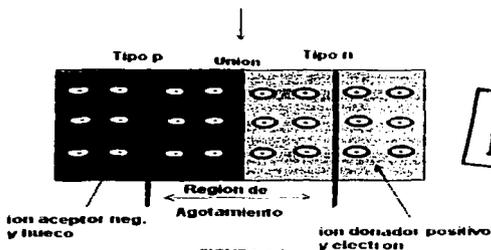


FIGURA 14

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.2 POLARIZACION

Cuando aplicamos un potencial externo, V_{ext} , a través de un empalme p-n que, a consecuencia de ello se dice que está polarizado. En este caso puede haber un flujo neto de carga y energía. Primero supongamos que el potencial externo es tal que las energías del lado p se acercan más a las del lado n. Este potencial externo, a causa de la cual se reduce la magnitud de la diferencia de potencial entre el lado n y el lado p, desde $|V_0|$ hasta $|V_0| - |V_{ext}|$, se describe como voltaje de polarización directa. Los electrones que se difunden del lado n hacia el lado p tienen que superar menos la barrera de potencial. Lo mismo vale los huecos que se difunden del lado p hacia el lado n. La diferencia de potencial es la misma, pero la carga de los portadores tienen signo contrario, y por lo tanto, la misma barrera que salvar. Hay una corriente neta del lado p hacia el lado n, que aumenta con rapidez a medida que $|V_0| - |V_{ext}|$ disminuye de magnitud. Nótese que hay también una pequeña corriente fija del lado n hacia el lado p, relacionada con el movimiento de los electrones y huecos, sin una barrera de potencial que salvar.

4.3.3 DIODO

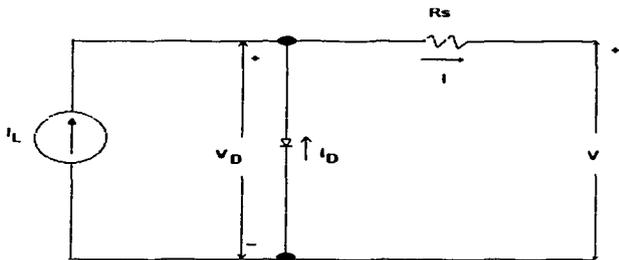
Un diodo emisor de luz, LED (iniciales de Light-emitting diode), que es una unión p-n que trabaja como semáforo, es, en esencia, una celda solar que trabaja alrevez. Cuando se aplica una polarización directa a través de la unión, pasan electrones del lado n hacia el lado p, y huecos del lado p hacia el lado n. Cuando llegan electrones al lado p, se combinan con los huecos disponibles y emiten luz en el proceso. Los huecos que llegan al lado n se combinan con los electrones disponibles, y también emiten luz.

4.4 MODELADO MATEMÁTICO DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO

El modelo básico usado en la celda solar es mostrado en la figura 15 donde:

I_g = corriente de luz generada

I_D = corriente de saturación
 I = corriente total de la celda
 V_D = voltaje del diodo (positivo para un diodo via directa)
 V = voltaje de la celda
 R_s = resistencia en serie de la celda



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 15

Una ecuación implícita de la corriente de la celda solar como una función del voltaje aplicado V , insolación C y temperatura T es:

$$I = I_L(C, T) + I_0(T) [1 - e^{-(q/RT)(V + I \cdot R_s)}] \dots\dots\dots(89)$$

Donde $I_L(C, T)$ es la corriente de luz generada, y $I_0(T)$ es la corriente de saturación inversa de el diodo p-n.

$I_L(C, T)$ se asume que es de la forma:

$$I_L(C, T) = I_{L1} \cdot C [1 + \delta_C(C - C_L) + \delta_T(T - T_L) + \delta_{CT}(C - C_L)(T - T_L)] \dots\dots\dots(90)$$

Donde:

C_L y T_L son valores mas bajos para insolación y temperatura; y δ_C , δ_T , δ_{CT} son coeficientes calculados de medidas desarrolladas en una celda

solar dado que describe la no linealidad inherente en el comportamiento de la celda. La ecuación (90) indica especialmente la dependencia lineal de la corriente de luz generada en insolación para baja o moderada insolación y temperatura, y las desviaciones de linealidad evidenciada en altas temperatura e insolaciones. Esto es posible para modelar este comportamiento no lineal más exactamente para usar un más amplio número de términos en la expansión de series bivariantes, Sin embargo la ecuación (90) representa un compromiso entre promedio y eficiencia que ajusta las características de la celda solar observado con un error menos que el 5% en altas temperaturas e insolaciones y un error del menos 1% bajo condiciones más moderadas.

En la ecuación (89):

$$I_0(T) = K_{dev} n_i^2(T) \dots\dots\dots(91)$$

K_{dev} es una constante específica del aparato independiente de la temperatura e insolación. $n_i^2(T)$ es el cuadrado de la concentración intrínseca acarreada y es una función de la temperatura y material del aparato;

$$n_i^2(T) = A_0 T^3 e^{-E_{GO}/KT} \dots\dots\dots(92)$$

En la ecuación (92), E_{GO} son las bandas de energía del material del aparato en 0°C , y A_0 es una constante específica del aparato para silicón

$$n_i^2(T) = 1.54E33 T^3 10^{-5080/T} \dots\dots\dots(93)$$

Sin embargo los parámetros necesarios para especificar el comportamiento de las celdas solares son: R_s , K_{dev} , I_L , δ_T , δ_C , δ_{CT} .

