

1 APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES QUÍMICAS DE LA RADIACIÓN SOLAR

1.1 INTRODUCCIÓN

El creciente interés y preocupación, a escala mundial, hacia los problemas del medio ambiente unido a unas razonables expectativas de viabilidad tanto técnica como económica, han impulsado en los últimos años de forma importante las distintas aplicaciones industriales de la tecnología Solar. Esta ampliamente asumido que el suministro futuro de energía deberá estar basado cada vez más en fuentes renovables, dada la necesidad de reemplazar a largo plazo los combustibles fósiles que fueron producidos hace millones de años y hoy son únicamente consumidos de forma masiva. En la actualidad, existen dos líneas principales en la investigación en energía solar en el mundo, que son la Producción de Electricidad y la Química Solar. A medio plazo el objetivo de las actuales investigaciones en energía solar es la producción de electricidad; sin embargo, a largo plazo, el fin último del desarrollo de los distintos procesos y tecnologías solares debe de ser la Química Solar ya que su objetivo es la obtención, usando el sol como fuente primaria de energía, de combustibles y reactivos químicos que permitan, a través de procesos químicos, el almacenamiento con alta capacidad y posterior transporte de la energía solar de un modo económicamente viable, sustituyendo la función que actualmente realizan los combustibles fósiles.

Se debe de remarcar que el concepto de “económicamente viable” solo tiene sentido cuando se refiere a la comparación con otros procesos *sostenibles* de producción energética (es decir, aquellos capaces de satisfacer las necesidades de la generaciones actuales sin comprometer a las futuras). Los procesos de Química Solar son aquellos en los que la radiación solar es usada para promover reacciones químicas. Aunque cualquier reacción que requiera un aporte de energía puede ser, en principio, llevada a cabo mediante energía solar, básicamente, existen dos tipos distintos de procesos de Química Solar:

Procesos Termoquímicos, en los que la radiación solar es convertida en energía térmica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción química. Es el caso de los sistemas de almacenamiento químico en los que, por medio de reacciones endotérmicas, se puede conseguir la conservación y el transporte de la energía solar, con la particularidad añadida de que dicho almacenamiento se realiza en carburantes con altas densidades de energía. Estos portadores de energía son la mejor opción para las energías solares a corto y medio plazo por motivos medioambientales y a más largo plazo por razones energéticas.

Procesos Fotoquímicos, en los que son los fotones los que llevan a cabo la reacción al ser absorbidos por un catalizador o directamente por los reactivos, dando

lugar a la reacción que puede ser utilizada para eliminar compuestos tóxicos en agua o aire o para sintetizar compuestos orgánicos de alto valor añadido. Un proceso fotocatalítico es aquel en el que una foto-reacción es acelerada mediante la presencia de un catalizador.

Uno de los principales inconvenientes de la energía solar es su discontinuidad en la disponibilidad de la misma, lo que a menudo no permite satisfacer los requisitos de demanda de energía. Debido a esto, la consecución de sistemas económicos y eficientes para la concentración y utilización de la energía solar se considera necesaria para poder incrementar significativamente la aplicación y competitividad de estos sistemas. Dado que los sistemas de almacenamiento que usan el calor sensible son costosos y las pérdidas térmicas pueden reducir significativamente su eficiencia, el uso de reacciones químicas para almacenar la energía solar ofrece interesantes posibilidades: los reactivos pueden ser almacenados y transportados a temperatura ambiente y la posibilidad de alcanzar elevadas temperaturas permite a la tecnología solar implementar procesos que por la muy alta temperatura que requieren, no pueden ser llevados a cabo con tecnologías convencionales. A continuación se describen las principales líneas de investigación que se han desarrollado durante estos últimos años en el área de la Química Solar.

1.2 PROCESOS DE ALMACENADO DE LA ENERGÍA SOLAR PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES

La propiedad química del almacenamiento de energía que poseen algunas sustancias es una de las razones técnicas fundamentales para el éxito y desarrollo de tecnologías basadas en el carbón o petróleo. Los desarrollos hacia sistemas energéticos globales sostenibles van a exigir la sustitución de los carburantes fósiles por otros cuya principal fuente sea energía renovable. Como se ha indicado anteriormente, el objetivo más importante de la química solar es reemplazar la función energética de los combustibles fósiles en el transporte, industria química, petroquímica, metalurgia e industrias relacionadas. Si la radiación solar se utiliza para producir un combustible idéntico o con propiedades similares a los basados en materias primas y procesos de conversión convencionales, estos combustibles se denominan “combustibles solares”. Este es el caso, por ejemplo, del gas de síntesis, hidrógeno, metanol, etc.

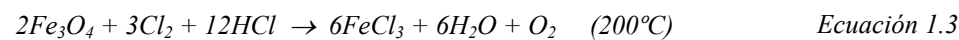
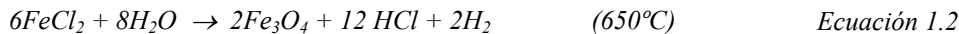
Una característica común de todos estos procesos es que, para ser llevados a cabo, requieren un elevado aporte energético con altas densidades de flujo solar (del orden de 10^6 W/m²), lo que requiere una tecnología de alta concentración solar: Sistemas de Receptor Central o Discos Parabólicos. Los procesos más prometedores son los ciclos termoquímicos que se describen a continuación.

1.2.1 Producción solar de Hidrógeno

La producción de H₂ solar puede ser un elemento clave de los futuros sistemas energéticos [1]. El agua es la fuente más abundante de H₂ en la tierra, y la energía solar se puede utilizar para completar la reacción de hidrólisis. Puesto que el agua se regenera por el uso final de la energía de hidrógeno, se obtiene un ciclo cerrado y completo de energía limpia.



A temperaturas muy altas la disociación térmica (termólisis) de agua procederá de acuerdo con la Ecuación 1.1. La clave del proceso es alcanzar la separación in situ utilizando para ello un reactor de zirconio conteniendo una membrana de zirconio para la separación de H₂. Se han alcanzado temperaturas en el reactor de 2250 K, y el rendimiento del hidrógeno ha excedido la predicción teórica. Las temperaturas tan elevadas pueden obtenerse a través de una fuerte concentración de radiación solar.



También se han diseñado varios procedimientos indirectos con varias fases operando a temperaturas relativamente bajas (<1000°C) y donde la disociación de agua es el resultado neto. Los procesos prácticos estudiados involucran varias fases; un ejemplo es el caso del ciclo del cloruro férrico, también conocido como el Proceso Ispra Mark IX, representado en la Ecuación 1.2, Ecuación 1.3 y Ecuación 1.4. Un proceso similar es el denominado UT-3, desarrollado en la Universidad de Tokio, basado en reacciones gas/sólido en reactores de lecho fijo y a rango de temperaturas entre 200 y 750°C.

1.2.2 Reducción carbotérmica de óxidos metálicos

La radiación solar concentrada puede usarse también para reducir óxidos metálicos usando un combustible fósil (C, CH₄) como agente químico reductor. Industrialmente los metales son extraídos de sus óxidos mediante procesos electrolíticos o termoquímicos. En ambos casos, la cantidad de energía libre ΔG (Gibbs) para el cambio de la reacción debe de ser aportada en forma de energía de alta calidad, en la forma de trabajo eléctrico (electrólisis) o energía química

(procesos termoquímicos). El resto de energía requerida ($\Delta H - \Delta G$) puede ser aportada en forma de calor [2]. La Figura 1.1 representa esquemáticamente los distintos procesos que pueden tener lugar y que se basan en la reducción de un óxido metálico a alta temperatura usando radiación solar concentrada como fuente primaria de energía.

