

Trabajo de Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería de la Energía

**Desarrollo de un modelo de funcionamiento de
electrolizadores alcalinos autopresurizados, para la
optimización de su sistema de control**

MEMORIA

Autores: Eric Fabrega
Bruno Rendé Huertas

Director: Juan Ricardo Lauretta
Martín David

Convocatoria: Julio 2020



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
Industrial de Barcelona



RESUMEN

En el marco de colaboración con el equipo de investigación del Laboratorio de Hidrógeno del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), en el presente trabajo se desarrolla un modelo matemático de la eficiencia de Faraday, utilizando la herramienta MATLAB, para la optimización del sistema de control de un electrolizador alcalino autopresurizado. El modelo obtenido podrá ser utilizado para alcanzar los objetivos de la investigación; a saber, diseñar y construir un electrolizador capaz de producir hidrógeno y oxígeno a una presión de 200 bar, permitiendo almacenar los gases directamente y evitar así etapas de compresión que encarecen y complejizan la totalidad del proceso.

Debido a las condiciones sanitarias particulares en que se realiza el proyecto y a los impedimentos que se han dado, todo ello vinculado a la pandemia mundial del Covid-19, se han utilizado datos experimentales antiguos para la realización del modelo, en concreto de los años 2018 y 2019, poco adaptados para la elaboración del mismo. Así pues, el trabajo incluye un análisis completo de los resultados obtenidos a partir de dichos experimentos y de las posibles desviaciones que se producen. Estos resultados permiten determinar cuáles son las variables que más influyen en la eficiencia de Faraday y, por lo tanto, aquellas sobre las que deben dirigirse los esfuerzos para mejorar el funcionamiento del electrolizador. Además, se presentan una serie de recomendaciones y futuros planes para la optimización del modelo desarrollado.

ABSTRACT

In the framework of collaboration with the research team of the Hydrogen Laboratory of the Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), a mathematical model of the Faraday efficiency is developed in this work, using MATLAB tool, for the optimization of the control of a self-pressurized alkaline electrolyzer. The model obtained, may be used to achieve research objectives; as designing and building an electrolyzer capable of producing hydrogen and oxygen at a pressure of 200 bar, allowing the gases to be stored directly and thus avoiding compression stages that make the entire process more expensive and complex.

Due to the particular sanitary conditions in which the project is carried out and the impediments that have arisen, all linked to the worldwide Covid-19 pandemic, old experimental data have been used to achieve the model, specifically from the years 2018 and 2019, not very suitable for the elaboration of it. Thus, the work includes a complete analysis of the results obtained from these experiments and of the possible deviations that occur. These results allow us to determine which are the variables that influence the most the Faraday efficiency and, therefore, those on which efforts should be directed to improve the operation of the electrolyzer. In addition, a series of recommendations and futures plans are presented for the optimization of the developed model.

SUMARIO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
1. GLOSARIO.....	8
2. PREFACIO.....	1
2.1. Origen del proyecto.....	1
2.2. Motivación.....	1
3. INTRODUCCIÓN.....	3
3.1. Objetivos del proyecto.....	3
3.2. Alcance del proyecto.....	4
CAPÍTULO 1. Conocimientos previos a la realización del modelo.....	5
4. PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL.....	5
4.1. Consumo mundial de energía.....	5
4.2. Escenarios energéticos futuros.....	10
4.3. Consecuencias energéticas del Covid-19.....	14
5. EL HIDRÓGENO.....	16
5.1. Propiedades elementales y marco histórico.....	16
5.2. Pilas de combustible.....	18
5.3. Almacenamiento.....	21
5.4. Métodos de producción.....	25
6. ELECTRÓLISIS DEL AGUA.....	29
6.1. Marco histórico y principio de funcionamiento.....	29
6.2. Aspectos a tener en cuenta de la electrólisis del agua.....	30
6.2.1. Barreras energéticas.....	30
6.2.2. Aspectos termodinámicos.....	32
6.3. Principales tipos de electrolizadores.....	35
6.3.1. Electrolizadores Alcalinos.....	35
6.3.2. Electrolizadores de Membrana de Intercambio Protónico (PEM).....	37
6.3.3. Electrolizadores de Óxido Sólido.....	38
6.3.4. Comparación de los distintos tipos de electrolizadores.....	39
7. ELECTROLIZADOR ALCALINO.....	41
7.1. Curva característica I-U.....	41
7.2. Rendimientos del electrolizador alcalino.....	42
7.2.1. Eficiencia de Faraday.....	42

7.2.2.	Eficiencia de voltaje	43
7.2.3.	Rendimiento del electrolizador.....	44
CAPÍTULO 2. Elaboración del modelo.....		46
8. MODELADO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY DEL ELECTROLIZADOR ALCALINO AUTOPRESURIZADO		46
8.1.	Descripción del electrolizador de alta presión bajo estudio	46
8.2.	Estado del arte.....	47
8.3.	Consideraciones iniciales e hipótesis.....	52
8.4.	Cálculos y modelo experimental	54
8.5.	Análisis de resultados	57
8.5.1.	Estudio de los ensayos válidos y tabla de resultados.....	60
8.5.2.	Tabla de resultados y comentarios	82
8.6.	Modelo teórico	87
8.7.	Comparación modelo teórico con otros modelos	91
8.7.1.	Modelo teórico vs Resultados experimentales	91
8.7.2.	Modelo teórico vs Modelos del estado del arte	92
9. FUTUROS PLANES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL MODELO		94
CONCLUSIONES		98
AGRADECIMIENTOS		100
BIBLIOGRAFÍA.....		101
ANEXOS.....		107
Anexo A. Descripción de las mediciones experimentales		107
Anexo B. Código de MATLAB para la calibración de los niveles de gas – “CalibracionNivel.mat”		110
Anexo C. Dimensiones medidas para las secciones de tuberías y accesorios		111
Anexo D. Plano del electrodo del electrolizador bajo estudio.....		112
Anexo E. Código de MATLAB para graficar los ensayos – “graficaEnsayo.mat”.....		113
Anexo F. Ejemplo de código para el cálculo de la eficiencia de Faraday con cálculo del volumen de gas en el mismo ensayo – “TestExp105054.mat”.....		115
Anexo G. Ejemplo de código para el cálculo de la eficiencia de Faraday con cálculo del volumen de gas en otro ensayo – “TestExp150921.mat”		119
Anexo H. Código para la elaboración del modelo matemático de la eficiencia de Faraday – “Modelo_teorico_Faraday.mat”		124
Anexo I. Código para el cálculo del volumen de líquido consumido por la reacción del ensayo número 3 – “Volumen_liquido.mat”		126

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 ELECTROLIZADOR ALCALINO AUTOPRESURIZADO DEL ITBA.....	3
FIGURA 4.1 PERSPECTIVAS DEMOGRÁFICAS MUNDIALES, 1990-2100 [5].....	5
FIGURA 4.2 CONSUMO TOTAL DE ENERGÍA FINAL POR FUENTE, MUNDO 1990-2017 [6]	6
FIGURA 4.3 CONSUMO TOTAL DE ENERGÍA FINAL POR SECTOR, MUNDO 1990-2017 [6].....	7
FIGURA 4.4 SUMINISTRO TOTAL DE ENERGÍA PRIMARIA POR FUENTE, MUNDO 1990-2017 [6]	8
FIGURA 4.5 EMISIONES TOTALES DE CO ₂ POR FUENTE DE ENERGÍA, MUNDO 1990-2017 [6]	8
FIGURA 4.6 EMISIONES MUNDIALES DE CO ₂ RELACIONADAS CON LA ENERGÍA, 1900-2020 [7]	9
FIGURA 4.7 PARTICIPACIÓN RENOVABLE (ENERGÍAS RENOVABLES MODERNAS) EN EL CONSUMO FINAL DE ENERGÍA (ODS 7.2), MUNDO 1990-2016 [6]	10
FIGURA 4.8 GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD RENOVABLE POR FUENTE (NO COMBUSTIBLE), MUNDO 1990- 2017 [6].....	10
FIGURA 4.9 REDUCCIONES DE EMISIONES DE CO ₂ POR MEDIDA EN EL ESCENARIO DE DESARROLLO SOSTENIBLE EN RELACIÓN CON EL ESCENARIO DE POLÍTICAS ESTABLECIDAS, 2010-2050 [7].....	12
FIGURA 4.10 CAMBIO EN EL CONSUMO DE PETRÓLEO Y ELECTRICIDAD ENTRE LOS AÑOS 2000 Y 2018 [6]...	13
FIGURA 4.11 CAMBIO EN EL CONSUMO DE PETRÓLEO Y ELECTRICIDAD EN EL ESCENARIO DE POLÍTICAS DECLARADAS ENTRE LOS AÑOS 2018 Y 2040 [6].....	13
FIGURA 4.12 CAPACIDAD DE GENERACIÓN DE ENERGÍA INSTALADA POR TIPO DE FUENTE EN EL ESCENARIO DE POLÍTICAS DECLARADAS, 2000-2040 [6].....	14
FIGURA 5.1 TRAGEDIA DEL HINDENBURG DEL 6 DE MAYO 1937, LAKEHURST, NUEVA JERSEY [16].....	17
FIGURA 5.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE [21].....	19
FIGURA 5.3 A LA IZQUIERDA, LA 'BATERÍA DE GAS' DE GROVE Y A LA DERECHA EL DISPOSITIVO DE GROVE QUE ALIMENTA UNA ELECTRÓLISIS [29].....	20
FIGURA 5.4 COMPARATIVA DE LA ENERGÍA NECESARIA PARA COMPRIMIR HIDRÓGENO Y METANO [21]	22
FIGURA 5.5 ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN HIDRUROS METÁLICOS [21]	24
FIGURA 5.6 CENTRAL SOLAR TÉRMICA DE ALTA TEMPERATURA DE GANSU (CHINA), 100 MW [21]	27
FIGURA 5.7 EJEMPLO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR TERMÓLISIS EN UNA CENTRAL NUCLEAR [21]....	27
FIGURA 5.8 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO [12].....	28
FIGURA 6.1 CIRCUITO ELÉCTRICO ANÁLOGO A LAS RESISTENCIAS DE UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS DE AGUA [42]	31
FIGURA 6.2 VALORES ABSOLUTOS DE SOBREPOTENCIAL Y CAÍDA ÓHMICA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE [42].....	34
FIGURA 6.3 VALOR ABSOLUTO DEL POTENCIAL DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, A 1 BAR DE PRESIÓN [42].....	34
FIGURA 6.4 ESQUEMA BÁSICO DE UNA CELDA UNITARIA DE ELECTRÓLISIS [42]	35
FIGURA 6.5 ESQUEMA DE UN ELECTROLIZADOR MONOPOLAR [42]	36
FIGURA 6.6 ESQUEMA DE UN ELECTROLIZADOR BIPOLAR [42]	37
FIGURA 6.7 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS TIPO PEM [42].....	38
FIGURA 6.8 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS DE ÓXIDO SÓLIDO [42]	39
FIGURA 7.1 CURVA CARACTERÍSTICA U-I TÍPICA PARA UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA A ALTA Y BAJA TEMPERATURA [62].....	42
FIGURA 7.2 EFICIENCIA DE VOLTAJE EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE UN ELECTROLIZADOR ALCALINO OPERANDO A 7 BAR DE PRESIÓN [62].....	44
FIGURA 7.3 RENDIMIENTO DEL ELECTROLIZADOR EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE A UNA PRESIÓN DE OPERACIÓN DE 7 BAR [62].....	45

FIGURA 8.1 P&ID DEL ELECTROLIZADOR DEL LABORATORIO DE HIDRÓGENO [63].....	46
FIGURA 8.2 PUBLICACIÓN DE NUEVOS MODELOS DE ELECTRÓLISIS DESDE EL AÑO 1990 [82].....	48
FIGURA 8.3 EFICIENCIAS DE FARADAY EN FUNCIÓN LA DENSIDAD DE CORRIENTE OBTENIDAS EN LOS TRABAJOS DE ULLEBERG (IZQUIERDA) Y ESPINOZA (DERECHA) [51] [95].....	51
FIGURA 8.4 EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE EN EL TRABAJO DE ULLEBERG [51].....	52
FIGURA 8.5 CALIBRACIÓN DE LOS NIVELES DE GAS	56
FIGURA 8.6 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180426_143344 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	61
FIGURA 8.7 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180426_150921 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	62
FIGURA 8.8 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180426_154600 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	63
FIGURA 8.9 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180426_161618 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	64
FIGURA 8.10 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180426_165337 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	65
FIGURA 8.11 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180503_111615 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	66
FIGURA 8.12 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180503_114028 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	67
FIGURA 8.13 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180503_120444 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	68
FIGURA 8.14 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180503_122956 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	69
FIGURA 8.15 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180503_125352 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	70
FIGURA 8.16 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180508_172806 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	71
FIGURA 8.17 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180509_165223 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	72
FIGURA 8.18 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180509_171613 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	73
FIGURA 8.19 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180510_145257 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	74
FIGURA 8.20 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180510_154102 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	75
FIGURA 8.21 GRÁFICO DEL ENSAYO 20180510_152908 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	76
FIGURA 8.22 GRÁFICO DEL ENSAYO 20190404_105054 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	77
FIGURA 8.23 GRÁFICO DEL ENSAYO 20190405_142216 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	78
FIGURA 8.24 GRÁFICO DEL ENSAYO 20190412_112856 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	79
FIGURA 8.25 GRÁFICO DEL ENSAYO 20190412_121044 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	80
FIGURA 8.26 GRÁFICO DEL ENSAYO 20190412_132046 OBTENIDO MEDIANTE LA FUNCIÓN DE MATLAB 'GRAFICAENSAYO.M'.....	81

FIGURA 8.27 GRÁFICO DE LOS NIVELES DE GAS SIN APROXIMACIÓN (IZQUIERDA) Y CON APROXIMACIÓN (DERECHA) DE ESTOS MISMOS PARA EL CÁLCULO DE V_0	84
FIGURA 8.28 DE ARRIBA A ABAJO, INFLUENCIA DEL VOLUMEN DE GAS V_0 SOBRE LA EFICIENCIA DE FARADAY A 40 Y 50 °C, RESPECTIVAMENTE	85
FIGURA 8.29 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE A 40°C (ROJO) Y A 50 °C (AZUL)	86
FIGURA 8.30 MODELO EXPERIMENTAL DE LA EFICIENCIA DE FARADAY	86
FIGURA 8.31 FITEO DE LAS EFICIENCIAS DE FARADAY EXPERIMENTALES A 40 °C Y 50°C USANDO DIFERENTES ECUACIONES EMPÍRICAS. DE ARRIBA ABAJO, ECUACIÓN 9.3, 9.4, 9.5 A 40 °C Y 9.3 A 50°C, RESPECTIVAMENTE	88
FIGURA 8.32 MODELO TEÓRICO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY A 40°C (ROJO) Y 50°C (AZUL)	89
FIGURA 8.33 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE A 40°C (ROJO) Y 50°C (AZUL)	90
FIGURA 8.34 COMPARACIÓN DEL MODELO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY	91
FIGURA 8.35 COMPARACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DEL MODELO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO ..	92
FIGURA 8.36 COMPARACIÓN DEL MODELO TEÓRICO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY OBTENIDO CON EL DEL TRABAJO DE ULLEBERG	92
FIGURA 8.37 COMPARACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE DEL TRABAJO DE ULLEBERG.....	93
FIGURA 0.1 MODELO MATEMÁTICO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY	98

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 5.1 LÍMITES DE INFLAMABILIDAD, DETONACIÓN Y TEMPERATURA DE LLAMA DE ALGUNOS GASES Y COMBUSTIBLES [19-25].....	17
TABLA 5.2 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS GRANDES FAMILIAS DE PILAS DE COMBUSTIBLE [21] [30]	20
TABLA 5.3 TIPOS DE REFORMADO DE COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO [21] ...	25
TABLA 6.1 COMPARATIVA DE LAS PRINCIPALES TECNOLOGÍAS DE ELECTRÓLISIS DEL AGUA.....	40
TABLA 8.1 RESUMEN DE TODOS LOS ENSAYOS DE LOS QUE SE DISPONE PARA REALIZAR EL ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY	58
TABLA 8.2 EFICIENCIAS DE FARADAY OBTENIDAS SIN Y CON APROXIMACIÓN DE LOS NIVELES DE GAS (APROX. = APROXIMACIÓN DE LOS NIVELES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO).....	82
TABLA 8.3 COEFICIENTES Y ECUACIONES EMPÍRICOS DE LA EFICIENCIA DE FARADAY OBTENIDOS.....	89
TABLA 9.1 INFLUENCIA DEL CONSUMO DE LÍQUIDO EN LA EFICIENCIA DE FARADAY PARA EL ENSAYO NÚMERO 3	96

1. GLOSARIO

A continuación se presenta una lista con todas las variables y abreviaturas que aparecen a lo largo del texto, así como una pequeña descripción de cada una:

A: Área del electrodo [m²]

a₁, a₂, a₃, a₄, a₅, a₆, a₇: Coeficientes empíricos de la eficiencia de Faraday [AD, A m⁻², A m⁻² °C⁻¹, A m⁻² °C⁻², A² m⁻⁴, A² m⁻⁴ °C⁻¹ y A² m⁻⁴ °C⁻²]

B₁, B₂, B₃, B₄: Coeficientes empíricos de la eficiencia de Faraday [AD, AD, A, A °C⁻¹, A °C⁻², respectivamente]

CorrienteMed: Corriente media [A]

CP: Paquete de celdas (*Cell Pack*)

CS: Sistema de refrigeración (*Cooling System*)

DC: Ciclo de trabajo (*Duty Cycle*)

DESPRE: Despresurización

E: Potencial eléctrico [V]

E_{celda}: Potencial eléctrico de la celda [V]

E⁰_{rev}: Potencial reversible en condiciones estándar [V]

E⁰_{tn}: Potencial termoneutral en condiciones estándar [V]

E_{rev}: Potencial reversible termodinámico [V]

E_{tn}: Potencial termoneutral [V]

EIA: Administración de Información Energética de Estados Unidos

F: Constante de Faraday [$F = 96.485,3365$ C/mol]

f₁, f₂: Coeficientes empíricos de la eficiencia de Faraday [A² m⁻⁴, AD]

GNL: Gas Natural Licuado

h_{H2}: Altura de hidrógeno [m]

h_{O2}: Altura de oxígeno [m]

I: Corriente [A]

IEA : Agencia Internacional de la Energía

INTER: Interrupción

IP: Bomba de inyección de agua (*Injection Pump*)

IR_{celda}: Caída de potencial de la celda [V]

J: Densidad de corriente [A/cm²]

k: Conductividad específica [Ω/m]

ke: Equivalente electroquímico [kg/C]

L: Longitud [m]

LID: Límite Inferior de Detonación

LII: Límite Inferior de Inflamación

LSI: Límite Superior de Inflamación

m: Masa [g]

M: Masa molar [kg/mol]

M_{H20}: Masa molar del agua [kg/kmol]

MOFs: Enrejados metal-orgánicos (*Metal-Organic Frameworks*)

MWNT: Nanotubos de carbono a pared múltiple (*Multi-Walled Nanotubes*)

n: Número de moles [mol]

n_c: Número de celdas conectadas en serie

ñ_{H2}: Caudal molar de hidrógeno [mol/s]

n_{H2}: Moles de hidrógeno producido [kmol]

n_{iones}: Cantidad de iones transferidos

NivelH2: Nivel de hidrógeno [AD]

NivelO2: Nivel de oxígeno [AD]

n_{liq}: Moles de líquido consumido [kmol]

NO _x : Óxidos de nitrógeno	R _{cir} : Resistencia global del circuito externo [Ω]
n _{prod} : Moles de gas producidos entre t ₁ y t ₂ [kmol]	R _{iones} : Resistencia del electrolito [Ω]
OCDE : Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico	R _{membrana} : Resistencia de la membrana [Ω]
OLH: Línea de salida de hidrógeno (<i>Output line H₂</i>)	R _{tot} : Resistencia total equivalente [Ω]
OLO: Línea de salida de oxígeno (<i>Output line O₂</i>)	s,t: Coeficientes por sobrevoltaje en electrodos
OLs: Líneas de salida de gas (<i>Output lines</i>)	SC: Cámaras de separación de gas (<i>Separation Chamber</i>)
OPERO: Operación	SCH: Cámara de separación de hidrógeno (<i>Separation Chamber H₂</i>)
p: Presión [Pa]	SCO: Cámara de separación de oxígeno (<i>Separation Chamber O₂</i>)
PRESUR: Presurización	SPE: Electrolito de polímero sólido (Solid Polymer Electrolyte)
PT: Tanque de presión (<i>Pressure Tank</i>)	T: Temperatura [K]
PTFE: Politetrafluoroetileno	t: Tiempo [s]
PV: Energía solar fotovoltaica	t ₀ : Último instante del período de interrupción
q,Q: Carga eléctrica [C]	t ₁ , t ₂ : Instante inicial y final, respectivamente, del período de cálculo de la eficiencia de Faraday
Q _e (T): Demanda térmica a una temperatura [kJ]	V: Volumen [m ³]
Q _{ref} : Potencia calorífica disipada del electrolizador por el sistema de refrigeración [kW]	V ₀ : Volumen inicial de gas [m ³]
R: Constante universal de los gases ideales [<i>R = 8,314 kJ/kmol·K</i>]	V ₁ : Volumen de gas con consumo de líquido [m ³]
R, r: Resistencia óhmica [Ω]	V _{H₂} : Volumen de hidrógeno [m ³]
R1 y R1': Resistencias del circuito eléctrico externo [Ω]	V _{liq} : Volumen de líquido consumido [m ³]
R _{ánodo} : Resistencia relacionada al ánodo [Ω]	V _{O₂} : Volumen de oxígeno [m ³]
R _{burbujas,H₂} : Resistencia relacionada a la formación de burbujas de gas en el cátodo [Ω]	W _T : Potencia eléctrica consumida por el electrolizador [kW]
R _{burbujas,O₂} : Resistencia relacionada a la formación de burbujas de gas en el ánodo [Ω]	z: Número de electrones transferidos por la reacción
R _c : Radio de la cámara de separación [m]	Z _{H₂} : Número de electrones transferidos por moles de agua
R _{cátodo} : Resistencia relacionada al cátodo	ΔG(T): Variación de energía libre de Gibbs [kJ]
R _{celda} : Resistencia de la celda [Ω]	

ΔG : Trabajo útil máximo [J]	$\eta_{E,real}$: Eficiencia real del electrolizador
ΔP : Potencia teórica necesaria que aportar para producir un caudal de hidrógeno [kW]	η_E : Eficiencia del electrolizador
$\Delta S(T)$: Entropía a una temperatura T [kJ/kg.K]	$\eta_{F,0}$: Eficiencia de Faraday sin consumo de líquido [%]
ΔV : Diferencia de potencial eléctrico [V]	$\eta_{F,1}$: Eficiencia de Faraday con consumo de líquido [%]
ΔG^0 : Variación de energía libre de Gibbs en condiciones estándar [kJ]	η_F : Eficiencia de Faraday
ΔH^0 : Diferencia de entalpía [kJ/mol]	η_U : Eficiencia de voltaje
η : Sobrepotencial necesario que aplicar en la celda	ρ_{H20} : Densidad del agua [kg/m ³]
$\eta_{ánodo}$: Eficiencia del ánodo	
$\eta_{cátodo}$: Eficiencia del cátodo	

2. PREFACIO

2.1. Origen del proyecto

Las energías renovables están experimentando un inmenso desarrollo en los últimos años y cada vez se hace más frecuente su implementación. Por contra, tal crecimiento supone una gran inestabilidad de cara a la red, debido a la variabilidad e impredecibilidad que suponen dichas fuentes. Con el objetivo de garantizar estabilidad y seguridad energética entran en juego los sistemas de almacenamiento de energía. Ejemplos típicos de vectores energéticos son, los de almacenamiento de energía en forma química como las baterías o las pilas, en forma de energía potencial como el agua contenida en una presa o en forma de energía cinética como los volantes de inercia, entre otros. En este contexto, el hidrógeno puede tener un papel clave. En un principio, dicho combustible se obtiene mediante procesos químicos en los que intervienen combustibles fósiles, pero también se puede lograr a través de un proceso de electrólisis del agua alimentado por electricidad producida a partir de fuentes de energía renovables, alcanzando así ese modelo energético deseado más sostenible.

Con esta visión, en el Laboratorio de Hidrógeno del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), se ha diseñado y construido un electrolizador alcalino autopresurizado para la producción de hidrógeno y oxígeno a alta presión. El hecho de producir los gases a alta presión ayuda a reducir o incluso a eliminar las etapas de compresión necesarias en el caso de trabajar con un electrolizador común de baja presión y de pretender almacenarlo. De este modo se reducen los costes asociados a la compresión y también al almacenamiento del hidrógeno. Cabe decir que el proyecto del electrolizador autopresurizado aún se encuentra en fase de investigación y desarrollo. Por ahora se ha logrado trabajar con presiones de entre 130 y 135 bar, obteniendo unas purezas del 99,5% para el hidrógeno y del 98,8% para el oxígeno. La intención es alcanzar los 200 bar de presión y analizar la posibilidad de alcanzar mayores presiones aún.

Así pues, el presente trabajo final de máster nace de la propuesta por parte de los investigadores Ricardo Lauretta y Martín David de unirnos a su equipo de trabajo y aportar nuestro granito de arena a la investigación, incidiendo en uno de los temas del electrolizador que aún no se ha estudiado en profundidad.

2.2. Motivación

Dada la problemática energética y medioambiental actual, el desarrollo de soluciones técnicas económicamente viables para la producción y el consumo de energías limpias está en el centro de muchas investigaciones alrededor del mundo. Para nosotros, alumnos del Máster Universitario en Ingeniería Industrial con especialidad en Energías (Universitat Politècnica de Catalunya-UPC) en el caso de Bruno y del Máster Universitario en Ingeniería de la Energía con especialidad en Energías Renovables (UPC) en el caso de Eric, formar parte de un grupo de investigación que trata este tema es una oportunidad única para contribuir a la incesante lucha, aportando las máximas ganas e interés, así como los conocimientos adquiridos a lo largo de los años como estudiantes. Además, la investigación que se está llevando a cabo en el Laboratorio de Hidrógeno del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA) trata un tema todavía poco utilizado en el mundo de la energía, pero que empieza a desarrollarse en muchas partes del mundo, por lo que las perspectivas de futuro son grandes. Dicho tema se refiere a la producción de hidrógeno para la generación

de electricidad, pero que también puede ser utilizado para el transporte. El hidrógeno es considerado como el combustible del futuro, puesto que puede ser consumido sin generar contaminación alguna a través de una pila de combustible, produciendo agua y energía eléctrica, o de un motor en correctas condiciones. Por otra parte, la producción de hidrógeno mediante electrólisis puede utilizar electricidad que provenga de energías renovables, creando así un ciclo de producción y consumo totalmente limpio.

Otra motivación para la realización de este proyecto es la posibilidad de trabajar con un dispositivo único, puesto que se creó exclusivamente para esta investigación, y que produce un combustible de características especiales. Analizar su funcionamiento, llevar a cabo ensayos en él y manipular este combustible es una oportunidad única para nosotros de aprender acerca de esta tecnología, aunque la situación sanitaria no nos permitió llegar a los dos últimos puntos.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Objetivos del proyecto

El principal objetivo de este trabajo es el de colaborar en el desarrollo de un modelo de funcionamiento de un electrolizador alcalino autopresurizado para la optimización de su sistema de control. Más exactamente, dicha colaboración se traducirá en el desarrollo de un modelo matemático de la eficiencia de Faraday del electrolizador alcalino autopresurizado diseñado y construido en el Laboratorio de Hidrógeno de la sede de Parque Patricios del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (Figura 3.1). Los resultados obtenidos permitirán determinar cuáles son las variables que más influyen en la eficiencia de Faraday y, por lo tanto, aquellas sobre las que se debe actuar para mejorar el funcionamiento del electrolizador. Para alcanzar este objetivo, se establecen los siguientes objetivos intermedios:

- Estudiar de la literatura los modelos ya existentes de electrolizadores alcalinos, así como los que tratan el concepto de la eficiencia de Faraday en este tipo de dispositivo.
- Calcular e interpretar la eficiencia de Faraday del equipo en distintas condiciones operativas a partir de datos experimentales, los cuales corresponden a ensayos realizados sobre el electrolizador bajo estudio en los años 2018 y 2019.
- Elaborar el modelo teórico de la eficiencia de Faraday y validarlo.
- Participar en la optimización del modelo proponiendo recomendaciones y planes futuros.

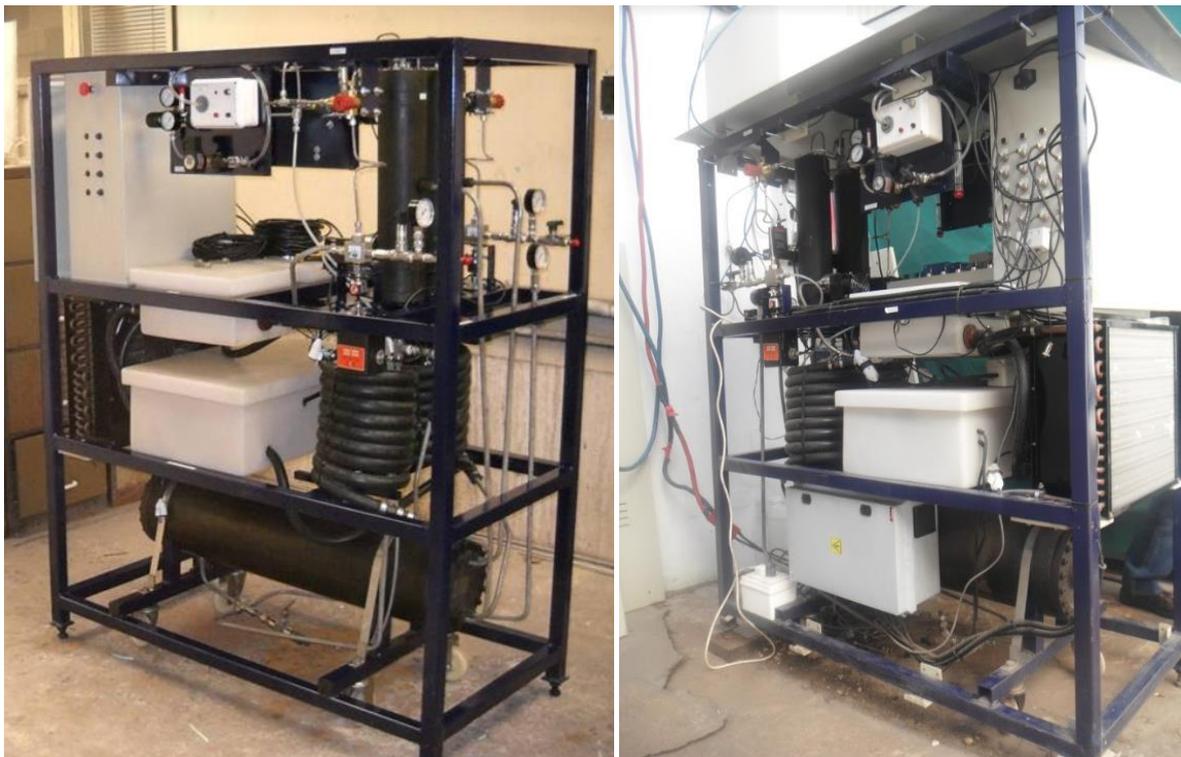


Figura 3.1 Electrolizador alcalino autopresurizado del ITBA

3.2. Alcance del proyecto

De los muchos conceptos y parámetros a analizar en un electrolizador, el presente trabajo se reduce al estudio de la eficiencia de Faraday. Como se ha comentado anteriormente, el proyecto del electrolizador del Laboratorio de Hidrógeno del ITBA se encuentra en fase de investigación y desarrollo. Así pues, existen conceptos y parámetros que por ahora no se han estudiado en profundidad o se han dado por supuestos. Este es el caso de la eficiencia de Faraday, la cual se supuso del 90%. Por medio de la realización de un modelo matemático de la misma se podrá validar tal suposición y aportar robustez al proyecto.

Por otra parte, con motivo de la pandemia del Covid-19 han surgido limitaciones físicas durante la realización del presente trabajo. Es cierto que pudimos acceder a las instalaciones de la sede de Parque Patricios del ITBA, donde se encuentra el electrolizador bajo estudio, durante el mes de marzo y pudimos analizar su funcionamiento, así como empaparnos de literatura relacionada, pero no pudimos realizar ensayos personalizados para el cálculo de la eficiencia de Faraday a distintos valores de temperatura o presión, entre otros factores variables, con motivo del confinamiento obligatorio impuesto por el gobierno. Así pues, el modelo se crea a partir de ensayos realizados sobre el equipo durante los años 2018 y 2019. También se proponen planes de futuro que se podrían realizar para la optimización del modelo generado cuando no haya impedimentos.

CAPÍTULO 1. Conocimientos previos a la realización del modelo

4. PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL

4.1. Consumo mundial de energía

El mundo actual está marcado por una serie de profundas disparidades energéticas: la brecha entre la promesa de energía para todos y el hecho de existir alrededor de 840 millones de personas que no tienen acceso a electricidad [1]; la brecha entre las últimas evidencias científicas que destacan la necesidad de recortes cada vez más rápidos en las emisiones globales de gases de efecto invernadero y los datos que muestran que las emisiones relacionadas con la energía alcanzaron otro máximo histórico en 2018 [2]; la brecha entre las expectativas de transiciones de energía rápidas impulsadas por energías renovables y la realidad de los sistemas energéticos actuales en los que la dependencia de los combustibles fósiles sigue siendo obstinadamente alta; y la brecha entre la calma en los mercados de petróleo bien abastecidos y la persistente inquietud por las tensiones e incertidumbres geopolíticas. Es por ello que, más que nunca, las personas encargadas de la de decisiones energéticas deben analizar detenidamente y con base en la evidencia cuál es su posición y las implicaciones de las decisiones que toman.

Además, la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA, U.S. Energy Information Administration) prevé un crecimiento del consumo mundial de energía de casi el 50% entre 2018 y 2050 [4.3]. La mayor parte de este crecimiento provendrá de regiones donde el consumo de energía está impulsado por un fuerte crecimiento económico, particularmente en los países de Asia no pertenecientes a la OCDE [4]. Hay que tener en cuenta también el crecimiento de la población mundial (Figura 4.1).



Figura 4.1 Perspectivas demográficas mundiales, 1990-2100 [5]

A continuación se muestran una serie de gráficos que han sido extraídos de la base de datos y estadísticas de la Agencia Internacional de la Energía (*IEA, International Energy Agency*) [6].

En la Figura 4.2 se muestra la evolución mundial en el consumo total de energía final por tipo de fuente, es decir, de energía refinada y apta para ser utilizada en todas las aplicaciones que demanda la sociedad. Se hace notable el aumento del consumo de energía final a lo largo de los años. A pesar de que sigue habiendo alrededor de un 11% de la población mundial sin acceso a electricidad, la tendencia de los países a electrificarse de forma plena es cada vez mayor y, con los años, este porcentaje se ha ido reduciendo. Aunque no se aprecie con claridad en el gráfico, desde 2010 se empieza a consumir de forma significativa energía de fuentes renovables modernas como la energía eólica o solar, siendo más o menos una constante el consumo de energía a partir de biocombustibles y residuos. A pesar de ello, el consumo de combustibles fósiles continúa representando la inmensa mayoría: en 2017, el consumo de gas natural, productos del petróleo y carbón fue, aproximadamente, del 15,5%, 40% y 10,5%, respectivamente.

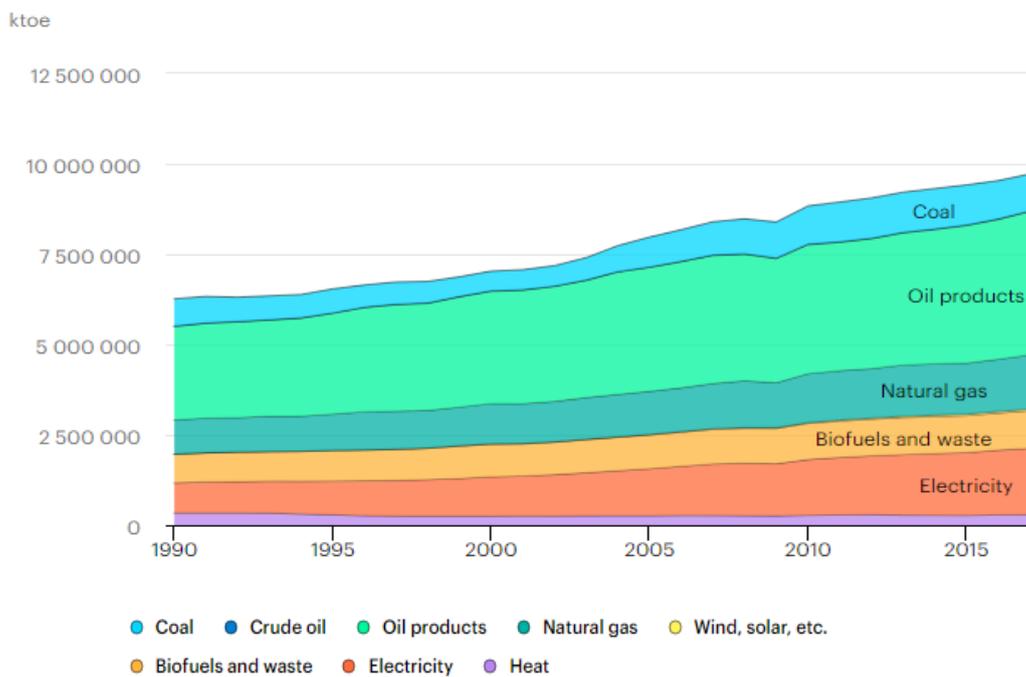


Figura 4.2 Consumo total de energía final por fuente, Mundo 1990-2017 [6]

Asimismo, en la Figura 4.3 se vuelve a mostrar la evolución mundial del consumo total de energía final, esta vez por sector. En 2017, los sectores con más consumo de energía fueron el de la industria y el transporte, representando un 29% y un 28,9% del total, y creciendo con los años. Con una tendencia algo más constante en los últimos tiempos, en 2017 el sector residencial representó un 21% del consumo total de energía final.

Por otra parte, en la Figura 4.4 se muestra el suministro total de energía primaria por fuente en el mundo, es decir, de toda aquella forma de energía disponible en la naturaleza antes de ser convertida o transformada. En este caso, las fuentes que reinan en el suministro de energía primaria son el petróleo, gas natural y carbón, representando en 2017 un 32%, 22% y 27% del total, respectivamente. El aumento del uso de combustibles fósiles

se hace notable, pero respecto al porcentaje total parece que empiezan a perder fuerza, aunque aún de manera muy leve, debido al uso de energías renovables como la eólica y solar, que en 2017 representaban un 2% del total. En el gráfico se observa claramente su evolución creciente con los años. También ayuda el uso de energía proveniente del agua (*hydro*) y de biocombustibles y residuos, representando en 2017 un 2,5% y 9,5% del total, aunque en estos casos su contribución a lo largo de los años es bastante constante.

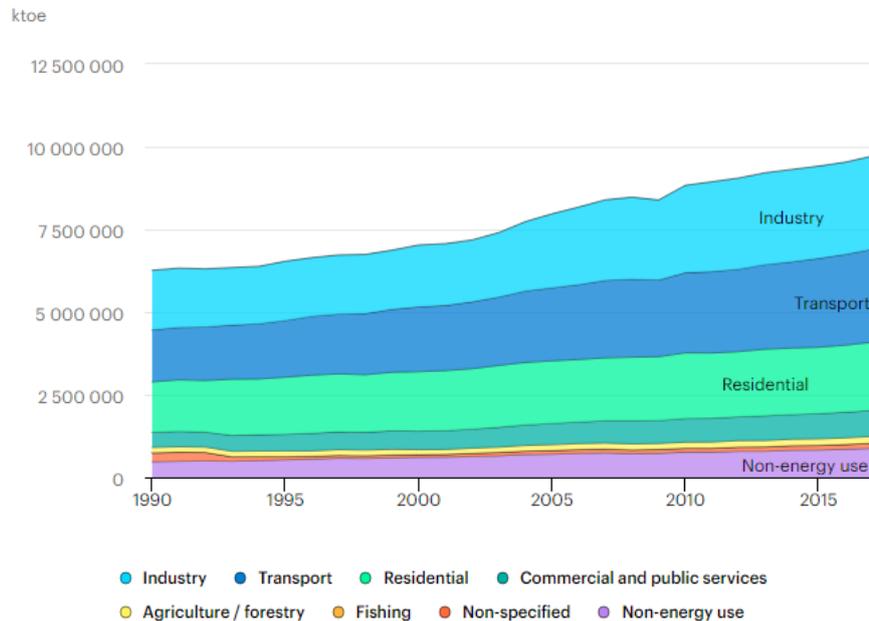


Figura 4.3 Consumo total de energía final por sector, Mundo 1990-2017 [6]

Consecuentemente, este uso mayoritario de combustibles fósiles provoca unas emisiones de CO₂ cada vez mayores con el paso de los años (ver Figura 4.5), lo cual hace que el modelo energético seguido hasta ahora sea insostenible. Es evidente que hay que hacer uso, cada vez más, de las energías renovables y buscar otras alternativas, como mejorar la eficiencia de los procesos. *“The world urgently needs to put a laser-like focus on bringing down global emissions. This calls for a grand coalition encompassing governments, investors, companies and everyone else who is committed to tackling climate change.”* [4] Son las palabras del Dr Fatih Birol, Director Ejecutivo de la IEA.