Se determinó en el desarrollo de este modelo que sólo una cantidad limitada de información podría ser válida acerca de las celdas solares, y que esta información podría fácilmente corresponder para desarrollar medidas experimentales en los aparatos. Sin embargo, si C_L y C_H representan baja y alta insolación respectivamente, y T_L y T_H corresponden a la alta baja temperatura, los datos necesarios para determinar los parámetros de las celdas son. Corriente de circuito corto I_{SC} y voltaje de circuito abierto V_{OC} en (C_L, T_L) , (C_L, T_H) , (C_H, T_L) y (C_H, T_H) . Valores típicos para C_L y C_H son 1 y 50 soles respectivamente y par T_L , T_H son 25°C y 100°C respectivamente. La resistencia en serie R_s ,

puede ser calculada para medir el voltaje de la celda en 2 valores de corriente adicional. Si ΔI es un cambio en la corriente $10 \leq \Delta I \leq 30$ mA, entonces las medidas del voltaje de la celda $V = V_{\Delta}^{LL}$ en $I = I_{sc}^{HL} - \Delta I$ para C_L , $T = T_L$; y $V = V_{\Delta}^{HL}$ en $I = I_{sc}^{HL} + \Delta I$ para $C = C_H$, $T = T_L$ son requeridos. Usamos esta información de $I - V$, la resistencia en serie de la celda solar puede ser aproximada por:

$$R_s = | (V_{\Delta}^{LL} - V_{\Delta}^{HL}) / (I_{sc}^{HL} - I_{sc}^{LL}) | \dots\dots\dots(94)$$

Para celdas modernas, R_s usualmente da entre 0.05Ω y 0.02Ω . K_{dev} , I_L , δ_C , δ_T , δ_{CT} , pueden ser calculados directamente. Con el modelo de parámetros evaluados, el voltaje terminal de la celda solar puede ser determinado como una función de la corriente, temperatura, e insolación.

$$V = (KT/q) \ln \{ 1 + [(I_L(C, T) - I) / (I_0(T))] \} - I R_s \dots\dots\dots(95)$$

4.5 CARACTERISTICAS DE LA FUENTE DE GENERACION DE CORRIENTE Y DEL ELECTROLIZADOR

Las fotoceldas de silicón fueron producidas [9], fueron usadas para abastecer la demanda de energía fotovoltaica. Estas fotoceldas fueron producidas por difusión de fósforo en silicio tipo p-n, con una resistencia específica igual a $1.0 \Omega \text{cm}$. Después de la difusión de la superficie foto sensitiva fue cubierta por una capa protectora de SiO_2 . La profundidad de la unión p-n es igual a $1.0\text{-}1.5 \mu\text{m}$. Un electrodo inferior fue hecho de níquel con la forma de una superficie plana y un electrodo superior como borde de franja.

Las variaciones de foto corriente y fuerza electromotriz para varias foto celdas debido a la temperatura en el intervalo de -20°C a 80°C a sido investigada. Esto determinó que con un incremento de la temperatura de voltaje de circuito abierto de la fuerza electromotriz se incrementa con una velocidad de aproximadamente $2.4 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ y el coeficiente de temperatura de la fotocorriente de circuito corto varía con una velocidad de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Una de las bases de la antes mencionadas foto celdas de silicón que fueron utilizadas para suministrar energía eléctrica a la planta de electrolisis. Esta planta no tiene regulados los parámetros de entrada. La potencia de la planta es de 100 W (en $E=900 \text{ W}/\text{cm}^2$). Esta está

constituida por 20 baterías solares las cuales están conectadas en paralelo entre sí. Cada batería tiene 10 módulos de tubos de gas los cuales están conectados en paralelo entre sí.

El número de foto celdas de los módulos es igual a 80. Estas foto celdas están conectadas en un plato especial que fue hecho de aleación ligera y conectadas formando 5 secciones que están conectadas en series. En cada sección hay 2 grupos que están conectados en paralelo entre sí. En el primer grupo hay 8 foto celdas. El área de esas foto celdas es igual a 1.0 cm² cada una. Sin embargo hay 8 cadenas en cada sección. El número total de cadenas en el módulo es igual a 40.

El área total de la fuente de energía fotovoltaica es igual a 63750 cm² (240cm x 250 cm). Allí el valor del factor espacio es igual a Fst=0.4.

Corriente de circuito corto=Jsc=9.0 A

Voltaje de circuito abierto=Vocv=20.0 V

Voltaje, corriente y potencia en el punto distintivo óptimo volt-ampere U°opt=14.3 V; J°opt=7.05 A; P°opt=100.8 W.

Un electrolizador del tipo filtro prensa con celdas de encendido y apagado fue usado como generador de hidrógeno. La selección de este electrolizador fue determinado por el factor donde el electrolizador tipo filtro-prensa es más apropiado para desarrollar plantas solares con electrolizadores de alta capacidad en comparación con electrolizadores de una sola celda los cuales son conectados en serie.

El electrolizador tiene los siguientes parámetros

- Corriente de carga máxima – 20.0 A
- Densidad de corriente máxima – 3000 A/m²
- Presión máxima en la celda:
 - a presión de 0.1 Mpa. – 2.39 V
 - a presión de 0.4 Mpa – 2.345 V
- consumo específico de energía eléctrica para producir 1.5 m³ gases
 - presión de 0.1 MPa – 5.83 KW h/m³
 - presión de 0.4 MPa – 5.77 KW h/m³
- presión máxima – 0.6 Mpa
- presión de operación 0.1-0.4 Mpa
- temperatura de trabajo – 353 K
- concentración alcalina – 32.5%

-
- eficiencia de corriente
 - presión de 0.1 Mpa – 0.98
 - presión de 0.4 Mpa – 0.967
 - número máximo de celdas – 8

4.6 COMENTARIOS DEL MODELO MATEMÁTICO

El problema del modelado matemático es la construcción de un programa para operar en régimen de control automático una planta de electrólisis solar con variaciones en la densidad de la radiación solar.

El método de optimización sugerido debido al constante cambio de las condiciones de trabajo a causa de los cambios en la densidad de la radiación solar es cambiar la cantidad de celdas operando del electrolizador en proporción al parámetro de salida de la fuente de generación de corriente fotovoltaica según el cambio de densidad de la energía solar.

Para este fin es necesario encontrar la dependencia del número de celdas operando del electrolizador (n) y la densidad de la energía solar (E).

Esta dependencia permite determinar el número de celdas operando del electrolizador requeridas para cada valor de E , y también selecciona parámetros fijos de sensores para el desarrollo automático del cambio.

La propuesta es solucionar ambas ecuaciones simultáneamente las características volt-ampere del electrolizador y la fuente de generación de corriente fotovoltaica.

4.7 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

De acuerdo al trabajo [10], las características volt-ampere de la fuente de generación de corriente fotovoltaica con capacidad no definida puede ser descrita por la ecuación:

$$u = \frac{BkT}{q} \ln\left(\frac{i_0 - i}{i_n} + 1\right) \dots\dots\dots(96)$$

Donde β es el coeficiente que permite caracterizar la proporción de recombinación en la unión p-n, K es la constante de Boltzman, T es la temperatura de la foto celda, q es la carga del electrón; i_0 es la corriente de circuito corto de la celda fotovoltaica ($i_0 = \alpha^*E$, donde α es el coeficiente de proporcionalidad, E es la densidad de la radiación solar); i_n es la corriente de saturación, i_0 es la corriente pasando a través de la carga.