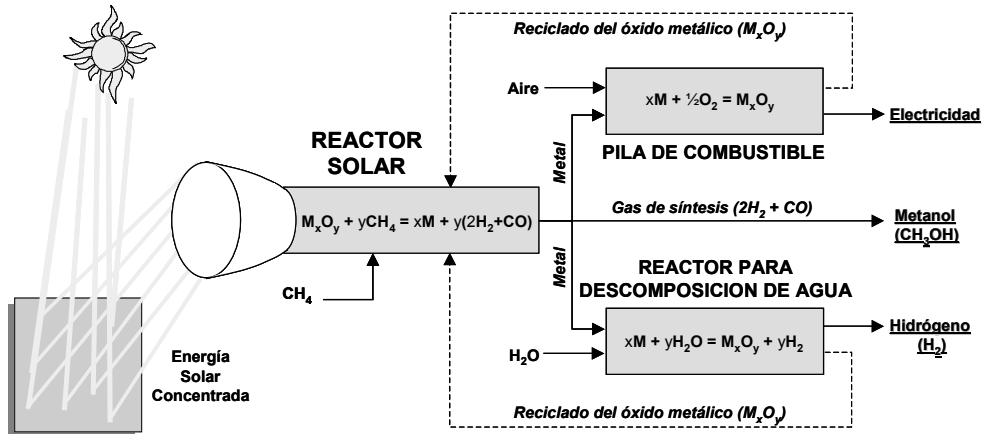


Figura 1.1. Representación esquemática para la producción de metanol y electricidad o hidrógeno utilizando energía solar como energía primaria y un óxido metálico (M_xO_y) como vehículo para almacenado y transporte de la energía (Paul Scherrer Institut) [3]

El proceso requiere el aporte de metano que ayuda a la reducción parcial del óxido metálico, obteniendo el correspondiente metal (o una valencia del óxido más baja) y gas de síntesis. En un segundo paso, el metal reacciona con agua para obtener hidrógeno (combustible) mediante la disociación exotérmica de esta, recuperándose el óxido original. Paralelamente, el gas de síntesis obtenido puede utilizarse para producir metanol (una de las principales materias primas para la industria química). Alternativamente puede usarse el metal obtenido en el primer paso para generar electricidad en una Pila de Combustible.

El diseño general para la incorporación de energía solar al proceso se basa en la utilización de un receptor solar volumétrico y un reactor tipo ciclónico en el que se introducen los reactivos originales formando una nube de partículas en suspensión que absorben la energía solar, produciendo las diferentes reacciones indicadas. El sistema trabaja a presión atmosférica y el flujo de partículas se controla a través de la continua aspiración del aire en el reactor. Con este esquema, los metales y los óxidos de metal pueden servir como un posible combustible sólido, limpio, compacto y transportable sin emisión alguna de CO₂, ni en el proceso de generación ni en su posterior utilización. Como ejemplo, en el caso del Fe, Zn y Mg, las

reacciones específicas que se tendrían en el reactor solar serían las indicadas, respectivamente, en la Ecuación 1.5, Ecuación 1.6 y Ecuación 1.7 [3].



Estos sistemas están siendo estudiados ampliamente por el Paul Scherrer Institut (PSI) en Suiza. Entre los óxidos de metal comunes, uno de los mejores candidatos para el almacenamiento energético por vía solar térmica es el ZnO, obteniendo Zn además del gas de síntesis. El metal es de por sí un excelente portador de energía, fácilmente transportable. Además el ciclo solar de ZnO podría ayudar a reducir considerablemente las emisiones de CO₂ dado que la producción mundial de Zn (unos 7 millones de tm/año), libera 66 millones de tm/año de CO₂ a la atmósfera [4].

Los procesos termoquímicos indicados anteriormente pueden producir también, en presencia de N₂, varios carburos y nitruros de interés industrial [5].

1.2.3 Reformado solar de gas natural

El reformado de gas natural (metano) es un proceso industrial muy conocido para producir gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO) que consiste en una reacción endotérmica que se realiza a 600° - 850°C ($\Delta H=206\text{kJ/mol}$) con un rendimiento global del proceso de 70-75%. El reformado de metano, según las reacciones indicadas en la Figura 1.2, resulta de gran interés como aplicación de la tecnología solar térmica, y es uno de los procesos más económicos para la obtención de hidrógeno. En el proceso convencional, la energía necesaria es normalmente suministrada quemando combustible fósil y gas residual del sistema de purificación.

Un proyecto experimental desarrollado en la PSA por el DLR (Alemania) y el CIEMAT entre 1989 y 1992, constituye un ejemplo del desarrollo experimental del proceso de reformado de metano utilizando energía solar. El objetivo era la demostración a escala real de la viabilidad del proceso para la obtención de gas de síntesis con una calidad constante. La principal contribución tecnológica fue la separación del receptor solar del sistema reformador introduciendo en el interior de este un intercambiador de aire caliente. El reformador de 170 kW se calentó convectivamente con aire caliente (1000°C, 9 bar) suministrado por un receptor solar tubular cerámico de 270 kW (Figura 1.2) [6]. La temperatura y la composición del gas de síntesis resultante puede controlarse variando el flujo y la composición de los componentes originales (metano y vapor de agua). Desarrollos posteriores efectuados por el WIS (Israel), en colaboración con el DLR han llegado a obtener

rendimientos globales del 73.5% al 78.5%, utilizando concentradores volumétricos y reformadores tubulares irradiados directamente a una escala de 480 kW.

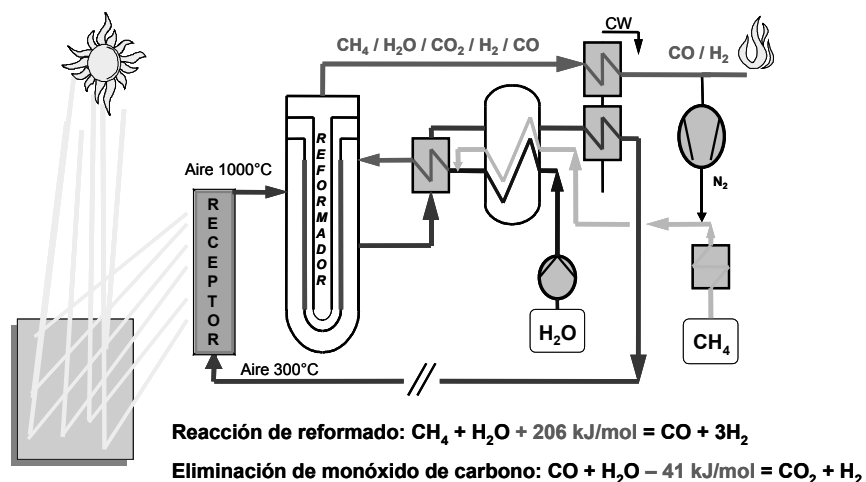


Figura 1.2. Representación esquemática de uno de los sistemas experimentales desarrollados para la producción de H_2 mediante reformado solar de metano

1.2.4 Conversión termoquímica de compuestos de carbono

Estos procesos se dirigen a la conversión termoquímica de materiales carbonáceos sólidos – principalmente biomasa – en productos mejorados (gases, bioaceites, hulla) por procesos de gasificación o pirólisis termoquímica. CNRS-LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique), en Nancy (Francia), es el principal laboratorio que ha estado estudiando este tema desde los años 70. El uso de la energía solar en este campo presenta la ventaja de poder mejorar el proceso eliminando las emisiones de productos indeseados (incluso en el procesado de carbones de baja calidad). El campo más atractivo para la energía solar es la gasificación de biomasa ya que permite incluso valorizar residuos de estos materiales y almacenar simultáneamente esta energía (Figura 1.3). El rendimiento térmico global del proceso con estos materiales oscila entre el 60 y 70%, con una potencia térmica del producto obtenido entre el 15 y 25% mayor que el producto original dado que una parte de la energía solar es convertida en energía química.