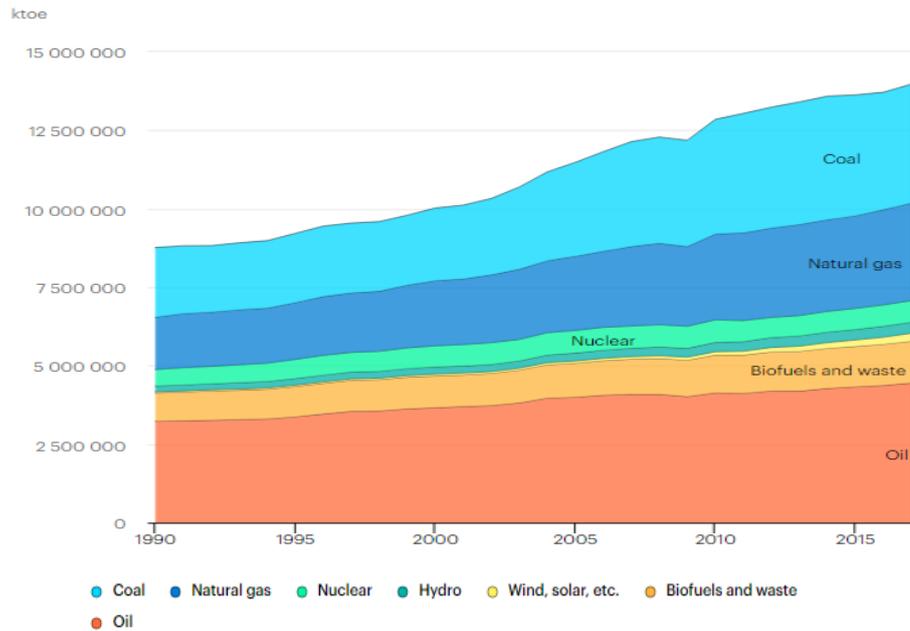


Figura 4.4 Suministro total de energía primaria por fuente, Mundo 1990-2017 [6]

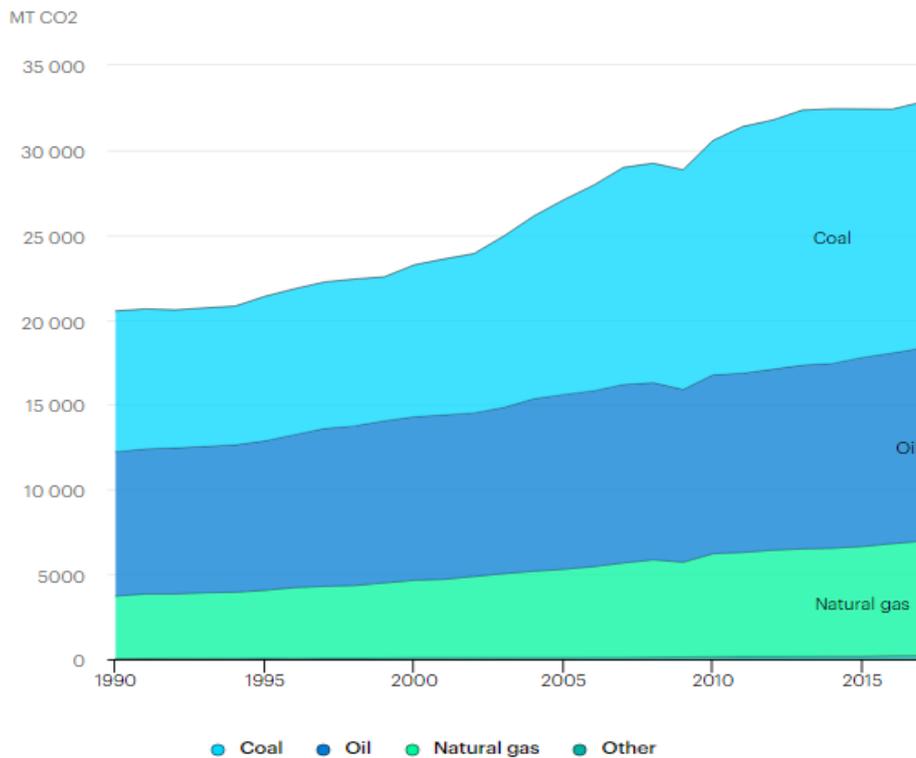


Figura 4.5 Emisiones totales de CO₂ por fuente de energía, Mundo 1990-2017 [6]

Cabe decir que, en gran parte como resultado de la crisis del Covid-19, se estima una reducción en las emisiones mundiales de CO₂ del 8% en 2020, o casi 2,6 gigatoneladas, a niveles de hace 10 años. Tal reducción anual sería la mayor de todos los tiempos, seis veces mayor que la reducción récord anterior de 0,4 Gt en 2009 causada por

la crisis financiera global, y el doble que el total combinado de todas las reducciones anteriores desde el final de la Segunda Guerra Mundial (Figura 4.6).

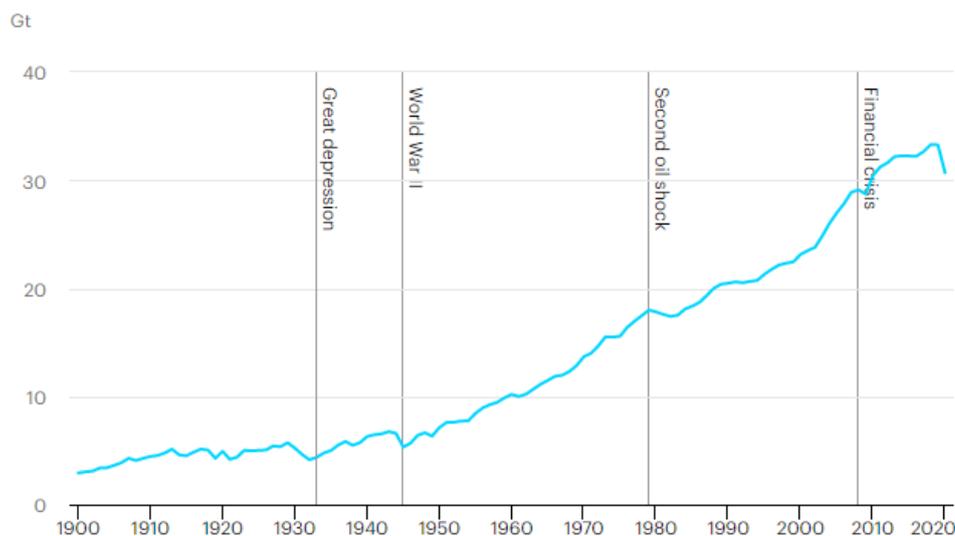


Figura 4.6 Emisiones mundiales de CO2 relacionadas con la energía, 1900-2020 [7]

Aún así, es necesario echar mano de las energías renovables para contribuir a esta reducción de emisiones, tanto de CO₂ como de otros gases que contribuyen al efecto invernadero, logrando así un modelo energético sostenible. En la Figura 4.7 se muestra la evolución de la participación de las energías renovables modernas, es decir, excluyendo el uso tradicional de la biomasa, en el consumo final de energía a nivel mundial. Se puede apreciar que el uso de estas renovables es cada vez más común, hasta llegar a representar el 10,2% del consumo final de energía en 2016. A su vez, en la Figura 4.8 se muestra la evolución de la generación de electricidad renovable por fuente (no combustibles) a nivel mundial. Como se ha comentado anteriormente, la energía del agua (*hydro*) es la renovable (no combustible) que más energía aporta a lo largo de los años, y cada vez se genera más energía. También la energía eólica y solar fotovoltaica (PV) están experimentando un fuerte crecimiento estos últimos 10 años.

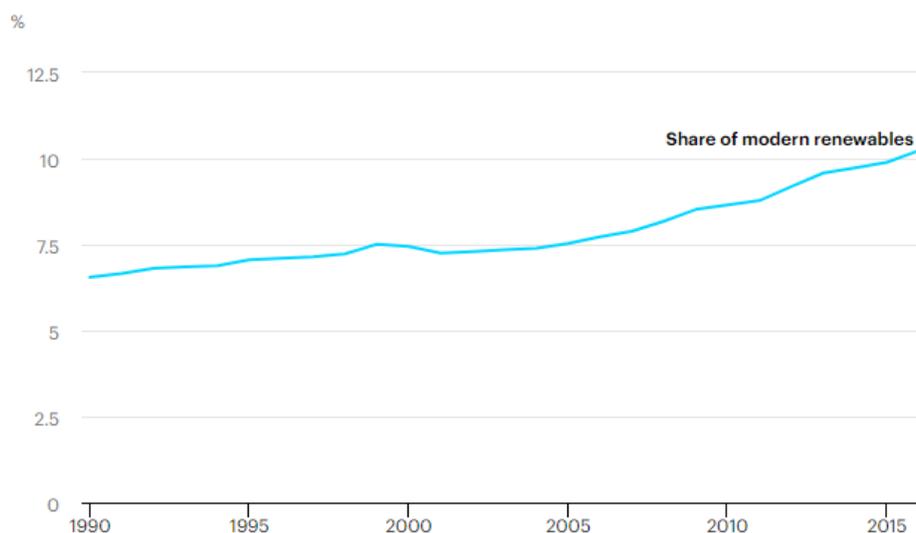


Figura 4.7 Participación renovable (energías renovables modernas) en el consumo final de energía (ODS 7.2), Mundo 1990-2016 [6]

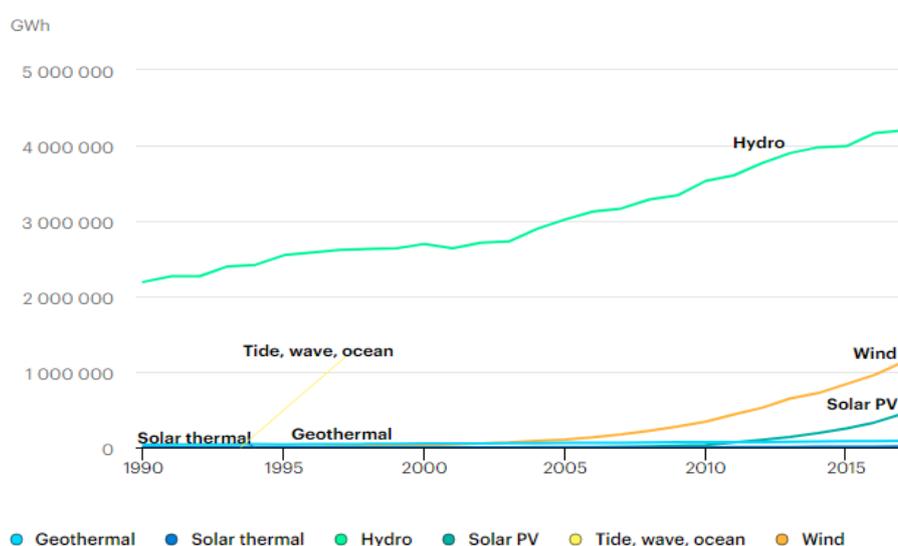


Figura 4.8 Generación de electricidad renovable por fuente (no combustible), Mundo 1990-2017 [6]

4.2. Escenarios energéticos futuros

Cada año la *IEA* realiza un estudio sobre cómo podría ser el futuro global del uso de la energía y plantea posibles escenarios energéticos: el Escenario de Políticas Actuales, el Escenario de Políticas Declaradas y el Escenario de Desarrollo Sostenible [4].

El Escenario de Políticas Actuales muestra lo que sucederá si el mundo sigue su camino actual, sin ningún cambio adicional en la política. En este escenario, la demanda de energía aumenta un 1,3% cada año hasta 2040, con una demanda creciente de servicios de energía sin restricciones por los esfuerzos adicionales para mejorar la eficiencia. Si bien esto está muy por debajo del notable crecimiento del 2,3% observado en 2018, daría lugar a

un aumento incesante en las emisiones relacionadas con la energía, así como las tensiones crecientes en casi todos los aspectos de la seguridad energética.

El futuro delineado en el Escenario de Políticas Declaradas, por el contrario, incorpora las intenciones y objetivos de políticas actuales específicas que ya han sido anunciadas. Aún está muy lejos del objetivo de un futuro energético seguro y sostenible. Describe un modelo en que las fuentes bajas en carbono, lideradas por la energía solar PV, suministran más de la mitad del crecimiento, y el gas natural, impulsado por el aumento del comercio de gas natural licuado (GNL), representa otro tercio. La demanda de petróleo se aplanan en la década de 2030 y el uso del carbón disminuye. Algunas partes del sector energético, lideradas por la electricidad, experimentan transformaciones rápidas. Algunos países, especialmente aquellos con aspiraciones de “cero neto”, llegan lejos en la remodelación de todos los aspectos de su oferta y consumo. Sin embargo, el impulso detrás de las tecnologías de energía limpia no es suficiente para compensar los efectos de una economía global en expansión y una población en crecimiento. Describe un mundo en 2040 en el que cientos de millones de personas siguen sin acceso a electricidad, donde las muertes prematuras relacionadas con la contaminación permanecen en torno a los niveles elevados de la actualidad y donde el aumento de las emisiones se ralentiza pero, sin un pico antes de 2040.

El Escenario de Desarrollo Sostenible traza una forma de alcanzar los objetivos de energía sostenible en su totalidad. Lograrlo, un cambio totalmente alineado con el objetivo del Acuerdo de París de mantener el aumento de las temperaturas globales por debajo de los 2°C y perseguir esfuerzos para limitarlo a 1,5°C [8], requiere cambios rápidos y generalizados en todas las partes del sistema energético. Se logran fuertes recortes de emisiones gracias a múltiples combustibles y tecnologías que proporcionan servicios de energía eficiente y rentable para todos.

En la Figura 4.9 se muestra la evolución de las emisiones de CO₂ a 30 años vista en el caso del Escenario de Políticas Declaradas y en el caso del Escenario de Desarrollo Sostenible, el cual se lograría mediante la aplicación de una serie de medidas como, entre otras, la mejora en la eficiencia de los procesos actuales, la implantación de energías renovables o el “*fuel switching*”, que consiste en sustituir combustibles ineficientes con alternativas más limpias y económicas.

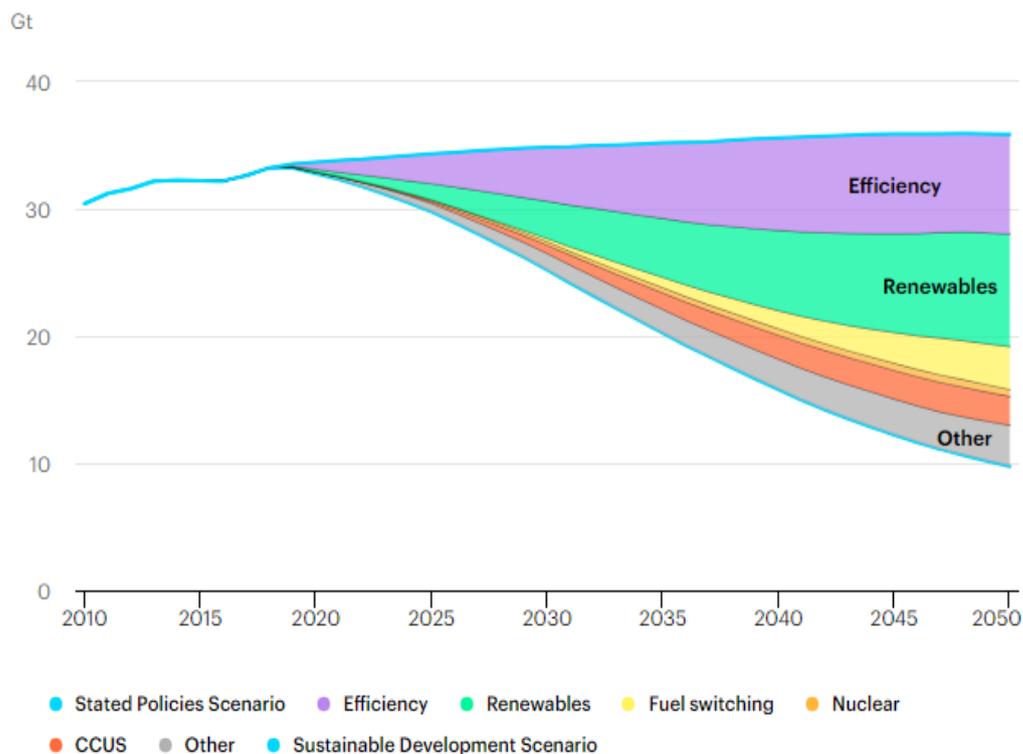


Figura 4.9 Reducciones de emisiones de CO₂ por medida en el Escenario de Desarrollo Sostenible en relación con el Escenario de Políticas Establecidas, 2010-2050 [7]

En el Escenario de Políticas Declaradas, el uso de electricidad crece a más del doble del ritmo de la demanda total de energía, lo que confirma su vital importancia para las economías modernas. En este escenario, tal crecimiento está liderado por motores industriales (especialmente notable en China), seguido por electrodomésticos, refrigeración y vehículos eléctricos. En el Escenario de Desarrollo Sostenible, la electricidad es una de las pocas fuentes de energía que ve un consumo creciente en 2040, principalmente debido a los vehículos eléctricos, junto con el uso directo de energías renovables e hidrógeno. La participación de la electricidad en el consumo final, actualmente menos de la mitad que la del petróleo, supera al petróleo en 2040.

En la Figura 4.10 se muestra el cambio en el consumo de petróleo y electricidad entre los años 2000 y 2018. Concretamente, el consumo de petróleo aumentó en 919 Mtoe y el de electricidad aumentó 822 Mtoe. A continuación, en la Figura 4.11 se muestra también el cambio en el consumo de petróleo y electricidad en el Escenario de Políticas Declaradas, según el cual el consumo de petróleo aumenta 518 Mtoe y el de electricidad aumenta 1.146 Mtoe. Según este escenario, el consumo de petróleo se reduce prácticamente en la mitad y el de electricidad aumenta casi un tercio.

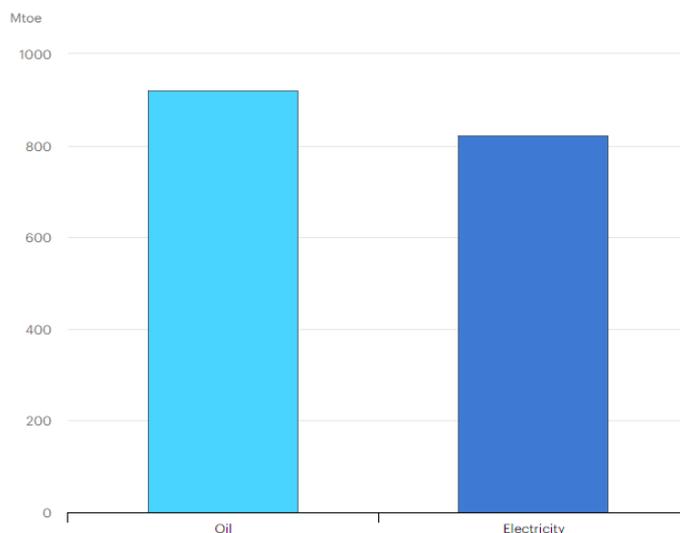


Figura 4.10 Cambio en el consumo de petróleo y electricidad entre los años 2000 y 2018 [6]

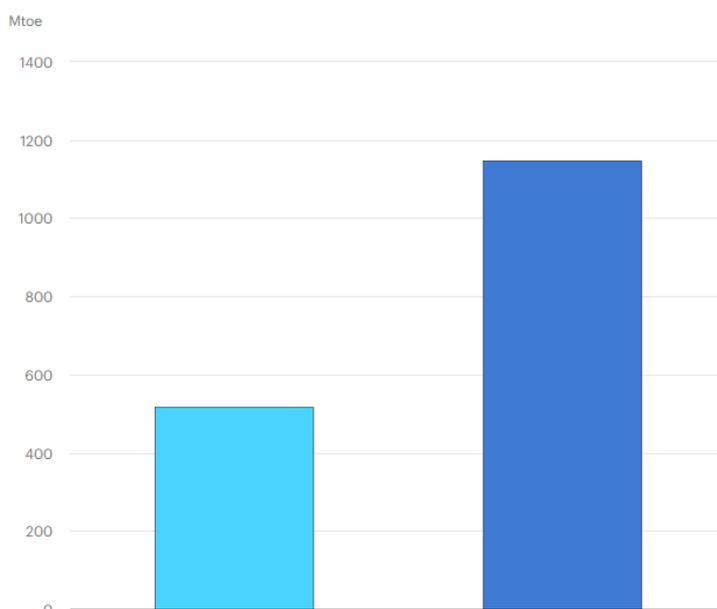


Figura 4.11 Cambio en el consumo de petróleo y electricidad en el Escenario de Políticas Declaradas entre los años 2018 y 2040 [6]

La expansión de la generación a partir de energía eólica y solar PV ayuda a las energías renovables a superar al carbón en la generación de energía total, según el Escenario de Políticas Declaradas. En 2040, las fuentes bajas en carbono proporcionan más de la mitad de la generación total de electricidad. La energía eólica y solar PV son las que más aportan, pero la energía hidroeléctrica y la nuclear retienen las principales acciones, representando un 15% y 8% de la generación total en 2040, respectivamente. En la Figura 4.12 se muestra la evolución de la capacidad de generación de energía instalada por tipo de fuente en este escenario.

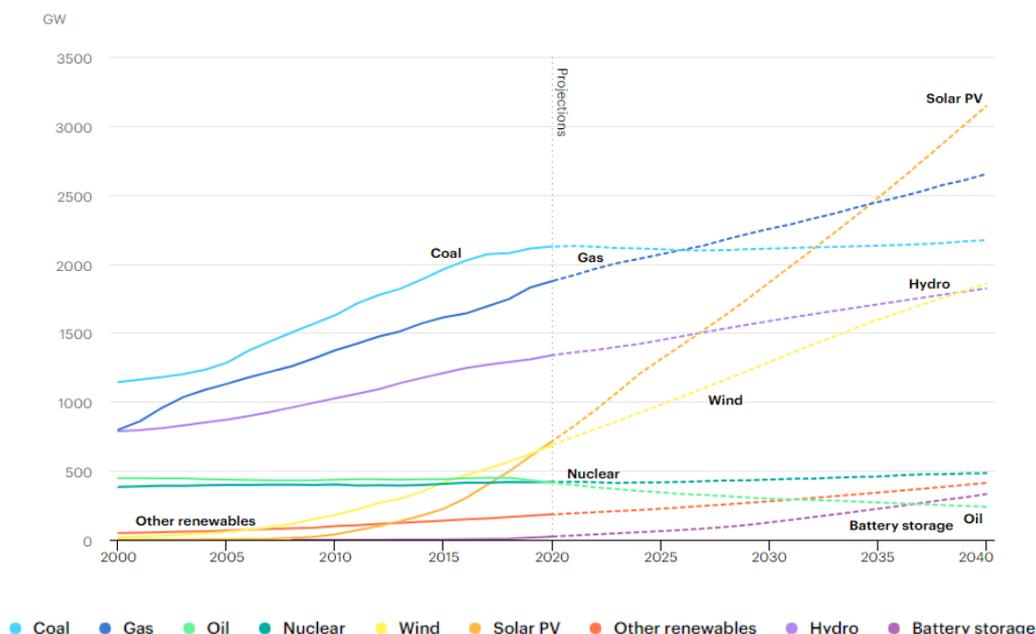


Figura 4.12 Capacidad de generación de energía instalada por tipo de fuente en el Escenario de Políticas Declaradas, 2000-2040 [6]

4.3. Consecuencias energéticas del Covid-19

Dado el contexto excepcional de pandemia mundial en que se realiza este proyecto, se hace inevitable no hablar de las consecuencias energéticas directas del coronavirus en este año 2020 y en los venideros. Es cierto que la pandemia actual de Covid-19 se trata de una crisis sanitaria mundial, pero los esfuerzos por contener el virus y reducir su expansión están teniendo implicaciones sobre las economías globales, el uso de energía y las emisiones de CO₂. Es por ello que los escenarios planteados anteriormente podrían verse algo afectados. Según la *IEA*, la demanda mundial de energía disminuyó un 3,8% en el primer trimestre de 2020 [9]. La mayor parte del impacto se sintió en marzo a medida que se aplicaron medidas de confinamiento en Europa, América del Norte y otros lugares.

- La demanda mundial de carbón fue la más afectada, cayendo casi un 8% en comparación con el primer trimestre de 2019, lo cual se puede explicar básicamente por tres razones: China, una economía basada en el carbón, fue el país más afectado por el virus en el primer trimestre; alternativas como el gas barato y el crecimiento continuo de las energías renovables desafiaron al carbón; el clima templado también limitó el uso del carbón.
- La demanda de petróleo también se vio fuertemente afectada, con una caída de casi el 5% en el primer trimestre, principalmente por la reducción de la movilidad y la aviación, que representan casi el 60% de la demanda mundial de petróleo. A finales de marzo, la actividad mundial de transporte por carretera era casi un 50% inferior al promedio en 2019 y la aviación un 60% inferior.
- El impacto de la pandemia en la demanda de gas fue más moderado, en torno al 2%, ya que las economías basadas en el gas no se vieron muy afectadas en el primer trimestre de 2020.
- Las energías renovables fueron la única fuente que registró un crecimiento en la demanda, impulsada por una mayor capacidad instalada y un suministro prioritario.

- La demanda de electricidad se ha reducido en un 20% o más durante los períodos de cierre total en varios países, ya que los aumentos en la demanda residencial se ven compensados por reducciones en las operaciones comerciales e industriales. Las reducciones de la demanda han aumentado la participación de las energías renovables en el suministro de electricidad ya que su producción no se ve afectada en gran medida por la demanda. La demanda disminuyó para todas las demás fuentes de electricidad, incluyendo carbón, gas y energía nuclear.

Se puede analizar un escenario para los próximos meses marcado por todas las restricciones sobre la movilidad y la actividad social y económica. Dentro de este escenario, la recuperación es gradual y se acompaña de una pérdida sustancial y permanente en la actividad económica, a pesar de los esfuerzos de política macroeconómica.

El resultado de este escenario es que la demanda de energía se contrae en un 6%, la mayor caída en 70 años, de manera que el impacto del Covid-19 en la demanda energética en 2020 sería más de siete veces mayor que el impacto de la crisis financiera de 2008 en la demanda mundial de energía.

Todos los combustibles se verán afectados:

- La demanda de petróleo podría caer un 9% a lo largo de este año, volviendo a los niveles de consumo de petróleo de 2012.
- La demanda de carbón podría disminuir un 8%, en gran parte debido a que la demanda de electricidad se prevé un 5% inferior a lo largo del año.
- La demanda de gas podría caer mucho más durante todo el año que en el primer trimestre, con una menor demanda en energía y aplicaciones industriales.
- La demanda de energía nuclear caería también como consecuencia de la disminución de demanda de electricidad.
- La demanda de energías renovables se espera que aumente por los bajos costes de operación y acceso preferencial a muchos sistemas de energía. El reciente crecimiento de la capacidad y algunos proyectos nuevos también impulsarían la producción.

5. EL HIDRÓGENO

5.1. Propiedades elementales y marco histórico

Con una masa atómica de 1,00794 u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y el primero de la tabla periódica de los elementos [10] [11]. Representado por la letra H, es el elemento más abundante en el universo (90%) y en la Tierra, aunque mayormente combinado con otros elementos para formar una molécula. En condiciones normales de presión y temperatura, 1 atm y 20 °C respectivamente, se estabiliza uniéndose a otro átomo de hidrógeno para formar el gas llamado dihidrógeno H₂, combustible que usualmente se conoce como hidrógeno.

Descubierto por el suizo Paracelso (1493-1541) en el siglo XVI y en 1671 por el inglés Robert Boyle (1627-1691), las dos veces durante un experimento con ácidos fuertes e hierro, fue Henry Cavendish (1731-1810) quien identificó este gas formado durante la reacción como “aire inflamable” en el año 1766 [12] [13] [14] [15]. Unos años después, en 1781, amplió el conocimiento de este descubriendo que produce agua al quemarse y combinándose con oxígeno. Esta característica llevará al francés Antoine Lavoisier (1743-1794) a nombrar dicho elemento hidrógeno, “generador de agua” en griego, tras repetir con Laplace (1749-1827), en 1783, los experimentos de Cavendish. Estos avances en el conocimiento del elemento permitieron en 1806 al francés François Isaac de Rivaz (1752-1828) fabricar el primer motor de combustión interna alimentado por una mezcla de oxígeno y hidrógeno. Unos años después, en 1823, el alemán Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1848) inventó la primera lámpara de hidrógeno. A finales del siglo XIX, en 1898, el escocés James Dewar (1842-1923) logró obtener hidrógeno líquido usando un frasco de vacío, también llamado frasco de Dewar o termo, e hidrógeno sólido el año siguiente disminuyendo hasta -259,14°C la temperatura del hidrógeno líquido.

Sin embargo, el primer uso a gran escala del elemento fue a partir del año 1900, cuando el inventor y militar alemán Ferdinand Von Zeppelin (1838-1917) creó el primer dirigible de estructura rígida para uso militar y de transporte de personas o mercancías [16] [17] [18]. Llamados zepelines, son una mejora del dirigible tradicional, inicialmente constituido de un aerostato lleno de un gas de menor densidad que el aire de alrededor, un timón y un sistema de propulsión. Al ser el elemento más ligero, el hidrógeno fue masivamente empleado en los zepelines a pesar de algunos incidentes de vuelo, hasta la tragedia del Hindenburg en 1937 (Figura 5.1). La aeronave más grande jamás construida, el Hindenburg era un zepelín alemán de lujo que podía transportar 72 pasajeros a través del Atlántico en menos de tres días, a una velocidad de 135 km/h. Con diecisiete viajes de ida y vuelta entre Alemania y los Estados Unidos en 1932, era la joya de la propaganda nazi de Adolf Hitler. Cinco años después, el 6 de mayo de 1937, el Hindenburg empezaba su maniobra de amarraje en Lakehurst (Nueva Jersey) cuando una chispa en la popa del dirigible inflamó los 200.000 m³ de hidrógeno, lo que costó la vida a 36 de las 97 personas a bordo. Grabado por las cámaras de los periodistas presentes ese día, las imágenes dieron la vuelta al mundo y marcaron el final del hidrógeno como elemento de sustentación de dirigibles por culpa de su alta inflamabilidad.



Figura 5.1 Tragedia del Hindenburg del 6 de mayo 1937, Lakehurst, Nueva Jersey [16]

El carácter altamente inflamable e incluso explosivo de este gas fue el máximo interrogante en el momento de usarlo para los dirigibles, puesto que es uno de los gases más peligrosos que existen [19] [20] [21]. Su zona de inflamabilidad se sitúa entre el 4% y el 75% de hidrógeno en el aire en condiciones normales, con un límite inferior de detonación (LID) a partir del 13%, y la temperatura de llama llega alrededor de los 2.000°C con el aire como comburente. Debido a su ligereza, el riesgo de fuga de gas es muy importante, lo que por un lado puede ser una ventaja. Al difundirse muy rápido, es menos probable que llegue a su límite inferior de detonación, a menos que sea en un ámbito cerrado. Además, como se puede ver en la Tabla 5.1, el límite inferior de detonación y de inflamación (LII) del hidrógeno no es el más bajo comparado con otros gases y combustibles, pero su límite superior de inflamación (LSI) sí es mucho más alto que la mayoría de los otros. El helio, segundo elemento de la tabla periódica, es un gas más ligero que el aire, aunque más pesado que el hidrógeno y más difícil de encontrar. Sin embargo, al ser incombustible, su seguridad de uso lo posicionó como sustituto del hidrógeno en los dirigibles y en otras aplicaciones del mismo tipo.

Tabla 5.1 Límites de inflamabilidad, detonación y temperatura de llama de algunos gases y combustibles [19-25]

Sustancia	LII (% en el aire)	LSI (% en el aire)	Temperatura de llama (°C, aire como comburente)	LID (% en el aire)
Hidrógeno	4	75	2045 - 2403	13
Gasolina	1,4	7,6	2037	1,10
Diesel	0,6	7,5	2327	-
Metano	5	15	1914-1963	6,3
Propano	2,1	9,5	1925-1980	-
Acetileno	1,5	82,5	2200-2400	2,2

Helio	Inerte
-------	--------

Hoy en día, el hidrógeno se usa en diferentes aplicaciones [21]. En concreto, el 53% para la producción de amoníaco (NH_3), usado en la producción de fertilizantes, el 20% para procesos de refinería como la del petróleo crudo, y el 7% para la producción de metanol (CH_3OH). El 20% restante se divide en varias aplicaciones, entre las cuales se pueden destacar las siguientes industrias:

- Aeroespacial: combustible para el motor principal de los cohetes
- Alimentario: propiedades antioxidantes y prueba de fugas de paquetes
- Energía: producción y/o almacenamiento
- Transporte: combustible para vehículos eléctricos o mezclado con otro combustible en motores de combustión interna (mejora eficiencia, reduce emisiones de CO_2 pero produce NO_x)

El uso del hidrógeno en el sector de la energía se ha visto promovido al primer plano estos últimos años, gracias a su capacidad para generar energía eléctrica y térmica con un impacto mínimo sobre el medio ambiente, e incluso nulo en algunos casos, a través de un dispositivo llamado pila de combustible.

5.2. Pilas de combustible

Aunque existen diferentes tipos de pilas de combustible, el principio de funcionamiento es el mismo para todas (Figura 5.2). Compuesto de dos electrodos, uno positivo y otro negativo, y en contacto con un electrolito, el dispositivo transforma la energía de una reacción química en energía eléctrica y térmica. Los electrodos también sirven como catalizadores al ser recubiertos de un material que facilita la reacción, generalmente platino. Dependiendo del tipo de pila, el combustible, el electrolito y los materiales utilizados serán diferentes.

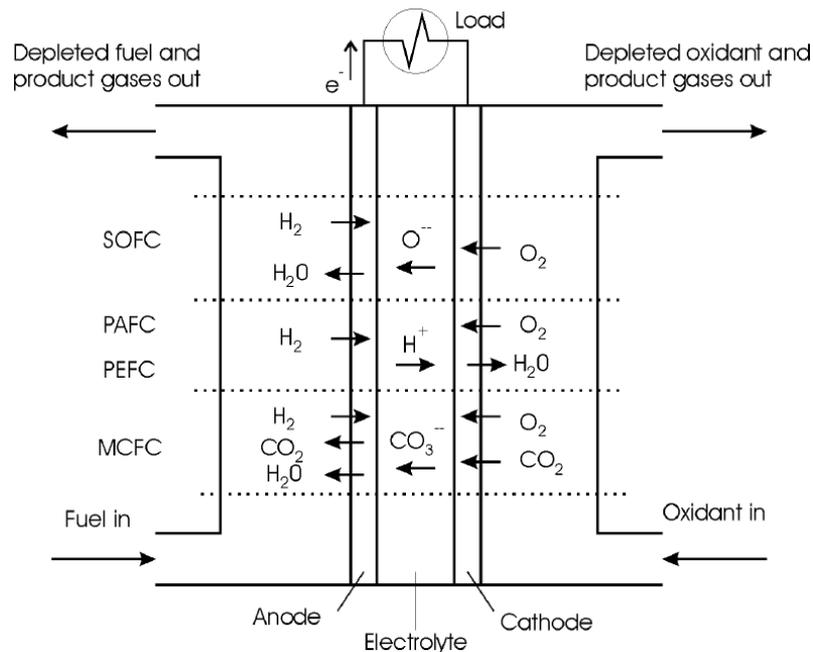
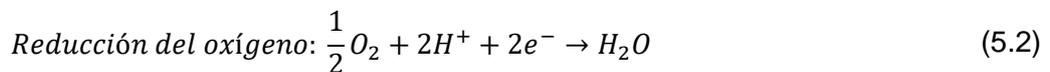
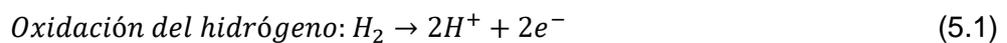


Figura 5.2 Principio de funcionamiento de las pilas de combustible [21]

Esta ingeniosa invención fue pensada por Sir William Robert Grove (1811-1896) y presentada en 1843 en su publicación “*On the Gas Voltaic Battery*”, donde expone la configuración y el funcionamiento de la primera pila de combustible (Figura 5.3) [26] [27] [28]. En una solución de ácido sulfúrico, usada como electrolito, sumergió dos electrodos de platino en las cuales inyectó hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) respectivamente. El resultado fue la formación de agua, resultado de la oxidación del hidrógeno (ecuación 5.1) en el ánodo y la reducción del oxígeno (ecuación 5.2) en el cátodo. Al oxidarse, el H₂ produce dos electrones y dos iones H⁺, los cuales son transportados a través del electrolito hasta el cátodo para reducir el oxígeno y formar agua. A continuación se muestran las ecuaciones de reacción (5.1) y (5.2), así como la reacción global (5.3):



Debido a la creación y el transporte de electrones, también se genera electricidad entre los dos electrodos, así como energía térmica. Al conectar cincuenta celdas de este tipo, Sir William Robert Grove logró producir suficiente diferencia potencial para llevar a cabo la electrólisis del agua. Sin embargo, el término de pila de combustible no fue utilizado hasta el año 1889, cuando los británicos Ludwig Mond (1839-1909) y Carl Langer (?) mejoraron el dispositivo de Sir Grove. Usando una matriz sólida no conductora cubierta de oro o platino, fueron capaces de contener el electrolito en ella y así mejorar el contacto con los gases. El resultado fue una mejora en la eficiencia eléctrica de la pila, pero no fue totalmente operativa hasta que Francis Bacon (1904-1992), un ingeniero británico, retomó los trabajos de Mond y Langer en 1932 para crear el primer prototipo operativo de pila de combustible el año siguiente. Este dispositivo de tipo alcalino, alimentado con hidrógeno

(H₂) y oxígeno, tenía una potencia de 1 kW y fue mejorado para llegar a los 5 kW en 1959. Este último prototipo fue adaptado por la NASA en 1960 y sirvió como modelo para crear un transbordador espacial con una pila de combustible alcalina de 12 kW para las misiones Apollo.