Tomando en consideración (96) la ecuación análoga para las características volt-ampere de la fuente generación de corriente fotovoltaica queda escrita como:

$$u = \frac{BkT}{q} \ln\left(\frac{J_0 - J}{J_n} + 1\right) \dots\dots\dots(97)$$

donde $B=S*\beta$, $J_0=Q*i_0$, $J_n=Q*i_n$ (U es el voltaje en la carga, S y Q son los coeficientes los cuales son dependientes del número de foto elementos conectados en serie y en paralelo.

Teniendo solucionada la ecuación (97) relativo a J se debe obtener:

$$J = J_0 + J_n \left[1 - e^{\left(\frac{U}{U_0 * k_1}\right)} \right] \dots\dots\dots(98)$$

donde U_0 y J_0 son los valores de voltaje y corriente respectivamente y

$$U_0 = \left(\frac{B * K * T}{q} \right) \ln\left(\frac{J_0}{J_n} + 1\right) \dots\dots\dots(99)$$

k_1 es el coeficiente que es determinado de la expresión:

$$k_1 = \left[\ln\left(\frac{1}{k_2} + 1\right) \right]^{-1} \quad \text{donde: } k_2 = \frac{J}{J_n} \dots\dots\dots(100)$$



Usando la ecuación (98) se puede definir la potencia de salida de la fuente de corriente fotovoltaica

$$P = JU = J_0U + J_nU \left(1 - e^{\left(\frac{U}{U_0k_1} \right)} \right) \dots\dots\dots(101)$$

En el punto característico volt-ampere la potencia de la fuente de corriente fotovoltaica es máxima y los valores de $U=U_{opt}$, $J=J_{opt}$, $dP/dU=0$, da:

$$\frac{dP}{dU} = J_0 + J_n \left(1 - e^{\left(\frac{U_{opt}}{U_0k_1} \right)} \right) - \frac{J_nU}{U_0k_1} \cdot e^{\left(\frac{U_{opt}}{U_0k_1} \right)} = 0 \dots\dots\dots(102)$$

$$J_{opt} = J_0 + J_n \left(1 - e^{\left(\frac{U_{opt}}{U_0k_1} \right)} \right) \dots\dots\dots(103)$$

$$F(U) = J_0 + J_n \left(1 - e^{\left(\frac{U_{opt}}{U_0k_1} \right)} \right) - \frac{J_nU}{U_0k_1} \cdot e^{\left(\frac{U}{U_0k_1} \right)} \dots\dots\dots(104)$$

Entonces:

$$F'(U) = -\frac{J_n}{U_0k_1} e^{\left(\frac{U}{U_0k_1} \right)} \left(2 + \frac{U}{U_0k_1} \right) \dots\dots\dots(105)$$

Utilizando el método de Newton y dando un valor aproximado de U_0 para cada valor de E se soluciona la ecuación $F(U)=0$

$$U_{n+1} = U_n - \frac{F(U_n)}{F'(U_n)}$$

$$N=0,1,2,\dots\dots\dots(106)$$

$$J_n = J_0 + J_n \left(1 - e^{\left(\frac{U_n}{U_0k_1} \right)} \right) \dots\dots\dots(107)$$

$$P_N = U_{N+1} J_{N+1} \dots\dots\dots(108)$$

ϵ_x permite una exactitud de aproximaciones al él punto óptimo volt-ampere de la fuente de corriente fotovoltaica para cada valor de E, entonces:

$$|U_{N+1} - U_x| \leq \epsilon_x$$

Por lo tanto:

$$U_{N+1} = U_{opt}, J_N = J_{opt}, P_N = P_{opt}$$

La ecuación característica de carga volt-ampere [11] para electrolizadores que contienen una cantidad n de celdas en serie operando a baja presión de operación puede escribirse como:

$$U = (A + rJ - 6.5 \cdot 10^{-5} t \ln(P))n \dots\dots\dots(109)$$

Donde A es el voltaje inicial de la descomposición del agua sujeto al sobrevoltaje de los electrodos, r es la resistencia total de la celda, -6.5×10^{-5} es el coeficiente dependiente del material y forma de los electrodos, n es el número de celdas operando, t es la temperatura del electrolito y P es la presión de la mezcla vapor-gas.

Permite definir los parámetros de las plantas en puntos de trabajo(en los puntos volt-ampere del electrolizador cruzándose con los valores de n y la fuente de energía fotovoltaica en varios valores de E para la carga necesaria volt-ampere de la planta. Para esto es necesario encontrar soluciones simultaneas de las ecuaciones (97) y (109).

Por lo tanto:

$$J = J_0 + J_n \left[1 - e^{\left(\left(\frac{n}{U_{N+1}} \right)^{A+rJ-6.5 \cdot 10^{-5} t \ln P} \right)} \right] \dots\dots\dots(110)$$

Da:

$$G(J) = J_0 + J_n \left[1 - e^{\left(\left(\frac{n}{U_{N+1}} \right)^{A+rJ-6.5 \cdot 10^{-5} t \ln P} \right)} \right] - J \dots\dots\dots(111)$$

$$G'(J) = \frac{-J_0 n r}{U_0 k_1} e^{\left(\left(\frac{r}{U_0 k_1} \right)^{1+J-0.5 \times 10^{-3} \ln r} \right) - 1} \dots\dots\dots(112)$$

Donde: $0 \leq J \leq J_0$; Entonces por el método de Newton Raspón

$$J_{n+1} = J_n - \frac{G(J_n)}{G'(J_n)} \dots\dots\dots(113)$$

$$U_m = U_0 k_1 \ln \left(\frac{J_0 - J_{n+1}}{J_n} + 1 \right) \dots\dots\dots(114)$$

$$I_m = U_m J_{n+1} \dots\dots\dots(115)$$

ϵ^0 permite una exactitud de aproximaciones para n y el valor de E dando como resultado la potencia óptima de operación.

$$|J_m + -J_{m+1}| \leq \epsilon^0$$

Por lo tanto:

$$J^{\circ}_{opt} = J_{m+1}, \quad P^{\circ}_{opt} = P_m, \quad U^{\circ}_{opt} = U_m$$

4.8 ALGORITMO DE CÁLCULO

Los siguientes cálculos fueron hechos para una densidad de corriente $E = 900 \text{ W/m}^2$.