La pirólisis de la biomasa tiene lugar a unos 900°C , originando la vaporización instantánea del 80% del material. El gas resultante se lleva a un reformador solar donde se obtiene Gas de Síntesis a una temperatura de unos 1000°C , mientras que el residuo carbonizado, muy reactivo con vapor o CO_2 , puede ser gasificado en un lecho fluidizado obteniéndose una mezcla de CO , H_2 , CO_2 y H_2O que es enfriada, el agua condensada y el gas resultante comprimido [7]. De estas reacciones se pueden

obtienen también importantes cantidades de hidrocarburos que pueden ser reformados con vapor de agua y CO_2 en Gas de Síntesis adicional. Las reacciones ocurren a presiones entre 10 y 20 bar .

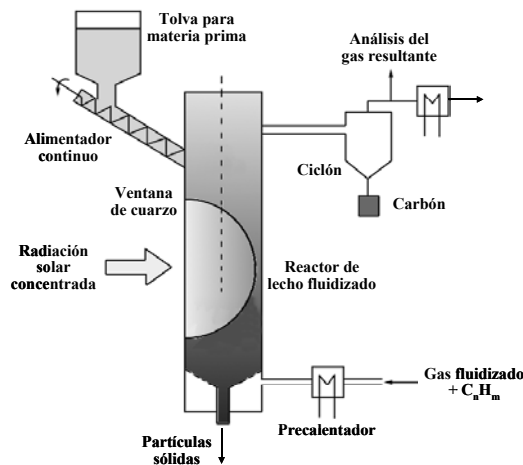


Figura 1.3. Esquema del proceso de gasificación solar de partículas sólidas de carbón y/o biomasa (Boreskov Institute of Catalysis, Rusia)

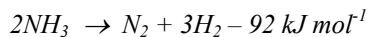
El proceso para el carbón, previamente pulverizado, es muy similar, y la única diferencia significativa es que el residuo sólido obtenido es mayor que en el caso de biomasa y el tiempo del proceso es en el orden de 10 veces superior.

Los procesos de gasificación son un campo de aplicación muy atractivos para la tecnología solar, pero hay importantes asuntos que resolver. Hay dos tipos de procesos: atmosférico y gasificación presurizada. El segundo es el más atractivo ya que no necesita aporte de aire (necesario para el aporte energético mediante combustión en el proceso convencional) lo que evita la aparición de N_2 en los productos finales que reduce notablemente su contenido energético. Sin embargo, la tecnología solar, fundamentalmente el reactor gasificador, no está aún desarrollada.

1.2.5 Disociación de amoniaco en ciclos cerrados de producción y utilización de energía

Otra posibilidad interesante de aplicación de la energía solar la constituyen los ciclos cerrados de producción y utilización de energía: lazos cerrados que utilizan una reacción química para el almacenamiento y transporte de energía solar. Los productos de reacción son transportados al lugar de consumo de la energía donde se obtienen además los reactivos originales. Con esta filosofía, la energía solar se almacena cuando hay sol, pero la energía es utilizada cuando hace falta.

Actualmente hay dos procesos de lazo cerrado en estudio: el reformado de gas natural o metano (comentado en el apartado 1.2.3) y la disociación de amoníaco. La disociación endotérmica de amoníaco puede usarse para almacenar y transportar energía solar, por medio de una reacción reversible indicada en la Ecuación 1.8, establecida industrialmente desde 1913 con materiales y tecnologías convencionales



Ecuación 1.8

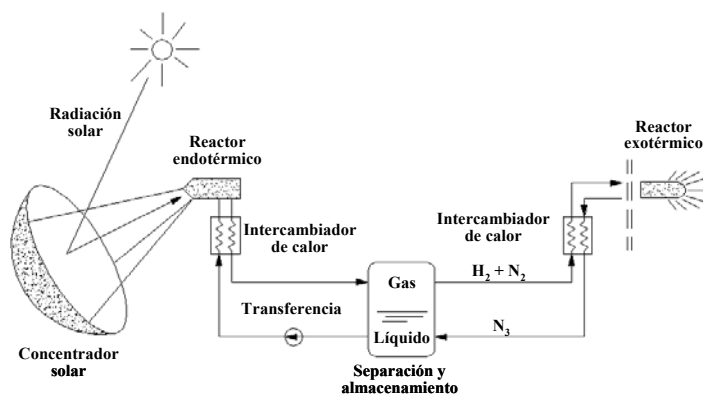


Figura 1.4. Lazo cerrado para la conversión, almacenamiento y transporte termoquímico de energía solar usando la reacción reversible de amoníaco (Australian National University)

La Figura 1.4 muestra un diagrama con la filosofía del sistema: la descomposición de amoníaco se realiza y los gases resultantes se almacenan cuando hay sol, implementando la reacción reversible cuando se necesite energía, obteniendo de nuevo el compuesto inicial y cerrando el ciclo. Una ventaja de este proceso es la ausencia de reacciones secundarias, que originan también la separación espontánea de componentes a temperatura ambiente. El almacenamiento y transferencia de todos los reactivos (amoníaco líquido y mezcla de gases $\text{H}_2\text{-N}_2$ en proporción 3:1) se origina a temperatura ambiente. Sin embargo, uno de los inconvenientes es la alta presión necesaria (unos de 300 bares), para alcanzar un rendimiento razonable lo que dificulta el aspecto tecnológico del proceso [8].

Utilizando energía solar en el proceso, el 60% de la misma puede ser transformada químicamente. Este proceso está siendo estudiado por la *Australian National University* (Australia) para un reactor multi-tubular de $340 \text{ kW}_{\text{th}}$ montado sobre un disco parabólico de 400 m^2 que concentra la radiación solar sobre el foco del mismo (como el de la Figura 1.5), para el establecimiento de futuras plantas termoquímicas basadas en campos de discos parabólicos con reactores de disociación de amoníaco.



Figura 1.5. Disco concentrador hexagonal de 400 m² formado por paneles reflectores triangulares y sistema hidráulico de elevación (Australian National University)

1.3 PROCESOS FOTOQUÍMICOS DE TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES

El uso de la luz solar para la eliminación de sustancias químicas sintéticas del medioambiente se encuentra ampliamente documentado en la literatura científica, básicamente durante los últimos 15 años. Compuestos químicos orgánicos son degradados de forma natural por la luz del sol cuando se encuentran en la atmósfera, disueltos en agua, absorbidos en superficies minerales, o se encuentran sobre las plantas. Estos ejemplos naturales de procesos fotoquímicos pasivos (sin la intervención humana) muestran el papel que puede jugar la luz solar en la destrucción medioambiental de contaminantes. El problema al que se enfrentan actualmente los científicos e ingenieros es el desarrollo de sistemas tecnológicos que puedan usar estos procesos de forma eficiente y económica para el tratamiento de problemáticas medioambientales y efluentes industriales.