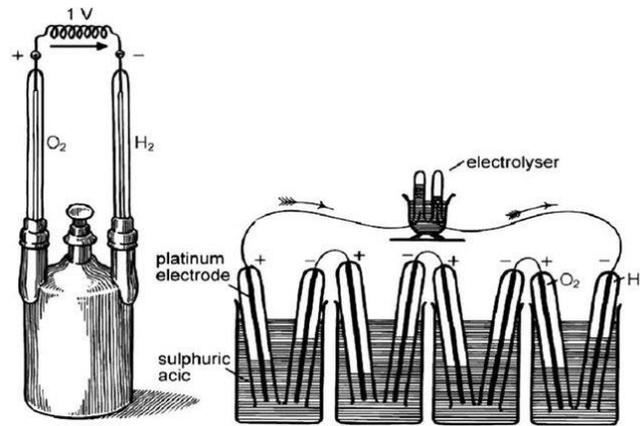


Figura 5.3 A la izquierda, la 'batería de gas' de Grove y a la derecha el dispositivo de Grove que alimenta una electrólisis [29]

Al día de hoy, existen seis principales categorías de pilas de combustible, que se diferencian por la temperatura de trabajo, el electrolito y/o el tipo de combustible. Las principales características de cada familia de pila se exponen a continuación en la Tabla 5.2:

Tabla 5.2 Principales características de las grandes familias de pilas de combustible [21] [30]

Tipo	Combustible (además del oxígeno)	Electrolito	Catalizador	Temperatura de trabajo (°C)
Pila de combustible de óxido sólido (SOFC)	Hidrógeno, gas natural, biogás, gas de ciudad	Zirconia ZrO ₂ dopada con óxido de itrio Y ₂ O ₃	Níquel	500 - 1000
Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC)	Hidrógeno, gas natural, gas de ciudad	Carbonatos alcalinos	Níquel	~ 600
Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	Hidrógeno, gas natural, biogás	Ácido fosfórico H ₃ PO ₄	Platino y carbono	~ 200
Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Hidrógeno	Membrana de intercambio H ⁺	Platino	50 - 100

Pila de combustible de metanol (DMFC)	Metanol líquido	Membrana de intercambio H ⁺	Platino	50 - 100
Pila de combustible alcalina (AFC)	Hidrógeno	Hidróxido de potasio KOH	Platino o metal no nobles	50 - 250

En la última fila de la Tabla 5.2 se encuentra la familia de pilas de combustible alcalinas, las cuales forman parte los dispositivos de Francis Bacon y de la NASA presentados previamente [21] [30]. A pesar de ser el primer tipo de pila de combustible operativo, su uso se ha reducido mucho hoy en día debido a su alta reactividad con el dióxido de carbono presente en el aire, lo que reduce considerablemente su eficiencia eléctrica en un 60-70%. Sin embargo, las AFC siguen usándose para las misiones espaciales, donde el contacto con el dióxido de carbono es casi nulo. En su lugar, las PEMFC y DMFC son las más usadas debido a que trabajan en el mismo rango de temperatura. Usando platino como catalizador, esas pilas de combustible son por ahora relativamente caras, por lo que se suelen usar en el sector de la electrónica de pequeño tamaño. Con una eficiencia eléctrica del 40-50% contra un 10% de la DMFC, la PEMFC supera incluso la eficiencia de los motores de combustión interna, alrededor del 20%, y es una fuente de energía respetuosa con el medio ambiente al generar sólo vapor de agua. Estas características convierten este tipo de pila de combustible en un concursante mayor en el sector del transporte e incluso de la energía, siempre que el precio del dispositivo siga disminuyendo.

Con un rango de temperaturas que supera el punto de ebullición del agua, las tres últimas familias de pila de combustible permiten transformar el agua generada en vapor y así calentar un circuito de aire y/o vapor, lo que aumenta notablemente la eficiencia global del dispositivo. Con la cogeneración de electricidad y calor, la SOFC, la MCFC y la PAFC pueden llegar a una eficiencia global del 60-80% para una eficiencia eléctrica del 40-50%. Estos tres tipos de pilas son ideales para aplicaciones estacionarias, como en los edificios, para aprovechar la energía térmica, o también para los barcos, aunque la utilización del hidrógeno aún no está claramente regularizada. También son un excelente sistema de emergencia para establecimientos que requieren energía eléctrica y térmica en cualquier situación, como los hospitales. En una situación de interrupción de corriente, la pila de combustible puede asegurar la generación de estas energías al ser totalmente independiente de la red eléctrica y pudiendo ser operativa muy rápido. Sólo debe tener una reserva de combustible suficientemente grande para cubrir la demanda.

5.3. Almacenamiento

El almacenamiento del hidrógeno (H₂) es uno de los retos actuales para el uso a gran escala del combustible. Aunque existen diferentes tipos de tecnologías comercializadas y bien conocidas, la eficiencia y/o el precio de ellas representan un freno para muchos inversores y empresas.

La forma más desarrollada y usada para el almacenamiento del hidrógeno es como gas comprimido en botellas o tanques [12] [21] [31]. Método básico y muy bien conocido, permite almacenar el combustible a una presión en el rango de 100 a 700 bar con la ayuda de un compresor. Usualmente, se suele comprimir el gas a una presión de 200 bar, aunque

se puede subir fácilmente hasta los 400 bar. A partir de este punto, las técnicas aún están en desarrollo, como el almacenamiento en las estaciones de distribución de hidrógeno, donde la presión puede subir hasta los 1000 bar. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 5.4, la cantidad de energía necesaria para este proceso es muy importante si se compara con la compresión del gas natural. Por ejemplo, para almacenar hidrógeno a 200 bar se necesita alrededor de 14 MJ/kg mientras que el gas natural sólo consume 2 MJ/kg. Debido al alto gasto de energía, es imprescindible tener en cuenta el almacenamiento en el balance global de energía al dimensionar una instalación. El coste de la compresión dependerá del coste de la electricidad, por lo que el uso de energías renovables puede ser una gran ventaja si se usa la electricidad generada cuando no se puede inyectar en la red.

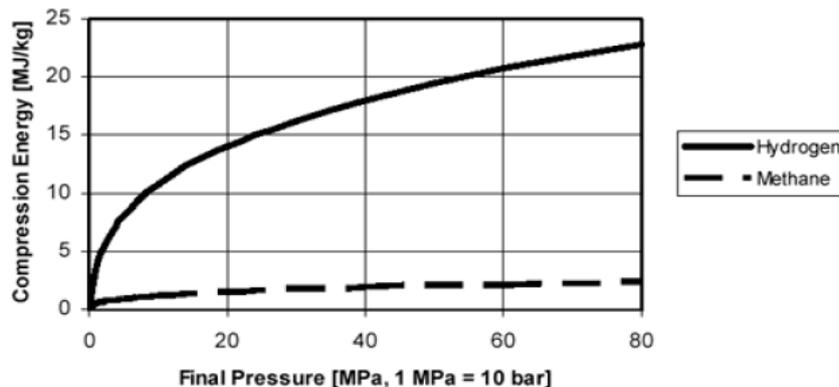


Figura 5.4 Comparativa de la energía necesaria para comprimir hidrógeno y metano [21]

Con la técnica del gas comprimido se pueden almacenar de 7 a 27 kg/m³ de hidrógeno en función de la presión, y se pueden encontrar botellas de 15 m³ a 200 bar a un precio de entre 50 y 60€. El hidrógeno comprimido se transporta luego en botellas o tanque por camión, o con vehículos adaptados que se conectan directamente al compresor. Dependiendo de la presión de almacenamiento, el material utilizado será diferente de el que se usa usualmente para los otros tipos de gases [31]. Por ejemplo, para almacenar el hidrógeno a 175 bar se usarán botellas de aluminio, mientras que las botellas a 200 bar son de acero. Para presiones más altas, se usan tanques cilíndricos de acero o aluminio reforzados con vidrio o fibra de carbono por el exterior. Según si el material compuesto usado para reforzar el tanque se encuentra o no en la dirección del aro de la sección cilíndrica, el dispositivo soportará mayores o menores presiones, subiendo hasta 700 y 1000 bar, respectivamente.

No obstante, también se puede transportar directamente el hidrógeno a través de gasoductos adaptados, llamados hidroductos, puesto que el gas produce microfisuras en las paredes de las tuberías tradicionales. Para remediar esto y aumentar la seguridad del transporte, los hidroductos están formados por dos tuberías concéntricas, con soldaduras de paladio Pd²⁺ de color amarillo entre las tuberías exteriores. Si el hidrógeno circulando en la tubería interior se escapa, reacciona con el Pd²⁺ para formar paladio Pd de color negro, lo que alerta que hay una fuga en el sistema. Sin embargo, el consumo de energía es aún más alto que con la simple compresión, debido al bombeo a lo largo del hidroducto. Por ejemplo, para transportar hidrógeno a 200 bar durante 400 km se pierde el 25% de la energía entregada para comprimirlo. Sin embargo, el mismo hidroducto sirve como contenedor para el almacenamiento del hidrógeno transportado, recuperando de esa forma una parte de la energía consumida para el transporte.

Para obtener densidades de almacenamiento más altas, el uso del hidrógeno en estado líquido es una técnica hoy en día bien conocida y que empieza a ser relativamente

usada alrededor del mundo [12] [21] [32]. Con una densidad de almacenamiento de 71 kg/m³ a 1,013 bar, el hidrógeno líquido se obtiene bajando y manteniendo la temperatura por debajo de -252,87°C a presión atmosférica, por lo que es obligatorio usar tanques perfectamente aislados para mantener la temperatura y la presión estables, pero también para evitar cualquier fuga. Debido a las condiciones especiales de almacenamiento, este método es muy costoso y se usa generalmente para transportar grandes cantidades de hidrógeno o para aplicaciones de muy alta tecnología, como los propulsores espaciales. En 2020, las empresas Japonesas Kawasaki Heavy Industries, Iwatani Corporation, Shell Japan y J-Power presentaron el primer buque destinado al transporte de hidrógeno en estado líquido a largas distancias. Con una capacidad de 1250 m³, el buque tendría que ser operacional a finales de 2020 [21].

Otra tecnología de almacenamiento que ofrece una mejor relación peso/volumen es usando hidruros metálicos, es decir disolviendo el hidrógeno dentro de un metal o aleación de metal [21] [33]. Como se puede ver en la Figura 5.5, algunos metales tienen la propiedad de poder absorber y desorber el gas y solo él a una cierta presión y temperatura, formando una nueva molécula, con una capacidad de 10.000 ciclos antes de ser reprocesados y reutilizados. Durante el relleno, la presión del hidrógeno es superior a la presión de equilibrio del sistema y se desprende calor, mientras que el inverso ocurre durante la liberación del gas. Esta técnica es posible con los compuestos conocidos como intermetálicos, una mezcla homogénea de dos o más metales, cuya fórmula química es AB, AB₂ o AB₅, siendo A y B elementos con alta y baja afinidad con el hidrógeno, respectivamente. De esta forma, algunos materiales permiten densidades superiores a la del hidrógeno líquido, como el FeTi o el MgH₂ con 110 kg/m³ y 105 kg/m³ respectivamente, pero los dispositivos capaces de ser elaborados a nivel comercial no superan los 70 kg/m³ por ahora. Sin embargo, al trabajar con presiones entre 0,1 y 100 bar, este método necesita mucho menos energía que la compresión y es menos costoso que el hidrógeno líquido. El riesgo de explosión también se ve reducido al no tener sólo átomos de hidrógeno, sino moléculas compuestas de diferentes átomos. El punto débil de este método es el peso total del sistema, mucho más alto que el hidrógeno comprimido, así como su cinética de carga y descarga, demasiado lenta por ahora, lo que no permite usarlo para el transporte y lo reduce a aplicaciones estacionarias.

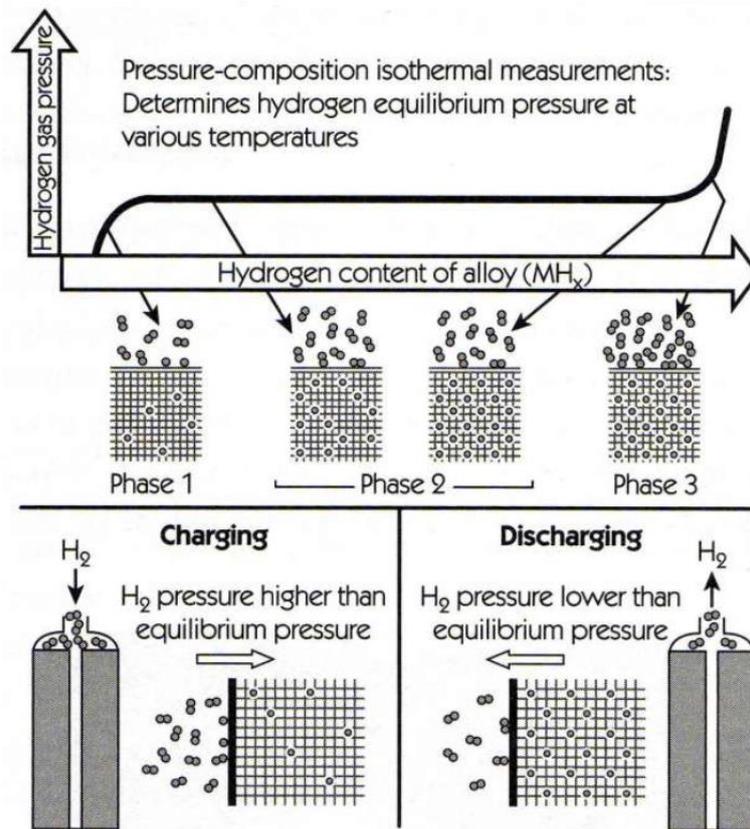


Figura 5.5 Almacenamiento del hidrógeno en hidruros metálicos [21]

El almacenamiento a través de hidruros también existe con sustancias químicas, usando reacciones con agua para convertir el hidruro en hidróxido [21] [34]. Como se puede ver en el ejemplo en el caso del hidruro de litio (ecuación 5.4), este último reacciona con el agua para liberar hidrógeno, mientras que la reacción inversa sirve para el almacenamiento, o reciclado. Aunque este método sea bien conocido, aún está en fase de desarrollo para su comercialización a gran escala. Sin embargo, con densidades de almacenamiento de 50 a 120 kg/m³ podría convertirse en una opción potencial para las aplicaciones estacionarias.



Aunque los métodos presentados previamente lideren el mercado del almacenamiento del hidrógeno, otras dos técnicas lideran la investigación: el almacenamiento en nanotubos de carbono, sobre todo los de pared compuesta (MWNT), y en enrejados metal-orgánicos (MOFs). Con un gran volumen de poros, una densidad muy baja y una gran área superficial, los nanotubos de carbono parecen ser el “envase” perfecto para almacenar los átomos de hidrógeno. Con la configuración de paredes compuestas, la distancia entre ellas es parecida al diámetro de un átomo de hidrógeno, permitiendo que se pongan entre dos paredes por absorción. Sin embargo, el método para obtener dicha absorción a nivel industrial y llegar a una comercialización aún se está desarrollando. El principio de los MOFs se parece al de los nanotubos de carbono, a diferencia que el “envase” es un metal-orgánico, es decir, una base metálica a la cual se unen moléculas orgánicas. Al controlar los enlaces entre átomos o moléculas, se puede diseñar una molécula que permite al hidrógeno ser almacenado dentro y mantenido por las interacciones electrostáticas. Por ejemplo, se puede almacenar hidrógeno usando el hidruro de aluminio y

sodio NaAlH_4 en una base de titanio MOF-74, obteniendo cargas de hasta un 21% del peso total a presiones de 0,7 a 90 bar y temperaturas de 40 a 170 °C, respectivamente [21].

5.4. Métodos de producción

Para que el hidrógeno sea competitivo frente a los combustibles tradicionales, el método de producción tiene que ser adecuado a su demanda futura y cumplir con las exigencias de sostenibilidad y medio ambiente. Hoy en día, casi toda la totalidad de la producción proviene del reformado de combustibles fósiles, pero otros métodos existen para obtener hidrógeno.

Tabla 5.3 Tipos de reformado de combustibles fósiles para la producción de hidrógeno [21]

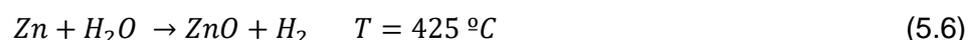
Tipo de reformado	Ejemplo de ecuación de reacción	Variación de entalpía (en kJ/mol a 298K)
Oxidación parcial	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-322
	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38
Reformado con vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+205
	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+163
Reformado autotérmico	$\text{POX} + \text{SR}$	0
Desplazamiento de vapor de agua	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41
Reformado seco	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247

Con un 95% de la producción mundial de hidrógeno, el reformado de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural o el carbón es el proceso más utilizado gracias a su tecnología bien conocida y su precio de operación [21]. Por medio de una reacción química entre una materia orgánica y aire o agua, el reformado produce hidrógeno (H_2) pero también monóxido o dióxido de carbono dependiendo del tipo de reacción. La generación de estos últimos gases obliga a los productores instalar sistemas de captura y almacenamiento de carbono para poder cumplir con las exigencias actuales y futuras. Como se puede ver en la Tabla 5.3, existen cinco tipos de reformado. La pureza del hidrógeno producido no es de alta calidad, por lo que se tiene que remover las impurezas. Por ejemplo, los procesos de oxidación parcial (POX, del inglés Partial OXidation), reformado con vapor (SR, del inglés Steam Reforming) y reformado autotérmico (ATR, del inglés Autothermal Reforming) producen un gas generalmente compuesto al 54% de H_2 y al 8% de CO, por lo que no se obtiene una buena pureza de combustible. Para aumentar este porcentaje, el mismo gas es reformado por desplazamiento de vapor de agua (WGS) para llegar a un 62% de H_2 y 2% de CO, el cual será disminuido hasta un 0% convirtiéndolo en CO_2 por oxidación

preferencial usando un catalizador específico al monóxido de carbono. El dióxido de carbono resultante será capturado y almacenado para aplicaciones como la metanización, es decir la producción de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono. Sin embargo, el metano producido a través de este proceso se usará más tarde como combustible, obteniéndose nuevamente CO_2 . La única metanización limpia es la que se realiza con hidrógeno sustentable y que permite capturar dióxido de carbono durante el ciclo completo de producción, transporte, almacenamiento y utilización.

Los reformados de tipo PO, SR y ATR también se pueden usar con biocombustible, es decir, combustible obtenido a partir de biomasa con procesos como la pirólisis o la fermentación [21] [35] [36]. El método sigue el mismo que con combustibles fósiles; a saber, una primera fase de producción a partir del biocombustible, generalmente bioetanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, y una segunda o más de purificación para obtener un gas rico al 65% de hidrógeno. Con una pureza equivalente al método con combustibles fósiles y procesos CO_2 neutrales dependiendo del origen de la biomasa, el cambio a los biocombustibles parece una opción lógica, pero los problemas de corrosión y de precio de operación aún constituyen un freno a su democratización. Sin embargo, existe otro método para la producción de hidrógeno a partir de biomasa más competitivo y también muy bien conocido: la gasificación. Este proceso permite obtener a partir de biomasa celulósica sólida un gas, llamado gas de síntesis, a través de una sucesión de reacciones termoquímicas endotérmicas en un entorno pobre en oxígeno. Al no ser reacciones selectivas, el gas obtenido contiene H_2 pero también CO , CO_2 y CH_4 , por lo que tiene que pasar por procesos de purificación como el reformado con vapor de agua. Aunque la gasificación sea una técnica bien conocida, presenta dos problemas mayores que son la formación de cenizas y de alquitrán, una sustancia orgánica altamente viscosa y olorosa. Sin un sistema de extracción adecuado, las cenizas se acumulan en el reactor llegando hasta formar un tapón y desactivar el dispositivo. Con respecto al alquitrán, se usan catalizadores para reducir su cantidad en el reactor, evitando así la formación de sustancias incompatibles con el reformado con vapor y aumentando la pureza del gas producido.

Otro tipo de proceso para la producción de hidrógeno es la termólisis, una reacción que divide un compuesto en dos o más entidades mediante energía térmica [21]. En este caso, se divide la molécula de agua H_2O en centrales nucleares o solares de alta temperatura para obtener hidrógeno H_2 y oxígeno O , pero la temperatura necesaria para la separación alcanza los 3000 K, por lo que no se puede lograr directamente en las centrales. Por eso, el uso de ciclos termoquímicos permite bajar la temperatura de separación mediante reacciones intermedias, y así llegar a temperaturas más bajas que pueden ser obtenidas en centrales nucleares o solares adecuadas. En las centrales solares de concentración, una multitud de espejos concentran la radiación solar en una sección pequeña, aumentando considerablemente la densidad de energía. Así, en el sur de Francia, la central de Odello permite obtener 10^4 veces la energía solar recibida en los reflectores. Mediante este tipo de centrales, se puede usar óxido de zinc ZnO para bajar la temperatura de separación de los átomos de hidrógeno y oxígeno a través de las ecuaciones 5.5 y 5.6.



En el primer reactor, situado en el punto de convergencia de los reflectores solares, el óxido de zinc se divide por termólisis en zinc y oxígeno a una temperatura de 1900 °C (ecuación 5.5). En un segundo reactor, el zinc producido reacciona con agua a una

temperatura de 425 °C para obtener hidrógeno y óxido de zinc (ecuación 5.6), que podrá utilizarse de nuevo en el primer reactor. Gracias a este ciclo termoquímico, la temperatura necesaria para la producción de hidrógeno pasa por debajo de los 2000 °C, una temperatura alcanzable en centrales solares de alta temperatura, permitiendo la utilización de materiales menos costosos para los reactores. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 5.6, estas centrales se sitúan generalmente en zonas áridas y aisladas, dificultando el suministro de agua así como el transporte del hidrógeno producido. El mantenimiento de los reflectores así como el control de la producción también son inconvenientes mayores de esta tecnología.



Figura 5.6 Central solar térmica de alta temperatura de Gansu (China), 100 MW [21]

En el caso de las centrales nucleares, se usa una parte de la energía térmica generada por el reactor para alimentar el ciclo termoquímico y obtener hidrógeno. En la Figura 5.7 se puede ver un ejemplo de un ciclo usando azufre y yodo a temperaturas de 900 °C y 400 °C, respectivamente, aunque la producción en centrales nucleares no es muy usada debido principalmente al riesgo que implica el almacenamiento del hidrógeno, componente explosivo. Sin embargo, con más de 1.000 ciclos termodinámicos conocidos para la producción de hidrógeno por termólisis, se puede pensar que este proceso puede seguir expandiéndose con la energía solar de alta temperatura.

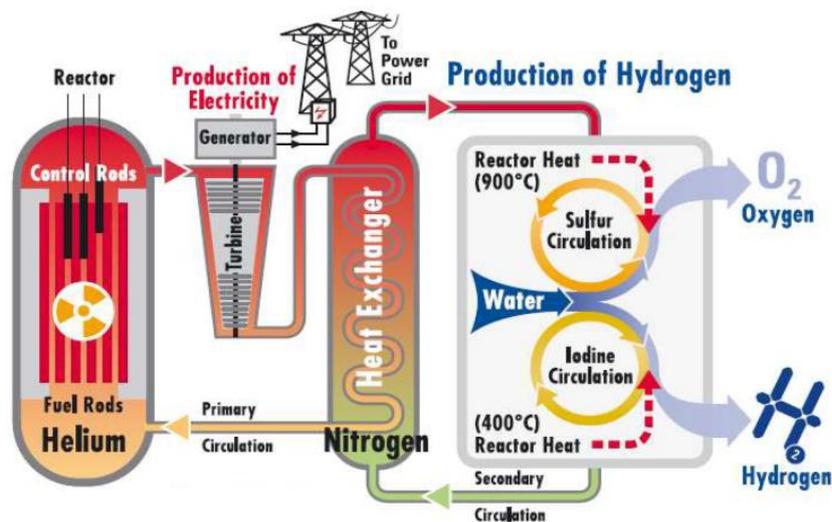


Figura 5.7 Ejemplo de producción de hidrógeno por termólisis en una central nuclear [21]

Aunque procesos como la fotocatalisis están bajo investigación y puedan formar una parte importante de la producción de hidrógeno en el futuro, el proceso con más oportunidades es la electrólisis del agua, que se detalla en el próximo apartado. Esta tecnología utiliza la electricidad para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno, por lo que puede usar energía nuclear, combustibles fósiles y sobre todo energías renovables. Muy complementaria a las fuentes de energía “verdes”, la electrólisis permite obtener un hidrógeno 100% limpio cuando es alimentada por este tipo de energía. Sin embargo, su alto precio de instalación debe aún mejorar para poder ser competitivo, y su precio de operación depende del precio de la luz, por lo cual el uso de electricidad a partir de energías renovables es una gran ventaja. La Figura 5.8 presenta un resumen de los principales métodos de producción de hidrógeno actuales.

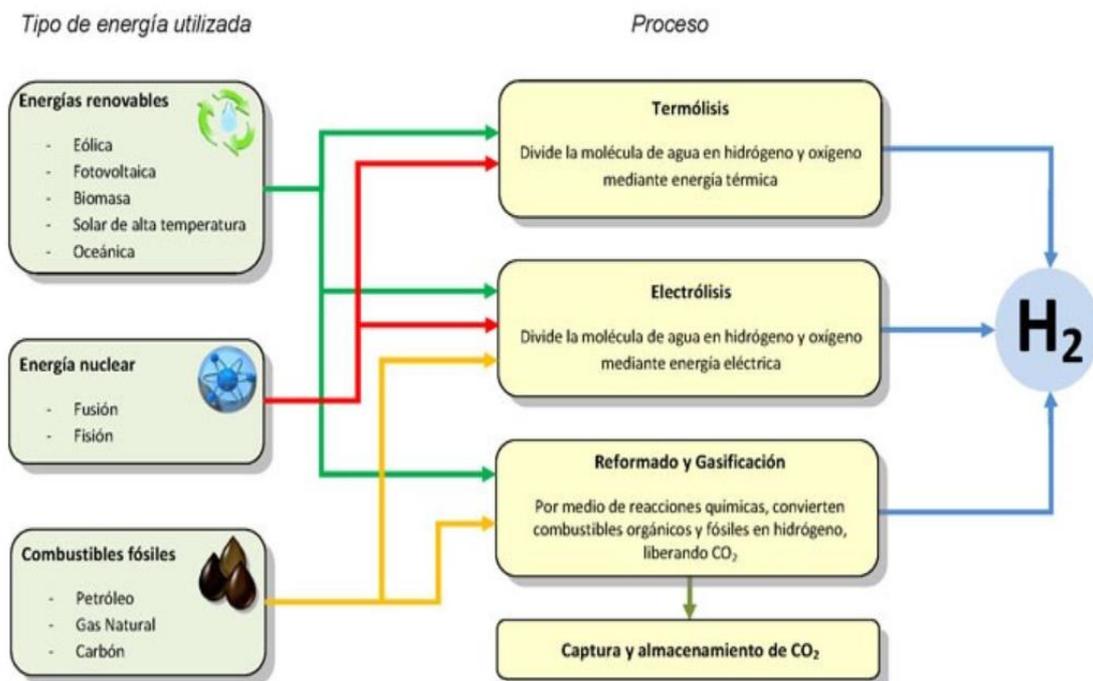


Figura 5.8 Métodos de producción del hidrógeno [12]

6. ELECTRÓLISIS DEL AGUA

6.1. Marco histórico y principio de funcionamiento

En 1800, los químicos británicos William Nicholson (1753-1815) y Sir Anthony Carlisle (1768-1840) llevaron a cabo la primera electrólisis del agua al hacer pasar una corriente eléctrica a través del agua. Observaron que empezaban a aparecer burbujas de gas en las varillas de metal conductoras que habían introducido. El gas que aparecía en una varilla era hidrógeno y en la otra, oxígeno. Habían descompuesto el agua en hidrógeno y oxígeno. Estos experimentos iniciales fueron realizados en disoluciones ácidas, pero al ser llevados a escala industrial se optó por disoluciones alcalinas debido a los problemas de estabilidad y costo de los materiales utilizados. En 1902 ya existían más de 400 electrolizadores industriales en operación y en 1939 fue instalada una planta con capacidad para producir 10.000 Nm³H₂/h. Poco tiempo después, en 1948, fue construido por Zdansky-Lonza el primer electrolizador industrial que operaba a altas presiones [37] [38].

El principio de la electrólisis fue formulado por Michael Faraday (1791-1867) en 1820 mediante dos leyes [39]. La ecuación 6.1 presenta la primera ley de electrólisis de Faraday, según la cual la masa de iones generada en el electrodo es proporcional a la carga total que atraviesa el electrolito.

$$m = q \cdot k_e = I \cdot t \cdot k_e \quad (6.1)$$

donde:

m - masa de sustancia química producida [kg]

q - carga que atraviesa el electrolito [C]

k_e - equivalente electroquímico [kg/C]

I - corriente [A]

t - tiempo [s]

La ecuación 6.2 muestra la segunda ley de electrólisis de Faraday, que determina la carga q requerida para separar la masa de la sustancia m .

$$q = \frac{F \cdot m \cdot n_{iones}}{M} \quad (6.2)$$

donde:

F - constante de Faraday ($F = 96.485,3365 \text{ C/mol}$)

n_{iones} - cantidad de iones que intervienen en la reacción

M - masa molar de la sustancia [kg/mol]

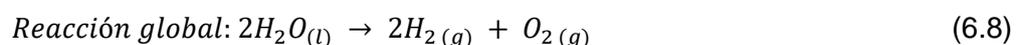
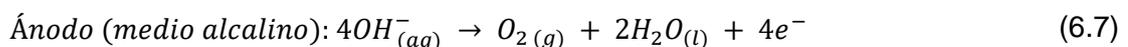
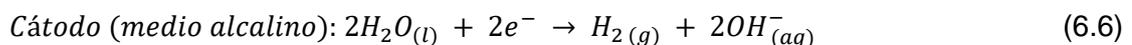
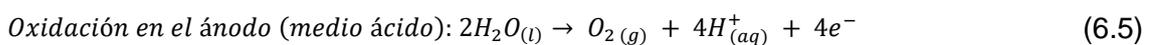
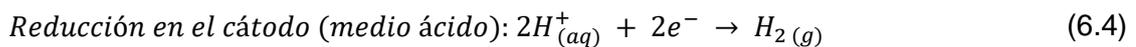
Sustituyendo la ecuación 6.2 en la ecuación 6.1 la relación con el equivalente electroquímico descrito por la ecuación 6.3 puede ser escrito.

$$k_e = \frac{M}{n \cdot F} \quad (6.3)$$

Las relaciones mostradas anteriormente basadas en las leyes de Faraday muestran que la masa de hidrógeno producido por electrólisis del agua es directamente proporcional a la corriente que atraviesa el electrolito y a la duración de la reacción electroquímica. El número de iones que intervienen en la reacción es $n_{\text{iones}} = 2$.

Por lo tanto, el proceso de electrólisis del agua consiste básicamente en romper el agua (H_2O) en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) usando electricidad [40] [41]. Dentro de una celda, se hace pasar una corriente continua entre dos electrodos típicamente hechos de algún metal de características apropiadas como puede ser el platino o el acero inoxidable sumergidos en agua y separados mediante un separador o diafragma. Para disminuir la resistencia al paso de corriente a través del agua esta se suele acidular añadiendo pequeñas alícuotas de ácido sulfúrico o bien añadiendo un electrolito fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH).

Así pues, como se muestra en las ecuaciones 6.4 y 6.5, en medio ácido el hidrógeno aparecerá en el cátodo o electrodo negativamente cargado, donde los electrones son bombeados al agua, y el oxígeno aparecerá en el ánodo o electrodo positivamente cargado. En caso de medio alcalino, tienen lugar las semirreacciones que se muestran en las ecuaciones 6.6 y 6.7. La reacción química global que se produce durante la electrólisis es, por lo tanto, la que se muestra en la ecuación 6.8.



6.2. Aspectos a tener en cuenta de la electrólisis del agua

6.2.1. Barreras energéticas

Para que se produzca la reacción electroquímica de electrólisis del agua es necesario el aporte de energía eléctrica que supere una serie de barreras energéticas. Estas barreras pueden ser debidas a resistencias eléctricas del propio circuito, a la energía de activación necesaria para que se produzcan las reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos, a las burbujas de gas que van apareciendo en la superficie de los electrodos a medida que transcurren las reacciones o a resistencias a la transferencia iónica en la disolución electrolítica. El análisis de todas estas barreras determinará el potencial de operación de la celda de electrólisis.

La Figura 6.1 consiste en una analogía entre un circuito eléctrico clásico y las barreras energéticas presentes en una celda de electrólisis de agua, donde: las resistencias R_1 y R'_1 son las resistencias del circuito eléctrico externo, incluyendo el cableado y las conexiones al ánodo y cátodo, respectivamente; $R_{\text{ánodo}}$ y $R_{\text{cátodo}}$ están relacionadas con la energía necesaria para que se produzcan las semirreacciones de oxidación del agua en la superficie del ánodo y de evolución de hidrógeno, respectivamente; $R_{\text{burbujas,O}_2}$ y $R_{\text{burbujas,H}_2}$ son las resistencias causadas por la formación de burbujas de gas en la superficie del ánodo y cátodo, respectivamente, que impiden el contacto entre el electrolito y electrodo; R_{membrana} y R_{iones} son las resistencias de la membrana y electrolito, respectivamente. De este modo, se puede definir la resistencia total según la ecuación 6.9:

$$R_{\text{tot}} = R_1 + R_{\text{ánodo}} + R_{\text{burbujas,O}_2} + R_{\text{membrana}} + R_{\text{iones}} + R_{\text{burbujas,H}_2} + R_{\text{cátodo}} + R'_1 \quad (6.9)$$

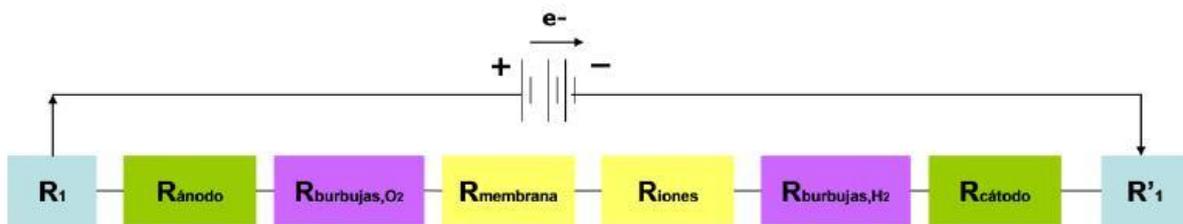


Figura 6.1 Circuito eléctrico análogo a las resistencias de una celda de electrólisis de agua [42]

Además, estas resistencias equivalentes se pueden clasificar en tres categorías: resistencias eléctricas, resistencias de transporte y resistencias de reacción.

- Resistencias eléctricas: R_1 y R'_1

Se pueden calcular empleando la Ley de Ohm [43] o mediante la ecuación física $R = L/(k \cdot A)$, siendo L la longitud del conductor (m), k su conductividad específica (Ω/m) y A el área de su sección transversal (m^2). Normalmente se considera una resistencia global del circuito externo R_{cir} .

- Resistencias de transporte: $R_{\text{burbujas,O}_2}$, $R_{\text{burbujas,H}_2}$, R_{membrana} y R_{iones}

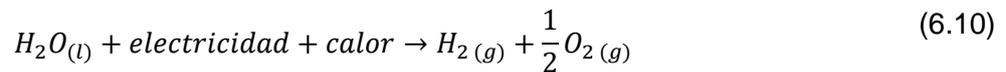
Junto con las resistencias eléctricas, este tipo de resistencias disminuyen la eficiencia del sistema de electrólisis al generar calor, de acuerdo con las leyes de Joule [43] y de fenómenos de transporte [44]. La pérdida de energía debida a estas resistencias se conoce como caída óhmica [45] y se pueden considerar como una resistencia global de la celda, R_{celda} . Estas resistencias están asociadas al diseño del electrolizador.

- Resistencias de reacción: $R_{\text{ánodo}}$ y $R_{\text{cátodo}}$

Estas barreras energéticas son inherentes de las reacciones y determinan la cinética de las reacciones electroquímicas [46]. Se han de tener en cuenta en las estrategias de mejora de la eficiencia energética de la electrólisis del agua.

6.2.2. Aspectos termodinámicos

Además del aporte de energía eléctrica para superar las barreras energéticas vistas anteriormente, para que se produzca la reacción de electrólisis del agua y así producir hidrógeno, es necesario el aporte de energía térmica, siendo la reacción neta de electrólisis la que se muestra en la ecuación 6.10.



De este modo, la energía teórica requerida para la producción de hidrógeno, $\Delta H(T)$, a una temperatura T , es la suma de la demanda de energía eléctrica (variación energía libre de Gibbs de la reacción) y térmica, $\Delta G(T)$ y $Q_e(T)$, respectivamente, como se muestra en la ecuación 6.11:

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + Q_e(T) \quad (6.11)$$

donde: $\Delta G(T)$ es la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción; $Q_e(T) = T \cdot \Delta S(T)$, siendo S la entropía.

La energía eléctrica se suministra por medio de los electrodos inmersos en el electrolito. La diferencia de potencial, ΔV , aplicada entre los electrodos puede emplearse para realizar un trabajo eléctrico máximo $n \cdot F \cdot \Delta V$, siendo n el número de moles de electrones transferidos en la reacción y $F = 96.485 \text{ C/mol eq-1}$ la constante de Faraday. Así pues, el trabajo útil máximo que se puede obtener del sistema llevando a cabo la reacción en sentido opuesto es (ecuación 6.12):

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{rev} \quad (6.12)$$

donde: E_{rev} es el potencial mínimo necesario para llevar a cabo la reacción de electrólisis del agua, que se corresponde con el trabajo reversible. Es por ello que recibe el nombre de potencial reversible termodinámico.

En condiciones estándar (1 bar y 25°C), la variación de energía libre de Gibbs de la reacción global de electrólisis del agua es $\Delta G^\circ = 273,2 \text{ kJ/mol}$, por lo que, usando la ecuación 6.12 se obtiene (ecuación 6.13):

$$E_{rev}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{n \cdot F} = -1,229 \text{ V} \quad (6.13)$$

Según la expresión 6.13, la reacción al potencial E_{rev} es endotérmica y, por lo tanto, la energía calorífica Q_e debe ser absorbida del medio en condiciones isotérmicas para producir el incremento de entropía asociada a la disociación del agua. Si el valor absoluto del potencial de operación de la celda electrolítica (E_{celda}) es superior al valor absoluto de E_{rev} , el calor necesario se genera debido a pérdidas en la celda. En el caso de suministrar una energía igual a la entalpía de disociación del agua ($\Delta H^o = 285,8 \text{ kJ/mol}$) el sistema ni emite ni absorbe calor. El potencial que se corresponde con estas condiciones adiabáticas recibe el nombre de potencial termoneutral, E_{tn} , y en condiciones estándar se determina según la ecuación 6.14:

$$E_{tn}^o = \frac{-\Delta H^o}{n \cdot F} = -1,482 \text{ V} \quad (6.14)$$

Por otro lado, para que la reacción de electrólisis del agua suceda a una velocidad adecuada es necesario aplicar un sobrepotencial, η , que supere las barreras energéticas de activación, los gradientes de concentración y la formación de burbujas. Además, es esencial un aporte adicional de energía para conducir los procesos de migración iónica y vencer la resistencia de la membrana y del circuito eléctrico (véase apartado 6.2.1. Barreras energéticas). Esta energía extra causa una caída de potencial en la celda, $I \cdot R_{celda}$, donde I es la intensidad a través de la celda y R_{celda} la suma de las resistencias eléctricas y de transporte de la celda. De este modo, el potencial de celda se puede escribir según la ecuación 6.15 y toma unos valores entre 1,8 y 2V a densidades de corriente de entre 1.000 y 3.000 A/m² en la electrólisis del agua industrial.

$$E_{celda} = E_{rev} + \Sigma\eta + I \cdot R_{celda} \quad (6.15)$$

El sobrepotencial y la caída óhmica aumentan con la densidad de corriente (Figura 6.2) afectando a la eficiencia del proceso, pues la energía eléctrica se pierde en forma de calor. Sin embargo, el sobrepotencial disminuye a elevadas temperaturas ya que el electrolito aumenta su conductividad y los electrodos su actividad. También disminuye al aumentar la temperatura el potencial termodinámico reversible. El hecho de que tanto el potencial reversible como el sobrepotencial disminuyen con la temperatura permite operar a potenciales de celda inferiores, mejorando la eficiencia de la electrólisis.