1. -Suponer E: (tabla y mapa del anexo)

$$E = 900$$

2. - Calcular J_0

$$J_0 = Q^* \alpha^* E$$

$$J_0 = 600(0.6 \times 10^{-3})^{-1}(900)$$

$$J_0 = 9.0$$

3. -Calcular $J_n = Q^* i_n$

$$J_n = 600(10^{-6})$$

$$J_n = 0.0006$$

$$4. \text{-Calcular } k_1 = \left[\ln \left(\frac{J_0}{J_n} + 1 \right) \right]^{-1}$$

$$k_1 = \left[\ln \left(\frac{9.0}{0.0006} + 1 \right) \right]^{-1}$$

$$k_1 = 0.103994$$

$$5. \text{-Calcular } B = S \cdot \beta$$

$$B = (40)(2) = 80$$

$$6. \text{-Calcular } U_0 = \left[\frac{BKT}{q} \right] k_1$$

$$U_0 = \left[\frac{80(1.38 \times 10^{-23})(298)}{1.6 \times 10^{-19}} \right] (0.615872)$$

$$U_0 = 19.772156$$

$$7. \text{-Calcular } U_n$$

$$U_{n+1} = U_n - \frac{F(U_n)}{F'(U_n)}$$

$$F(U) = J_0 + J_n \left(1 - e^{-\frac{U-U_0}{U_0 k_1}} \right) - \frac{J_n U}{U_0 k_1} \cdot e^{-\frac{U-U_0}{U_0 k_1}}$$

$$F'(U) = -\frac{J_n}{U_0 k_1} e^{-\frac{U-U_0}{U_0 k_1}} \left(2 + \frac{U-U_0}{U_0 k_1} \right)$$

N	U_{N-1}	$F(u)$	$F'(u)$	U_N	E_N
1	19.772	-86.54861882	-50.84613307	18.069	FALSO
2	18.069	-29.49837952	-20.636243	16.640	FALSO
3	16.640	-8.845256716	-9.633537222	15.722	FALSO
4	15.722	-1.85712602	-5.891201334	15.407	FALSO
5	15.407	-0.148686751	-4.973523463	15.377	FALSO
6	15.377	-0.001188444	-4.894227796	15.376	VERDADERO

$$8. \text{-Calcular } J_n = J_0 + J_n \left(1 - e^{-\frac{U_n}{U_0 k_1}} \right)$$

$$J_n = 7.938$$

9. -Calcular $P_N = U_N J_N$

$$P_N = (7.93887725)(15.37723768)$$

$$P_N = 122.078$$

Para el cálculo del número óptimo de celdas que desarrollen la potencia máxima.

10. -Calcular $J_{m+1} = J_m - \frac{G(J_m)}{G'(J_m)}$

$$G(J_m) = J_0 + J_m \left[1 - e^{\left(\left(\frac{J_m}{U_0 k_1} \right)^{4+U-6.5 \cdot 10^{-1} r} \ln P \right)} \right] - J$$

$$G'(J_m) = \frac{-J_m P r}{U_0 k_1} e^{\left(\left(\frac{J_m}{U_0 k_1} \right)^{4+U-6.5 \cdot 10^{-1} r} \ln P \right)} - 1$$

$$U_m - U_0 k_1 \ln \left(\frac{J_0 - J_m}{J_m} + 1 \right)$$

$$P_m - U_m J_{m+1}$$

Para n=1

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	1.060092557	-1.000028773	8.998	FALSO
2	8.998	5.51834E-06	-1.00002921	8.998	VERDADERO
3	8.998	5.51834E-06	-1.00002921	8.998	VERDADERO

$$U_m = 2.09E+00$$

$$P_m = 1.88E+01$$

Para n=2

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	1.057293536	-1.000093588	8.996	FALSO
2	8.996	-3.74773E-05	-1.000095008	8.996	VERDADERO
3	8.996	-3.74773E-05	-1.000095008	8.996	VERDADERO

$$U_m = 4.16E+00$$

$$P_m = 3.74E+01$$

Para n=3

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	1.049688626	-1.00022831	8.988	FALSO
2	8.988	-0.000316432	-1.000231749	8.988	VERDADERO
3	8.988	-0.000316432	-1.000231749	8.988	VERDADERO

U_m 6.21E+00
 P_m 5.58E+01

Para n=4

m	J_{m-1}	$G(J_{m-1})$	$G'(J_{m-1})$	J_m	E^*
1	7.938	1.029026179	-1.00049508	8.967	FALSO
2	8.967	-0.001478774	-1.000502389	8.965	FALSO
3	8.965	-0.001478774	-1.000502389	8.965	VERDADERO

U_m 8.25E+00
 P_m 7.40E+01

Para n=5

m	J_{m-1}	$G(J_{m-1})$	$G'(J_{m-1})$	J_m	E^*
1	7.938	0.972886554	-1.001006462	8.910	FALSO
2	8.910	-0.005436406	-1.001020503	8.905	FALSO
3	8.905	-0.005436406	-1.001020503	8.905	VERDADERO

U_m 1.03E+01
 P_m 9.18E+01

Para n=6

m	J_{m-1}	$G(J_{m-1})$	$G'(J_{m-1})$	J_m	E^*
1	7.938	0.820355859	-1.001964223	8.757	FALSO
2	8.757	-0.016016825	-1.001987307	8.741	FALSO
3	8.741	-0.016016825	-1.001987307	8.741	VERDADERO

U_m 1.23E+01
 P_m 1.08E+02

Para n=7

m	J_{m-1}	$G(J_{m-1})$	$G'(J_{m-1})$	J_m	E^*
1	7.938	0.405931772	-1.003726917	8.343	FALSO
2	8.343	-0.025676346	-1.003748552	8.317	FALSO
3	8.317	-0.025676346	-1.003748552	8.317	VERDADERO

$U_m=U^*_{opt}$ 1.44E+01
 $P_m=U^*_{opt}$ 1.20E+02

Para n=8

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	-0.720053552	-1.006927139	7.223	FALSO
2	7.223	0.135446048	-1.006856036	7.358	FALSO
3	7.358	0.135446048	-1.006856036	7.358	VERDADERO

U_m 1.64E+01
P_m 1.19E+02

Para n=9

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	-3.779342314	-1.012674143	4.206	FALSO
2	4.206	1.80384284	-1.011995207	5.989	FALSO
3	5.989	1.80384284	-1.011995207	5.989	VERDADERO