1.3.1 Utilización de la luz solar para el tratamiento de contaminantes en agua (Detoxificación Solar)

La mineralización de contaminantes disueltos, tanto en agua como en gas (aire), mediante el proceso de Detoxificación Solar se basa en el uso de la interacción entre la radiación solar ultravioleta y las partículas de un semiconductor (normalmente el dióxido de titanio -TiO₂-, producto no tóxico, abundante y barato), mediante una reacción de fotocatalisis que tiene un elevado potencial de aplicación en la destrucción industrial de compuestos orgánicos tóxicos presentes en agua.

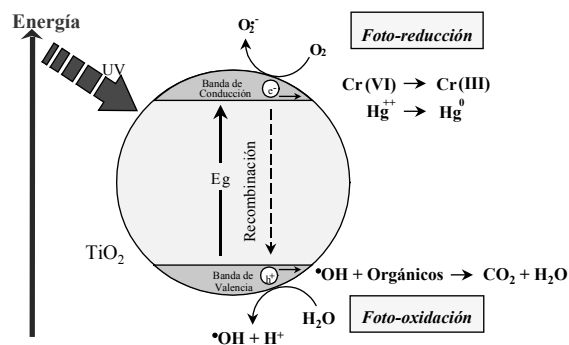
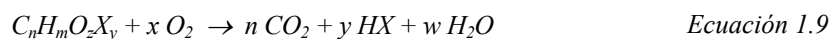


Figura 1.6. Esquema del proceso de degradación solar fotocatalítica: la activación de la partícula de catalizador mediante luz resulta en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)

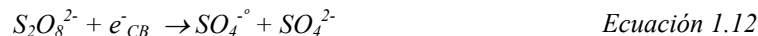
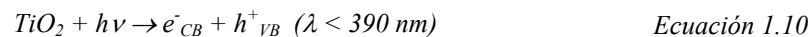
El proceso (representado en la Figura 1.6) consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar como es la radiación correspondiente al ultravioleta cercano (longitud de onda inferior a 400 nanómetros) para producir una reacción de oxidación muy energética que tiene lugar cuando dicha radiación UV activa un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno (Ecuación 1.10). En estas circunstancias se generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Ecuación 1.11) que tienen un elevado potencial de oxidación y atacan cualquier sustancia orgánica que se encuentre en el medio, dando lugar a un proceso cuyo resultado es una progresiva ruptura de enlaces hasta concluir en compuestos como el dióxido de carbono, agua y simples ácidos inorgánicos diluidos. La degradación para la gran mayoría de contaminantes es muy similar, variando únicamente el tiempo de exposición necesario en función de la diferente resistencia a la degradación de cada sustancia. En el caso de compuestos sustancias orgánicas halogenadas en general, incluidas las aromáticas, la estequiometría de degradación es la indicada en la Ecuación 1.9.



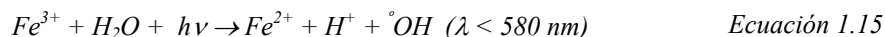
Es de resaltar el hecho de que la mayoría de procesos alternativos de tratamiento existentes, como el arrastre mediante aire o la absorción en carbón activo, no constituyen ningún tratamiento “real” en sí, sino que su objeto es eliminar los contaminantes presentes en un determinado medio para transferirlos a otro. El proceso fotocatalítico ha sido extensamente estudiado en estos últimos 15 años despertando un gran interés tanto por los prometedores resultados obtenidos como por las atractivas ventajas que presenta a la hora de su aplicación práctica:

- 1) Es un método que realmente destruye sustancias tóxicas no biodegradables hasta compuestos totalmente inocuos (Ecuación 1.9) con el atractivo de usar una energía medioambientalmente benigna como es la solar.
- 2) El proceso es capaz de mineralizar prácticamente cualquier tipo de sustancias orgánicas, incluidas mezclas complejas y compuestos difícilmente tratables por otros métodos como es el caso de dioxinas, PCBs, disolventes, pesticidas, etc.
- 4) El proceso permite la oxidación de elementos inorgánicos como los cianuros.
- 5) Al tratarse de un proceso de oxidación-reducción, la degradación mediante fotocátalisis permite realizar una reducción de metales, como la del Cr^{6+} a Cr^{3+} , simultánea a la oxidación de compuestos orgánicos.
- 6) Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso “in situ” sin necesidad de ser extraídas previamente ni transportadas.
- 7) El proceso tiene lugar a temperatura ambiente (la temperatura prácticamente no tiene influencia alguna).
- 8) Puede ser usado en combinación con cualquier otro tratamiento convencional, lo que permite su fácil integración en procesos industriales.

En las múltiples experiencias realizadas por el CIEMAT, NREL (USA) y otras muchas instituciones científicas de todo el mundo se han destruido completamente, mediante procesos fotocatalíticos con luz solar, compuestos orgánicos de carácter tóxico disueltos en agua, en principio en baja concentración y recientemente se ha conseguido degradar con éxito aguas residuales industriales con mezclas muy complejas de contaminantes y con varios cientos de mg/L de contenido de carbono orgánico. Otras experiencias han incluido la mineralización de pesticidas, el tratamiento de alpechín o la decoloración de aguas residuales procedentes de la industrial textil. Los procesos fotocatalíticos pueden ser homogéneos (disolución) o heterogéneos (suspensiones, procesos sólido-gas, etc). El proceso de detoxificación solar mediante TiO_2 es un ejemplo de proceso heterogéneo; este puede ser mejorado mediante la adición de persulfato, según las siguientes reacciones:



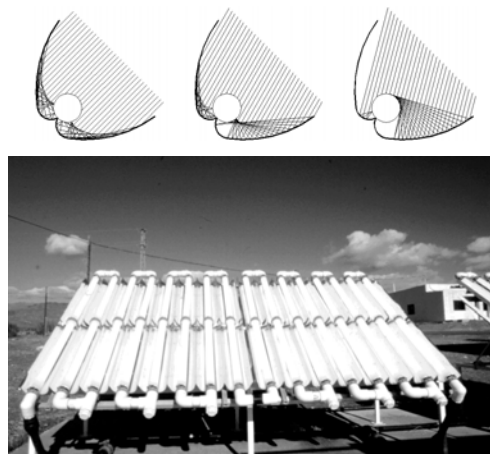
En el caso de procesos fotocatalíticos homogéneos para el tratamiento de aguas, el proceso más estudiado es el denominado Foto-Fenton, que se basa en la irradiación con luz UV-VIS (ultravioleta-visible) de H_2O_2 y Fe^{2+} [9]. La generación de radicales hidroxilo se produce de acuerdo con las siguientes reacciones:



La tecnología para llevar a cabo el proceso es además muy simple y se basa en colectores modificados únicamente para optimizar la eficiencia óptica en la captación de la radiación solar UV. De la experiencia obtenida por el CIEMAT en la PSA, los compuestos (CPCs) (Figura 1.7), han dado un resultado óptimo por su sencillez, simplicidad y bajo coste [10]. Otras ventajas son:

- 1) Fabricación sencilla.
- 2) Inversión reducida y bajos costes de operación y mantenimiento.
- 3) Operación sencilla sin apenas necesidad de supervisión.
- 4) Permiten usar la radiación solar ultravioleta difusa, lo que es una importante ventaja.