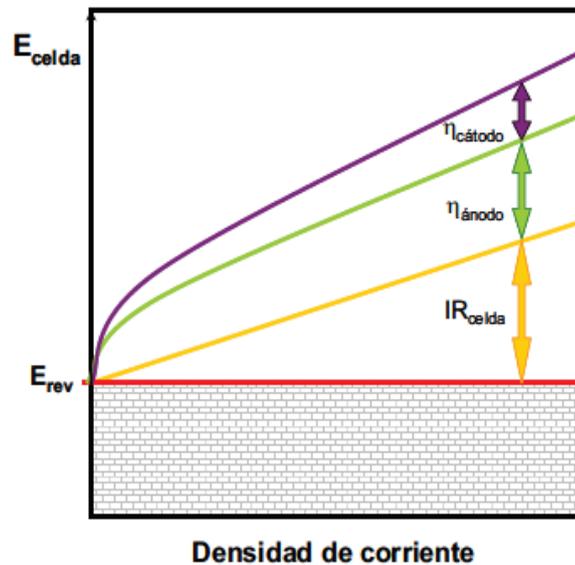


Figura 6.2 Valores absolutos de sobrepotencial y caída óhmica en función de la densidad de corriente [42]

A modo de resumen, en la Figura 6.3 se representa un gráfico del valor absoluto del potencial de celda en función de la temperatura, donde se señalan tres zonas delimitadas por las líneas 1 y 2. En la zona I no ocurre la electrólisis, es decir, no se puede producir hidrógeno, ya que la línea 2 define los valores de E_{rev} para diferentes temperaturas y, por debajo de este valor, según la termodinámica, el proceso no puede ocurrir. En la zona II sí ocurre la electrólisis, pero este proceso es endotérmico, es decir, absorbe calor. Por esta razón la producción de hidrógeno ocurre a expensas de la energía eléctrica suministrada y de la energía térmica (calor) que toma el sistema del medio ambiente. Finalmente, en la zona III también ocurre la electrólisis, pero el sistema se comporta de forma que desprende calor, es decir, tiene un comportamiento exotérmico.

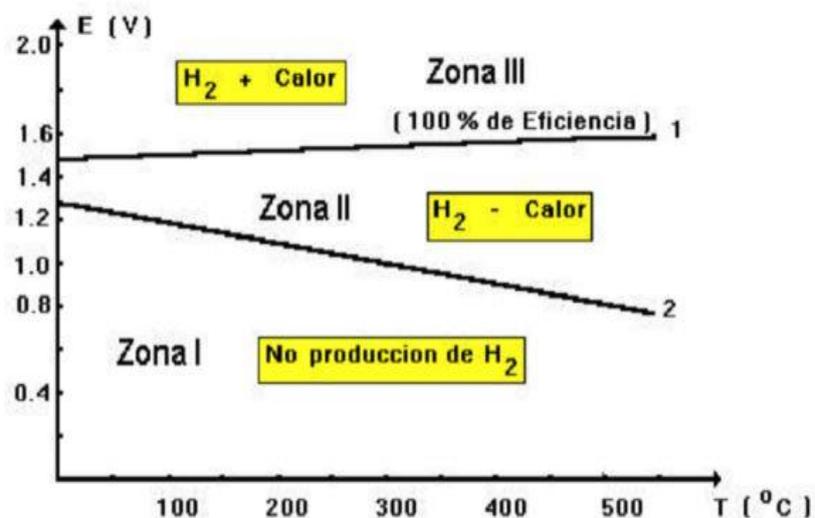


Figura 6.3 Valor absoluto del potencial de una celda electrolítica en función de la temperatura, a 1 bar de presión [42]

En este último caso la energía eléctrica suministrada se emplea en producir hidrógeno, pero parte también se transforma en energía térmica, lo que origina que la

solución se caliente y aumente su temperatura durante el proceso. Así, se puede definir que la línea 1 representa los valores de E_{in} , donde el sistema ni absorbe ni cede calor y se obtiene una eficiencia del proceso del 100%. En la zona III, la energía eléctrica se utiliza para producir hidrógeno y calor, por lo que la eficiencia del proceso es menor que el 100% y a medida que se aleja de la línea 1 va disminuyendo. En la zona II, la cantidad de hidrógeno producido no sólo depende de la energía eléctrica suministrada sino de la energía térmica que toma el medio, por lo tanto, comparando la cantidad de hidrógeno producido con la energía eléctrica suministrada, se obtiene una eficiencia mayor que el 100%. A medida que se aleja de la línea 1 el valor de la eficiencia aumenta hasta llegar a la línea 2, donde se obtiene la máxima eficiencia, que es del 120% (valor ideal, ya que sólo se alcanza en condiciones reversibles).

6.3. Principales tipos de electrolizadores

Un electrolizador se compone de una serie de elementos básicos, los cuales son comunes para todos los sistemas de electrólisis. Estos son un ánodo y un cátodo, una fuente de alimentación, un electrolito y un separador o diafragma. Sin embargo, en función del electrolito utilizado, se distinguen distintos tipos de electrolizadores que se pueden clasificar principalmente en: electrolizadores alcalinos, electrolizadores de membrana de intercambio protónico (*PEM, Proton Exchange Membrane*) y electrolizadores de óxido sólido. En la Figura 6.4 se muestra el esquema básico de una celda unitaria de electrólisis.

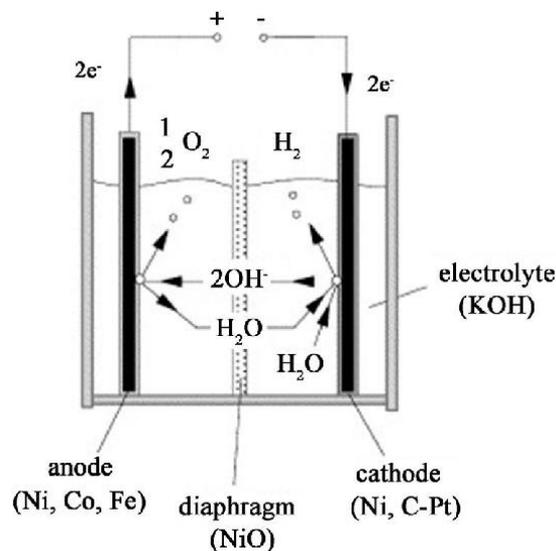


Figura 6.4 Esquema básico de una celda unitaria de electrólisis [42]

6.3.1. Electrolizadores Alcalinos

La electrólisis alcalina es la tecnología de electrólisis más madura actualmente para aplicaciones a gran escala. El electrolito empleado es una disolución acuosa de una base fuerte, típicamente NaOH o KOH. Este tipo de electrolito es apropiado porque presenta una gran conductividad iónica. Además, y químicamente estable, y variaciones en el nivel de pH que resultan de los cambios en la concentración protónica sobre los electrodos durante el proceso, afectan poco su conductividad. En el caso de la disolución de KOH se trabaja con concentraciones de entre el 25 y 30% en peso ya que en este rango la conductividad que ofrece es máxima [47]. Cabe remarcar que la conductividad del electrolito aumenta también

con la temperatura, alcanzando su máximo a los 150°C. No obstante, a esta temperatura el electrolito se encuentra en estado gaseoso, por lo que la temperatura habitual de trabajo de los electrolizadores alcalinos comerciales es de unos 80-90°C [48]. La concentración del electrolito se mantiene durante el proceso por adición de agua pura a medida que se necesita, dependiendo de la velocidad de producción de hidrógeno. Los electrodos empleados son típicamente de acero recubierto de níquel aleado con algún catalizador como el platino, iridio o rodio [47] [49] [50].

Los iones OH^- resultantes de la reacción en el cátodo penetran el separador o diafragma, que evita el contacto entre las burbujas de hidrógeno y oxígeno producidos al tener sus poros un tamaño inferior al diámetro de las burbujas de gas más pequeñas, es decir, las burbujas de hidrógeno (10 μm). El diafragma debe presentar una porosidad mayor al 50% a fin de mantener la resistencia eléctrica en valores relativamente bajos. Antiguamente se empleaban diafragmas de asbesto, pero los problemas de salud asociados a este compuesto prohibieron su uso. Actualmente se utilizan materiales poliméricos como el Zirfon, un material compuesto de zirconia y polisulfonía, el politetrafluoroetileno (PTFE o teflón), óxidos cerámicos como el NiO y cermets como el Ni-BaTiO₃.

Los electrolizadores alcalinos constan de varias celdas unitarias unidas entre sí en dos configuraciones posibles: monopolar o bipolar. En la configuración monopolar (Figura 6.5) las celdas electrolíticas están conectadas eléctricamente en paralelo, de modo que todos los cátodos están conectados entre sí y al igual que los ánodos, pero tanto ánodos como cátodos están físicamente separados. Su temperatura normal de operación se encuentra entre los 60 y 90°C y la presión es cercana a la atmosférica.

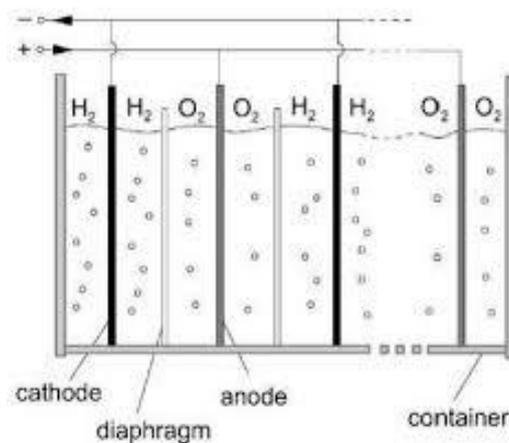


Figura 6.5 Esquema de un electrolizador monopolar [42]

Por contra, en la configuración bipolar (Figura 6.6) las celdas electrolíticas están conectadas en serie, de modo que cada celda consiste en un diafragma comprimido por ambos lados por dos electrodos. Los electrodos de las celdas adyacentes se unen mediante un separador sólido conductor de la corriente eléctrica que, como se muestra en la Figura 6.6, separa la cavidad del hidrógeno de una celda actuando como cátodo y la cavidad del oxígeno de la otra actuando como ánodo. Esta última configuración es la que usan los electrolizadores que trabajan a sobrepresión ya que pueden trabajar a mayores temperaturas y presiones. Los electrolizadores más avanzados no presentan espacio entre electrodos y diafragma, de modo que ánodo y cátodo están colocados directamente sobre los lados opuestos del diafragma. Es por ello que reciben el nombre de "zero-gap electrolyzers" o "electrolizadores de espacio nulo".

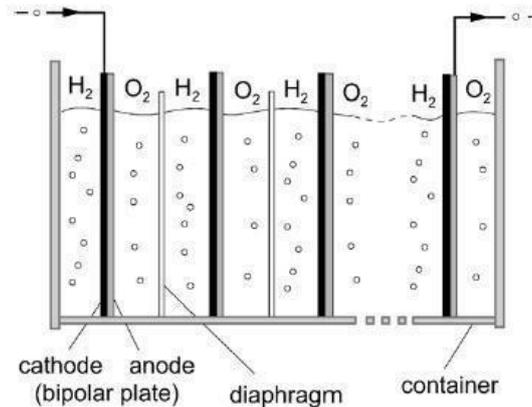


Figura 6.6 Esquema de un electrolizador bipolar [42]

Este sistema tan compacto permite trabajar a temperaturas y presiones más altas de lo normal (típicamente 150°C y 30 bar), pudiendo trabajar al 90% de eficiencia, mientras que los monoplares trabajan entre el 60 y 80% de eficiencia. Además, las celdas convencionales operan a voltajes de 1,8-2,2 V, con densidades de corriente inferiores a 0,4 A/cm², mientras que los avanzados trabajan a voltajes realmente bajos, sobre 1,6 V, y densidades de corriente más elevadas, de hasta 2 A/cm² [51].

Los electrolizadores bipolares requieren menor espacio que los monoplares, así como menor cantidad de conexiones eléctricas. Por contra, al tener un diseño más complejo tienen un coste más elevado y su mantenimiento es complicado. Además, aparecen corrientes parasitarias colaterales que disminuyen la Eficiencia de Faraday (véase el apartado 7.2.1 Eficiencia de Faraday).

La pureza del hidrógeno obtenido mediante un electrolizador alcalino es del 99,7-99,9% [41]. Los gases obtenidos se tienen que comprimir para ser almacenados. Para evitar esta última etapa, el sistema que se estudia en este proyecto trabaja a alta presión.

6.3.2. Electrolizadores de Membrana de Intercambio Protónico (PEM)

Los primeros sistemas de electrólisis tipo PEM fueron construidos en la década de 1960 por *General Electric (GE)*, pero ha sido en los últimos años cuando han cobrado más relevancia debido a una serie de ventajas respecto a la electrólisis alcalina. Los electrolizadores tipo PEM son limpios y compactos. En comparación con los alcalinos, pueden operar a voltajes de celda más bajos, densidades de corriente más altas, así como temperaturas y presiones superiores, pudiendo alcanzar casi el 100% de eficiencia, aunque normalmente trabajan en un rango del 80-90%. El hidrógeno que se produce es de extrema pureza, superando niveles del 99,999% [52].

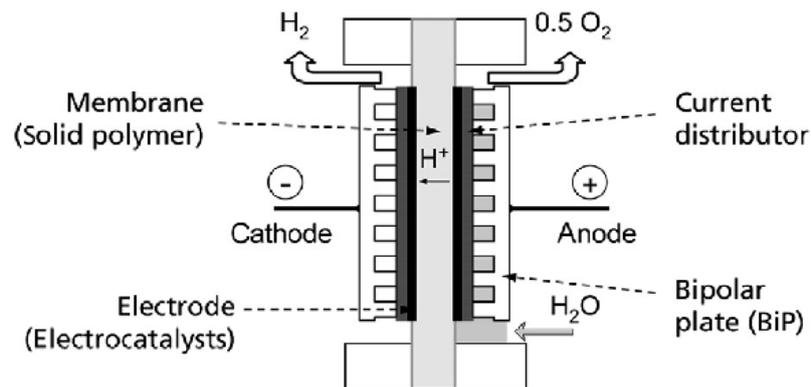


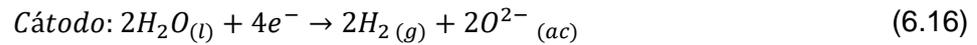
Figura 6.7 Esquema simplificado de una celda de electrólisis tipo PEM [42]

Estos electrolizadores tienen una configuración similar a la bipolar de los electrolizadores alcalinos, aunque se aporta agua, extremadamente pura, en el lado del ánodo únicamente, donde se separa en iones hidrógeno y oxígeno. La membrana polimérica perfluorada, que presenta cadenas terminadas en grupos de intercambio iónico sulfonados, deja pasar sólo los iones hidrógeno y éstos son reducidos en el cátodo. De este modo, se obtiene oxígeno con humedad en el ánodo e hidrógeno en el cátodo con una pequeña cantidad de humedad que pueda haber penetrado la membrana (Figura 6.7). Las reacciones (6.4) y (6.5) son las que tienen lugar en cada electrodo. Por lo tanto, los electrolizadores tipo PEM utilizan un electrolito de polímero sólido (SPE) para llevar los protones desde el ánodo hasta el cátodo, además de hacer de aislante eléctrico de los electrodos. El espesor de la membrana normalmente es de 150-300 μm y posee baja conductividad iónica pero elevada conductividad de protones cuando está saturada con agua. Los grupos ácido sulfónico (HSO_3^-) de la membrana se hidratan cuando están en contacto con agua y se disocian en SO_3^- ac y H^+ ac, facilitando la conducción protónica [53]. Así pues, la membrana es muy ácida, lo que obliga al uso de materiales resistentes a este medio, empleándose metales muy nobles como platino, iridio, rutenio, rodio, o sus óxidos o aleaciones como materiales de electrodo [54] [55].

6.3.3. Electrolizadores de Óxido Sólido

Los electrolizadores de óxido sólido se empezaron a desarrollar en la década de 1970 [56]. Operan a altas temperaturas, típicamente entre 500 y 850 $^{\circ}\text{C}$, pudiendo alcanzar así eficiencias cercanas al 100%. Además, las celdas de óxido sólido trabajan a potenciales más bajos que los que se requieren para otros tipos de electrolizadores, concretamente entre 0,95 y 1,33 V. El electrolito usado en este tipo de celdas son cerámicas sólidas buenas conductoras del ion O^{2-} . El más común es un conductor iónico que consiste en dióxido de zirconio (ZrO_2) dopado al 8% en moles de óxido de itrio (Y_2O_3). El ZrO_2 se usa por su alta resistencia, alta temperatura de fusión (aproximadamente 2.700 $^{\circ}\text{C}$) y su excelente resistencia a la corrosión. El Y_2O_3 se añade para mitigar la transición de fase de tetragonal a monoclinica en un enfriamiento rápido, que puede conducir a grietas y disminuir las propiedades conductoras del electrolito [56]. Aún así, existen otros electrolitos que se utilizan, y en función de su conductividad iónica se decide una temperatura de operación u otra. Materiales cermets como el Ni-ZrO₂ o el Pt-ZrO₂ son los que se utilizan habitualmente como materiales de electrodo, empleándose perovskitas conductoras (LaNiO_3 y LaCoO_3) como ánodos [57]. La alimentación gaseosa, que es una mezcla de agua con hidrógeno, se hace pasar por el compartimento catódico. Al ser el electrolito impermeable al hidrógeno gaseoso, los iones O^{2-} migran a través del electrolito hacia el ánodo bajo la acción del

campo eléctrico, donde se forman los óxidos gaseosos. Las reacciones que se muestran en las ecuaciones 6.16 y 6.17 son las que tienen lugar en el cátodo y ánodo, respectivamente.



Los electrolizadores de óxido sólido pueden fabricarse con geometrías planas o tubulares. En el caso de la geometría plana tanto el voltaje como las pérdidas de corriente son mínimas. En ambos casos el electrolito se encuentra apesado entre electrodos porosos (Figura 6.8). Las celdas se conectan de forma bipolar, empleando elementos que sirven a la vez de conductores eléctricos y de distribuidores de corriente.

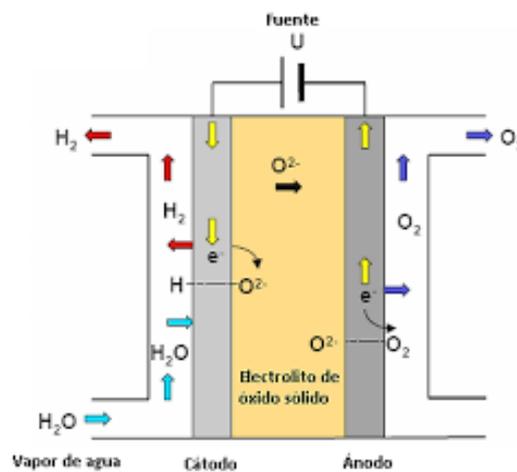


Figura 6.8 Esquema simplificado de una celda de electrólisis de óxido sólido [42]

Cabe decir que esta tecnología se encuentra aún en fase de desarrollo. Existen determinados aspectos por mejorar, como los bajos tiempos de vida de los materiales empleados en la construcción de las celdas o la mezcla de fases adyacentes, y problemas por solucionar relacionados con el sellado de gases y el control térmico. Sin embargo, esta tecnología presenta ventajas únicas que la hacen muy atractiva con respecto a las otras, como el hecho de consumir menos energía eléctrica. Concretamente, las celdas de óxido sólido requieren al menos un 10% menos de energía que los electrolizadores alcalinos más avanzados.

6.3.4. Comparación de los distintos tipos de electrolizadores

En la Tabla 6.1 se muestran las características básicas de los electrolizadores más importantes usados en la actualidad, los cuales han sido vistos en profundidad en los apartados anteriores.

Se deduce de la Tabla 6.1 que la electrólisis alcalina, la más utilizada en la actualidad, permite obtener hidrógeno a gran escala, aunque su principal problema son los elevados costes de los materiales de los electrodos y de operación. Así pues, se deben centrar los esfuerzos de investigación y desarrollo en la búsqueda de materiales más económicos con gran actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno, es decir, bajos sobrepotenciales. En cuanto a las otras dos principales tecnologías, la

electrólisis tipo PEM y de Óxido Sólido, es necesario continuar con su desarrollo a fin de poder utilizarla en aplicaciones a mayor escala, en el caso de la primera, y lograr la fase de comercialización en el caso de la segunda.

Tabla 6.1 Comparativa de las principales tecnologías de electrólisis del agua

Electrolizador	Alcalino	Tipo PEM	Óxido Sólido
Electrolito	NaOH o KOH	Polímero	Cerámica
Portador carga	OH-	H+	O ²⁻
Temperatura	80°C	80°C	1.000°C
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnología madura - Larga durabilidad de los electrolizadores - Producción de H₂ a gran escala 	<ul style="list-style-type: none"> - H₂ producido con mayor pureza - Menores costes energéticos - Puede trabajar a altas presiones 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor consumo de energía eléctrica
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolito sustancia corrosiva - No puede trabajar a altas presiones - Alto coste de electrodos - Altos costes energéticos 	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolito más caro - Electrolito ácido, lo que encarece materiales - Tecnología en vías de desarrollo, sólo empleado a pequeña escala 	<ul style="list-style-type: none"> - Fase inicial de desarrollo - Las altas temperaturas obligan a materiales muy estables

7. ELECTROLIZADOR ALCALINO

7.1. Curva característica I-U

La curva característica de un electrolizador alcalino consiste en una curva empírica que modela la cinética de la reacción de electrólisis del agua que ocurre en una celda electrolítica. Determina también los diferentes puntos de operación donde trabaja el electrolizador y pone de manifiesto el efecto de los sobrepotenciales debidos a las irreversibilidades producidas en el proceso.

Distintos autores han sugerido diversos modelos a lo largo de los años: Griesshaber y Sick en 1991 [58], Hug en 1992 [59], Havre en 1995 [60] y Vanhanen en 1996 [61]. Una relación empírica simple entre voltaje y corriente es la que se muestra en la ecuación 7.1:

$$E = E_{rev} + \frac{r}{A} \cdot I + s \cdot \log\left(\frac{t}{A} \cdot I + 1\right) \quad (7.1)$$

donde:

E - potencial operativo de la celda [V]

E_{rev} - potencial reversible de la celda [V], dependiente de la presión y temperatura de operación

r - resistencia óhmica del electrolito [Ω]

s, t - coeficientes por sobrevoltaje en electrodos

A - área del electrodo [m²]

I - corriente a través de la celda [A]

La dependencia de los coeficientes r,s,t con la temperatura propuesta por Ulleberg [51] es la siguiente (ecuaciones 7.2, 7.3 y 7.4):

$$r(T) = r_0 + r_1 \cdot T \quad (7.2)$$

$$s(T) = s_0 + s_1 \cdot T + s_2 \cdot T^2 \quad (7.3)$$

$$t(T) = t_x + \frac{t_y}{T} + \frac{t_z}{T^2} \quad (7.4)$$

La forma básica de la curva I-U de un electrolizador alcalino es la que se muestra en la Figura 7.1, la cual relaciona el voltaje de celda en función de la densidad de corriente a alta y baja temperatura de operación, 80°C y 20°C respectivamente. Como se puede ver, la diferencia entre las dos curvas se debe básicamente a la dependencia de la temperatura de los sobrepotenciales. Es conveniente trabajar a altas temperaturas sin perjudicar la conductividad del electrolito, es decir, manteniendo la concentración en masa del mismo entre el 25 y 40%.

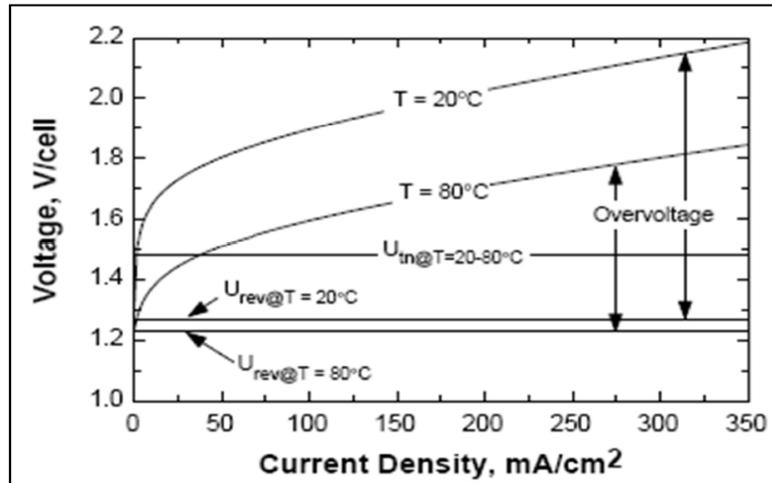


Figura 7.1 Curva característica U-I típica para una celda de electrólisis alcalina a alta y baja temperatura [62]

7.2. Rendimientos del electrolizador alcalino

A continuación se analizan las diferentes eficiencias y rendimientos que se utilizan para describir el comportamiento de un electrolizador alcalino.

7.2.1. Eficiencia de Faraday

La Eficiencia de Faraday se define como el cociente entre el caudal de hidrógeno producido por el electrolizador y el caudal de hidrógeno teórico máximo que debería producir (ecuación 7.5) [51]. Es causada por pérdidas de corrientes parásitas a lo largo de los conductos de gas, por ello también se conoce como eficiencia de corriente.

$$\eta_F = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2,teórico}} \quad (7.5)$$

Las corrientes parásitas aumentan a medida que disminuyen las densidades de corriente debido a una mayor proporción de electrolito y, por lo tanto, también a una menor resistencia eléctrica. Además, la corriente parásita en una celda es proporcional al potencial de la misma. Por lo tanto, la fracción de corrientes parásitas y corriente total aumenta con la disminución de las densidades de corriente, un aumento de la temperatura conduce a una menor resistencia, más pérdidas de corriente parásitas y menores eficiencias de Faraday.

Según la ley de Faraday, la tasa de producción de hidrógeno en una celda alcalina es directamente proporcional a la tasa de transferencia de electrones en los electrodos, que a su vez es equivalente a la corriente eléctrica en el circuito externo. Entonces, la tasa de producción total de hidrógeno en un electrolizador que consiste en varias celdas conectadas en serie se puede expresar como (ecuación 7.6):

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{z_{H_2} F} \quad (7.6)$$

donde:

- n_{H_2} - caudal de hidrógeno producido [mol/s]
- η_F - eficiencia de Faraday
- n_c - número de celdas conectadas en serie
- z_{H_2} - número de electrones transferidos por moles de agua $z_{H_2}=2$
- F - constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C/mol}$)

Para una temperatura dada, un aumento en la producción de hidrógeno debido a un aumento en la densidad de corriente aumenta el voltaje de la celda, lo que en consecuencia disminuye la eficiencia energética. Para una densidad de corriente dada, la eficiencia energética aumenta al aumentar la temperatura de la celda.

Para calcular el rendimiento general de un sistema electrolizador, se necesita información sobre el número de celdas en serie por pila y el número de pilas por unidad. La potencia total es simplemente el producto de la corriente y el voltaje.

Autores como Hug, en 1992, o Ulleberg, en 2003, proponen distintas expresiones empíricas para el cálculo de la eficiencia de Faraday. Se analizan en profundidad en el apartado 9.1 *Estado del arte* del capítulo 9. *Modelo físico de la eficiencia de Faraday*.

7.2.2. Eficiencia de voltaje

La eficiencia de voltaje se define como el cociente entre el voltaje termoneutro (U_{tn}) y el voltaje aplicado a la celda electrolítica (ecuación 7.7).

$$\eta_U = \frac{U_{tn}}{U} \quad (7.7)$$

Se puede decir que mide la idoneidad con que se produce la reacción de electrólisis, debido a que las irreversibilidades que ocurren en este proceso se manifiestan en forma de sobrevoltajes (ecuación 7.8).

$$\eta_U = \frac{U_{tn}}{U_{tn} + \Sigma \text{Sobrevoltajes}} \quad (7.8)$$

Esta eficiencia puede ser mayor que la unidad, teóricamente, ya que únicamente es necesario aplicar el voltaje reversible (U_{rev}) para que se produzca la electrólisis y este es siempre menor que el termoneutro. En la Figura 7.2 se muestra el valor de la eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente para una presión de operación de 7 bar. Se aprecia que para densidades de corriente muy bajas, menores a 50 A/m², la eficiencia de voltaje toma valores muy elevados superando la unidad. Ya pasados los 200 A/m² la curva se comporta como una recta de pendiente ligeramente decreciente. También se observa que a medida que aumenta la temperatura del electrolito la eficiencia de voltaje mejora ligeramente.

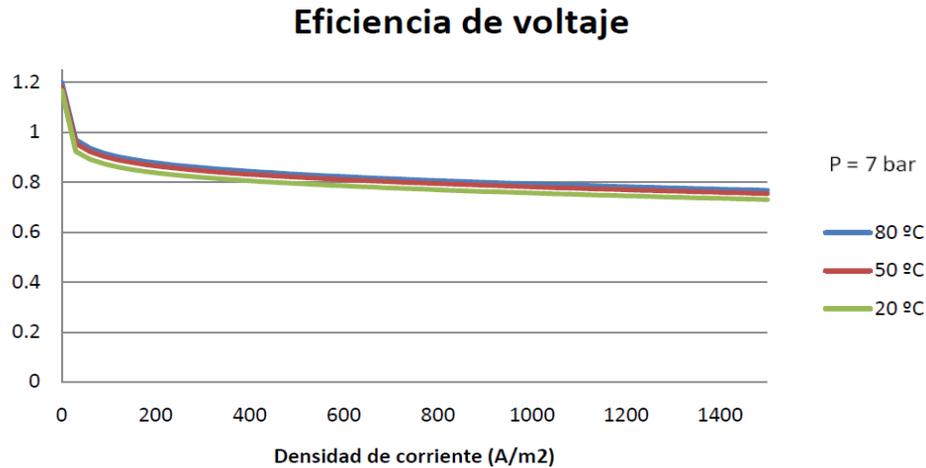


Figura 7.2 Eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente de un electrolizador alcalino operando a 7 bar de presión [62]

7.2.3. Rendimiento del electrolizador

Finalmente, se define el rendimiento real de un electrolizador como (ecuación 7.9):

$$\eta_{E,real} = \frac{\Delta P}{W_T + Q_{ref}} \quad (7.9)$$

donde: ΔH es la potencia teórica necesaria que aportar para producir un caudal de hidrógeno \dot{n}_{H_2} (ecuación 7.10); W_T es la potencia eléctrica consumida por el electrolizador (ecuación 7.11); Q_{ref} es la potencia calorífica extraída del electrolizador por el sistema de refrigeración.

$$\Delta P = \dot{n}_{H_2} \Delta H_R \quad (7.10)$$

$$W_T = NEI \quad (7.11)$$

Si se desprecia la potencia aportada por el sistema de refrigeración se obtiene (ecuación 7.12):

$$\eta_E = \frac{\Delta P}{W_T} \quad (7.12)$$

Se observa que el rendimiento definido por la ecuación 7.12 es siempre menor que el real ($\eta_{E,real} \leq \eta_E$).

Desarrollando la ecuación 7.12 mediante el uso de las ecuaciones 7.10 y 7.11, se determina que el rendimiento del electrolizador es igual al producto de la eficiencia de Faraday y la eficiencia de voltaje (ecuación 7.13):

$$\eta_E = \frac{\Delta P}{W_T} = \frac{\dot{n}_{H_2} \Delta H_R}{NEI} = \frac{\dot{n}_{H_2} E_{tn} z_{H_2} F}{NEI} = \eta_F \frac{NI}{z_{H_2} F} \frac{E_{tn} z_{H_2} F}{NEI} = \eta_F \cdot \eta_U \quad (7.13)$$

En la Figura 7.3 se muestra gráficamente la relación entre el rendimiento del electrolizador y la densidad de corriente que atraviesa una celda electrolítica, operando a 7 bares de presión. Se observa que las líneas para las distintas temperaturas se cruzan debido al efecto contrario que produce el aumento de la temperatura del electrolito en la eficiencia de Faraday y en la de voltaje. La primera de las eficiencias disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la segunda aumenta al aumentar la temperatura.

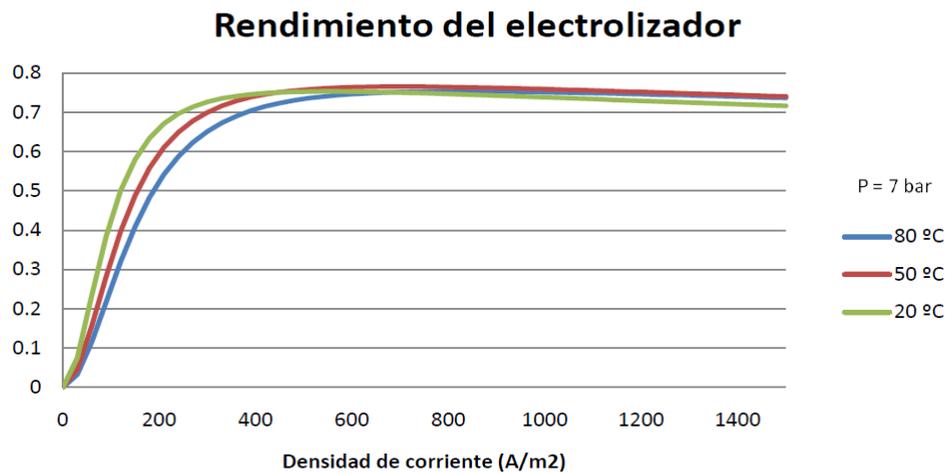


Figura 7.3 Rendimiento del electrolizador en función de la densidad de corriente a una presión de operación de 7 bar [62]

CAPÍTULO 2. Elaboración del modelo

8. MODELADO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY DEL ELECTROLIZADOR ALCALINO AUTOPRESURIZADO

8.1. Descripción del electrolizador de alta presión bajo estudio

La Figura 8.1 muestra el diagrama de tuberías e instrumentos (*Piping and Instrumentation Diagram, P&ID*) del Electrolizador del Laboratorio de Hidrógeno diseñado y construido en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA). Está formado por varios subsistemas que serán explicados a continuación.

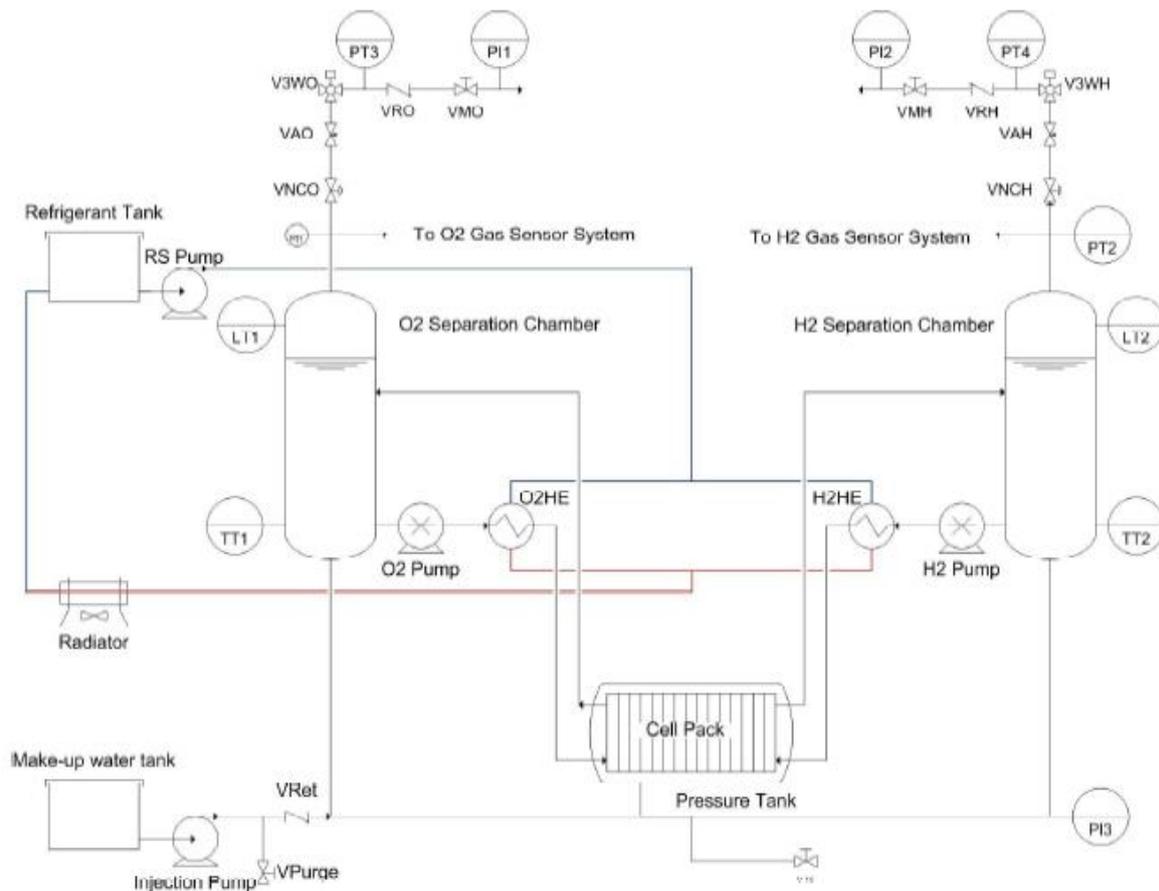


Figura 8.1 P&ID del Electrolizador del Laboratorio de Hidrógeno [63]

- Tanque de presión (*Pressure Tank, PT*): contiene el paquete de celdas y sirve para interconectar las cámaras de separación de gas.
- Paquete de celdas (*Cell Pack, CP*): es el corazón del sistema, donde ocurre la electrólisis.

- Cámaras de separación de hidrógeno y oxígeno (*Separation Chambers, SCH y SCO*): los gases producidos se acumulan en la parte superior de su respectiva cámara, incrementando la presión del equipo.
- Líneas de salida de hidrógeno y oxígeno (*Output Lines, OLH y OLO*): la salida de gas de cada cámara de separación se controla para mantener los niveles y la presión.
- Sistema de refrigeración (*Cooling System, CS*): mantiene la temperatura del equipo alrededor del valor predefinido.
- Bomba de inyección (*Injection Pump, IP*): repone agua que es consumida durante la operación.

La parte principal del electrolizador es el paquete de celdas (*CP*), que consiste en un total de 15 celdas alcalinas individuales conectadas en serie, cada una de ellas formada por dos medias celdas: una que produce oxígeno y otra hidrógeno.

Cada media celda está conectada a un circuito independiente con una bomba que hace recircular la solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). Es a través de este movimiento de la solución que el gas, disuelto y en burbujas, producido en la media celda, alcanza la cámara de separación y deja la solución.

En la parte superior de las cámaras de separación (*SC*) se acumula el gas producido y, en consecuencia, aumenta la presión total del sistema. Las líneas de salida (*OLs*) de gases están controladas por dos válvulas motorizadas que permiten definir una presión de operación del electrolizador.

Además de producir hidrógeno y oxígeno, en el ánodo se produce agua y en el cátodo esta es consumida, resultando en un balance de consumo final de un mol de agua por cada mol de hidrógeno producido. Debido a esto, la concentración de soluto (KOH) en el ánodo disminuye y en el cátodo aumenta, lo que genera un incremento en el potencial eléctrico y la consecuente disminución de eficiencia eléctrica. Por esta razón, es necesario que los dos circuitos, hasta ahora independientes, tengan alguna conexión. Esto se consigue por medio de la interconexión de las partes inferiores de las SC a través del PT. Este dispositivo, además de permitir el paso de agua desde SCO hasta SCH, sirve para igualar las presiones internas y externas del CP.

Hay otros sistemas auxiliares como el sistema de refrigeración (*CS*), que ayuda a mantener la temperatura del electrolizador, y la bomba de inyección (*IP*), que repone el agua consumida en la reacción. Los dos sistemas operan en un ciclo de histéresis manteniendo la temperatura y los niveles dentro de las SC en un rango definido.

8.2. Estado del arte

Para comprender mejor los fenómenos que rigen la electrólisis del agua se pueden realizar investigaciones experimentales [64-78]. Además de este trabajo experimental y como resultado de la expansión masiva de tecnologías de computación, el modelado es hoy en día una herramienta integrada en el desarrollo de sistemas (diseño basado en modelos): permite optimizar el diseño e investigar posibles situaciones de operación dedicando menos tiempo y esfuerzo que en los experimentos. Con ello es posible identificar posibles fuentes

de pérdida de energía y detectar posibles medidas de mejora con el fin de obtener una alta eficiencia técnica al menor coste posible.

A pesar de que la tecnología alcalina ya estaba industrializada desde hacía tiempo, los primeros trabajos que tratan el modelado computacional de la electrólisis fueron en los años 1990 [79]. En el caso de la tecnología PEM, se comienza a utilizar el modelado computacional a principios de los años 2000 [80] [81].

En 2017, Olivier et al. [82] analizan los trabajos existentes sobre el modelado de sistemas de electrólisis de baja temperatura (alcalina y PEM) con el objetivo de definir los puntos fuertes y débiles, así como carencias de este campo de investigación y aportar ideas para futuros trabajos en esta área. Su trabajo trata unos 80 papers, los cuales corresponden a 50 modelos diferentes (Figura 8.2).