U_m 1.85E+01
P_m 7.77E+01

Para n=10

m	J _{m-1}	G(J _{m-1})	G'(J _{m-1})	J _m	E°
1	7.938	-12.09139356	-1.022902783	-3.881	FALSO
2	-3.881	10.46964565	-1.019016865	6.392	FALSO
3	6.392	10.46964565	-1.019016865	6.392	VERDADERO

U_m 1.72E+01
P_m 1.10E+02

Datos alimentados al programa realizado en Excel

K=1.38x10²³ [J/K]
q=1.6x10⁻¹⁹ [K]
T=298 [K]
A=1.26 [V]
r=0.0295 [Ω]
t=353 [K]
Ex=0.001
E°=0.001
p=0.1 y 0.4 [Mpa]
Q=600

i_n=10⁻⁶ [A]
β=2
S=40

4.9 RESULTADOS

Resultados obtenidos con un programa en Excel donde se puede ver como con cada valor de radiación solar se consigue la potencia máxima, es decir, la potencia óptima y también el número de celdas operando.

En las tablas de resultados 3 y 4, E representa la irradiación solar en W/m^2 U_{opt} , J_{opt} , P_{opt} , son los valores de diseño máximos de voltaje, corriente, y potencia que puede desarrollar el proceso medidos en [V], [A], y [W] respectivamente, U°_{opt} , J°_{opt} , P°_{opt} , son los valores óptimos de voltaje, corriente y potencia necesarios para la operación del proceso, n representa el número de celdas óptimas operando en una cantidad de irradiación dada que desarrollan la potencia máxima.

Los resultados de la tabla 3 fueron obtenidos considerando una presión de operación de 0.4 Mpa. y en la tabla 4 se utilizó una presión de 0.1 Mpa.

E	U_{opt}	J_{opt}	P_{opt}	U°_{opt}	J°_{opt}	P°_{opt}	n	U_0	J_0
900	15.37	7.93	122.07	14.39	8.34	120.07	7	19.77	9
850	15.36	7.49	115.09	14.29	7.89	112.54	7	19.77	8.5
800	15.16	7.04	106.80	14.27	7.39	105.34	7	19.52	8
750	15.01	6.50	97.75	14.15	6.83	96.46	7	19.36	7.4
700	14.91	6.15	91.76	14.07	6.43	90.61	7	19.25	7
650	14.77	5.70	84.34	13.98	5.96	83.35	7	19.10	6.5
600	14.63	5.26	76.98	13.88	5.49	76.17	7	18.93	6
550	14.47	4.81	69.71	13.78	5.01	69.07	7	18.75	5.5
500	14.29	4.37	62.51	13.68	4.53	62.05	7	18.56	5
450	14.10	3.92	55.41	13.58	4.05	55.10	7	18.34	4.5
400	13.89	3.48	48.41	13.48	3.57	48.24	7	18.10	4
350	13.64	3.04	41.52	13.39	3.09	41.46	7	17.83	3.5
300	13.36	2.60	34.77	13.28	2.61	34.76	7	17.51	3
250	13.03	2.15	28.16	13.18	2.13	28.14	7	17.13	2.5
200	12.63	1.72	21.74	13.08	1.65	21.61	7	16.67	2
100	11.39	0.84	9.65	11.08	0.86	9.63	6	15.25	1
50	10.16	0.41	4.23	9.17	0.44	4.11	5	13.83	0.5
10	7.39	0.07	0.58	7.29	0.07	0.58	4	10.53	0.1

TABLA 4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA UNA PRESION DE OPERACIÓN DE 0.4 Mpa.

E	U _{opt}	J _{opt}	P _{opt}	U ^o	J ^o	P ^o	n	U ₀	J ₀
900	15.37	7.93	122.07	14.07	8.24	121.01	7	19.77	9
850	15.27	7.49	114.41	14.58	7.77	113.43	7	19.65	8.5
800	15.16	7.04	106.80	14.48	7.37	105.92	7	19.52	8
750	15.04	6.59	99.25	14.38	6.84	98.47	7	19.39	7.4
700	14.915	6.15	91.76	14.28	6.37	91.09	7	19.25	7
650	14.77	5.70	84.34	14.19	5.90	83.78	7	19.10	6.5
600	14.63	5.26	76.98	14.09	5.43	76.55	7	18.93	6
550	14.47	4.81	69.71	13.99	4.95	69.39	7	18.75	5.5
500	14.29	4.37	62.51	13.89	4.48	62.31	7	18.56	5
450	14.107	3.92	55.41	13.79	4.00	55.30	7	18.34	4.5
400	13.89	3.48	48.41	13.69	3.53	48.37	7	18.10	4
350	13.64	3.04	41.52	13.60	3.05	41.52	7	17.83	3.5
300	13.36	2.60	34.77	13.50	2.57	34.75	7	17.51	3
250	13.03	2.15	28.16	13.40	2.09	28.06	7	17.13	2.5
200	12.63	1.72	21.74	13.30	1.61	21.46	7	16.67	2
100	11.39	0.84	9.65	11.26	0.85	9.65	6	15.25	1
50	10.16	0.41	0.36	9.32	0.44	4.14	5	13.83	0.5
10	7.395	0.07	0.58	7.42	0.07	0.58	4	10.53	0.1

TABLA 4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA UNA PRESION DE OPERACIÓN DE 0.1 Mpa.

En la tabla 5 y 6 se muestran los valores óptimos de operación para el mes de Enero y Abril en México, D.F. donde E es la irradiación solar global horaria derivada del satélite meteorológico GOES, la presión utilizada fue de 0.1 Mpa.

Hora	E	U _{opt}	J _{opt}	P _{opt}	n
07:00	0	0	0	0	0
08:00	92	11.07	0.79	8.84	6
09:00	270	13023	2.32	30.79	7
10:00	450	13059	4.06	55.11	7
11:00	586	13085	5.36	74.10	7
12:00	661	14	6.08	84.95	7
13:00	666	14.01	6.12	85.67	7
14:00	611	13.9	5.6	77.75	7
15:00	503	13.69	4.57	62.47	7
16:00	350	13.39	3.09	41.46	7
17:00	169	13.03	1.34	17.61	7

TABLA 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL MES DE ENERO EN EL D.F.