Figura 1.7. Reflexión de luz en un colector CPC y ejemplo de un colector solar de este tipo



1.3.2 Destrucción catalítica de contaminantes en efluentes gaseosos mediante radiación solar

Otra importante aplicación de los procesos de Detoxificación Solar es la destrucción catalítica de contaminantes orgánicos en emisiones gaseosas. El objetivo tecnológico aquí es el desarrollo de tecnologías eficientes para la destrucción de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) usando catalizadores basados en monolitos. La necesidad de tales tecnologías viene de la clara relación existente entre los oxidantes fotoquímicos y su negativa incidencia sobre la salud humana, vegetación, materiales, etc. Estos oxidantes son la consecuencia de la interacción natural que tiene lugar entre productos de combustión como el CO, NO, NO₂, SO₂, etc. y los VOCs. Debido a la actividad industrial muchos compuestos aromáticos, como tolueno, xileno, etc, se encuentran normalmente en la atmósfera urbana. La fotocatalisis heterogénea puede suponer una importante herramienta para el tratamiento catalítico de emisiones gaseosas mediante la irradiación continua de un catalizador basado en TiO₂. El importante trabajo desarrollado en este campo durante los últimos 10 años, sobre todo por investigadores japoneses y norteamericanos, ha demostrado que la fotocatalisis puede destruir una amplia

variedad de contaminantes a media y baja temperatura, incluyendo aldehidos, alcoholes, hidrocarburos ligeros, disolventes clorados, aromáticos, etc. Sin embargo aún no existe un claro consenso en la comunidad científica internacional acerca de los mecanismos que rigen el proceso de detoxificación en fase gaseosa.

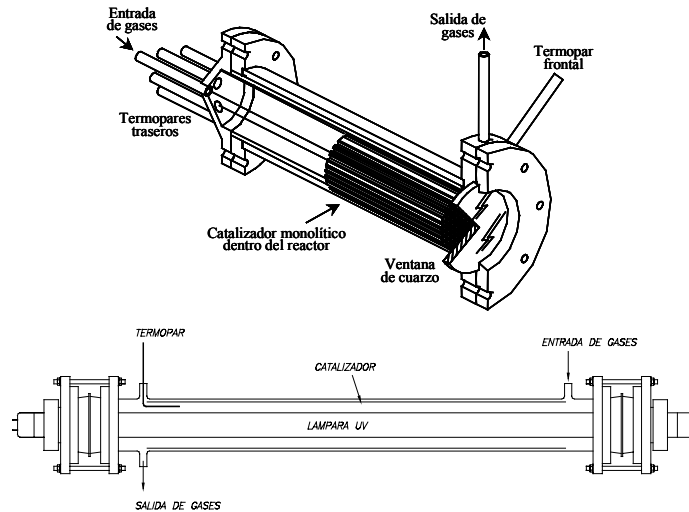


Figura 1.8. Ejemplos de reactores desarrollados por el CIEMAT para la degradación fotocatalítica de contaminantes gaseosos utilizando luz solar (arriba) o eléctrica (abajo)

La foto-oxidación de compuestos aromáticos en presencia de radicales $\bullet\text{OH}$ tiene por lo tanto un elevado potencial de aplicación para aplicaciones de química atmosférica (descontaminación, purificación de aire, desodorización, etc). El uso de la energía solar para estos procesos presenta as ventajas de no necesitar energía fósil externa, no generar NO_x ni sustancias resultado de combustión incompleta (no existe combustión alguna), se evita la emisión de CO_2 y se consigue una menor emisión final gaseosa. Esto representa una oportunidad para pequeños sistemas basados en concentradores solares o incluso discos parabólicos móviles para la destrucción “in situ” de emisiones tóxicas.

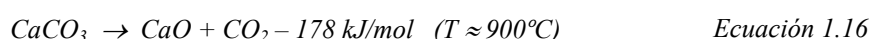
En este sentido y con respecto a la tecnología, el principal objetivo es el diseño y optimización del reactor para conseguir, utilizando radiación solar, tanto elevados tiempos de residencia como elevados niveles de degradación. La utilización, para ello, de receptores volumétricos parece una de las mejores posibilidades dado que se trata de concepto ampliamente probado en aplicaciones térmicas y proporciona excelentes resultados en absorción fotónica [11]. En estos reactores, los fotones concentrados son volumétricamente absorbidos con una eficiencia superior a la de los recortes tubulares, resultando además más sencillos de operar que los lechos fluidizados. La Figura 1.8 muestra dos ejemplos de reactores desarrollados por el

CIEMAT, basados en catalizadores monolíticos situados en su interior. Resulta importante destacar que cualquier desarrollo realizado con tecnología solar puede ser utilizado en aplicaciones basadas en lámparas eléctricas, y viceversa.

1.4 UTILIZACIÓN DE LA ENERGÍA SOLAR EN OTROS PROCESOS QUÍMICOS

1.4.1 Producción solar de cemento

La producción mundial de cemento tienen una alta emisión específica de CO₂ (unos 0.9 kg CO₂ por kg de clinker), con una contribución del 5% a las emisiones globales antropogénicas de CO₂. Estas emisiones pueden ser reducidas sustancialmente utilizando energía solar en la descomposición térmica de cal viva, que es el principal paso endotérmico en la producción de cemento (Ecuación 1.16).



Esta reacción es altamente endotérmica ($\Delta H \approx 477 \text{ kWh/tm de CaCO}_3$) razón por la cual la industria cementera requiere una alta aportación de energía térmica (aprox. 0,9 kWh por kg de producto). Debido a ello, puede tener sentido la integración de la energía solar térmica en la producción industrial de cemento, basándose en reactores de tipo ciclónico situados en el foco de un Sistema Receptor Central. Este reactor puede ser abierto a la atmósfera (apertura sin ventana) dado que la reacción de calcinación puede producirse en presencia de aire y la absorción efectiva de la luz solar concentrada puede conseguirse formando una nube de gas y partículas que se encuentran girando en el interior de la cavidad del reactor.

Las experiencias realizadas hasta la fecha por el PSI (Paul Scherrer Institut), han obtenido los siguientes prometedores resultados: 1) Grado de calcinación: 85%; 2) Rendimiento de la conversión química: 15%; 3) Eficiencia global del proceso: 88% [12]. Sin embargo, un estudio económico preliminar realizado por una importante empresa del sector indica que una planta híbrida (solar/convencional) de producción de cemento resulta, hoy en día, como mínimo un 5% más cara que la tecnología convencional basada en combustibles fósiles como fuente de energía.

1.4.2 Producción de metales y substratos cerámicos

La extracción convencional de metales a partir de sus óxidos, mediante procesos térmicos y electrolíticos, se caracteriza por su alto consumo energético y su polución ambiental asociada, resultando también muy atractiva la aplicación aquí de la energía solar. Los mismos termoquímicos ya descritos en el apartado 1.2.2 (para

producción de hidrógeno, gas de síntesis o electricidad) pueden también usarse para la obtención de metales y substratos cerámicos. El primer paso es la reducción carbotérmica (utilizando carbón o gas natural) de óxidos de metal produciendo metales y gas de síntesis en una reacción endotérmica a alta temperatura. La reacción general es la que ya se indicó en la Figura 1.1. Los sistemas de óxidos de metal / gas natural más prometedores para la utilización de energía solar son: $[\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4]$ y $[\text{ZnO} + \text{CH}_4]$ [3]. El PSI y el CNRS-LSGC Nancy están trabajando intensamente tanto en el desarrollo de reactores (Figura 1.9) como en la optimización de los parámetros del proceso (temperatura, presión, flujo solar, etc).