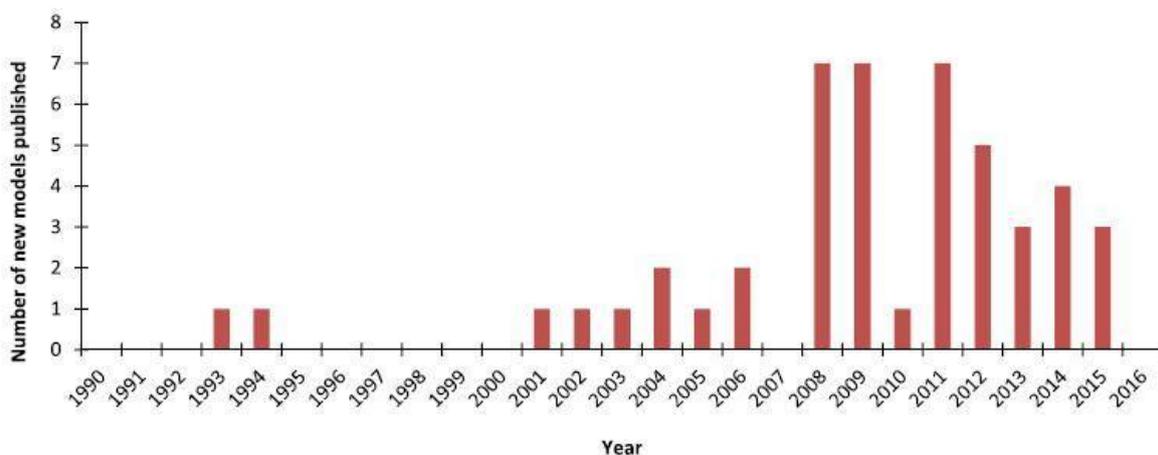


Figura 8.2 Publicación de nuevos modelos de electrólisis desde el año 1990 [82]

Es cierto que muchos autores han descrito de manera muy amplia el principio de operación de las celdas alcalinas, pero la mayoría de trabajos se focalizan en el régimen estacionario, dejando de lado el comportamiento dinámico del sistema, y presentan relaciones empíricas y analíticas del ajuste de un electrolizador específico. Además, sólo unos pocos trabajos consideran el sistema de electrólisis [83-87] y ninguno de los modelos encontrados en la literatura describe el funcionamiento de una planta de electrólisis completa incluyendo todos sus componentes [82].

En 2003, Ulleberg [51] propuso un modelo basado en la transferencia de calor y en conceptos termodinámicos para obtener la tensión del paquete, la corriente de gas producido y el equilibrio térmico del sistema, todo ello en función de la corriente impuesta. Estos resultados fueron validados en la planta PHOEBUS (Jülich, Alemania), donde se llevaron a cabo test de celdas fotovoltaicas, producción de hidrógeno y almacenamiento del combustible [88]. Amores et al [89] añadieron después la influencia de la concentración del electrolito y también de la distancia entre electrodos.

Uno de los pocos casos en que se utilizan ecuaciones dinámicas, aunque únicamente limitadas a la parte eléctrica, es en el trabajo de Ursúa y Sanchís [90], el cual parte del mismo setup termodinámico que Ulleberg para definir el voltaje ideal de

disociación del agua. Además, el trabajo hecho por Havre y Tommerberg [60] presenta un modelo simplificado de las dinámicas de un electrolizador que sirve como primer paso. Roy presenta en su tesis doctoral [91] un modelo que es el que describe de forma más completa el comportamiento dinámico. En él, plantea la instalación de electrolizadores con energías renovables. Aún así, este modelo se construyó principalmente a partir de ecuaciones de ajuste experimental, perdiendo detalles fenomenológicos.

En la literatura se pueden encontrar también ajustes empíricos que tratan la contaminación de los gases producidos. Un ejemplo de ello es el trabajo realizado por Hug et al [79], que presenta un modelo semi-empírico para un electrolizador de 15 kW. Además, en el *Max Planck Institute for Iron Research* hay estudios acerca de modelos físicos de la difusión de los gases y de las propiedades de la membrana que separa medias celdas [92] [93] [94]. Sin embargo, hasta ahora no se ha encontrado un modelo en la literatura que integre los comportamientos de las celdas y los fenómenos de transporte que tienen lugar en el conjunto como un todo.

En 2009, Mayken Espinoza [95] publicó un modelo matemático para el sistema de control de un electrolizador alcalino de 20 kW usando Simulink, un complemento de Matlab. Aunque no se trata de un modelo físico y dinámico, permite a partir de datos experimentales y ecuaciones electroquímicas empíricas obtener mediante simulación la producción de hidrógeno, la temperatura de funcionamiento, el voltaje de la celda y las diferentes eficiencias, como la eficiencia eléctrica y de corriente, también llamada eficiencia de Faraday. Este modelo permite validar los ensayos físicos, comparando los resultados reales y los máximos teóricos, por lo que puede mejorar el diseño del sistema de control del equipo.

Ante el carácter único del equipo que se estudia y, por lo tanto, la falta de modelos previamente realizados, este trabajo contribuirá al estudio y desarrollo de un modelo físico de la eficiencia de Faraday de un electrolizador alcalino autopresurizado para la producción de hidrógeno y oxígeno. Con estos modelos se propone entender algunos de los problemas actuales del equipo, así como proponer mejoras para su sistema de control.

Por otra parte, se comenta a continuación el estado del arte de la eficiencia de Faraday y del modelado de esta.

En un electrolizador alcalino, ocurren pérdidas de corriente parásitas a lo largo de las tuberías que transportan el electrolito y los gases generados, por lo que la producción de hidrógeno se ve afectada. Estas pérdidas son traducidas en una eficiencia llamada eficiencia de Faraday, o eficiencia de corriente, la cual es definida como la relación entre la cantidad real de hidrógeno producido y la máxima teórica (véase apartado 7.2.1. *Eficiencia de Faraday*). Al tratarse de pérdidas de corriente, cualquier parámetro que influya sobre la resistencia eléctrica influirá indirectamente sobre la eficiencia de Faraday, por lo que la temperatura y la densidad de corriente se convierten en parámetros clave. En 2003, Ulleberg expone en su trabajo sobre el modelado de los electrolizadores alcalinos [51] que un aumento de la temperatura hace disminuir la resistencia, por lo que las pérdidas de corriente aumentan y conducen a valores de eficiencia más bajos. En 1992, Hug et al. [59] determinaron que una disminución de la densidad de corriente conduce a un aumento de la proporción de electrolito, por lo que la resistencia disminuye y las pérdidas aumentan, resultando, una vez más, en una disminución de la eficiencia.

A partir de la ley de Faraday para los electrolizadores (ecuación 8.1), se deduce que la corriente eléctrica del circuito externo del dispositivo es equivalente a la transmisión de electrones en los electrodos, que es proporcional a la producción de hidrógeno y gobernada por la ecuación 8.2. Esta ecuación es válida para los electrolizadores con celdas conectadas en serie.

$$m = \frac{Q M}{z F} \quad (8.1)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{z_{H_2} F} \quad (8.2)$$

donde:

m - masa de la sustancia producida [kg]

Q - carga eléctrica total que pasó por la solución [C]

M - masa molar de la sustancia [kg/mol]

z - número de electrones transferidos según la reacción

F - constante de Faraday [C/mol]

\dot{n}_{H_2} - caudal de hidrógeno producido [mol/s]

η_F - eficiencia de Faraday

n_c - número de celdas conectadas en serie

I - corriente eléctrica en el circuito externo (A)

z_{H_2} - número de electrones transferidos por moles de agua ($z_{H_2} = 2$)

Ya sea para el caso de los electrolizadores alcalinos o cualquier otro tipo de electrolizador, no existe ningún modelo físico conocido para la eficiencia de Faraday. Sin embargo, algunos trabajos como el de H. Barthels et al. [88] de 1998 sobre la producción y almacenamiento de hidrógeno a partir de paneles fotovoltaicos en la central Phoebus-Jülich, o el de W. Hug et al. [79] de 1993, uno de los primeros trabajos sobre modelos de electrolizadores, presentan cálculos de la eficiencia de Faraday para diferentes temperaturas y densidades de corriente a partir de ecuaciones empíricas. Este método permite obtener un modelo matemático a partir de datos experimentales y de una ecuación, la ecuación empírica, con la temperatura, la corriente y/o la densidad de corriente eléctrica del circuito externo como variables.

Existen diferentes ecuaciones empíricas que se pueden usar para la elaboración del modelo, todas debiendo coincidir en el mismo resultado. En sus trabajos respectivos, Uilleberg [51], Paola Artuso et al. [96] y Maruf-ul-Karim et al. [97] presentan la misma ecuación 8.3, usando la densidad de corriente como variable, mientras que W. Hug et al. [79] usan la corriente y la temperatura en la ecuación 8.4. En otro trabajo, Mayken Espinoza [95] se sirve de la ecuación 8.5, con la densidad de corriente y la temperatura como variables.

$$\eta_F = \frac{(I/A)^2}{f_1 + (I/A)^2} f_2 \quad (8.3)$$

$$\eta_F = B_1 + B_2 \exp\left(\frac{B_3 + B_4 T + B_5 T^2}{I}\right) \quad (8.4)$$

$$\eta_F = a_1 \exp\left(\frac{a_2 + a_3 T + a_4 T^2}{I/A} + \frac{a_5 + a_6 T + a_7 T^2}{(I/A)^2}\right) \quad (8.5)$$

donde:

η_F - eficiencia de Faraday

I - corriente eléctrica en el circuito externo [A]

A - área del electrodo [m²]

T - temperatura de la celda [K]

f_1, f_2 - coeficientes empíricos de la ecuación 8.3 (A² m⁴ y AD, respectivamente)

B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 - coeficientes empíricos de la ecuación 8.4 (AD, AD, A, A °C⁻¹, A °C⁻², respectivamente)

$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7$ - coeficientes empíricos de la ecuación 8.5 (AD, A m⁻², A m⁻² °C⁻¹, A m⁻² °C⁻², A² m⁻⁴, A² m⁻⁴ °C⁻¹ y A² m⁻⁴ °C⁻², respectivamente)

Con el objetivo de generar el modelo, a partir de los datos experimentales, se obtienen los diferentes coeficientes empíricos y se calculan las eficiencias para diferentes valores de corriente y temperatura. Como muestra la Figura 8.3, extraída de los trabajos de Ulleberg [51] y Espinoza [95], los valores de eficiencia de Faraday obtenidos se acercan al 100% para densidades de corriente superiores a 100 mA/cm².

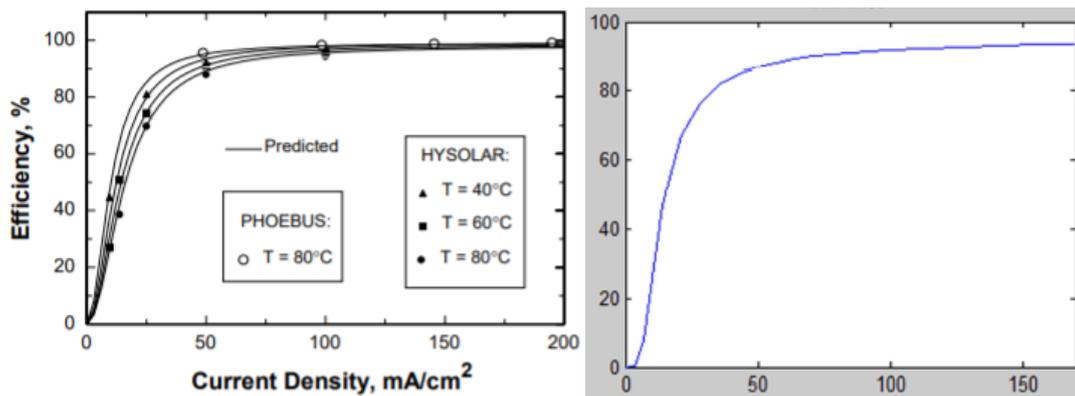


Figura 8.3 Eficiencias de Faraday en función la densidad de corriente obtenidas en los trabajos de Ulleberg (izquierda) y Espinoza (derecha) [51] [95]

Para completar estos modelos, se pueden añadir en este trabajo las observaciones de Dobó et al. sobre la influencia de las fluctuaciones de voltaje [98] y de corriente [99] en la eficiencia de la electrólisis alcalina del agua. Estos estudios vienen a completar trabajos como los de Mazloomi et al. sobre la eficiencia eléctrica [100] [101], o el de Ursúa et al. acerca de la influencia de diferentes tipos de fuente de alimentación sobre la eficiencia global de la electrólisis alcalina del agua [102], pero ninguno de los dos tiene en cuenta todos los factores al mismo tiempo. En el primer estudio, Dobó et al. llevaron a cabo una serie de experimentos incrementando la amplitud, la frecuencia y el offset de ondas sinusoidales de una fuente de tensión variable, resultando en una mejora del flujo de H₂ producido en algunas condiciones, pero también en una disminución de la eficiencia global. En el segundo estudio, experimentaron acerca de la influencia de las fluctuaciones de

corriente sobre la eficiencia de la electrólisis, haciendo variar la frecuencia, el offset, el factor de ondulación y la forma de onda de una fuente de corriente variable. Los resultados indican una disminución de hasta un 10% de la eficiencia de la producción de hidrógeno con variaciones de factor de ondulación de una onda cuadrada.

Esta producción de hidrógeno también fue observada por Ulleberg [51] en su trabajo, quien obtuvo la Figura 8.4 al analizar la evolución del caudal de hidrógeno producido en función de la corriente. A pesar de haber estudiado la eficiencia de Faraday a diferentes temperaturas, el análisis de la producción de hidrógeno se hace en la zona de eficiencias donde la temperatura no influye demasiado, debido a que es la zona de operación usual de los electrolizadores.

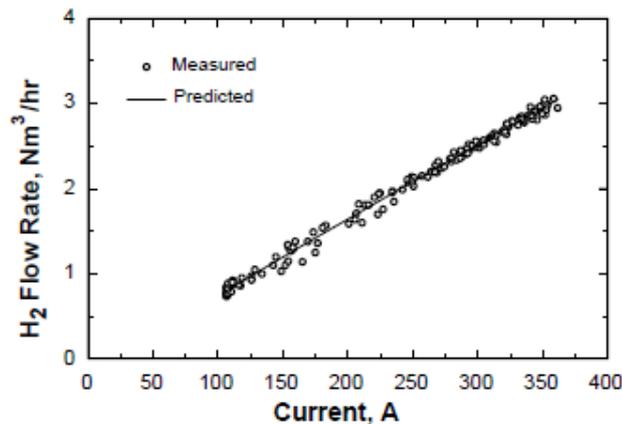


Figura 8.4 Evolución de la producción de hidrógeno en función de la corriente en el trabajo de Ulleberg [51]

El presente trabajo tratará entonces de combinar las diferentes observaciones comentadas a lo largo de este apartado, a saber la elaboración de un modelo matemático de la eficiencia de Faraday para un electrolizador alcalino de alta presión a partir de datos experimentales, y teniendo en cuenta las características de la fuente eléctrica.

8.3. Consideraciones iniciales e hipótesis

Con el objetivo de calcular la eficiencia de Faraday del Electrolizador Alcalino del Laboratorio de Hidrógeno del ITBA en diferentes puntos de operación y crear un modelo matemático de la misma se establecen una serie de consideraciones iniciales e hipótesis.

La hipótesis principal del estudio se fundamenta en que el electrolizador se trata de un sistema fijo y, por lo tanto, el volumen total de líquido, más el volumen de los gases hidrógeno y oxígeno presentes en el sistema es constante, sin olvidar el volumen ocupado por las burbujas de gas presentes en el líquido. Además, el volumen de líquido por sí sólo es constante ya que se considera que el volumen de líquido consumido por la reacción es despreciable y que el líquido es incompresible. Todo ello mientras no hay inyección de agua (sistema cerrado). En consecuencia, los gases hidrógeno y oxígeno, más las burbujas de gas presentes en el líquido, ocupan el volumen del sistema que no ocupa el líquido, que será constante. En caso de abrir las válvulas, se perderán moles de gas hidrógeno y/o oxígeno, en función de qué válvula se abra, pero el volumen ocupado por el gas en el sistema seguirá siendo el mismo. Todo esto se resume en las siguientes ecuaciones 8.6, 8.7, 8.8 y 8.9.

$$V_{sistema} = V_{liquido} + V_{gases H_2+O_2} + V_{burbujas} \quad (8.6)$$

$$V_{sistema} = cte. \quad (8.7)$$

$$V_{liquido} = cte. \quad (8.8)$$

$$\Rightarrow V_{gases H_2+O_2} + V_{burbujas} = cte. \quad (8.9)$$

Cabe decir que el hecho de suponer el volumen de líquido constante (ecuación 8.8) conducirá a un pequeño error en el cálculo de la eficiencia de Faraday, ya que en realidad sí que se está consumiendo agua en la reacción, en concreto se consumen el mismo número de moles de agua que los que se producen de hidrógeno. La variabilidad porcentual en el resultado de la eficiencia de Faraday debido a suponer el volumen de líquido constante se calcula en el apartado 9. *Futuros Planes*.

El término de volumen ocupado por las burbujas $V_{burbujas}$ se puede considerar despreciable en la ecuación 8.9 ya que se hacen los cálculos de volumen usando un período de presurización del equipo precedido por una interrupción suficientemente prolongada para dar tiempo a que las burbujas de gas presentes en el líquido asciendan a la superficie y se mezclen con el gas, con las bombas de recirculación funcionando, de modo que el volumen de líquido queda estabilizado sin burbujas. Así pues, en este preciso momento, el volumen de gas en el sistema es el volumen total interior de las cámaras de separación menos el volumen de líquido estabilizado.

Así pues, al realizar los cálculos o bien en periodos de presurización del equipo precedidos por una interrupción, o bien en periodos de operación a válvulas cerradas, se deduce de la ecuación 8.9 que el volumen total ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno es constante. Ambos períodos a temperatura y corriente más o menos constante. Además, al tratarlos como gases ideales, se puede utilizar la ecuación de los gases ideales (ecuación 8.10) para calcular el número de moles totales de hidrógeno más oxígeno producido en dichos momentos. Todo ello se hace a partir de los datos obtenidos de ensayos realizados sobre el equipo en el Laboratorio de Hidrógeno del ITBA de la sede Parque Patricios durante los años 2018 y 2019.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (8.10)$$

donde:

p - presión del gas variable durante la presurización/operación [Pa]

V - volumen total ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno en su respectiva cámara de separación [m³], constante durante los dos posibles periodos de estudio propuestos al suponer que no hay consumo de líquido y que éste es incompresible

n - moles totales de hidrógeno y oxígeno [mol] en el instante deseado del periodo de estudio. Es la variable que se quiere calcular

R - constante universal de los gases ideales ($R = 8,314 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$)

T - temperatura media del periodo que se estudia [K]

Para cada ensayo se toma un periodo de estudio que, como se ha comentado anteriormente, ha de corresponder a una presurización del equipo, lógicamente a válvulas cerradas, precedida por un periodo prolongado de interrupción y con las bombas de recirculación funcionando; o bien a un periodo del modo operativo con cambio de presión

donde las válvulas estén cerradas durante un tiempo significativo. Entonces se eligen dos instantes concretos dentro de este periodo de estudio y se calcula el número de moles totales de gas en cada uno de los puntos seleccionados mediante la ecuación 8.10. Al restar ambos valores se pueden conocer los moles totales de hidrógeno y oxígeno producidos durante este periodo de tiempo. Además, se sabe que por cada mol de oxígeno producido se habrán producido 2 moles de hidrógeno, así que $\frac{2}{3}$ del total de moles de gas producido serán de hidrógeno. Si se divide este valor entre el intervalo de tiempo que comprende los dos puntos tomados, se obtiene el caudal molar de hidrógeno producido y se puede proceder al cálculo de la eficiencia de Faraday.

Los valores que se obtienen para la eficiencia de Faraday pueden ser que no lleguen a ser el 90% supuesto inicialmente. Uno de los principales motivos por los que el resultado obtenido puede no llegar a ser exactamente el esperado se atribuye al hecho de trabajar con tensión variable en vez de constante en los ensayos de los que se dispone de datos. Como se ha comentado en el apartado anterior, las variaciones de tensión afectan a la corriente, y ésta afecta a la Eficiencia de Faraday (véase apartado 8.2. *Estado del arte*).

A modo de resumen, se exponen las hipótesis consideradas a continuación:

- Volumen total de líquido y gases constantes durante la presurización y operación del equipo a válvulas cerradas.
- El conjunto hidrógeno y oxígeno se estudia como gas ideal
- Disolución de gases despreciable
- Líquido incompresible
- Consumo de agua despreciable
- La temperatura se considera constante cuando no varía más de $\pm 0,5^\circ\text{C}$

8.4. Cálculos y modelo experimental

En este apartado se presenta la metodología de cálculo que se ha llevado a cabo para obtener el modelo experimental de la eficiencia de Faraday del electrolizador de alta presión bajo estudio, es decir, el valor de dicha eficiencia para diferentes densidades de corriente y a una cierta temperatura. Se ha utilizado el software Matlab para facilitar los cálculos, así como para analizar los datos experimentales obtenidos a lo largo de una serie de ensayos, todos realizados con el mismo dispositivo entre los años 2018 y 2019 en la sede del Instituto Tecnológico de Buenos Aires ubicada en Parque Patricios. Los datos experimentales de los que se dispone de cada ensayo son presentados en el Anexo A. La fuente de alimentación utilizada es de corriente variable con modulación de anchos de pulsos.

A partir de la ecuación 8.2 sobre la producción de hidrógeno, se deduce la ecuación 8.11 para obtener la eficiencia de Faraday en función de los moles de hidrógeno producidos y de la intensidad media durante el periodo de estudio. Esta última variable se puede calcular fácilmente a partir de los datos experimentales de los que se dispone, mientras que no existe ninguna medición directa para \dot{n}_{H_2} .

$$\eta_F = \frac{\dot{n}_{H_2} z F}{n_c I} \quad (8.11)$$

donde:

η_F - eficiencia de Faraday

\dot{n}_{H_2} - caudal de hidrógeno producido [mol/s]

z_{H_2} - número de electrones transferidos por la reacción ($z_{H_2}=2$)

F - constante de Faraday ($F = 96485,3365 \text{ C/mol}$)

n_c - número de células en serie ($n_c = 15$)

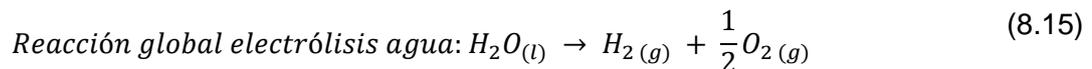
I - corriente eléctrica media en el circuito externo [A]

Para obtener la cantidad de moles de hidrógeno producidos, se calcula la diferencia de moles de gas producido en las cámaras de separación entre dos instantes t_1 y t_2 con las válvulas cerradas, como se ha comentado en el apartado 8.3. *Consideraciones iniciales e hipótesis*, durante los periodos de presurización del dispositivo a corriente estable y válvulas cerradas o durante los periodos de operación a condición de que las válvulas estén cerradas. De esa forma, se podrá aplicar la ley de los gases ideales, con la presión, la temperatura y los moles de gas como únicas variables, y obtener los moles de gas producidos (ecuaciones 8.12, 8.13 y 8.14). A partir de la reacción global de electrólisis del agua (ecuación 8.15), se deduce que cada mol de gas producido contiene $\frac{1}{2}$ de oxígeno y $\frac{2}{3}$ de hidrógeno, por lo que se puede calcular los moles de hidrógeno producidos durante el periodo a través de la ecuación 8.16. El caudal se obtiene dividiendo este resultado por el tiempo entre los instantes t_1 y t_2 (ecuación 8.17).

$$\text{Ley de los gases ideales aplicada al instante } t_1: p_1V = n_1RT \quad (8.12)$$

$$\text{Ley de los gases ideales aplicada al instante } t_2: p_2V = n_2RT \quad (8.13)$$

$$n_{prod} = n_2 - n_1 \quad (8.14)$$



$$n_{H_2} = \frac{2}{3}n_{prod} \quad (8.16)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{t} \quad (8.17)$$

donde:

p_1, p_2 - presión del gas en los instantes t_1 y t_2 , respectivamente [Pa] ($t_1 < t_2$)

V - volumen de gas [m^3]

n_1, n_2 - moles de gas en los instantes t_1 y t_2 , respectivamente [mol] ($t_1 < t_2$)

R - constante universal de los gases ideales ($R = 8,314 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$)

T - temperatura absoluta, en este caso media del periodo [$t_1:t_2$] [K]

\dot{n}_{H_2} - caudal de hidrógeno producido durante el periodo [$t_1:t_2$] [kmol/s]

n_{H_2} - moles de hidrógeno producidos durante el periodo [$t_1:t_2$] [kmol]

t - tiempo entre t_1 y t_2 [s]

Con respecto a las hipótesis, el volumen de gas es constante a válvulas cerradas. Para calcularlo, se usan las mediciones de "NivelH2" y "NivelO2" así como el código de

Matlab presentado en el Anexo B, que permite obtener el nivel de gas en cada cámara de separación a partir de los valores adimensionales de los datos experimentales. Este nivel de gas puede estar entre 0 y 0,15 m, con la tapa de las respectivas cámaras de separación como origen de la medición, y se obtiene aproximando algunos valores predefinidos a una exponencial de dos términos, como se puede ver en la Figura 8.5. En la práctica, la calibración se hace entre 3 y 14 cm, puesto que es difícil medir con exactitud la punta (15 cm) y también meter el sensor hasta el extremo (menos de 3 cm). La curva se completa por extrapolación. A partir de estos niveles de gas y de las dimensiones de las cámaras presentadas en el Anexo C, se calcula el volumen de gas en el instante t_0 a través de las ecuaciones 8.18 a 8.20.

$$V_{H_2} = \pi R_c^2 h_{H_2} \quad (8.18)$$

$$V_{O_2} = \pi R_c^2 h_{O_2} \quad (8.19)$$

$$V = V_{H_2} + V_{O_2} \quad (8.20)$$

donde:

V_{H_2} - volumen de hidrógeno en la cámara de separación [m³]

V_{O_2} - volumen de oxígeno en la cámara de separación [m³]

h_{H_2} - altura de gas en la cámara de separación lado hidrógeno [m]

h_{O_2} - altura de gas en la cámara de separación lado oxígeno [m]

R_c - radio de la cámara de separación [m]

V - Volumen total de gas en las cámaras de separación [m³]

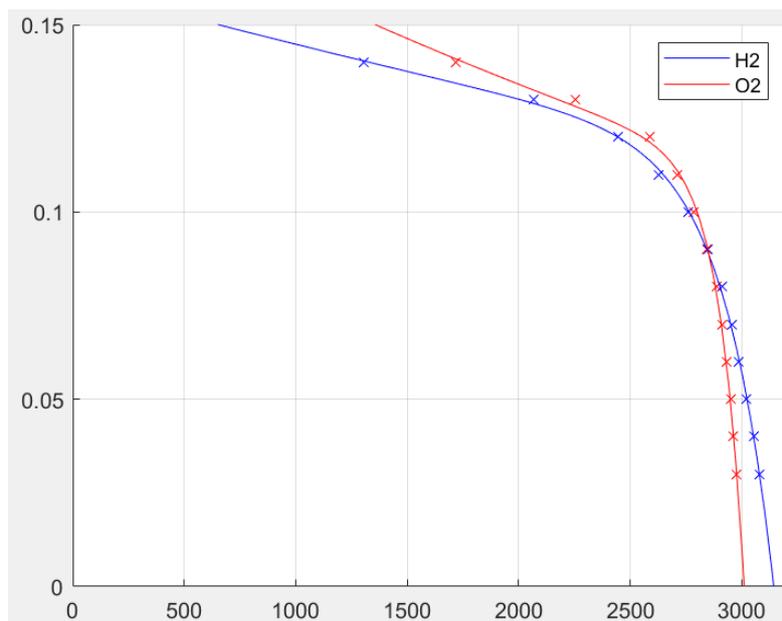


Figura 8.5 Calibración de los niveles de gas

El instante t_0 del cálculo del volumen de gas tiene que ser el último segundo de un periodo de interrupción del dispositivo (INTER) suficientemente largo para que los niveles de gas se hayan estabilizado en sus respectivas cámaras. De lo contrario, las burbujas de gas presentes en el líquido durante la presurización y la operación influyen en la calibración

de los niveles, traduciéndose en resultados erróneos. Existen determinados ensayos donde el tiempo de interrupción del equipo previo a la presurización no es lo suficientemente prolongado. En este caso, se usará la función 8.21 y la aplicación “*Curve fitting*” de Matlab para aproximar los valores de nivel de gas que supuestamente se hubieran logrado con más tiempo de interrupción. En el caso que varios ensayos se hayan realizado el mismo día y no se haya inyectado agua, se podrá utilizar el mismo volumen de gas debido a que su supone constante.

$$f(x) = a e^{-bx} + c \quad (8.21)$$

Una vez obtenida la eficiencia de Faraday a partir de la ecuación 8.11, se calcula la densidad de corriente media entre los instantes t_1 y t_2 con la ecuación 8.22, y se asocia el resultado obtenido con la eficiencia del mismo periodo. En los Anexos C y D se incluye una tabla con las dimensiones de los sistemas que conforman el equipo y un plano del electrodo con el que se calculan sus dimensiones, respectivamente.

$$J = \frac{I}{A_c} \quad (8.22)$$

donde:

J - densidad de corriente media durante el periodo $[t_1:t_2]$ $[A/cm^2]$

I - corriente eléctrica media del circuito externo durante el periodo $[t_1:t_2]$ $[A]$

A_c - área de un electrodo en contacto con la solución electrolítica $[cm^2]$

La totalidad del proceso se repite para cada uno de los ensayos que se puedan utilizar, es decir todos los que cumplan por lo menos una de las condiciones comentadas previamente. Para identificar con más comodidad los ensayos que cumplen con estos requisitos, se utiliza el código de Matlab “*graficaEnsayo.m*”, consultable en el Anexo E. Este código muestra la evolución temporal de parámetros clave como la presión, la temperatura, los niveles de gas, la corriente media y los valores de apertura de las válvulas, además de distinguir entre los intervalos de operación del equipo y los de interrupción/presurización.

Una vez obtenidos los resultados para cada ensayo a partir del código del Anexo F o G, reagrupando todas las etapas de cálculo previamente presentadas, se obtiene el modelo experimental graficando la eficiencia de Faraday en función de la densidad de corriente para cada temperatura de operación del electrolizador. El código utilizado se elige según si se calcula el volumen de gas en el mismo ensayo (Anexo F) o en otro (Anexo G).

8.5. Análisis de resultados

En este apartado se analizan uno a uno todos los ensayos de los que se dispone y son válidos para realizar los cálculos, se realizan los cálculos pertinentes a fin de obtener la eficiencia de Faraday del electrolizador a diferentes densidades de corriente y temperaturas, se genera el gráfico experimental de la dicha eficiencia en función de la densidad de corriente y la temperatura y, finalmente, se añade una serie de comentarios y reflexiones acerca del estudio realizado.

A modo de índice, en la Tabla 8.1 se resumen todos los ensayos de los que se dispone y para cada uno se distingue si es válido o no (en negro los que se pueden utilizar y en rojo los que no), así como se comentan las características de presión, temperatura y ciclo de trabajo (*Duty Cycle, DC*). Finalmente se añaden algunas observaciones como por ejemplo el motivo por el cual se ha categorizado algunos ensayos como no válidos. En el caso de los ensayos válidos se comenta cómo se ha calculado el volumen V_0 a ser usado en la ecuación de los gases ideales y el modo de funcionamiento y período que se ha decidido estudiar para cada ensayo, entre otras observaciones.

Tabla 8.1 Resumen de todos los ensayos de los que se dispone para realizar el estudio de la eficiencia de Faraday

	Nombre del ensayo	Características de Presión-Temperatura-Ciclo de trabajo (DC) en OPERO (si hay)	Observaciones
1	Ensayo 20180426_143344	Estático 10bar-40°C-DC43%	Se calcula V_0 con el Ensayo 20180426_150921
		Estático 20bar-39°C-DC43%	
	Ensayo 20180426_150921	Estático 20bar-40°C-DC43%	Valores de eficiencia muy bajos
2	Ensayo 20180426_154600	Estático 20bar-40°C-DC98%	Se calcula V_0 con la interrupción del ensayo anterior (Ensayo 20180426_150921). Cálculo en modo OPERO de 16:14:08 a 16:16:01
3	Ensayo 20180426_161618	Estático 20bar-40°C-DC75%	Se calcula V_0 con la interrupción del ensayo anterior (Ensayo 20180426_150921). Cálculo en modo OPERO de 16:50:08 a 16:53:03
4	Ensayo 20180426_165337	Estático 20bar-40°C-DC75%	Fiteo nivel de los dos gases de 16:58:38 a 17:00:42. Cálculo en modo OPERO de 17:01:11 a 17:03:00
5	Ensayo 20180503_111615	Estático 20bar-50°C-DC75%	Se calcula V_0 con Ensayo 20180503_120444. Cálculo en modo OPERO de 11:16:56 a 11:19:14
6	Ensayo 20180503_114028	Estático 30bar-50°C-DC75%	Se calcula V_0 con ensayo Ensayo 20180426_12044. Cálculo en modo PRESUR de 11:46:00 a 11:48:00
7	Ensayo 20180503_120444	Estático 29bar-51°C-DC75%	Fiteo nivel de los dos gases de 12:22:54 a 12:24:14. Cálculo en modo OPERO de 12:09:24 a 12:11:37
8	Ensayo 20180503_122956	Estático 29bar-50°C-DC80%	Temperaturas de cálculo 50,43 y 50,59°C. Fiteo nivel de los dos gases en la primera interrupción. Cálculo en modo OPERO de 12:52:08 a 12:53:37
9	Ensayo 20180503_125352	Estático 29bar-50°C-DC92%	V_0 con Ensayo 20180503_122956. Cálculo en modo OPERO de 13:02:40 a 13:04:20
	Ensayo 20180503_131740	/	Temperatura inestable
	Ensayo 20180503_134138	Estático 38bar-50°C-DC95%	Temperatura inestable
	Ensayo 20180503_140458	Estático 40bar-50°C-DC95%	Eficiencia >1. Temperatura inestable
	Ensayo 20180503_142406	/	Temperatura y corriente inestables
	Ensayo 20180503_143004	Estático 40bar-49°C-DC95%	Temperatura inestable
	Ensayo 20180503_145352	Estático 19bar-50°C-DC95%	Temperatura inestable
	Ensayo 20180503_151611	Estático 20bar-50°C-DC95%	Temperatura y corriente inestables. Periodos de DESPRE
	Ensayo 20180503_153928	/	Temperatura inestable. Gran parte del ensayo en DESPRE

	Ensayo 20180508_152339	/	Inyección de agua entre este ensayo y el Ensayo 20180508_172806 - No se puede usar el V0
	Ensayo 20180508_155253	Estático 10bar-41°C-DC95%	Inyección de agua entre este ensayo y el Ensayo 20180508_172806 - No se puede usar el V1
	Ensayo 20180508_161611	Estático 29bar-40°C-DC95%	Inyección de agua entre este ensayo y el Ensayo 20180508_172806 - No se puede usar el V2
	Ensayo 20180508_164023	Estático 30bar-40°C-DC95%	Inyección de agua entre este ensayo y el Ensayo 20180508_172806 - No se puede usar el V3
	Ensayo 20180508_170416	Estático 30bar-40°C-DC75%	Tiempo de cálculo demasiado corto
10	Ensayo 20180508_172806	Estático 30bar-41°C-DC75%	Apertura de la válvula del lado O2 al empezar el modo OPERO
	Ensayo 20180508_175204	/	DESPRE
	Ensayo 20180509_155958	/	Corriente y temperatura inestables
11	Ensayo 20180509_165223	Estático 40bar-40°C-DC75%	V0 con Ensayo 20180509_171613. Cálculo en modo OPERO de 16:55:00 a 16:56:20. Corriente inestable
12	Ensayo 20180509_171613	Estático 40bar-41°C-DC75%	T media de cálculo >40,5°C (40,8361) en modo OPERO de 17:17:52 a 17:19:46. Niveles de gas estables al final del ensayo
	Ensayo 20180510_133546	/	Temperatura < 40°C
	Ensayo 20180510_141613	Estático 50bar-40°C-DC95%	Tiempo de cálculo demasiado corto
13	Ensayo 20180510_145257	Estático 50bar-40°C-DC75% Estático 60bar-40°C-DC75%	V0 con Ensayo 20180510_154102. Cálculo en modo OPERO de 15:16:40 a 15:18:45
14	Ensayo 20180510_152908	Estático 60bar-40°C-DC75%	V0 con 154102, calculo en OPERO de 15-33-03 a 15-34-20, corriente y temperaturas muy estables
	Ensayo 20180510_154102	/	Corriente muy inestable de 37.99 a 30.84 A. pero se calcula V0 para otros ensayos
	Ensayo 20190404_104602	/	Temperatura 25°C. Sólo INTER
15	Ensayo 20190404_105054	Estático 40bar-40°C-DC50%	Bajadas de corriente en algunos momentos, con una de 5A que afecta la eficiencia de -3% si se toma en cuenta
	Ensayo 20190404_120413	/	Valores de NivelO2 > calibra
	Ensayo 20190404_151939	/	Inyección de agua entre este ensayo y el Ensayo 20190404_105054 - No se puede usar el V0
	Ensayo 20190405_131724	/	<40°C
	Ensayo 20190405_141840	/	Sólo interrupción
	Ensayo 20190405_142058	/	Sólo interrupción
16	Ensayo 20190405_142216	Estático 20bar-25°C-DC50%	Niveles estables, <40°C, t0 a 14:41:37, cálculo en modo PRESUR de 14:56:00 a 15:00:00
	Ensayo 20190405_162810	/	Sólo interrupción
	Ensayo 20190409_115731	/	Temperatura y corriente muy inestables
	Ensayo 20190409_125904	/	Temperatura y corriente muy inestables
	Ensayo 20190411_175203	/	Temperatura y corriente muy inestables
17	Ensayo 20190412_112856	Estático 49bar-40°C-DC50%	H2 con aprox entre 11:58:06 y 12:02:03, cálculo en modo PRESUR de 12:03:52 a 12:05:00 para estar entre 39.5 y 40.5 °C

18	Ensayo 20190412_121044	Estático 30bar-40°C-DC50%	V0 con Ensayo 20190412_112856. Cálculo en modo OPERO de 12:12:20 a 12:14:30
		Estático 58bar-40°C-DC50%	
19	Ensayo 20190412_132046	Estático 55bar-40°C-DC50%	aprox de los dos gases de 13:58:27 a 14:02:52, cálculo en modo OPERO de 13-33-15 a 13-36-13, 41°C
	Ensayo 20190412_145830	/	Sólo INTER y DESPRE

8.5.1. Estudio de los ensayos válidos y tabla de resultados

A continuación se analizan uno a uno los ensayos que se consideran válidos para el estudio por los motivos que se han comentado en los apartados 8.3. *Consideraciones iniciales e hipótesis* y 8.4. *Cálculos y modelo experimental*. Estos son los ensayos marcados del 1 al 19 en la Tabla 8.1.

Así pues, se muestra el gráfico que se obtiene de cada uno de dichos ensayos según la función de Matlab 'graficaEnsayo.m' y se comenta qué periodo y volumen inicial V_0 se ha decidido tomar de cada uno y por qué. Los intervalos del gráfico pintados de color gris corresponden al modo operativo del equipo (OPERO), mientras que los intervalos de color blanco corresponden al modo no operativo del equipo, que bien puede ser una interrupción de corriente (INTER) o una presurización (PRESUR).

Se dispone de 13 ensayos a una temperatura alrededor de los 40°C y de 5 ensayos con una temperatura alrededor de los 50°C, sin olvidar un ensayo a 25°C. Como se ha comentado en la última de las hipótesis, cuando la temperatura no varía más de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ con respecto al valor nominal de 40°C o 50°C, se suponen temperaturas constantes de 40°C o 50°C en cada caso. En el momento de hacer los cálculos de la eficiencia de Faraday se ha tomado la temperatura exacta de los puntos de estudio, pero en la gráfica posterior de eficiencia de Faraday en función de la densidad de corriente se agrupan los ensayos en 40°C y 50°C (véase *Figura 8.31. Modelo experimental de la eficiencia de Faraday* del apartado 8.5.2 *Tabla de resultados y comentarios*). El ensayo a 25°C se analiza pero no se incluye en la gráfica ni en el modelo por no tener más ensayos a esta temperatura.