Hora	E	U° _{opt}	J° _{opt}	P° _{opt}	n
07:00	0	0	0	0	0
08:00	250	13.19	2.133	28.15	7
09:00	494	13.67	4.484	61.22	7
10:00	691	14.06	6.365	89.3	7
11:00	830	14.33	7.683	109.82	7
12:00	905	14.48	8.39	121.11	7
13:00	919	14.51	8.521	123.24	7
14:00	866	14.4	8.023	115.22	7
15:00	747	14.17	6.897	97.5	7
16:00	563	13.81	5.1497	70.92	7
17:00	341	13.37	3.012	40.25	7

TABLA 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL MES DE ABRIL EN EL D.F.

GRAFICO VOLT-AMPERE 0.4 Mpa.

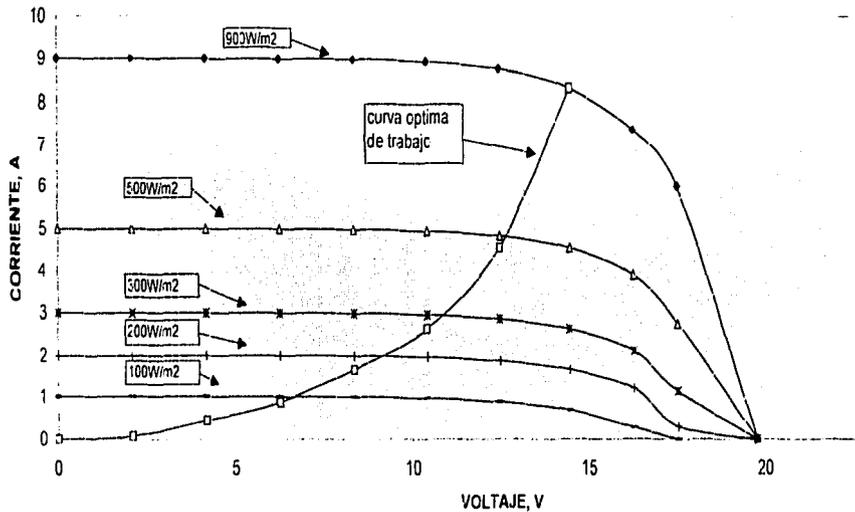
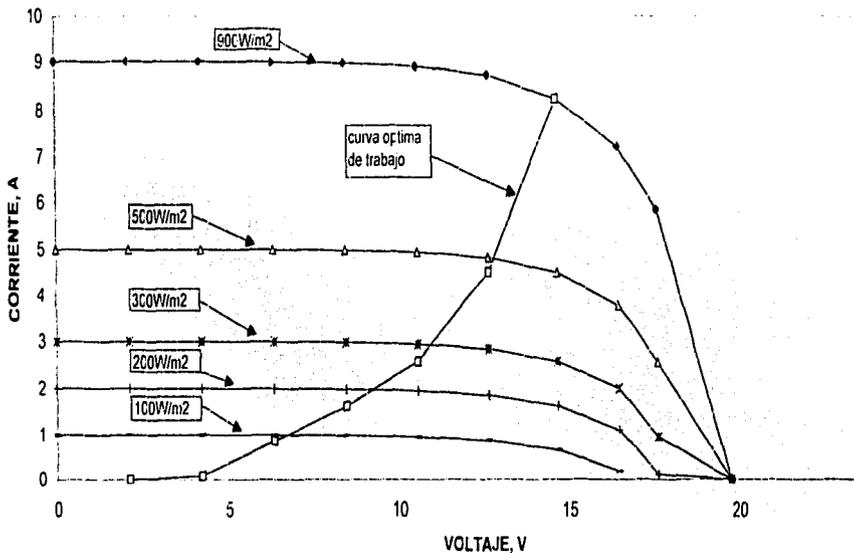


GRAFICO VOLT-AMPERE 0.1 Mpa.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Uno de los propósitos al inicio de este trabajo era desarrollar un algoritmo de cálculo que permitiera determinar el comportamiento de una planta de producción de hidrógeno con constantes cambios en la densidad de la radiación solar y así poder ayudar a construir un sistema de control automático.

Los resultados obtenidos demuestran que a causa de las variaciones en la densidad de la radiación solar las condiciones de operación en los módulos fotovoltaicos y en el generador de hidrógeno cambian, provocando con esto que las 10 celdas no estén operando a su máxima capacidad y eficiencia causando la disminución de la potencia del electrolizador junto con la disminución en la producción de hidrógeno.

Las tablas de resultados para una presión de operación de 0.4Mpa y 0.1Mpa muestran que para cada valor en la densidad de la radiación solar se generara una corriente eléctrica que alimentara al electrolizador dando lugar a la generación de hidrógeno pero sólo determinado número de celdas generará la potencia máxima que permita obtener la máxima producción de hidrógeno, este número de celdas es el punto óptimo de trabajo para determinado valor en la densidad de la radiación solar.

En los gráficos las curvas obtenidas corriente-voltaje representan la potencia máxima para cada celda en determinado valor de densidad en la radiación solar, sin embargo, los puntos que atraviesan las curvas corriente voltaje corresponden a los puntos óptimos de trabajo y ese número de celdas es el que en ese momento debe de estar operando.

Como se puede apreciar en las tablas 2, 3 y en los gráficos, la presión no influye considerablemente en el proceso pero si puede influir en cuestiones de seguridad por lo que la mejor opción es trabajar a 0.1 Mpa. por ser presión estándar.

La tabla 5 muestra que en el distrito federal en el mes de diciembre de las 9:00 a las 17:00 horas 7 de las celdas del electrolizador operan mientras que a las 8:00 de la mañana 6 funcionan.

En la tabla 6 se puede apreciar que 7 celdas del electrolizador trabajan durante el día de las 8:00 a.m. a las 17:00 p.m.

CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo son una contribución al desarrollo de fuentes de energía renovables por tal motivo de todo este documento se logran observar las siguientes conclusiones.

Es evidente que el uso de combustibles derivados del petróleo, así como sus procesos de obtención contribuyen en gran medida a dañar nuestro ecosistema, por lo que es necesario el uso de fuentes de energía renovables para obtener hidrógeno y utilizarlo como combustible no contaminante, ayudando de esta manera a mantener un ambiente limpio.

Durante el análisis termodinámico del proceso electrolítico se determina que solo la temperatura influye en los parámetros de voltaje en un electrolizador, la presión contribuye en mucho menor proporción debido a que se consideran las mezclas de gases como ideales, por lo que es adecuado operar el proceso de electrólisis a bajas presiones y temperaturas moderadas.