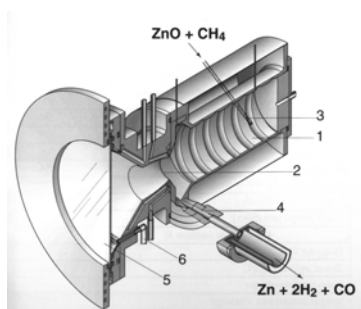


Figura 1.9. Reactor solar para la producción de Zn y Gas de Síntesis diseñado por PSI (Suiza): 1) Cavity receptora; 2) Apertura para entrada de radiación; 3) Flujo de entrada; 4) Flujo de salida; 5) Ventana para luz solar; 6) Flujo de gas auxiliar (Paul Scherrer Institut)

La misma reducción carbotérmica con carbón de óxido de metal mencionada en el capítulo anterior puede utilizarse para la producción de carburos y nitruros metálicos, de interés comercial debido a su elevada dureza, excelente resistencia a la corrosión, alto punto de fundición y bajo coeficiente de expansión térmica. El esquema general del proceso, que tiene lugar a altas temperaturas (1300 K a 2350 K) [5]. Compuestos como CaC_2 , AlN , Fe_3C y Mn_3C pueden obtenerse utilizando energía solar concentrada en atmósfera de N_2 o inerte.

1.4.3 Síntesis de compuestos de alto valor añadido

Las reacciones de síntesis fotoquímica, normalmente eficientes y selectivas, ofrecen acceso a varios productos industriales importantes que no pueden ser razonablemente producidos de otra forma y, además, generalmente de un alto valor añadido. Sin embargo, su introducción industrial algunas veces se resiente por su alto coste de inversión, operación y mantenimiento. Contrario a esto, la fotoquímica solar no necesita lámparas y puede tener bajos costes de operación y mantenimiento. El proceso de síntesis fotoquímica necesita generalmente de un sensibilizador (azul de metileno, rosa de bengala, etc), que es el producto que absorbe la radiación solar (en un intervalo específico de longitudes de onda), pasa a un estado excitado y conduce el proceso fotoquímico mediante la posterior transferencia de energía al reactivo que sufre la transformación en el producto de la reacción [13]. Las reacciones fotoquímicas se pueden clasificar en dos grupos:

- Rendimiento cuántico $\gg 1$ (típicamente reacciones de cadena lateral)
- Rendimiento cuántico ≈ 1 (reacciones fotoquímicas quasi-estequiométricas)

Este último grupo (luz visible necesaria en cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas) ocupa hoy un lugar minoritario en la industria debido principalmente a los altos costes de operación resultantes de la generación artificial de fotones (electricidad y lámparas), constituyendo un campo claro de aplicación para la fotoquímica solar. En estos casos la eficiencia media de la transformación de combustibles fósiles en electricidad y posteriormente en fotones útiles, es bastante baja perdiéndose una gran parte de la energía en calor, debiendo añadir los gastos adicionales de refrigeración y tener en cuenta la vida limitada de las lámparas en aplicaciones industriales. También se debería de tener en cuenta la contribución ecológica que supone la incorporación de la energía solar al proceso. Todo esto hace que, aunque una planta fotoquímica solar solo pueda ser operada durante las horas de sol, los costes puedan resultar competitivos en determinadas aplicaciones.

La tecnología solar para aplicaciones sintéticas fotoquímicas se ha establecido principalmente en Alemania y España, siendo el DLR la principal institución que se encuentra trabajando en el tema desde principios de los 90. Su principal contribución ha sido la demostración de la viabilidad de determinados procesos y el desarrollo de la tecnología (fotorreactor) para la utilización de la luz solar.

1.4.4 Obtención de fulerenos y filamentos de carbono

Las sustancias denominadas fulerenos fueron sintetizadas por primera vez en la universidad de Rice Houston, en 1985, por Robert Curl, Richard Smalley y Harold Kroto, recibiendo por ello el Premio Nóbel en 1996. Los fulerenos son unas grandes moléculas formadas únicamente por carbonos (C_{60} , C_{80}) con la particularidad de formar una estructura quasi-esférica completamente cerrada delimitada por hexágonos (Figura 1.10). El interés de estas estructuras surge de la posibilidad de utilizar este “contenedor” para transportar otras moléculas sin ninguna interacción externa física o química. La lista de posibles aplicaciones, desde la industria farmacéutica hasta refinerías de petróleo es muy amplia.

Los filamentos de carbono o nanotubos fueron descubiertos por el Dr. Irijima (NEC, Japón) en 1993; estos tienen la misma estructura que los fulerenos, pero formando tubos largos cerrados en ambos extremos (Figura 1.10). La propiedad más sorprendente de los nanotubos es su capacidad natural de asociación en largas cadenas cuya resistencia puede ser equivalente a 1 cm^2 de cable de acero.

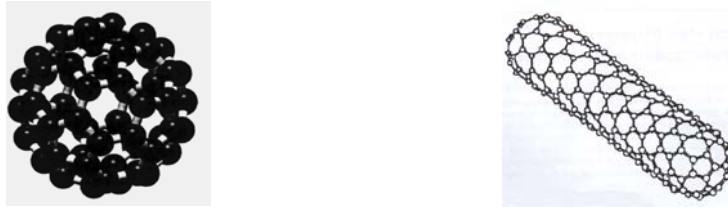


Figura 1.10. Fulereo C60 (izquierda) y filamento de carbón o nanotubo (derecha)

La producción de estas sustancias no es sencilla ya que se necesita radiación solar concentrada (en el rango de 1000 a 1300 W/cm²) para vaporizar grafito en argón inerte en la atmósfera a unos 2700°C. Esto es muy difícil de obtener por medio de tecnologías “convencionales” basadas en láser o en arco eléctrico. Cuando este gas está enfriado, los fulerenos y las estructuras de filamentos de carbono se obtienen por agrupamiento natural de los átomos de carbono. Parámetros como los ingredientes de composición, los catalizadores utilizados, la temperatura, la fuente de energía, etc., juegan un papel determinante en el proceso [14]. El proceso de síntesis solar de fulerenos y nanotubos está siendo desarrollado por CNRS-IMP (Odeillo, Francia) en colaboración con la Universidad de Montpellier (Francia).

1.5 ENTORNO DE I+D

A pesar del importante potencial de aplicación, a medio y largo plazo, de los diferentes procesos indicados a lo largo del capítulo y del importante esfuerzo de Investigación y Desarrollo realizado en los últimos años, todavía queda un largo camino hasta llegar a una amplia aplicación comercial. Hasta la fecha, la mayoría de las posibles aplicaciones de químicas solar han sido solo investigadas a escala de laboratorio. La consecución de una eventual apertura de mercados significa que ha de realizarse un importante esfuerzo en cuanto al estudio de costes y economía de estos procesos. Ello implica una optimización de las tecnologías actuales, el desarrollo de otros, y la realización de ensayos de viabilidad a pequeña y mediana escala para unidades de baja y alta concentración solar, desde temperatura ambiente hasta los 2000°C. El reformado de gas natural para su conversión en hidrocarburos ha sido el primer proceso solar que se ha ensayado a una escala superior a los 100 kW, y ello ha tenido lugar durante la década de los 90 [15].