La función 'graficaEnsayo.m', además de mostrar el gráfico del transcurso del ensayo con las variables de presión, temperatura, Nivel H_2 , Nivel O_2 , corriente media y caudal, muestra otro gráfico temporal donde se puede ver si hay o no apertura de válvula de hidrógeno y/o oxígeno. Es mediante este gráfico que se ha comprobado que no hubiera apertura de válvulas durante los periodos a analizar. El mismo no se incluye como figura pero se puede consultar el código para obtenerlo en el Anexo E.

Finalmente, se señala que para cada ensayo se ha calculado la eficiencia de Faraday utilizando la aproximación de niveles de hidrógeno y oxígeno en las cámaras de separación para calcular V_0 , y también se ha calculado la eficiencia sin utilizar la aproximación. Esto se puede ver en la *Tabla 8.2. Eficiencias de Faraday obtenidas sin y con aproximación de los niveles de gas* del apartado 8.5.2 *Tabla de resultados y comentarios*.

1. Ensayo 20180426_143344

En este primer ensayo se estudia el periodo de presurización del equipo lógicamente a válvulas cerradas, modo PRESUR, que ocurre en el intervalo de tiempo comprendido entre las 14:51:25 y las 14:57:05. Como se puede ver en el gráfico del ensayo (Figura 8.6), durante este proceso el equipo pasa de una presión de 10 bar a 20 bar, manteniendo su temperatura alrededor de **40°C**. En concreto, para el cálculo de la eficiencia de Faraday se utilizan los instantes 14:52:06 y 14:57:05. Se ha decidido retrasar el primer punto con respecto al inicio del periodo de estudio con la intención de salvar el pequeño pico de corriente que ocurre al poner el equipo nuevamente en marcha, máximo a las 14:51:27, el cual hace disminuir el resultado de la eficiencia, hecho que se ha comentado en el apartado 8.2 Estado del arte.

Por otra parte, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se ha calculado usando el Ensayo 20180426_150921, el cual es el ensayo que se hizo justo al terminar el ensayo que se está estudiando, sin inyección de agua entre uno y otro. Así, se puede decir que el volumen ocupado por el líquido en el sistema y, en consecuencia, el que ocupan los gases en el sistema seguirá siendo el mismo. En concreto, se ha tomado la parte final del Ensayo 20180426_150921 (Figura 8.7) para calcular V_0 ya que el equipo se desconecta de la corriente durante unos 2 minutos y parece que los niveles de hidrógeno y oxígeno se empiezan a estabilizar, manteniendo las válvulas cerradas.

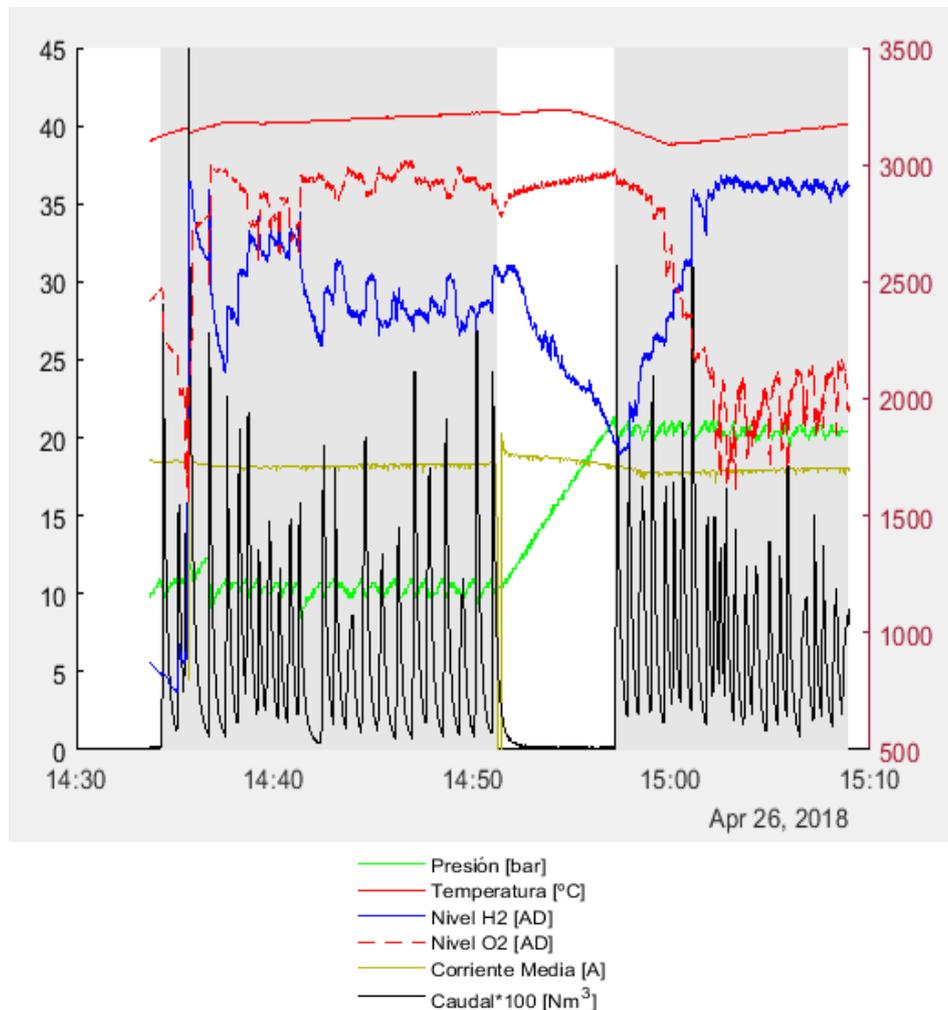


Figura 8.6 Gráfico del Ensayo 20180426_143344 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

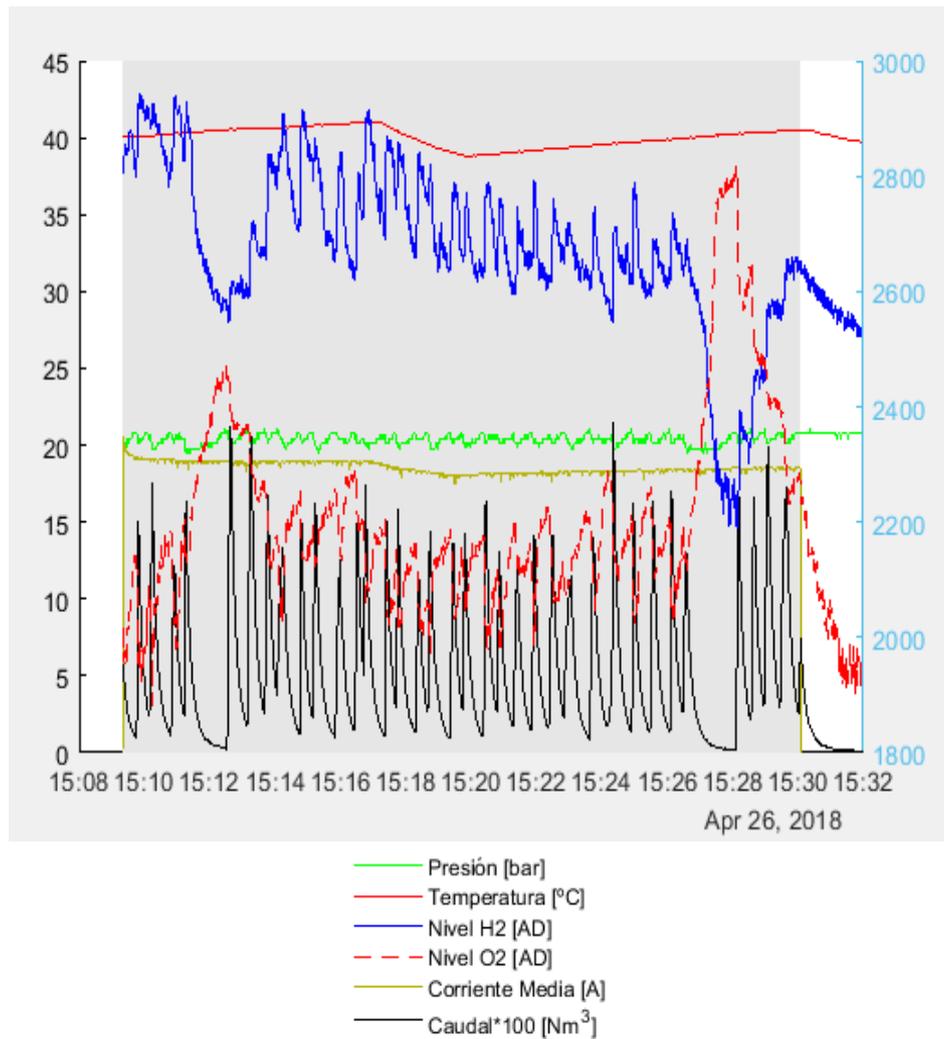


Figura 8.7 Gráfico del Ensayo 20180426_150921 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

2. Ensayo 20180426_154600

En este ensayo se estudia el equipo en modo operativo (OPERO), en concreto durante la fase final de este proceso, en el intervalo de tiempo comprendido entre las 16:14:08 y las 16:16:01 a válvulas cerradas. Tal y como se puede ver en el gráfico del ensayo (Figura 8.8), durante este periodo que se decide estudiar el equipo aumenta de presión desde los 13,5 bar hasta los 18 bar aproximados y mantiene la temperatura alrededor de los **40°C**.

Por otra parte, al haberse realizado este ensayo el mismo día en que se realizó el Ensayo 20180426_150921, unos minutos más tarde, y al comprobar que no hubo inyección de agua entre medio de los dos, se ha decidido volver a tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del Ensayo 20180426_150921, donde el equipo está desconectado (Figura 8.7).

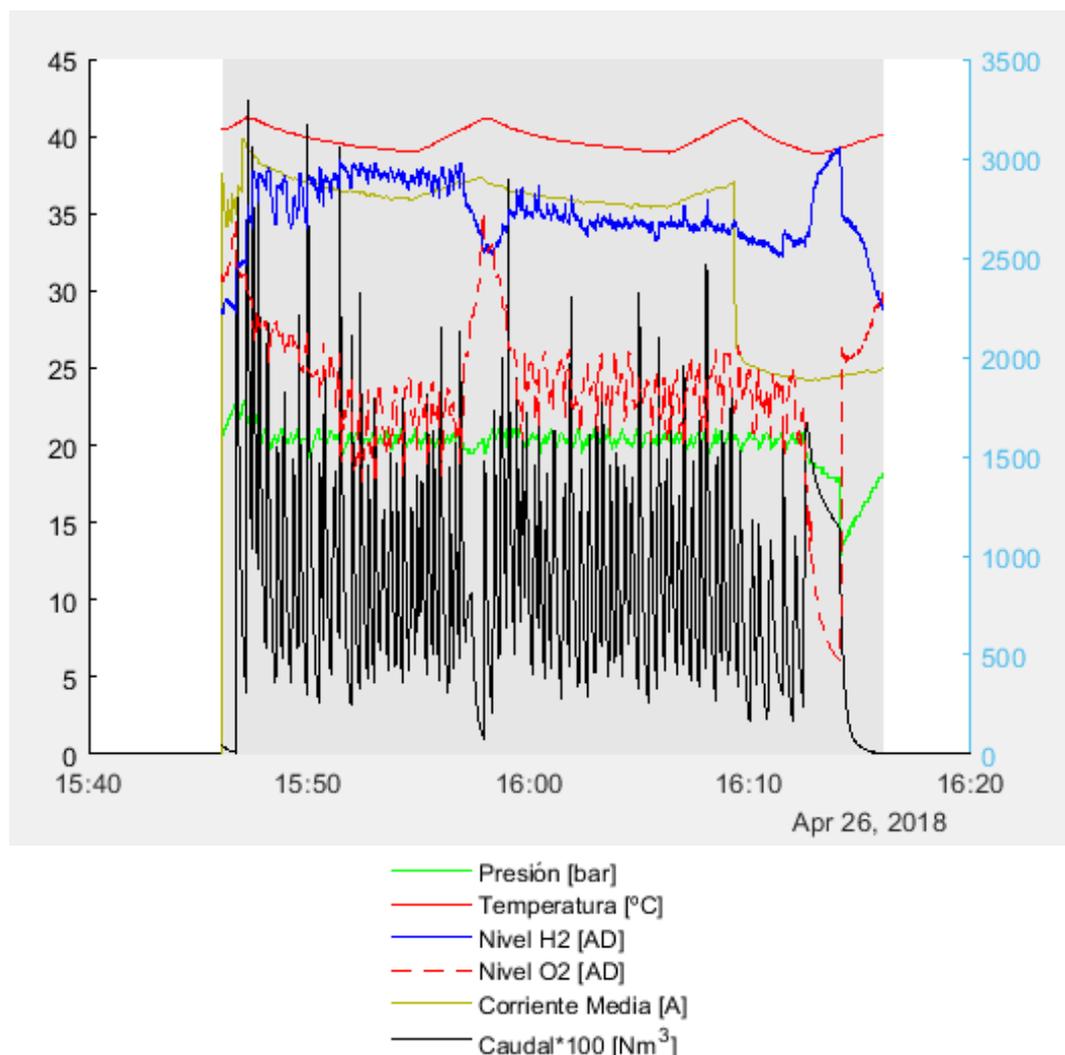


Figura 8.8 Gráfico del Ensayo 20180426_154600 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

3. Ensayo 20180426_161618

Este ensayo empalma temporalmente con el ensayo anterior, el Ensayo 20180426_154600, en concreto se realizó 16 segundos más tarde. De nuevo, se estudia el equipo en modo operativo (OPERO), durante el periodo comprendido entre las 16:50:08 y las 16:53:03, intervalo en que las válvulas permanecen cerradas. En él, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.9), el equipo pasa de los 12,5 bar de presión a los 20 bar y mantiene su temperatura alrededor de los **40°C**.

Al no haber inyección de agua entre este ensayo y el anterior, se vuelve a tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del Ensayo 20180426_150921, donde el equipo está desconectado (Figura 8.7).

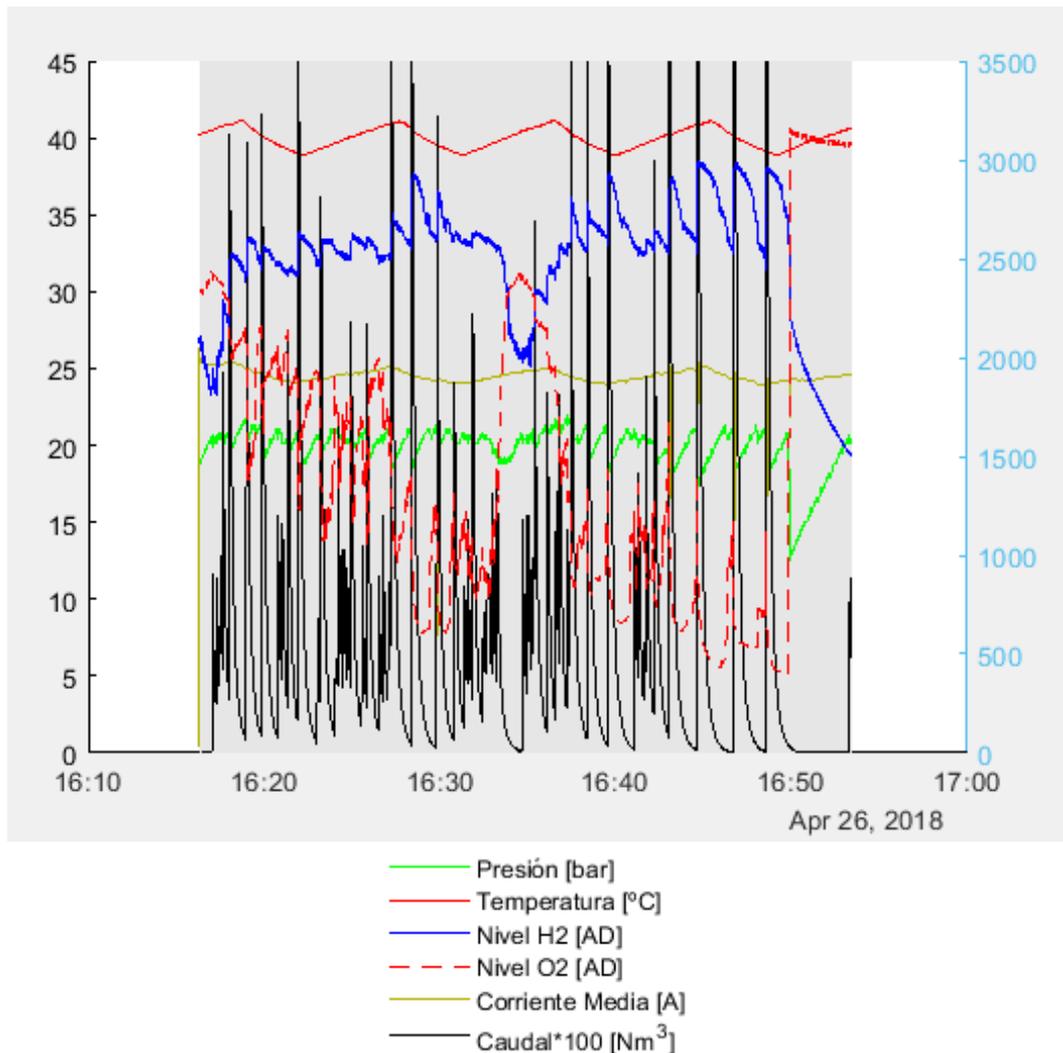


Figura 8.9 Gráfico del Ensayo 20180426_161618 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

4. Ensayo 20180426_165337

Este ensayo se realizó 36 segundos después del ensayo anterior, el Ensayo 20180426_161618. Se estudia el equipo en fase operativa (OPERO), en el periodo comprendido entre las 17:01:11 y las 17:03:00, donde, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.10), el equipo aumenta de presión desde los 14,5 bar hasta los 20 bar aproximadamente, se mantiene la temperatura alrededor de los **40°C** y las válvulas permanecen cerradas.

Por otra parte, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se ha calculado usando la interrupción que ocurre poco antes del intervalo de tiempo que se estudia, la cual sucede entre las 16:58:38 y las 17:00:42. En el gráfico del ensayo (Figura 8.10) se puede ver cómo las líneas Nivel H2 [AD] y Nivel O2 [AD] se van estabilizando a medida que avanza la interrupción. Aún así se presenta el resultado de la eficiencia de Faraday utilizando también la aproximación de nivel que se ha comentado al principio de este apartado.

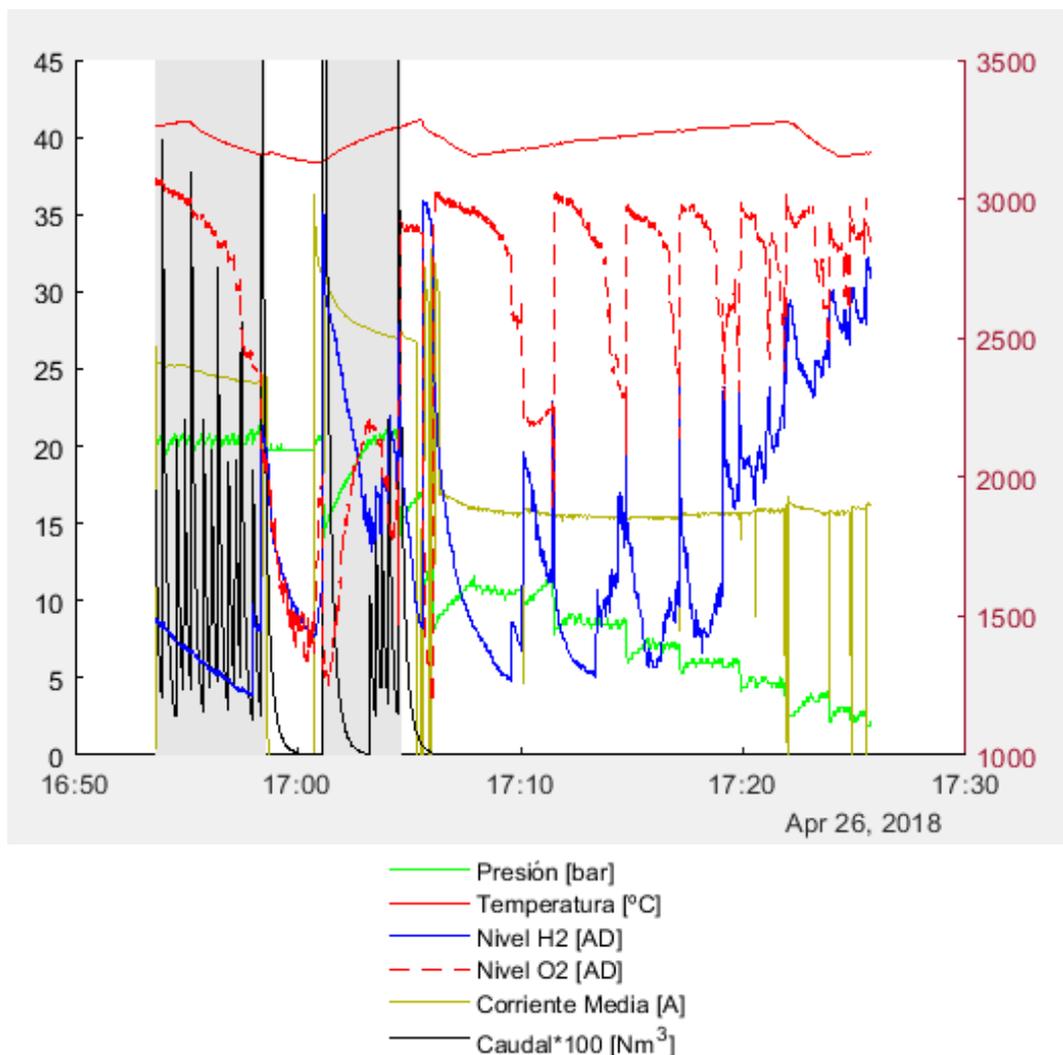


Figura 8.10 Gráfico del Ensayo 20180426_165337 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

5. Ensayo 20180503_111615

Este ensayo se estudia en fase operativa (OPERO) al carecer de periodos de interrupción (INTER) y presurización (PRESUR) del equipo. En concreto, se estudia el intervalo comprendido entre las 11:16:56 y las 11:19:14, donde, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.11), el equipo pasa de los 16,5 bar de presión a los 23 bar aproximadamente, manteniendo la temperatura alrededor de los **50°C** y las válvulas cerradas durante este intervalo.

Por otra parte, al haberse realizado este ensayo el mismo día en que se realizó el Ensayo 20180503_120444, unos minutos más tarde, y al comprobar que no hubo inyección de agua entre medio de los dos, se ha decidido tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del Ensayo 20180503_120444, donde el equipo está desconectado y parece que los niveles de hidrógeno (Nivel H2 [AS]) y oxígeno (Nivel O2 [AD]) están bastante cerca de estabilizarse (Figura 8.10).

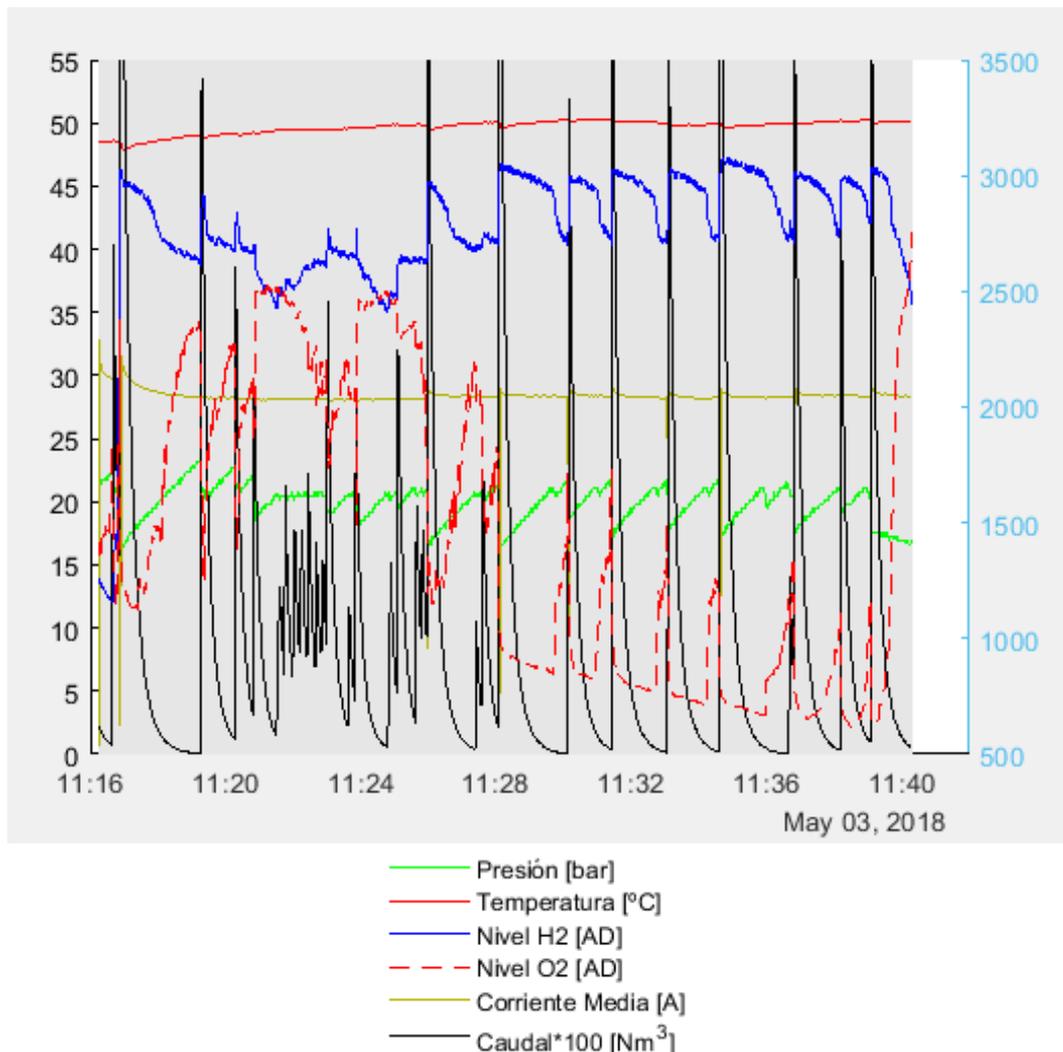


Figura 8.11 Gráfico del Ensayo 20180503_111615 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

6. Ensayo 20180503_114028

Este ensayo se realizó justo después del ensayo visto anteriormente, el Ensayo 20180503_111615. Se estudia el periodo de presurización del equipo (PRESUR), lógicamente a válvulas cerradas, que ocurre en el intervalo de tiempo comprendido entre las 11:46:00 y las 11:48:00. Como se puede ver en el gráfico del ensayo (Figura 8.12), durante este proceso el equipo pasa de una presión de 25 bar a 30 bar, manteniendo su temperatura alrededor de **50°C**.

Como en el caso anterior, al haberse realizado este ensayo el mismo día en que se realizó el Ensayo 20180503_120444, unos minutos más tarde, y al comprobar que no hubo inyección de agua entre medio de los dos, se ha decidido tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del Ensayo 20180503_120444, donde el equipo está desconectado y parece que los niveles de hidrógeno y oxígeno están bastante cerca de estabilizarse (Figura 8.13).

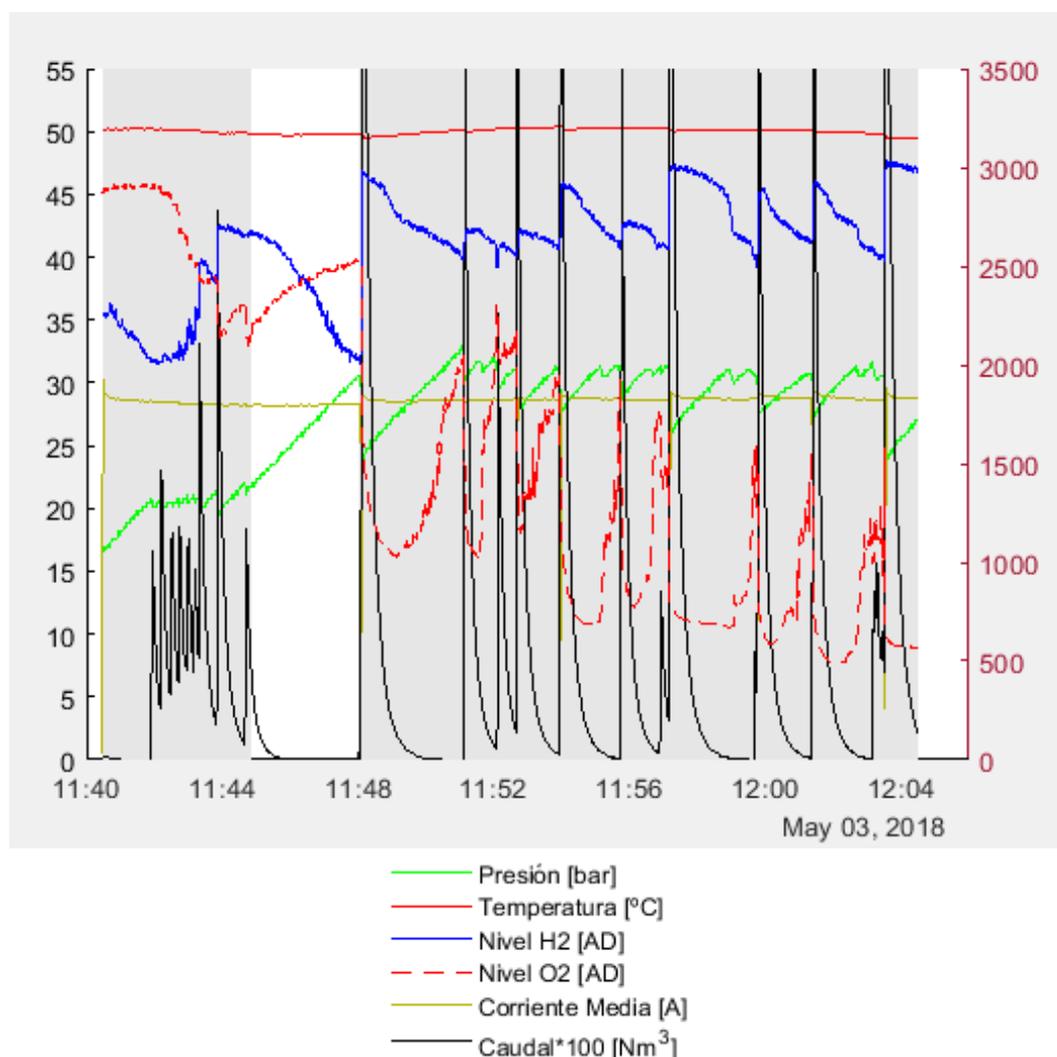


Figura 8.12 Gráfico del Ensayo 20180503_114028 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

7. Ensayo 20180503_120444

Este ensayo se realizó 14 segundos después del ensayo anterior, el Ensayo 20180503_114028. Se estudia el equipo en fase operativa (OPERO), en el periodo comprendido entre las 12:09:24 y las 12:11:37, donde, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 9.13), el equipo aumenta de presión desde los 23 bar hasta los 30 bar aproximadamente, se mantiene la temperatura alrededor de los **50°C** y las válvulas permanecen cerradas.

Por otra parte, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se ha calculado usando la interrupción final, la cual sucede entre las 12:22:54 y las 12:24:14. En el gráfico del ensayo (Figura 9.13) se puede ver cómo las líneas Nivel H2 [AD] y Nivel O2 [AD] se van estabilizando a medida que avanza la interrupción. Aún así se presenta el resultado de la eficiencia de Faraday utilizando también la aproximación de nivel que se ha comentado al principio de este apartado.

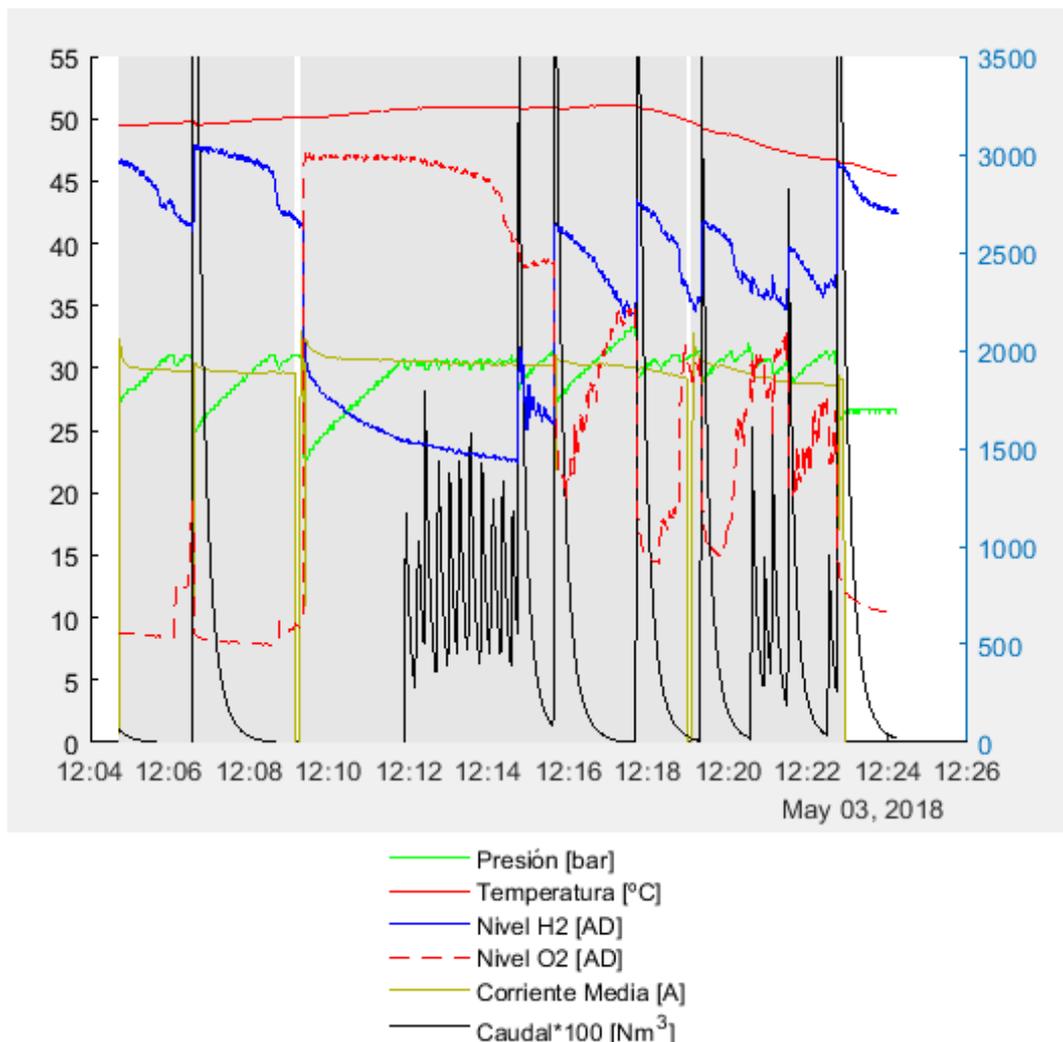


Figura 8.13 Gráfico del Ensayo 20180503_120444 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

8. Ensayo 20180503_122956

Este ensayo se realizó pocos minutos después del ensayo anterior, el Ensayo 20180503_120444. Se estudia el equipo en fase operativa (OPERO), en el periodo comprendido entre las 12:52:08 y las 12:53:37, donde, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.14), el equipo aumenta de presión desde los 25 bar hasta los 31 bar aproximadamente, se mantiene la temperatura alrededor de los **50°C** y las válvulas permanecen cerradas.

Por otra parte, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se calcula usando la primera interrupción, al inicio del ensayo, la cual sucede entre las 12:29:56 y las 12:33:26. En el gráfico del ensayo (Figura 8.14) se puede ver cómo las líneas Nivel H2 [AD] y Nivel O2 [AD] se están prácticamente estabilizados. Aún así se presenta el resultado de la eficiencia de Faraday utilizando también la aproximación de nivel que se ha comentado al principio de este apartado.

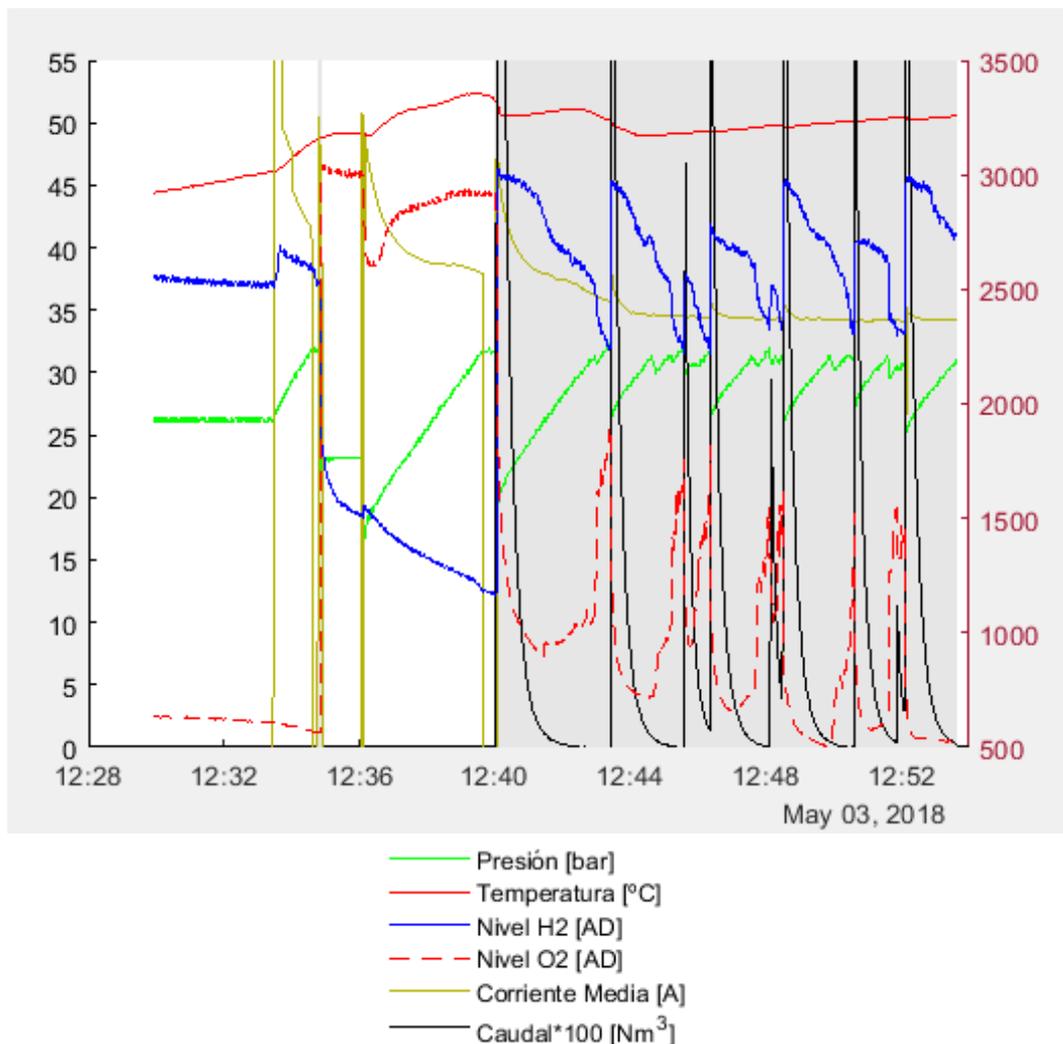


Figura 8.14 Gráfico del Ensayo 20180503_122956 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

9. Ensayo 20180503_125352

Este ensayo se realizó 14 segundos después del ensayo anterior, el Ensayo 20180503_122956. Se estudia el equipo en fase operativa (OPERO), en el periodo comprendido entre las 13:02:40 y las 13:04:20, donde, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.15), el equipo aumenta de presión desde los 19 bar hasta los 25,5 bar aproximadamente, se mantiene la temperatura alrededor de los **50°C** y las válvulas permanecen cerradas.

Al haberse realizado este ensayo sólo unos segundos más tarde que el Ensayo 20180503_122956, y al comprobar que no hubo inyección de agua entre medio de los dos, se ha decidido tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el mismo que en el ensayo anterior, que corresponde al que se calcula en el inicio del Ensayo 20180503_122956, donde el equipo está desconectado y los niveles de hidrógeno y oxígeno son bastante estables (Figura 8.14).