Las pérdidas de energía por radiación, convección y conducción en el electrolizador deben de ser minimizadas aislando perfectamente el equipo para lograr una mayor eficiencia en el proceso.

Las variaciones de irradiación solar en México D.F., no afectan en gran medida al número de celdas que se encuentran funcionando en el electrolizador ya que se mantienen constantes a lo largo del día, solo los cambios de irradiación en los meses de invierno provocan una variación en el número de celdas que operan.

Los resultados obtenidos demuestran una vez más que no sólo se necesita realizar investigación ya que se pueden obtener innovaciones retomando trabajos anteriores de laboratorio dando un avance en el ámbito tecnológico del país y no un retraso de años de investigación para encontrar lo que otros países ya habían realizado.

Pese a todo es posible realizar estudios del comportamiento de la radiación solar que incide la república mexicana para así poder establecer plantas de producción de hidrógeno en los lugares con mayor irradiación solar.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.P. Rzayeva, O.M. Salamov, M.K. Kerimov, Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 195-201
- [2] Dymond y Smith*
- [3] Sengers*
- [4] Goodwin*
- [5] S. Kunstreich and J. Sterlini, in "Hydrogen System Energy", Vol. 5, Veziroglu and, W. Seifritz, Editors, p. 2413, Pergamon Press Oxford(1979)
- [6] *Tablas criticas internacionales**
- [7] *Handbook of chemistry and physics*
- [8] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*
- [9] Pulmanov NV, Potapov VN, Prosmushkin LI. Autonomous photoelectrical generators with solar batteries in transparent gas-filled jackets. In: Legasov VA (Ed.). The reports of first all- union conference on renewable energy sources. 1st ed. Moscow: Energy Publishing House, 1992 p. 7-12
- [10] Gliberman AJ, Zayceva AK. Silicon solar batteries. In: *Energy*. Moscow, Leningrad: State Publishing House, 1995. p. 125
- [11] Yakimenko LM, Modilevskaya ID, Ikachev ZA. Waster electrolysis. Moscow: Chemistry Publishing House, 1992. p. 240.
- 12 A. Braustein, J. Bany and J. Appelbaum, Determination of Solar Cell Equation Parameter from Empirical Data, *Energy Conversion*, Vol. 17. pp. 1-6.
- 13 R.L. Leroy, the thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis, J. Electrochemical Society, September, 1980, pp. 1954-1961.
- 14 Buteau, P. Demange, R. Gros-Bonnivard, Developmet Status Of Advanced Electrolyser, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 18, N° 9, pp. 727- 733.
- 15 Siegel and T. Schott, Optimization of Photovoltaic Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 13, N° 1. pp559-675.
- 16 C. Carpetis, An assessment of electrolytic hydrogen production by means of photovoltaic energy conversion, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 9, 1984, pp. 969-991.
- 17 W. hug, J. Divisec, J. Merget, Highly efficient advanced alkaline electrolizer for solar operation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 17. 1992. 699-705.
- 18 F. J. Bryant, R. W. Glew, Analysis of the Current-Voltage Characteristics of Cadmium Sulphide Solar Cells Under Varing Light Intensities, *Energy Conversion*, Vol. 14, 1975, pp. 129-133.
- 19 R.L. Leroy, R. Renauld, Analisis of Time-Variations Effects in the Water electrolyzers, J. Electrochemical Society, Vol. 126, # 3, 1979, pp. 1675-1681.
- 20 P. Vandergeest, T. Z. Fahidy, A Theoretical Study of the Modelling and Control of a Solar Water Electrolysis plant, *Solar Energy*, Vol. 25. 1980, pp. 123-129.
- 21 M. P. Rzayeva, Photoelectrical Plant for Hydrogen and Oxygen Productions by Water Electrolysis Under Pressure, *Renewable Energy*, Vol. 24, 2001, pp. 319-326.

-
- 22 A. Koukouvinos, V. Lygerou, Design of a System for Solar Energy Storage via Water Electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, 1982, pp. 645-650.
 - 23 J. A. Roger, Photovoltaic Solar Panels Simulations Including Dynamical Thermal Effects, *Solar Energy*, Vol. 29, 1982, pp. 245-256.
 - 24 J. Vanhanen, Simulation of Solar Hydrogen Energy Systems, *Solar Energy*, Vol. 53, 1994, pp. 267-278.
 - 25 P. S. Kauranen, J. Vanhanen, Development of Self-Sufficient Solar-Hydrogen Energy System, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 19, 1994, pp. 99-106.
 - 26 R.L. Leroy, Industrial Water Electrolysis: Present and Future, Vol. 8, 1983, pp. 401-417.
 - 27 A. T. Kunt, Electrical Leakage Currents in Bipolar Cell Stacks, *Journal of Applied Electrochemistry* Vol. 10, 1980, pp.233-237.
 - 28 C. J. Winter, M. Fuchs, Hysolar and Solar-Wasserstoff-Bayern, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 16, 1991, pp. 723-734.
 - 29 K. Ledjeff, A. Heinzl, V. Peinecke, Development of Pressure Electrolyser and Fuel Cell With Polymer Electrolyte, Vol. 19, 1994, pp. 453-455.
 - 30 J. W. Hollenberg, E. N. Chern, Development of Photovoltaic Energy Conversion System With Hydrogen Energy Storage, *International Journal Hydrogen Energy* . Vol. 20, 1995, pp. 239-243.
 - 31 A. Lasia, Study of Electrode activities Towards the Hydrogen Evolution Reaction By A.C. Impedance Spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 18, 1993, pp. 557-560.
 - 32 J. Divisek, J. Mergel, Advanced Water Electrolysis and Catalysis Stability Under Discontinuous Operation, *International of Hydrogen Energy*, Vol. 15, 1990, pp. 105-114.
 - 33 R. A. Heltter, The Age of Energy Gases, *International of Hydrogen Energy*, Vol. 27, 2002, pp. 1-9.
 - 34 V. A. Golstov, T. Nejat, From Hydrogen Economy to Hydrogen Civilization, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 909-915.
 - 35 J. J. Mcketta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker, Inc., 1987. Tomo 26, pp. 565-569.
 - 36 D. M. Considine, *Tendencias de las Tecnologías Energéticas*, Publicaciones Marcombo, 1989, Tomo 6 (pp 41-46), Tomo 7(379-399).
 - 37 J. A. Kent, *Manual de Riegel de Química Industrial*, Compañía Editorial Continental, 1974, pp 565-569
 - 38 G. W. Castellan, *Fisicoquímica*, Pearson Educación, 2ª ed., 1987, 923-934.
 - 39 J. D. Cutnell, *Física*, Editorial Limusa, 3ª reimpresión, 2000, pp. 673-676.
 - 40 R. Salgado, Actualización de los mapas de irradiación global solar en la república mexicana, *Instituto de Ingeniería UNAM*, 1992, pp. 25-31.
 - 41 I. Estrada, *Irradiación Solar Global en la República Mexicana: Valores Horarios Medios*, UNAM, 1ª ed., 1996, pp. 11-22
-