La demostración de procesos seleccionados con la participación de la industria allanará el camino para la realización industrial a gran escala, resultando decisivos para su futuro éxito a largo plazo la viabilidad y el coste de los mismos. Para estimular la implantación de la tecnología solar hay que demostrar las ventajas económicas y valorar adecuadamente los riesgos que comporta. En este sentido, en la Unión Europea, particularmente en Francia, Alemania y España, se han

introducido, durante los últimos 20 años, desarrollos tecnológicos que van desde el laboratorio a pequeñas demostraciones a escala para la calificación de los procesos de química solar. Ha habido también desarrollos en Australia, Israel, Japón, Rusia, Estados Unidos y Suiza. Todos ellos están relacionados, fundamentalmente, con el reformado de gas natural, disociación de agua, destrucción combinada alta-temperatura/alto-flujo de residuos tóxicos y reciclado de materias primas secundarias, conversión termomecánica de materiales carbonáceos, procesos metalúrgicos, tratamiento de alto flujo de materiales, síntesis fotoquímica, y la destrucción fotoquímica de contaminantes en aguas residuales y gases.

Los logros alcanzados en estos desarrollo deben de servir de base para definir y alcanzar las principales metas de Investigación, Desarrollo y Demostración (ID+D) que se plantean en el campo de la Química Solar para los próximos 20 años. Estas metas deberán estar enfocadas, básicamente, a aportar viabilidad técnica, fiabilidad y economía a largo plazo de aquellas aplicaciones industriales pioneras que puedan servir de referencia para un campo posterior de aplicaciones más amplio [15]. Más específicamente, los principales objetivos que podrían definir el entorno actual de ID+D para la incorporación de la energía solar en procesos químicos serían:

- Avance efectivo hacia la producción de los “combustibles del futuro” que permitan el almacenamiento de la energía solar.
- Reciclado de materiales y detoxificación de residuos tóxicos.
- Aporte de un sustituto a la electricidad en procesos fotoquímicos, fotocatalíticos y térmicos que permita la síntesis solar de productos de alto valor añadido.
- Optimización de las condiciones de operación referentes a las interacciones entre la radiación solar y nubes de partículas fijas o en circulación.
- Demostración de la fiabilidad de la operación de sistemas solares a largo plazo.
- Realización de diseños detallados de reactores solares, para procesos específicos, que trabajen en condiciones extremas de alta temperatura y alto flujo, seleccionando los materiales adecuados. Esto implica un exhaustivo conocimiento de las propiedades físicas de los materiales en esas condiciones extremas.
- Elaboración de sistemas y procedimientos apropiados para garantizar parámetros estables en procesos operados bajo condiciones de discontinuidad solar.

Es evidente que la consecución de todos estos objetivos no es algo sencillo. Sin embargo, dado que existen numerosas aplicaciones potencialmente interesantes para aplicar la radiación solar concentrada en procesos químicos, en el actual contexto de presupuestos de investigación limitados la ingeniería solar debe de concentrarse un número reducido de procesos clave que permitan abrir las puertas a un conjunto más amplio de aplicaciones. Además, la experiencia ganada en estos procesos clave servirán indudablemente de guía para otros desarrollos.

Es importante tener en cuenta, a la hora de buscar la consecución de los objetivos indicados anteriormente, apoyarse los puntos fuertes que tiene la luz solar concentrada. En este sentido, la radiación solar puede cumplir más funciones que el simple reemplazo de un combustible fósil ya que puede ser una pieza clave en la

consecución de avances tecnológicos muy significativos e importantes con respecto a los procesos convencionales. Ejemplos de ello pueden ser los siguientes:

- La radiación solar concentrada permite alcanzar unas densidades de flujo de calor muy superiores a las disponibles mediante calentamiento convencional.
- La radiación solar concentrada permite situar los reactivos a muy alta temperatura en un volumen limitado cuyo entorno se puede encontrar a temperatura ambiente.
- El calentamiento radiante está libre de materia, al contrario que los métodos convencionales, lo que permite evitar contaminaciones tanto en los reactivos como en los productos de reacción.

1.6 DESARROLLO DE PROCESOS DE QUÍMICA SOLAR EN ESPAÑA: OPORTUNIDADES Y FUTURO

En el contexto general de la situación de la I+D indicado en el apartado anterior, el CIEMAT ostenta una clara posición de liderazgo mundial en el desarrollo tecnológico de los procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes en general (Sección 1.3), y en el tema de tratamiento de aguas en particular.



Figura 1.11. Planta de Detoxificación Solar. HIDROCEN S.L. (Arganda del Rey, Madrid)

Este tipo de aplicaciones, tremendamente atractivas desde un punto de vista medioambiental, ha suscitado también un importante interés industrial lo que le ha permitido al CIEMAT liderar un importante esfuerzo de desarrollo tecnológico, con la colaboración de múltiples empresas, instituciones, universidades y centros de investigación europeos. Este esfuerzo se ha visto recientemente plasmado en la instalación en Madrid de la primera planta industrial de Detoxificación Solar que se instala en el mundo (Figura 1.11) donde la energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso [10]. Esta situación va a permitir al CIEMAT la posibilidad de seguir liderando en los próximos años tanto la investigación científica como el desarrollo y optimización de la tecnología, orientando la misma hacia la resolución de problemáticas específicas en España en un primer término.

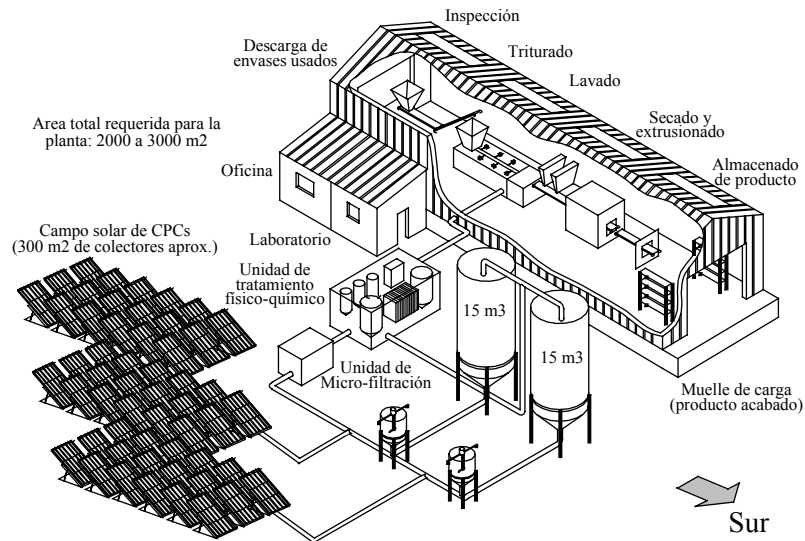


Figura 1.12. Vista de una posible planta de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios, incorporando un sistema de detoxificación solar para el tratamiento del agua de lavado. Proyecto liderado por el CIEMAT.