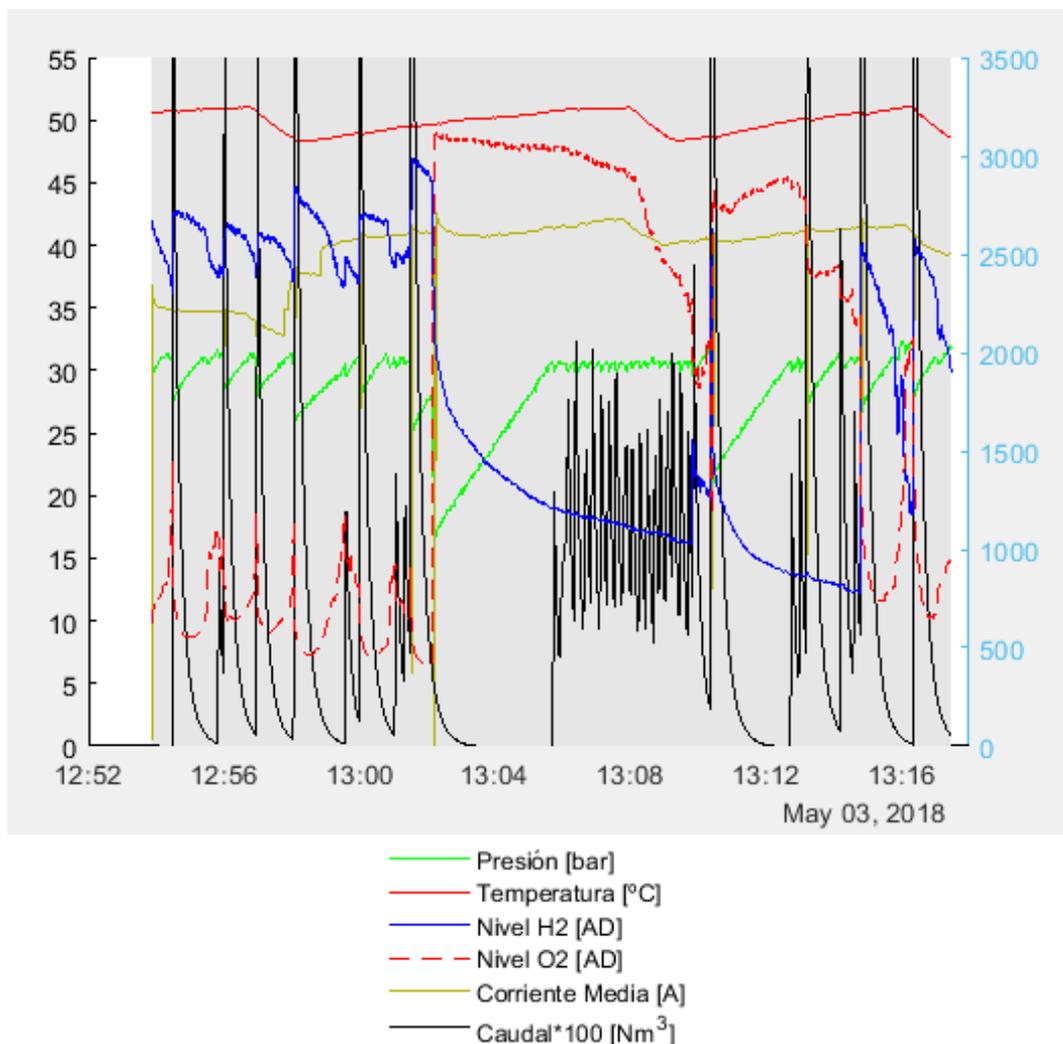
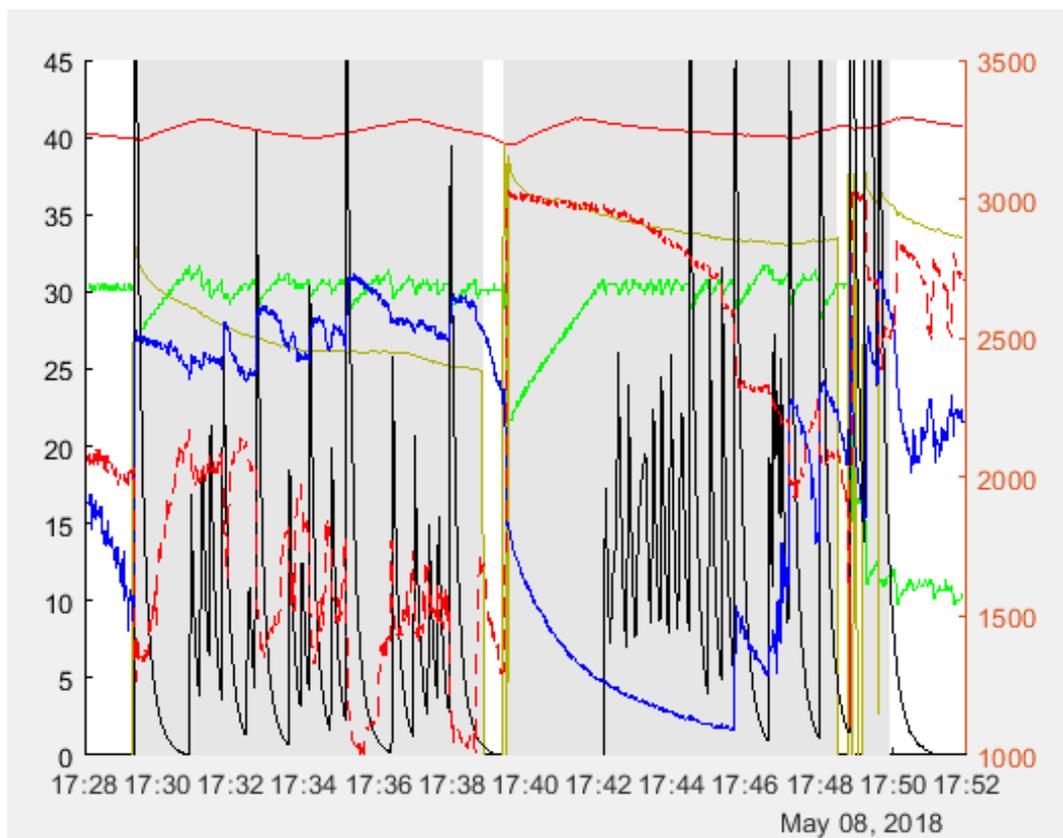


Figura 8.15 Gráfico del Ensayo 20180503_125352 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

10. Ensayo 20180508_172806

Este ensayo se estudia en fase operativa (OPERO), en uno de los pocos intervalos del ensayo en que las válvulas permanecen cerradas, en concreto en el intervalo comprendido entre las 17:29:26 y las 17:30:48. En este periodo, tal y como muestra el gráfico del ensayo (Figura 8.16), el equipo pasa de los 27,5 bar de presión a los 30,5 bar, y la temperatura se mantiene alrededor de los **40°C**.

Por otro lado, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se calcula usando una de las pequeñas interrupciones que tienen lugar a lo largo del ensayo, en concreto la que sucede entre las 17:48:33 y las 17:48:44. El hecho de no utilizar la interrupción final del ensayo donde parece que se da mucho más tiempo para que los niveles de hidrógeno y oxígeno en las cámaras se estabilicen se debe a que durante esta última interrupción se van abriendo y cerrando las válvulas en periodos muy cortos.



- Presión [bar]
- Temperatura [°C]
- Nivel H2 [AD]
- - - Nivel O2 [AD]
- Corriente Media [A]
- Caudal*100 [Nm³]

Figura 8.16 Gráfico del Ensayo 20180508_172806 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

11. Ensayo 20180509_165223

El presente ensayo se estudia en modo operativo (OPERO), en un periodo donde las válvulas se mantienen cerradas, en concreto, desde las 16:55:00 hasta las 16:56:20. Durante este intervalo de tiempo, la presión del equipo aumenta desde los 36 bar hasta los 40 bar y la temperatura se mantiene alrededor de los **40°C**, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.17). Se ha decidido retrasar el primer punto de estudio con respecto al inicio del modo operativo para salvar el pico de corriente que ocurre a las 16:54:29, de unos 5A mayor que la corriente media del intervalo que se estudia, ya que, como se ha comentado anteriormente, hará disminuir el resultado de la eficiencia de Faraday.

Por otra parte, este ensayo se realizó el mismo día y finalizó 13 segundos antes de que empezara el Ensayo 20180509_171613. Se ha comprobado que no hubo inyección de agua entre medio de los dos, es por ello que se ha decidido tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del Ensayo 20180509_171613, donde el equipo está desconectado y parece que los niveles de hidrógeno y oxígeno están bastante cerca de estabilizarse (Figura 8.18).

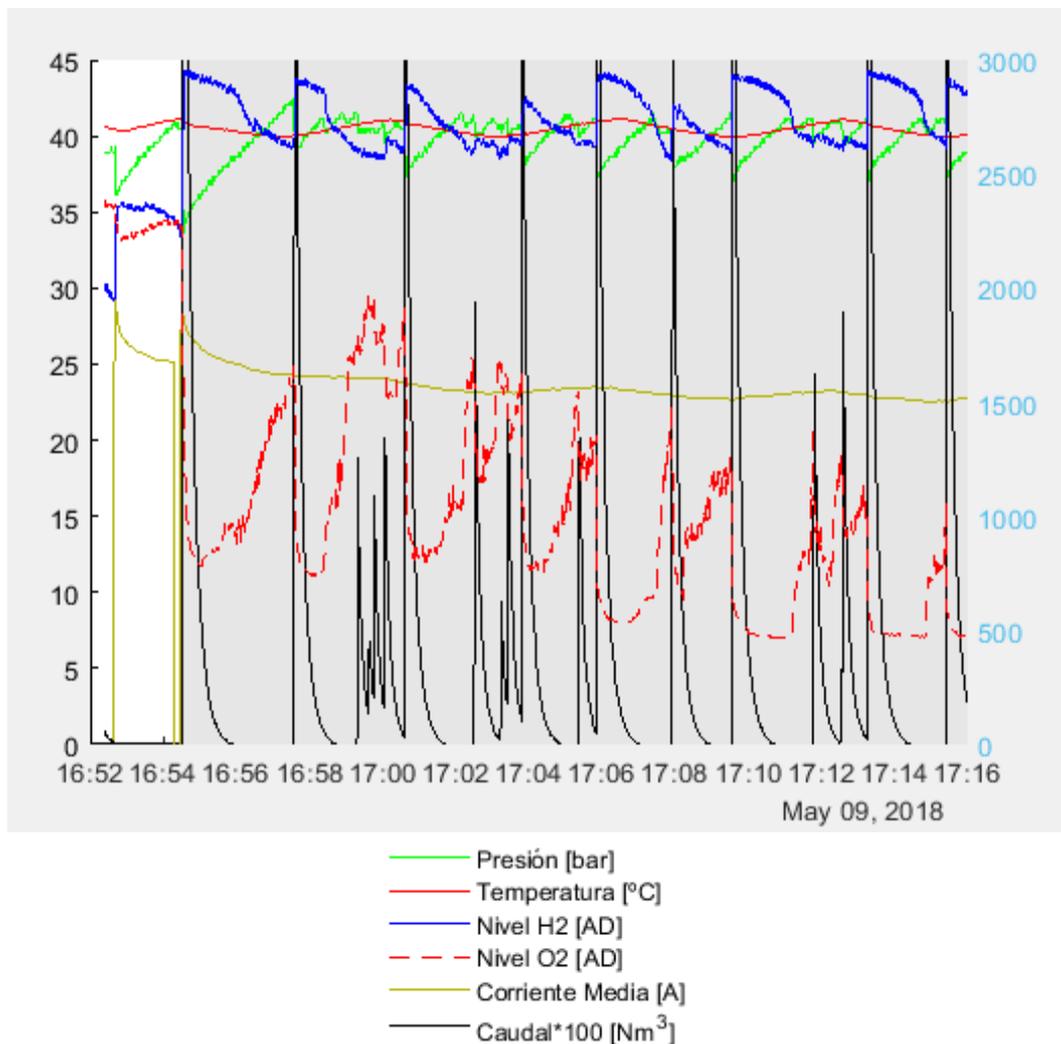


Figura 8.17 Gráfico del Ensayo 20180509_165223 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

12. Ensayo 20180509_171613

Este ensayo se estudia en modo operativo (OPERO), en uno de los pocos intervalos en que las válvulas permanecen cerradas el tiempo suficiente como para poder realizar los cálculos. En concreto, se estudia el periodo comprendido entre las 17:17:52 y las 17:19:46. Durante este proceso, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.18), la presión aumenta desde los 36 bar hasta los 40 bar, y aparece un pico de temperatura que hace que la temperatura media del ensayo se aleje más allá de los 40,5°C que se habían considerado como variabilidad máxima, en concreto llegando a los 40,8°C. Aún así, se agrupará este ensayo con los de temperatura a **40°C**.

Por otra parte, como se ha comentado en el Ensayo 20180509_165223, que es el que le precede, los niveles de hidrógeno y oxígeno en sus respectivas cámaras parece que se empiezan a estabilizar en la parte final del presente ensayo, cuando se interrumpe finalmente el equipo. Es por ello que se ha decidido tomar como volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , el que se calcula usando la parte final del ensayo, que ocurre entre las 17:47:12 y las 17:50:38.

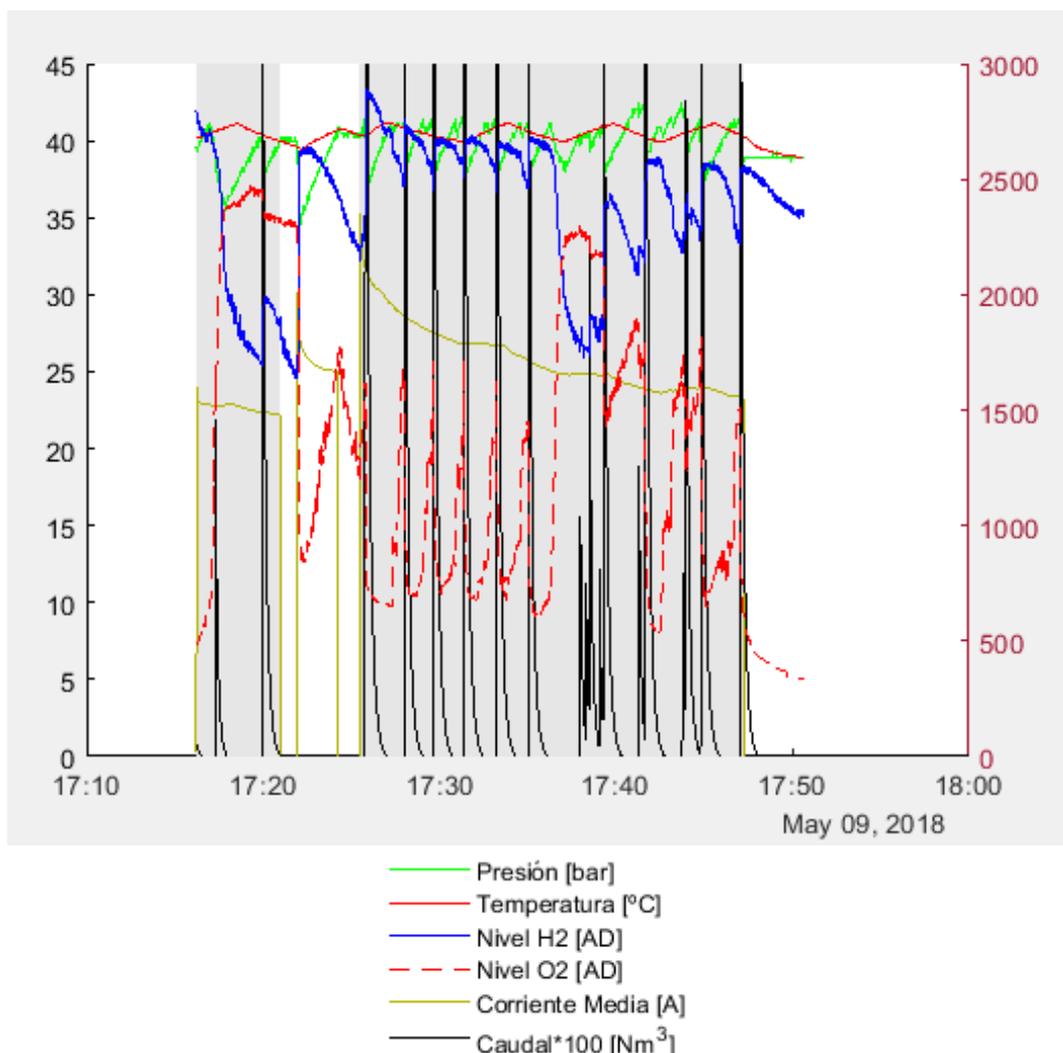


Figura 8.18 Gráfico del Ensayo 20180509_171613 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

13. Ensayo 20180510_145257

El presente ensayo se estudia durante el modo operativo (OPERO), durante un intervalo de tiempo en que las válvulas se mantienen cerradas. Este periodo corresponde al que sucede entre las 15:16:40 y las 15:18:45. Durante este proceso, tal y como se muestra en el gráfico del ensayo (Figura 8.19), la presión del equipo aumenta desde los 54 bar hasta los 60 bar y la temperatura se mantiene alrededor de los **40°C**.

Por otra parte, el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se ha calculado usando el Ensayo 20180510_154102, el cual es el ensayo que se hizo unos minutos más tarde del ensayo que se está estudiando, sin inyección de agua entre uno y otro. Así, se puede decir que el volumen ocupado por el líquido en el sistema y, en consecuencia, el que ocupan los gases en el sistema seguirá siendo el mismo. En concreto, se ha tomado la parte inicial del Ensayo 20180510_154102 que ocurre entre las 15:43:00 y las 15:44:05 (Figura 8.20) para calcular V_0 ya que el equipo se desconecta de la corriente durante algo más de 1 minuto y parece que los niveles de hidrógeno y oxígeno son bastante estables, manteniendo las válvulas cerradas.

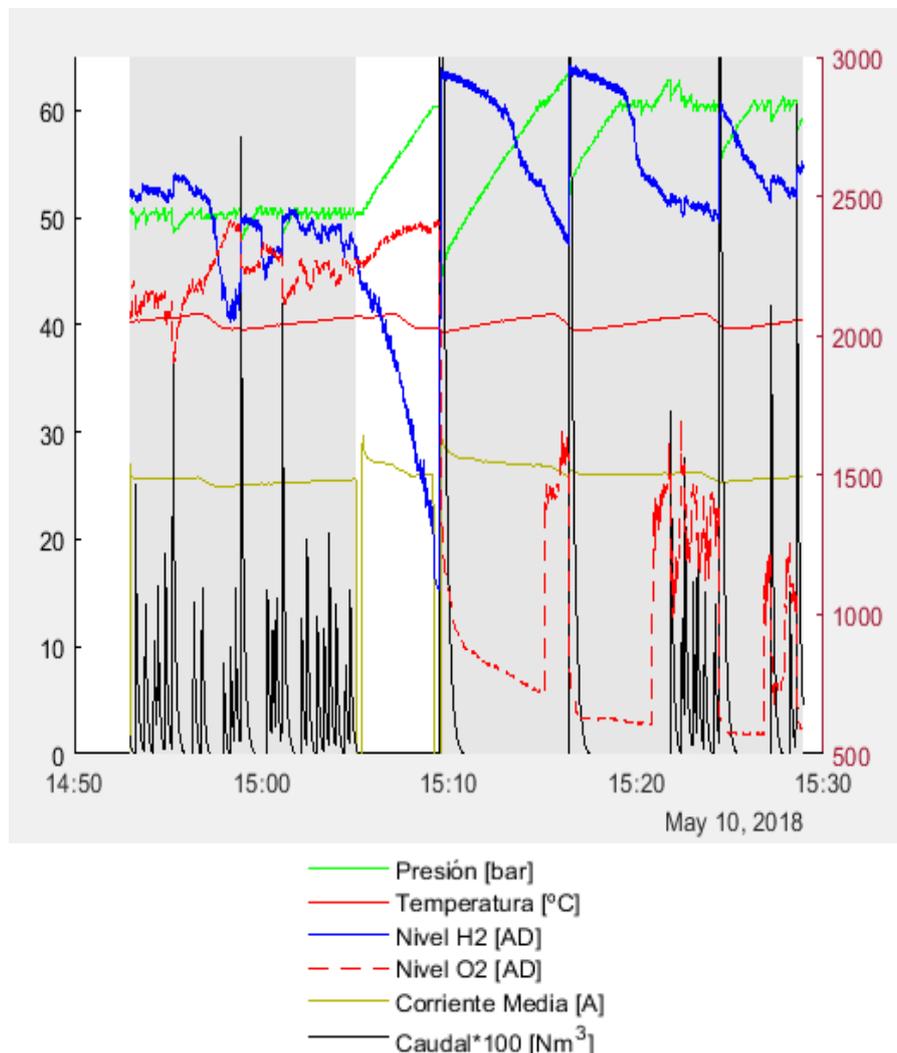


Figura 8.19 Gráfico del Ensayo 20180510_145257 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

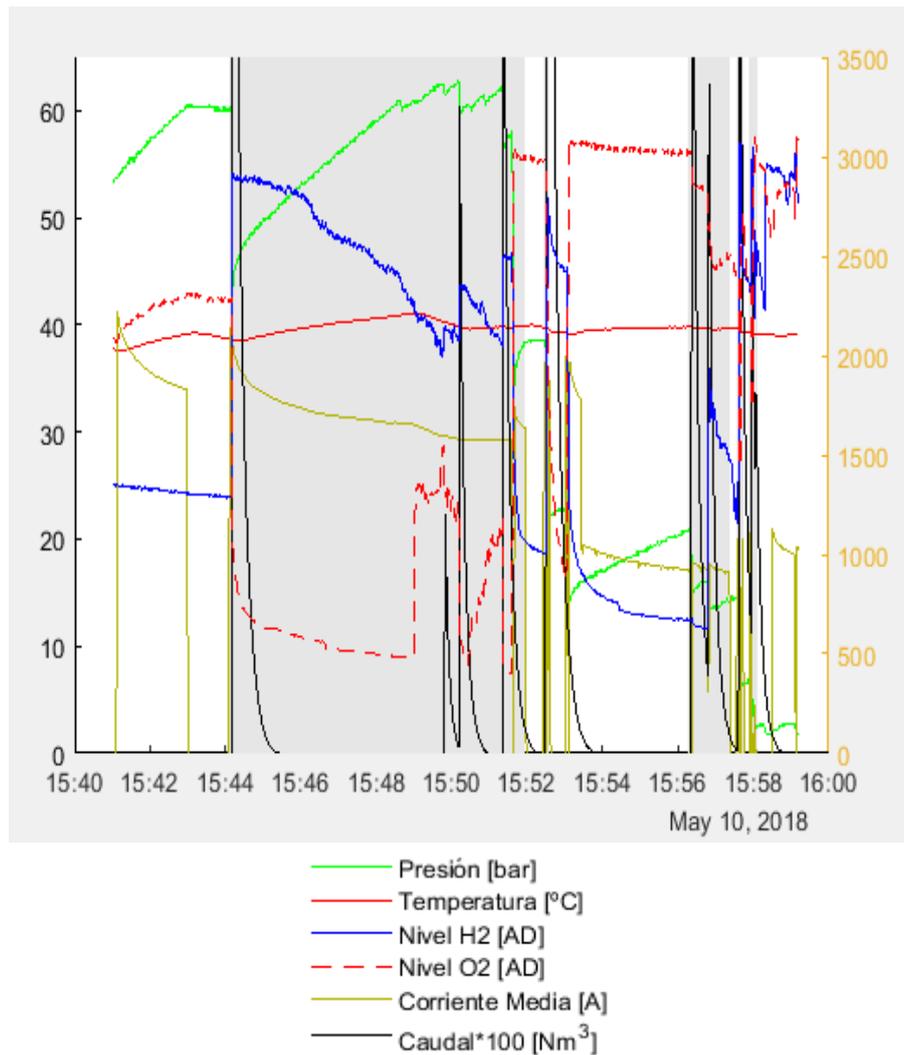


Figura 8.20 Gráfico del Ensayo 20180510_154102 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

14. Ensayo 20180510_152908

El presente ensayo es uno de los que presenta mayor estabilidad en cuanto a corriente media y temperatura y con él se obtiene la mayor eficiencia de Faraday (ver Tabla 8.2). Se decide estudiar en modo operativo (OPERO) trabajando con las válvulas cerradas, entre las 15:33:03 y las 15:34:20. Durante este periodo, como muestra el gráfico del ensayo (Figura 8.21), la presión aumenta desde los 56,5 bar hasta los 60 bar, y se mantiene la temperatura prácticamente en los **40°C**.

Este ensayo fue realizado 13 segundos después del Ensayo 20180510_145257, y más tarde, en concreto 2 minutos y 6 segundos después, se realizó el Ensayo 20180510_154102. Se ha comprobado que no hubo inyección de agua entre ninguno de los ensayos realizados el mismo día. Es por ello que nuevamente se ha decidido tomar la interrupción inicial del Ensayo 20180510_154102, que ocurre entre las 15:43:00 y las 15:44:05 (Figura 8.20) para calcular el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 .

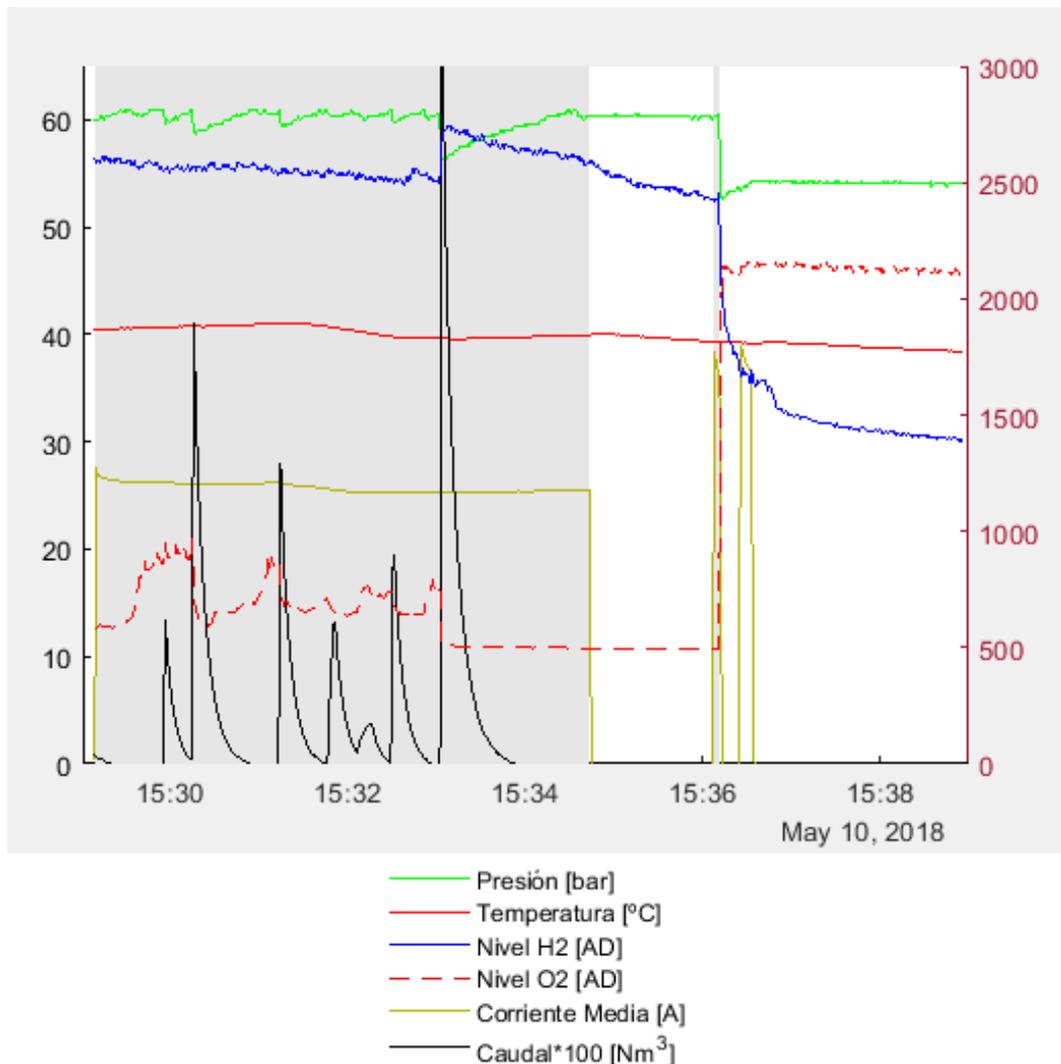


Figura 8.21 Gráfico del Ensayo 20180510_152908 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

15. Ensayo 20190404_105054

El presente ensayo se estudia en fase operativa del equipo (OPERO), en un periodo donde las válvulas permanecen cerradas, en concreto, entre las 11:43:34 y las 11:45:40. Durante este intervalo, tal como muestra el gráfico del ensayo (Figura 8.22), la presión aumenta desde los 35,5 bar hasta los 40,5 bar y la temperatura se mantiene alrededor de los **40°C**. Se ha decidido tomar este periodo en concreto ya que durante todo el ensayo la temperatura es muy inestable, en especial en las fases no operativas, es decir, durante las interrupciones (INTER) y presurizaciones del equipo (PRESUR). Se aprecia en la Figura 9.17 que durante las dos fases operativas del ensayo la corriente media sufre un gran pico al inicio de ambas, lo cual repercute negativamente en la eficiencia de Faraday. En el periodo que se ha decidido estudiar la corriente ya es estable.

Por otra parte, en el gráfico del ensayo (Figura 8.22), se aprecia una larga interrupción de corriente entre las 11:25:01 y las 11:34:25 y se puede ver cómo el nivel de hidrógeno (Nivel H2 [AD]) y el de oxígeno (Nivel O2 [AD]) tienen tiempo para estabilizarse. Es por ello que se ha decidido tomar este periodo para calcular el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 .

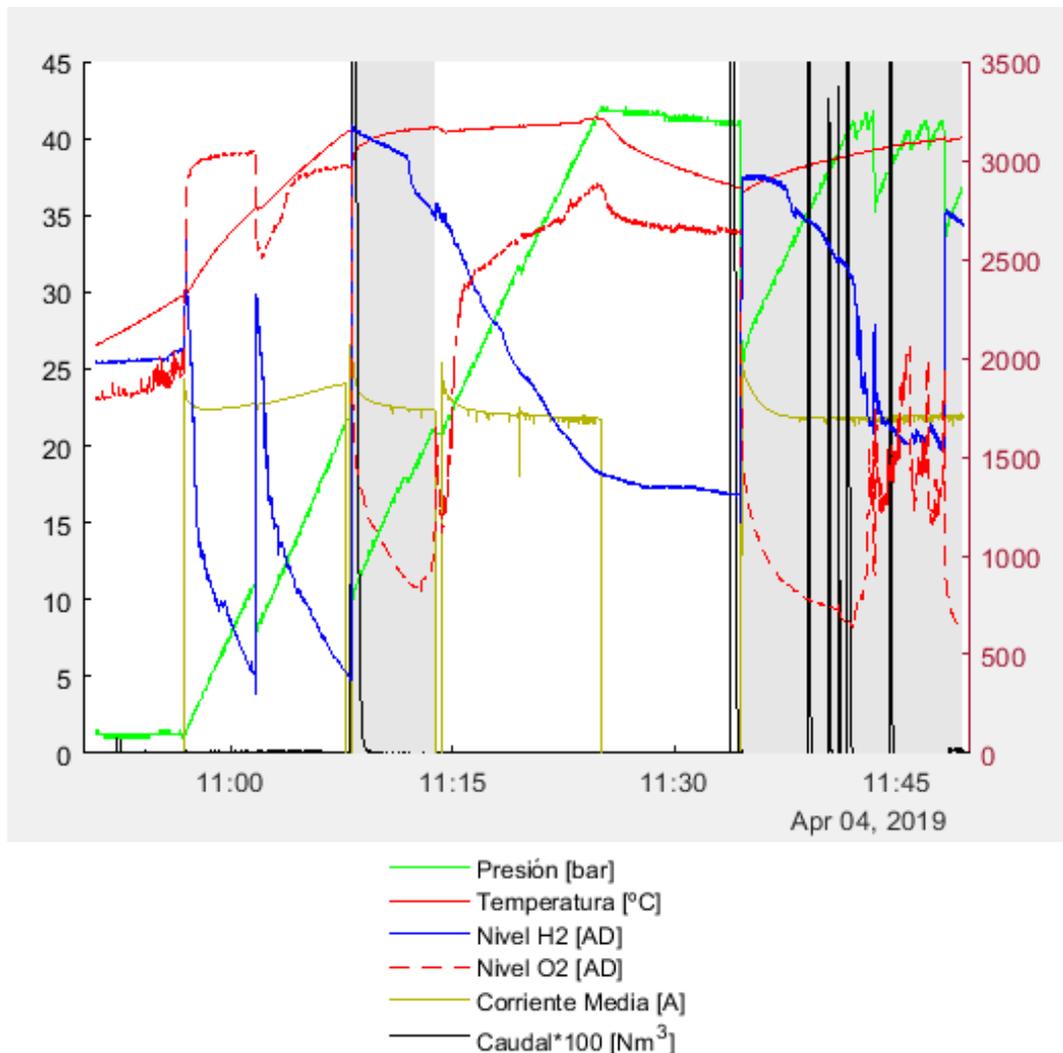
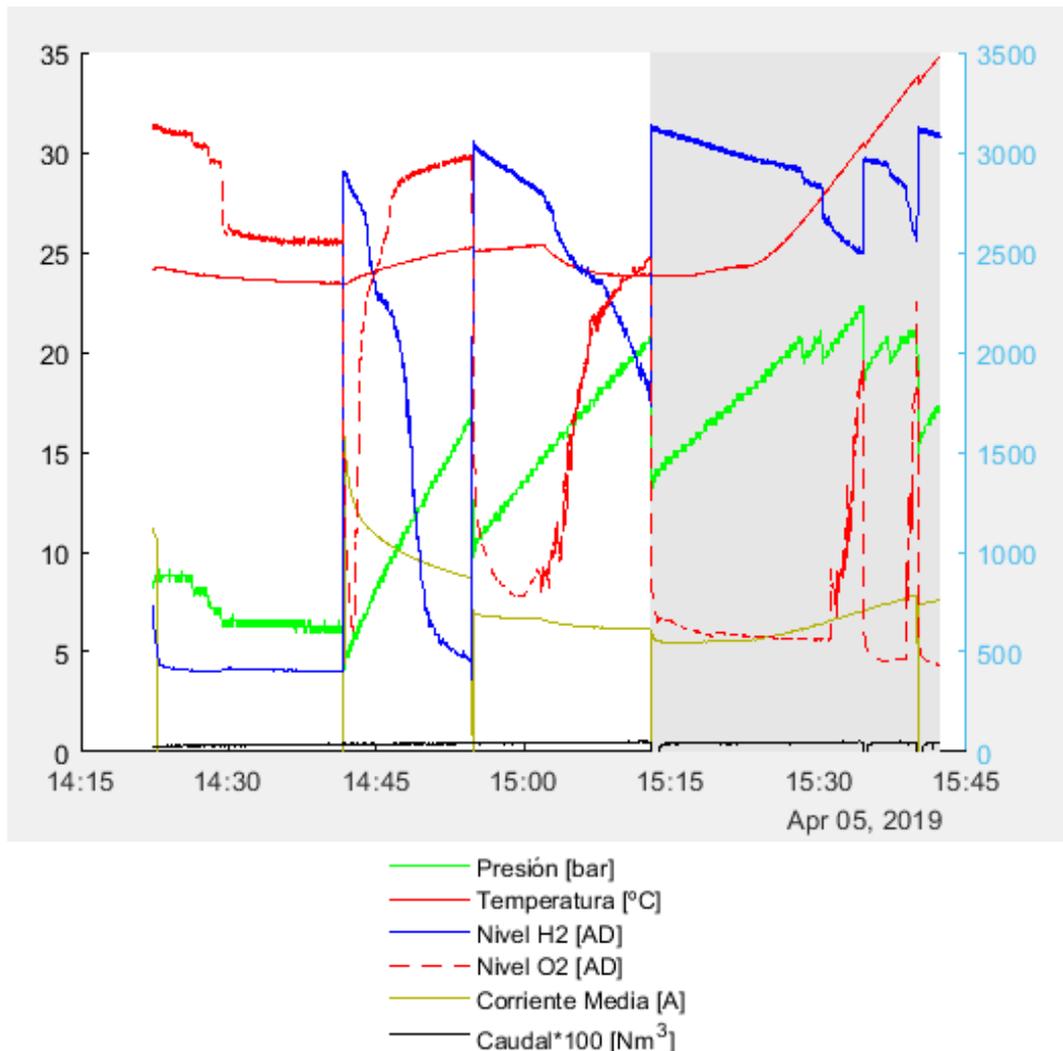


Figura 8.22 Gráfico del Ensayo 20190404_105054 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

16. Ensayo 20190405_142216

En el presente ensayo se ha decidido estudiar la presurización (PRESUR) que tiene lugar entre las 14:55:02 y las 15:12:48. En concreto, se ha decidido estudiar el intervalo entre las 14:56:00 y las 15:00:00 ya que la temperatura se mantiene bastante constante en los **25°C** (véase el gráfico del ensayo, Figura 8.23). Durante este periodo la presión aumenta de los 11,3 bar hasta los 13,5 bar.

Por otro lado, se ha calculado el volumen inicial ocupado por los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , durante el periodo que ocurre la primera interrupción al principio del ensayo, entre las 14:29:26 y las 14:41:37, ya que los niveles de hidrógeno y gas parecen totalmente estabilizados (véase en la Figura 8.23).



17. Ensayo 20190412_112856

El presente ensayo se estudia durante la presurización del equipo (PRESUR) que tiene lugar entre las 12:02:05 y las 12:05:29. En concreto, y con el objetivo de salvar el gran pico de corriente que aparece al inicio de la presurización, se estudia el intervalo comprendido entre las 12:03:52 y las 12:05:00. También se elige este periodo para estar en el rango de temperaturas de alrededor de **40°C**, entre 39,5°C y 40,5°C. Justo al inicio de la presurización la temperatura es de 37,6°C, la cual se aleja más de los 40°C y la variabilidad considerada. Como se puede ver en el gráfico del ensayo (Figura 8.24), la presión aumenta de los 54,5 bar hasta los 60 bar.

Por otra parte, para calcular el volumen inicial de gas hidrógeno y oxígeno, V_0 , se utiliza el periodo comprendido entre las 11:58:06 y las 12:02:03, el cual corresponde a una interrupción prolongada en que se da tiempo a los niveles de hidrógeno y oxígeno a estabilizarse (ver Figura 8.24).