ANEXOS

Peso atómico(con base en el C ¹² , 1961)	1.00797
Número atómico	1
Punto de fusión, K	13.96
Calor de fusión a 14 K, cal/g	14
Punto de ebullición a 1 atm, K	20.39
Calor de vaporización a 20.4 K, cal/g	107
Densidad, g/cm ³	
Sólido a 4.2 K	0.089
Líquido a 20.4 K	0.0695
Temperatura crítica, K	33.3
Presión crítica, atm. Abs.	12.8
Volumen crítico, cm ³ /mol	65
Densidad crítica, g/cm ³	0.031
Calor de transición orto o para 20.54 K, cal/g	168
Calor específico a presión Cp, cal/g	
Líquido a 17.2 K	1.93
Sólido a 13.4 K	0.63
0 a 200°C	3.44
Calor específico: a volumen constante Cv(0 a 200°C)	2.46
Calor específico: relación Cp/Cv(0 a 200°C)	1.40
Densidad en estado gaseoso a 0°C y 1 atm, g/l	0.0899
Densidad relativa en estado gaseoso(aire=1.0)	0.0695
Conductividad térmica en estado gaseoso a 25°C, (cal)(cm)/s(cm ²)(°C)	0.00044
Viscosidad en estado gaseoso a 25°C, Kcal/gmol	0.0089
Liberación de energía en la combustión: cal/g	29
Cal/cm ³	
J/g	
Temperatura de flama, °K	2.05
Temperatura de autoignición, °K	1.21E5
Calor de formación de HF a 25°C, Kcal/gmol	-64.2
Límite de inflamabilidad, %	
En oxígeno	4-94
En aire	4-74

Tabla de propiedades del hidrógeno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

80

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

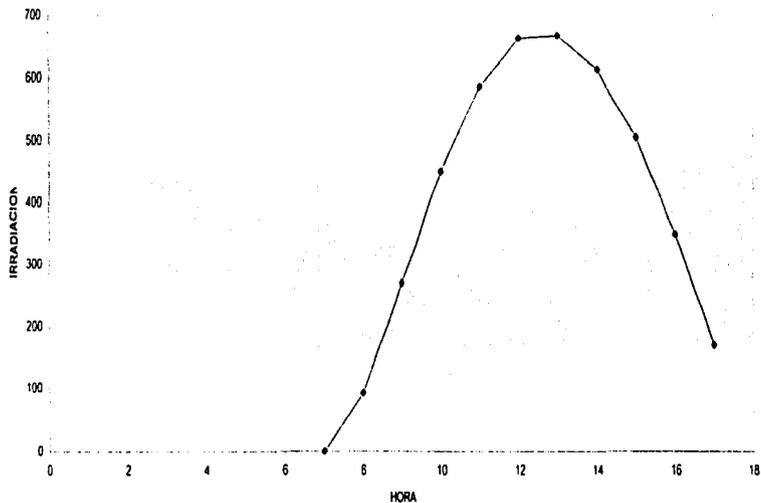
Hora	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
7:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8:00	92	119.4	175	250	236	191	166	194	133	217	189	139
9:00	270	300	369	494	414	411	338	358	275	394	391	300
10:00	450	491	555	691	558	566	467	494	389	550	557	464
11:00	586	647.2	702	830	658	647	547	583	458	664	708	597
12:00	661	736.1	788	905	700	675	569	522	489	711	766	669
13:00	666	752.7	811	919	683	666	564	608	483	694	744	669
14:00	611	702	775	866	622	625	522	552	442	622	664	603
15:00	503	597	686	747	536	538	447	472	372	517	530	478
16:00	350	450	538	563	425	408	336	372	272	372	333	294
17:00	169	244	305	341	244	272	219	228	163	114	0	0

TABLA 7, IRRADIACIÓN SOLAR GLOBAL DERIVADA DEL SATELITE METEOROLÓGICO GOES PARA TODO EL AÑO EN MÉXICO, D.F.

8

1

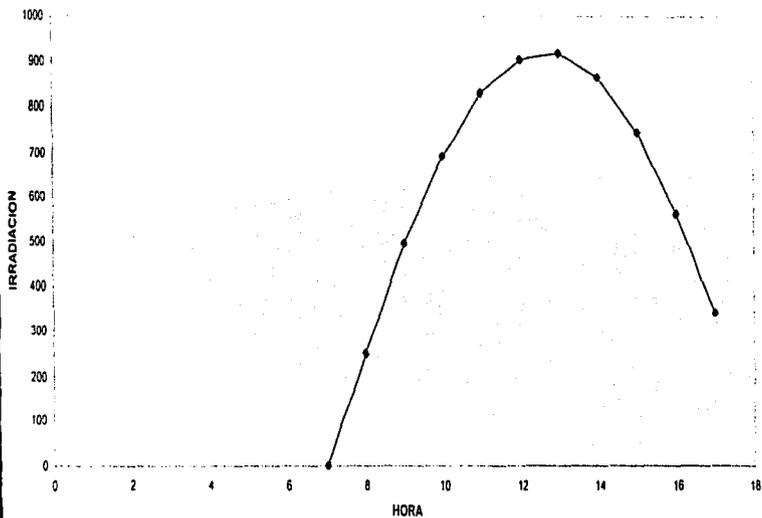
GRAFICO HORA VS IRRADIACION DURANTE EL MES DE ENERO



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

82

GRAFICO HORA VS IRRADIACION PARA EL MES DE ABRIL



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

ANUAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los límites de las cuencas de
torques de parte de la

Promedia de rracación global dicitra, en MJ/m²

24