Un ejemplo de estas posibilidades es el ejemplo de proyecto de investigación representado en la Figura 1.12, que permitiría el tratamiento de aguas contaminadas con residuos de productos químicos fitosanitarios (pesticidas) y que podría hacer factible, por ejemplo, el reciclado del plástico de los envases de estos productos en el área de agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos) de la provincia de Almería, donde se consumían en 1995 unas 5.200 Tm. de pesticidas generando aproximadamente 1.5 millones de envases residuales de plástico usados [16]. La instalación de una planta de Detoxificación para el tratamiento del agua de lavado de los envases de plástico triturados que permita el reciclado de dichos envases ya que, una vez usados, estos envases aún contienen una pequeña parte de su producto inicial por lo que deben de ser catalogados como residuos tóxicos y peligrosos, debiendo por consiguiente recibir un tratamiento específico [9].

Dadas las bondades del proceso y la simplicidad y economía de la tecnología necesaria, estos sistemas han despertado el interés en multitud de otras posibles aplicaciones dado que, en todo el mundo, la purificación de aguas contaminadas es una pieza clave en la protección medioambiental. En particular, el CIEMAT ha demostrado que los tratamientos solares de aguas contaminadas se pueden aplicar con éxito a aquellos contaminantes que solo pueden ser degradados muy lentamente o no pueden ser tratados por procedimientos sencillos como el biológico.

1.7 CONCLUSIONES

Todas las fuentes de energía de nuestro planeta tienen su origen en el Sol, existiendo en la actualidad un consenso respecto a la necesidad de reemplazar, a medio y largo plazo, el suministro de energías fósiles que se originaron hace millones de años y que hoy solo se consumen, por otras fuentes de energía renovables. Aunque este es un objetivo a medio y largo plazo, la creciente preocupación medioambiental está imponiendo el concepto de desarrollo sostenible y, a la vez, el desarrollo global de sistemas energéticos sostenibles será muy difícil sin una participación sustancial de las fuentes de energías renovables. La energía solar es la más abundante, uniforme y disponible de todas las fuentes de energía renovables: la energía solar recibida por la Tierra cada diez días es equivalente a todas las reservas conocidas de petróleo, carbón y gas.

Los procesos de química solar cubren un amplio rango de aplicaciones y se ha demostrado técnicamente viable, aunque las tecnologías no pueden considerarse lo suficientemente desarrolladas en la mayoría de los casos para poder alcanzar también la viabilidad comercial y económica. La producción de portadores de energía, de forma que se consiga un almacenamiento de la energía solar, es el principal objetivo de la química solar. Para conseguirlo se requiere todavía un importante desarrollo tecnológico, aunque los avances que se han conseguido en los últimos 20 años han sido también muy importantes y fruto, todos ellos, de una estrecha colaboración internacional. El procesado de productos químicos es también un campo interesante de aplicación de la tecnología química solar, pero su desarrollo tecnológico debe ir en paralelo con la producción solar de combustibles.

A corto plazo las tecnologías más prometedoras son la Detoxificación Solar y el reciclado de residuos. En el primer caso la tecnología puede considerarse prácticamente lista para el mercado, gracia a los desarrollos realizados por el CIEMAT. Demostraciones exitosas muestran que hay aplicaciones donde estas tecnologías pueden ya competir, pero todavía necesitan el empuje final. En estas, al igual que en cualquier otra aplicación, se debe evaluar que los procesos de química solar sean técnicamente viables y razonables desde el punto de vista económico.

1.8 REFERENCIAS

- [1]. Glatzmaier, G., Blake, D. y Showalter, S. (1998). Assessment of Methods for Hydrogen Production Using Concentrated Solar Energy. Informe: NREL/TP-570-23629. National Renewable Energy Laboratory (USA).
- [2]. Steinfeld, A. (1997). High-Temperature Solar Chemistry for CO₂ Mitigation in the Extractive Metallurgical Industry. *Energy – The International Journal*, **22** (2/3), pp. 311-316.
- [3]. Steinfeld, A., Frei, A., Jun, P., Wuillemin, D. (1995). Solar Thermal Production of Zinc and Syngas Via Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming Process. *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, pp. 793-804.

- [4]. Steinfeld, A., Frei, A., Kuhn, P. y Wuillemain, D. (1995). Solar Thermal Production of Zinc and Syngas via Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming Processes. *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol. **20**, No. 10, pp. 793-804.
- [5]. Murray, J., Steinfeld, A. y Fletcher, E.A. (1995). Metals, Nitrides and Carbides via Solar Carbothermal Reduction of Metal Oxides. *Energy*. Vol. **20**, No. 7, pp. 695-704.
- [6]. Böhmer, M., Langnickel, U., Rodríguez, J.A., Sánchez, M., Valverde, A. (1992). Solar Steam Reforming of Methane. En Actas del *6th Int. Symp. on Solar Thermal Concentrated Tech.*, 28 Sept-2 Oct, Mojácar, Almería, España. pp. 987-994. Editorial Ciemat.
- [7]. Epstein, M., Spiewak, I., Funken, K.-H., Ortner, (1994). Review of the Technology for Solar Gasification of Carbonaceous Materials. En Actas del *ASME/JSME/JSES International Solar Energy Conference*. 27-30 Marzo, San Francisco, California, USA. pp. 79-91, The American Society of Mechanical Engineers.
- [8]. Lovegrove, K., Luzzi, A., Kreetz, H., Kohlenbach, P. (2000). Dish Based Continuous Solar Thermo Power Using Ammonia. En Actas del *10th Int. Symp. on Solar Thermal Concentrated Tech.*, 8-10 Marzo, Sydney (Australia). H. Kreetz, K. Lovegrove, W. Meike (Eds). pp. 59-64.
- [9]. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*. Vol **54**, pp. 309-319.
- [10]. Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.-H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F., Rangel, C.M. (1999). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* Vol. **67**, Nos. 4-6, pp. 317-330.
- [11]. Blanco, J.; Avila, P.; Bahamonde, A.; Alvarez, E.; Sánchez, B.; Romero, M. (1996). Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. *Catalysis Today C*. Vol. **29**, pp. 437-442.
- [12]. Imhof, A. (1996). Decarbonization of Limestone with Solar Energy. En Actas del *8th Int. Symp. on Solar Thermal Concentrated Tech.*, 6-11 Octubre, Colonia, Alemania. Becker, M., Böhmer, M. (Eds). Vol. 3, pp. 1293-1308. C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [13]. Funken, K.-H., Ortner, J. (1999). Technologies for the Solar Photochemical and Photocatalytic Manufacture of Specialities and Commodities: A Review. *Z. Phys. Chem*. Vol. **213**, pp. 99-105.
- [14]. Fields, C., Pitts, J.R., Mischler, D., Bingham, C., Lewandowski, A., Schulz, D.L., Bekkedahl, T.A., Jones, K.M., Heben, M.J. (1996). An update on Solar Fullerene production at the National Renewable Energy Laboratory. En Actas del *8th Int. Symp. on Solar Thermal Concentrated Tech.*, 6-11 Octubre, Colonia, Alemania. Becker, M., Böhmer, M. (Eds). Vol. 3, pp. 1293-1308. C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [15]. Funken, K.-H., Sattler, C., Richter, C., Tamme, R., Blanco, J., Lédé, J. (2001). Solar Chemistry. Position paper of EUREC Agency. En prensa.
- [16]. Blanco, J., Malato, S., Richter, C. (1996). Solar Photocatalytic Technology to the Treatment of Water Contaminants from the Agriculture Activity in the Mediterranean Area. En Actas del *Mediterranean Conference on Renewable Sources for Water Production*. 10-12 Junio, Santorini, Grecia. pp. 147-152, CRES