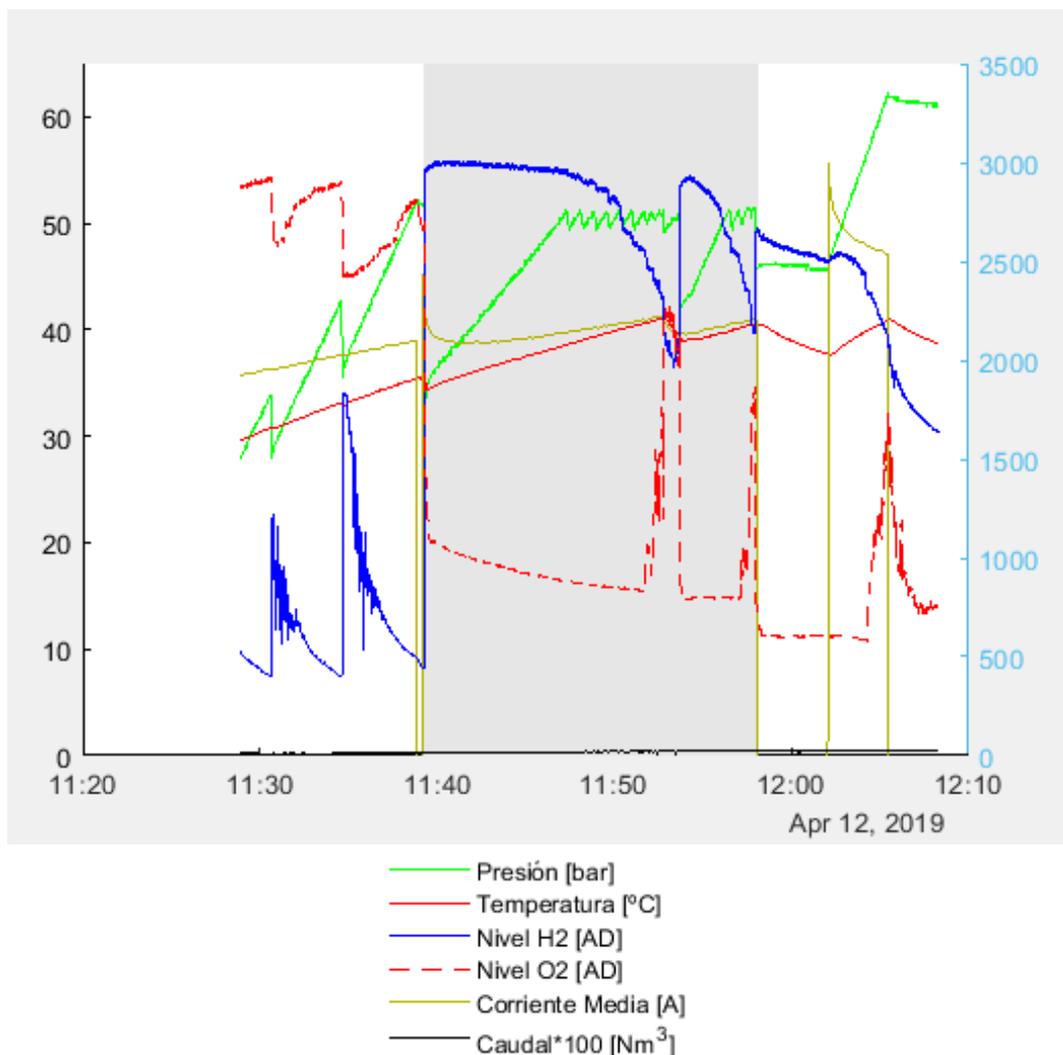


Figura 8.24 Gráfico del Ensayo 20190412_112856 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

18. Ensayo 20190412_121044

En el presente ensayo se estudia el modo operativo del equipo (OPERO), en concreto el intervalo que ocurre entre las 12:12:20 y las 12:14:30 a válvulas cerradas. Durante este periodo, tal como muestra el gráfico del ensayo (Figura 8.25), la presión aumenta de los 49,9 bar hasta los 57,5 bar, y la temperatura se mantiene alrededor de los 40°C.

Para el cálculo del volumen inicial que ocupan los gases hidrógeno y oxígeno, V_0 , se ha decidido tomar el que se calcula a partir del ensayo anterior, el Ensayo 20190412_112856, entre las 11:58:06 y las 12:02:03 (ver Figura 8.24). Esto se puede hacer ya que se trata de dos ensayos consecutivos en que el presente se hizo 2 minutos y 27 segundos después del primero y no hubo inyección de agua entre los dos.

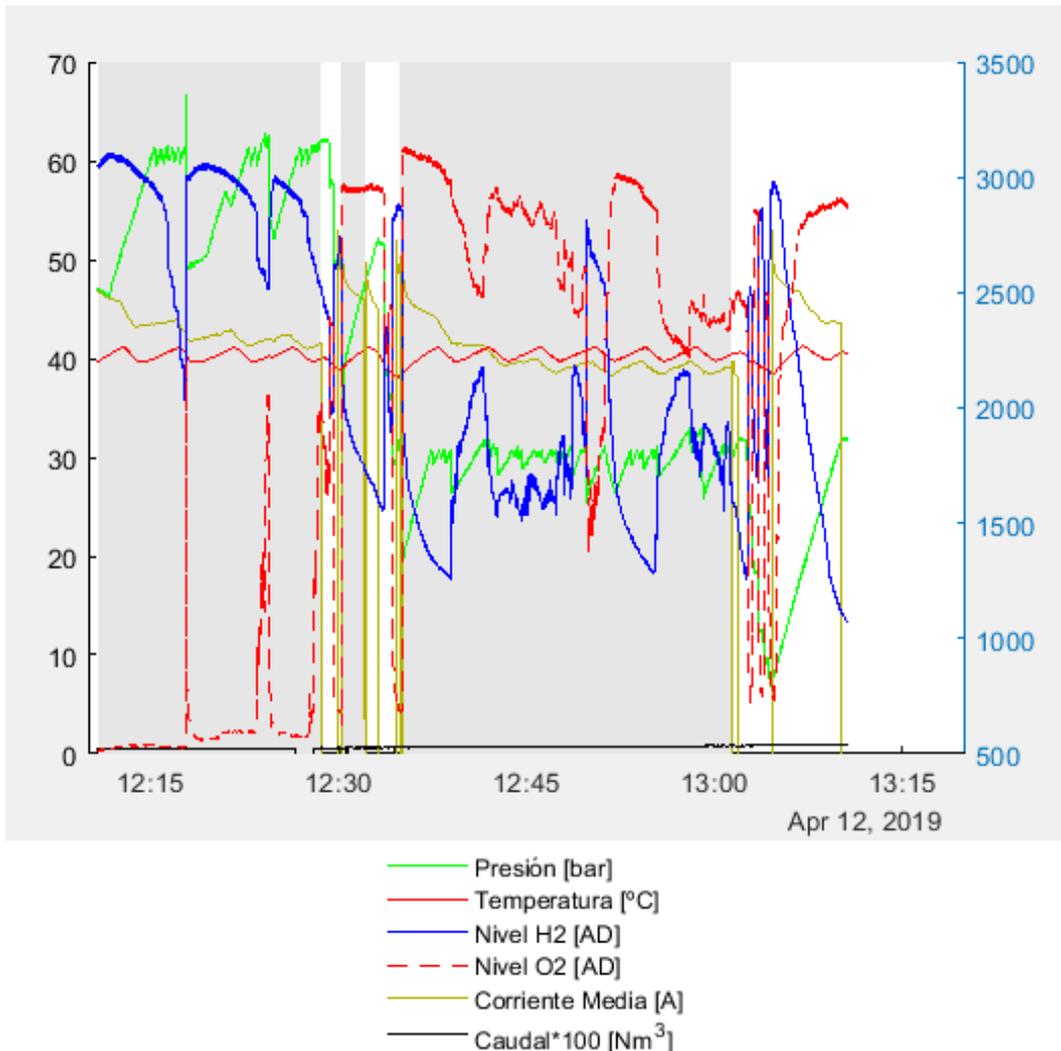


Figura 8.25 Gráfico del Ensayo 20190412_121044 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

19. Ensayo 20190412_132046

Finalmente, el presente ensayo se estudia en fase operativa del equipo (OPERO), en concreto el intervalo que ocurre entre las 13:33:15 y las 13:36:13 a válvulas cerradas. Durante este periodo, tal como muestra el gráfico del ensayo (Figura 8.26), la presión aumenta de los 48 bar hasta los 60 bar, y la temperatura se mantiene alrededor de los 40°C, más bien llegando a los 41°C, pero se incluirá en el gráfico eficiencia de Faraday-densidad de corriente de los ensayos a **40°C**.

Por otra parte, para calcular el volumen inicial de gas hidrógeno y oxígeno, V_0 , se utiliza el periodo comprendido entre las 13:58:27 y las 14:02:52, el cual corresponde a una interrupción prolongada en que se da tiempo a los niveles de hidrógeno y oxígeno a estabilizarse (ver Figura 8.26).

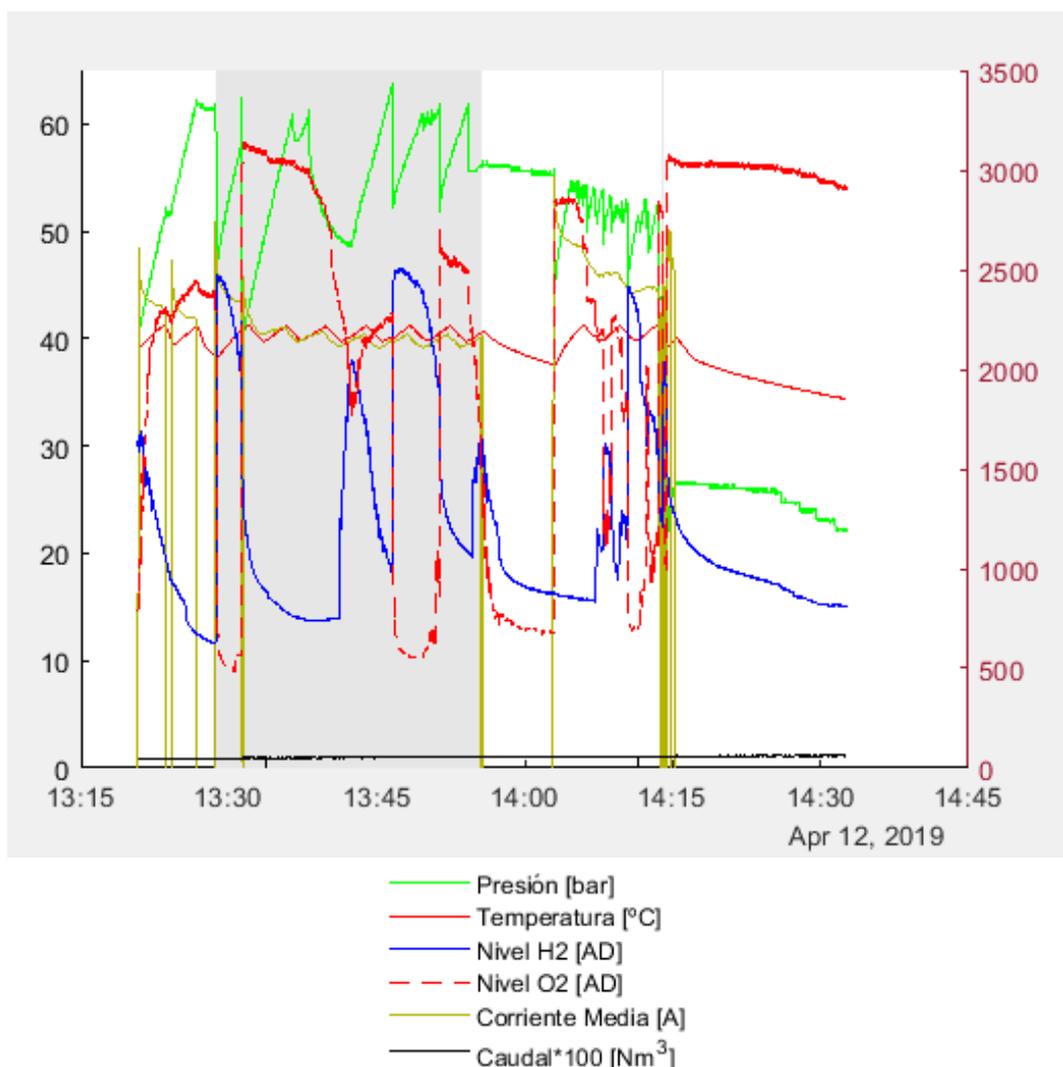


Figura 8.26 Gráfico del Ensayo 20190412_132046 obtenido mediante la función de Matlab 'graficaEnsayo.m'

8.5.2. Tabla de resultados y comentarios

En la Tabla 8.2 se muestra el resultado de la eficiencia de Faraday calculada para cada ensayo analizado anteriormente, así como la densidad de corriente media durante el periodo $[t_1:t_2]$ de cada uno. Para la serie de ensayos a 40°C, las densidades de corriente obtenidas se sitúan entre 130,2 y 335 mA/cm², para unas eficiencias respectivas de 75,21% y 80,45% con aproximación de los niveles de gas, y correspondiente a los ensayos nº1 y nº17. Con un 67,06% de eficiencia a 170,9 mA/cm², el ensayo nº3 registra el valor más bajo de la serie, mientras que el ensayo nº14 obtiene el más alto con un 96,83% a 177,5 mA/cm². Con respecto a la serie de ensayos a 50°C, las densidades de corriente se sitúan entre 197,9 y 286 mA/cm², que corresponden a los ensayos nº6 y nº9, y a unas eficiencias de 78,11% y 78,12% respectivamente. Acerca de los valores extremos de eficiencia, el ensayo nº6 obtiene el mínimo con un 78,11% a 197,9 mA/cm² y el nº8 el máximo con un 90,04% a 239,1 mA/cm². Como primera observación, se puede decir que el valor de la eficiencia de Faraday no parece estar directamente relacionado con la presión, la temperatura y el ciclo de trabajo (*Duty Cycle*) puesto que la repartición es muy diversa.

Tabla 8.2 Eficiencias de Faraday obtenidas sin y con aproximación de los niveles de gas (aprox. = aproximación de los niveles de hidrógeno y oxígeno)

Número de ensayo	Características de Presión-Temperatura-Ciclo de trabajo	Corriente media del ensayo (A)	Densidad de corriente media entre t ₁ y t ₂ (A/cm ²)	Eficiencia sin aprox.	Eficiencia con aprox.
1	Estático 10bar-40°C-DC43%'	18,22	0,1302	0,5398	0,7521
	Estático 20bar-39°C-DC43%'	17,9			
15	Estático 40bar-40°C-DC50%	22,24	0,153	0,8084	0,8078
12	Estático 40bar-41°C-DC75%'	25,82	0,1587	0,9037	0,9037
3	Estático 20bar-40°C-DC75%'	24,48	0,1709	0,6706	0,6808
2	Estático 20bar-40°C-DC98%'	36,43	0,173	0,7826	0,7946
11	Estático 40bar-40°C-DC75%'	23,52	0,1748	0,8633	0,8633
14	Estático 60bar-40°C-DC75%'	25,65	0,1775	0,9646	0,9683
13	Estático 50bar-40°C-DC75%'	25,38	0,1827	0,8442	0,8475
	Estático 60bar-40°C-DC75%'	25,86			
4	Estático 20bar-40°C-DC75%'	26,03	0,202	0,8398	0,841
10	Estático 30bar-41°C-DC75%'	26,97	0,2113	0,8001	0,8388
19	Estático 55bar-40°C-DC50%'	40,46	0,2853	0,7719	0,8897

18	Estático 30bar-40°C-DC50%'	39,7	0,3084	0,7984	0,8049
	Estático 58bar-40°C-DC50%'	42,25			
17	Estático 49bar-40°C-DC50%'	40,36	0,335	0,7979	0,8045
6	Estático 30bar-50°C-DC75%'	28,61	0,1979	0,776	0,7811
5	Estático 20bar-50°C-DC75%'	28,16	0,2021	0,8039	0,8093
7	Estático 29bar-51°C-DC75%'	30,25	0,2155	0,851	0,8566
8	Estático 29bar-50°C-DC80%'	35,22	0,2391	0,8978	0,9004
9	Estático 29bar-50°C-DC92%'	39,43	0,286	0,779	0,7812

Como se puede ver en algunos ensayos de la Tabla 8.2, la diferencia entre las dos eficiencias, calculadas sin y con aproximación de nivel, puede ser muy grande. Por ejemplo, en el ensayo nº1 se observa un aumento de eficiencia de +21,23%, en el nº10 aumenta +3,87% y en el nº19 aumenta +11,78%. Para estos tres ensayos, como se comentó previamente en el estudio de cada uno, el nivel de gas de hidrógeno y oxígeno no tuvo tiempo de estabilizarse, por lo que las burbujas de gas presentes en el líquido influyen directamente en el volumen de gas calculado, y por lo tanto en la eficiencia de Faraday. Al ocupar menos volumen el gas, se calculan menos moles según la ecuación de los gases ideales, a igual temperatura y presión, y por lo tanto se obtiene una eficiencia de Faraday menor. En cuanto a los otros ensayos, la diferencia de eficiencia es inferior al 2%, lo que indica que los niveles estaban cerca de estabilizarse. En cuanto al ensayo nº15, la eficiencia sin aproximación es superior a la obtenida con aproximación debido a que los valores de "NivelH2" y "NivelO2" del último instante de interrupción son ligeramente inferiores a los de las aproximaciones, una de las consecuencias posibles del fiteo con Matlab. Sin embargo, esta observación no implica en ningún caso que la aproximación sea errónea.

Para clarificar los términos de eficiencia con y sin aproximación de los niveles de gas, se presenta en la figura 8.27 los gráficos de los niveles de hidrógeno y oxígeno durante el periodo de cálculo del volumen de gas V_0 . Como se puede ver en el gráfico de la izquierda, los niveles de gas se están estabilizando, pero no llegan a hacerlo completamente. Es con los valores de nivel de este último segundo de interrupción que se calcula la eficiencia de Faraday sin aproximación. Por otra parte, usando el método del fiteo de las dos gráficas explicado en el apartado 8.4 *Cálculos y modelo experimental*, se obtiene en el gráfico de la derecha los niveles de gas que se hubieron supuestamente logrados con un tiempo de interrupción del dispositivo más largo. Utilizando estos valores de niveles estabilizados, se calcula la eficiencia de Faraday con aproximación.

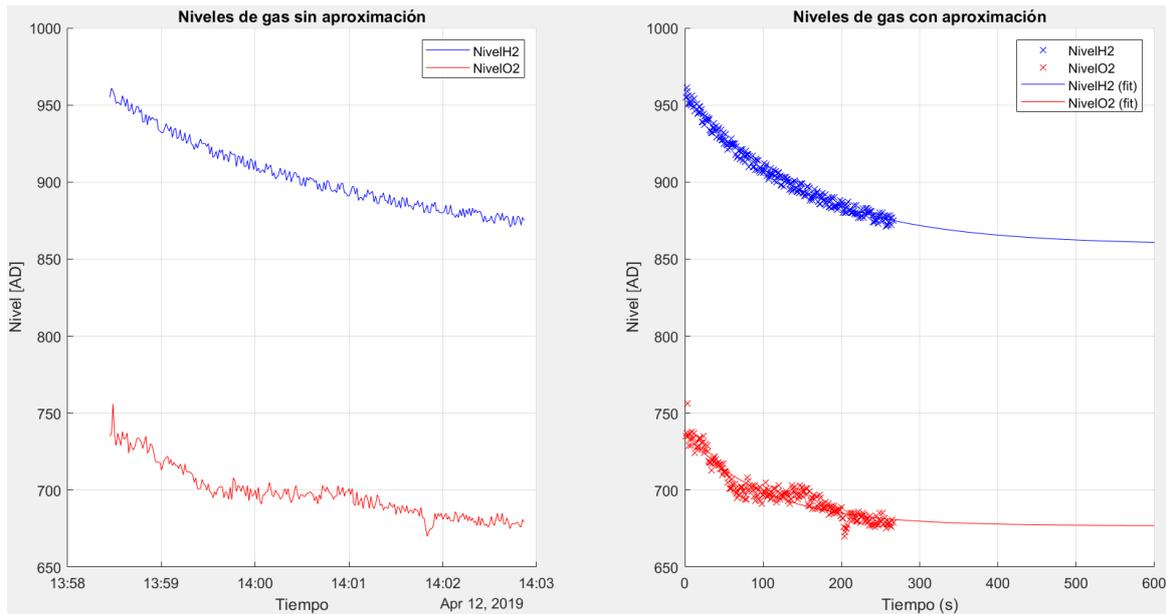


Figura 8.27 Gráfico de los niveles de gas sin aproximación (izquierda) y con aproximación (derecha) de estos mismos para el cálculo de V_0

Como se ha comentado previamente, los niveles de hidrógeno y oxígeno influyen directamente en el cálculo del volumen de gas V_0 utilizado para calcular los moles de hidrógeno producidos, y por lo tanto la eficiencia. En consecuencia, es importante determinar la influencia de este parámetro sobre el resultado final para poder cuantificar el posible error. Con este objetivo, en la Figura 8.28 se muestran los resultados de eficiencias obtenidos con una variación de más y menos 10% del volumen de gas V_0 . Como se puede ver, la eficiencia se ve muy afectada por las variaciones del volumen de gas V_0 y, de manera general, la variación es de alrededor de $0,05 \text{ \%/cm}^3$, aunque los ensayos número 8 y 9 bajan a $0,0296 \text{ \%/cm}^3$ y $0,0256 \text{ \%/cm}^3$, respectivamente. El ensayo número 14 presenta variaciones diferentes a menor y mayor volumen, con $0,0706 \text{ \%/cm}^3$ y $0,0653 \text{ \%/cm}^3$ respectivamente, probablemente porque la eficiencia en este punto es la más alta registrada y las variaciones de volumen le influyen más. Además, para este ensayo, la eficiencia supera el 100% utilizando un 10% más del volumen de gas, por lo que el cálculo es estrictamente teórico. También se puede señalar que, para muchos de los ensayos, las eficiencias más altas son para los puntos con mayor volumen de gas, independientemente de la densidad de corriente.

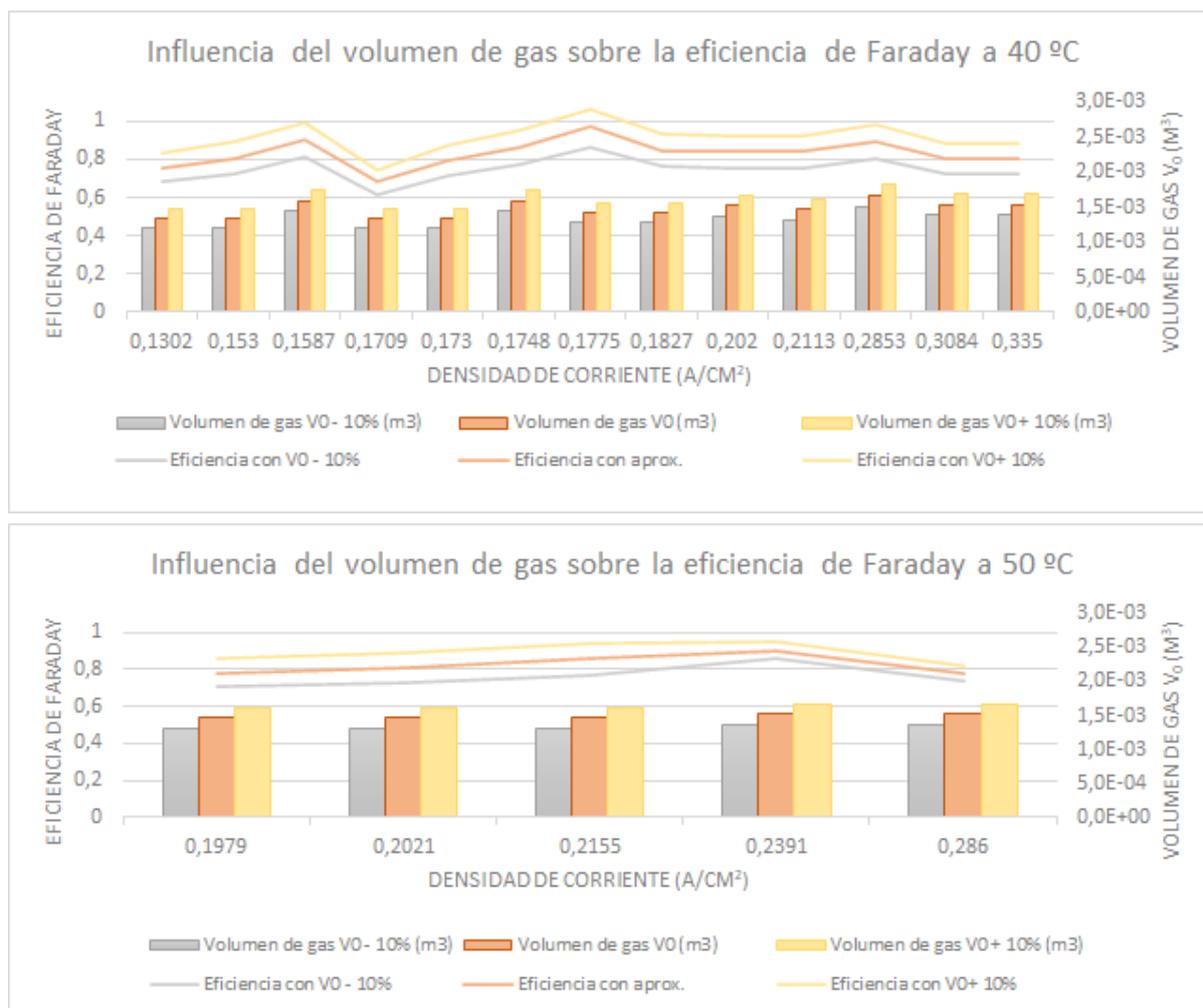


Figura 8.28 De arriba a abajo, influencia del volumen de gas V0 sobre la eficiencia de Faraday a 40 y 50 °C, respectivamente

En la Figura 8.29 se muestra la producción de hidrógeno obtenida para los diferentes ensayos en función de la densidad de corriente. Como se puede ver, la cantidad de moles producidos aumenta, de manera general, con la densidad de corriente independientemente de la temperatura de operación y con una tendencia lineal. A 40 °C, la producción varía de 1,0865 a 2,9908 mmol/s, a una densidad de corriente de 0,1302 y 0,335 A/cm² respectivamente, mientras que a 50 °C varía de 1,7155 a 2,4725 mmol/s a densidades de corriente de 0,1979 y 0,286 A/cm², respectivamente.

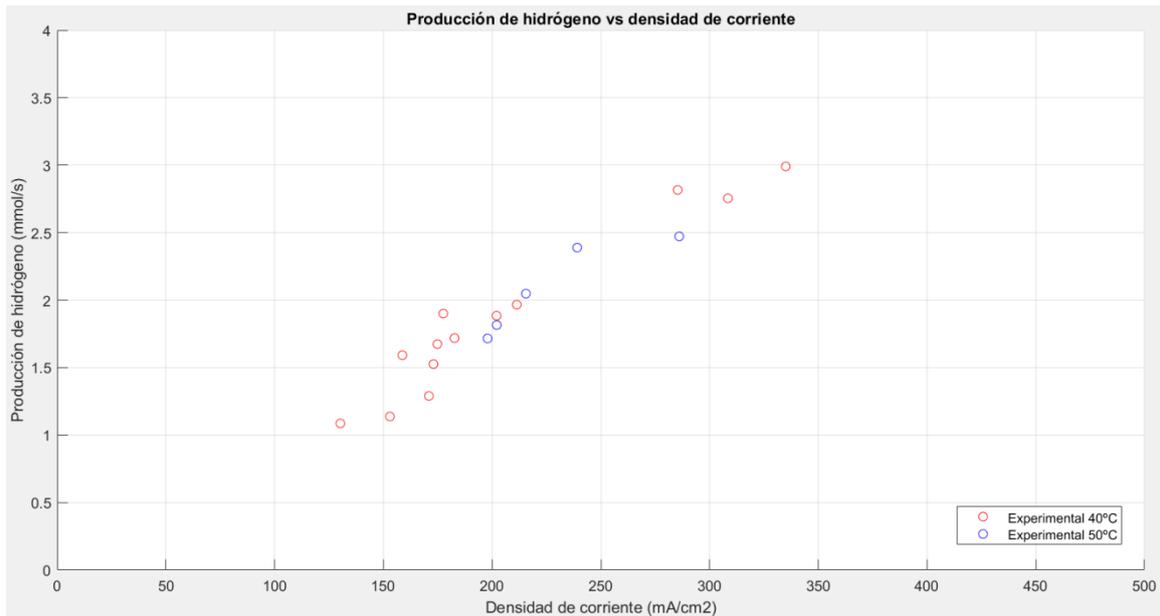


Figura 8.29 Producción de hidrógeno en función de la densidad de corriente a 40°C (rojo) y a 50 °C (azul)

Finalmente, en la Figura 8.30 se presenta el modelo experimental de la eficiencia de Faraday obtenido. Como se ha comentado previamente y como se puede ver en el gráfico, solo hay un resultado de eficiencia a baja densidad de corriente, es decir entre 0 y 150 mA/cm², por lo que no se pueden sacar conclusiones claras en este intervalo. Sin embargo, a partir de las gráficas características de la eficiencia de Faraday comentadas en el apartado 8.2. *Estado del arte*, se puede suponer que los resultados obtenidos a 40 y 50 °C están en la zona de estabilización de la eficiencia, debido a que las densidades de corriente son, excepto para el ensayo número 1, superiores a 150 mA/cm². De esta forma, calculando la eficiencia de Faraday media en este intervalo se puede obtener el valor hacia el cual tiende a estabilizarse. Después del cálculo, se obtienen unos valores de de eficiencia del 83,71% y 82,57% a 40 y 50 °C, respectivamente.

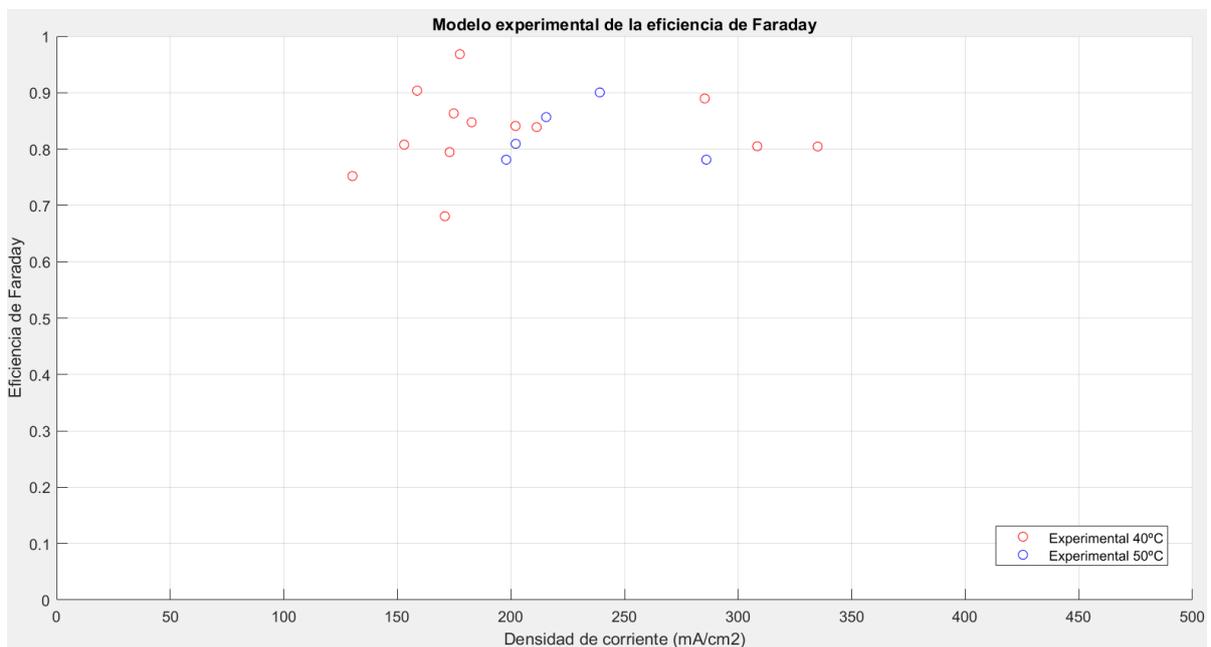


Figura 8.30 Modelo experimental de la eficiencia de Faraday

8.6. Modelo teórico

El modelo teórico de la eficiencia de Faraday permite predecir la evolución de dicha eficiencia para diferentes densidades de corriente y temperaturas de operación. Como se ha explicado en el apartado 8.2. *Estado del arte*, este modelo teórico viene a ser un modelo matemático basado en una combinación de resultados experimentales y de una de las ecuaciones empíricas ya vistas pero recordadas a continuación (ecuaciones 8.3, 8.4 y 8.5). Una vez obtenido, se comparan los resultados teóricos con los experimentales, así como con los gráficos presentados en el apartado 8.2. *Estado del arte*. Se recuerda que, como se ha presentado en el apartado 8.3. *Consideraciones iniciales e hipótesis*, la temperatura de un ensayo se considera constante si no varía más de $\pm 0,5$ °C con respecto a 40°C o 50°C durante el periodo de cálculo, por lo cual los ensayos pueden ser asimilados a la gráfica de 40°C o 50°C a condición de cumplir con esta. Sin embargo, existe un único ensayo, el nº12, que no cumple con esta condición ya que en un instante del periodo de estudio alcanza los 40,8°C. Aún así se agrupa con los ensayos a 40°C porque la variabilidad es mínima.

$$\eta_F = \frac{(I/A)^2}{f_1 + (I/A)^2} f_2 \quad (8.3)$$

$$\eta_F = B_1 + B_2 \exp\left(\frac{B_3 + B_4 T + B_5 T^2}{I}\right) \quad (8.4)$$

$$\eta_F = a_1 \exp\left(\frac{a_2 + a_3 T + a_4 T^2}{I/A} + \frac{a_5 + a_6 T + a_7 T^2}{(I/A)^2}\right) \quad (8.5)$$

donde:

η_F - eficiencia de Faraday

I - corriente eléctrica en el circuito externo [A]

A - área del electrodo [m²]

T - temperatura de la celda [K]

f_1, f_2 - coeficientes empíricos de la ecuación 9.3 (A² m⁻⁴ y AD, respectivamente)

B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 - coeficientes empíricos de la ecuación 9.4 (AD, AD, A, A °C⁻¹, A °C⁻², respectivamente)

$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7$ - coeficientes empíricos de la ecuación 9.5 (AD, A m⁻², A m⁻² °C⁻¹, A m⁻² °C⁻², A² m⁻⁴, A² m⁻⁴ °C⁻¹ y A² m⁻⁴ °C⁻², respectivamente)

Para obtener el modelo, se usa el código "Modelo_teorico_Faraday" con Matlab y su herramienta "Curve Fitting" para fitear una de las ecuaciones empíricas a partir de los puntos experimentales. El código se presenta en el Anexo H. Como se puede ver en la Figura 8.31, las ecuaciones 8.4 y 8.5 no permiten el fiteo del modelo sin cambiar los puntos de inicio de coeficientes empíricos, por lo que se descarta el uso de ambas. Además, la ecuación 8.5 necesita un mínimo de 7 puntos para el fiteo, por lo que no se puede usar para los ensayos a 50°C.



Figura 8.31 Fiteo de las eficiencias de Faraday experimentales a 40 °C y 50°C usando diferentes ecuaciones empíricas. De arriba abajo, ecuación 9.3, 9.4, 9.5 a 40 °C y 9.3 a 50°C, respectivamente

A partir de los resultados de los fiteos usando la ecuación empírica 9.3, se obtienen los coeficientes empíricos f_1 y f_2 , así como la ecuación de la eficiencia de Faraday para el modelo teórico, presentados en la Tabla 8.3. La herramienta “Curve fitting” asegura un intervalo de confianza del 95% y presenta como resultado el valor medio de este intervalo.

Tabla 8.3 Coeficientes y ecuaciones empíricos de la eficiencia de Faraday obtenidos

	40 °C	50 °C
f_1	0,8596 mA ² cm ⁻⁴	0,8439 mA ² cm ⁻⁴
f_2	1198	1088
η_F	$\frac{(I/A)^2}{0,8596 + (I/A)^2} \times 1198$	$\frac{(I/A)^2}{0,8439 + (I/A)^2} \times 1088$

Con las ecuaciones empíricas del modelo teórico conocidas, se puede ahora obtener la gráfica característica de la eficiencia de Faraday del electrolizador en función de la densidad de corriente. Aunque en la mayoría de gráficas de este tipo se limita al intervalo de 0 a 200 mA/cm², se propone ampliar el límite superior a 500 mA/cm² debido a que la densidad de corriente máxima calculada es de 335 mA/cm² y con el propósito de analizar la supuesta estabilización de la eficiencia a densidades superiores a 200 mA/cm². También se incluye el volumen de gas calculado para cada punto, pues resultó ser un factor muy influyente en la eficiencia. El modelo teórico obtenido se presenta en la Figura 8.32.

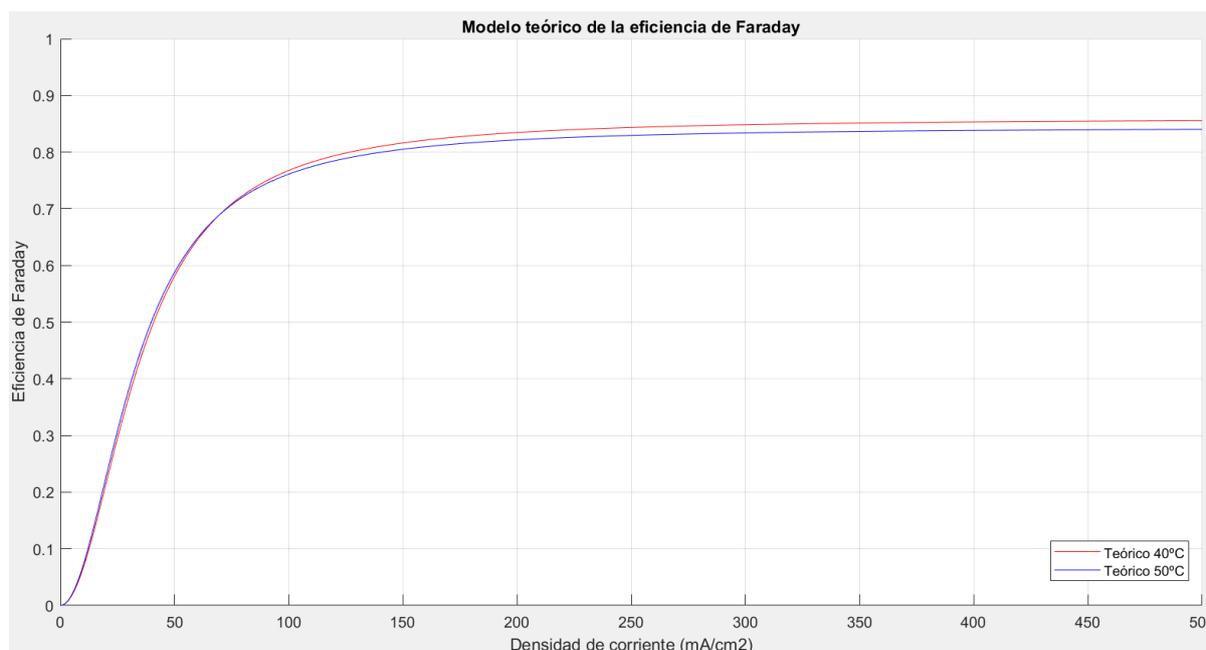


Figura 8.32 Modelo teórico de la eficiencia de Faraday a 40°C (rojo) y 50°C (azul)

Como se puede ver en la Figura 8.32, la forma del gráfico se parece mucho a las de los modelos de Ulleberg y Espinoza presentados en el apartado 8.2. *Estado del arte*. A 40°C

y 50°C, la eficiencia empieza a estabilizarse a partir de los 150-200 mA/cm² para alcanzar finalmente unos valores de 85,55% y 84,02%, respectivamente, a 500 mA/cm². Si se aumenta el límite superior de estudio de la densidad de corriente, se llega a unos valores máximos de eficiencia de 85,96% a 40°C y de 84,39% a 50°C para densidades superiores a 4,54 A/cm² y 4,287 A/cm², respectivamente. También se debe que señalar que, para densidades de corriente bajas (0 a 150 mA/cm²), la eficiencia a 50°C es ligeramente superior a la de 40°C. Sin embargo, debido a que todos los puntos experimentales se sitúan entre 130,2 y 335 mA/cm², el modelo teórico no puede ser válido para bajas densidades de corriente, por lo que los resultados y observaciones en este intervalo se pueden descartar.

Como en el análisis del modelo experimental, se ha añadido al modelo teórico la evolución de la producción de hidrógeno en función de la densidad de corriente, pero esta vez con un método de cálculo diferente. Mientras que en el apartado 8.4. *Cálculos y modelo experimental* se obtuvo la producción de hidrógeno en función de la densidad de corriente a partir de la cantidad de moles de gas producidos entre dos instantes, esta vez se utiliza la ecuación de Faraday ya vista anteriormente y recordada de nuevo (ecuación 8.2), con la eficiencia del modelo teórico para el cálculo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8.33.

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{z_{H_2} F} \quad (8.2)$$

donde:

\dot{n}_{H_2} - caudal de hidrógeno producido [mol/s]

η_F - eficiencia de Faraday

n_c - número de celdas conectadas en serie

I - corriente eléctrica en el circuito externo (A)

z_{H_2} - número de electrones transferidos por la reacción ($z_{H_2}= 2$)

F - constante de Faraday [C/mol]

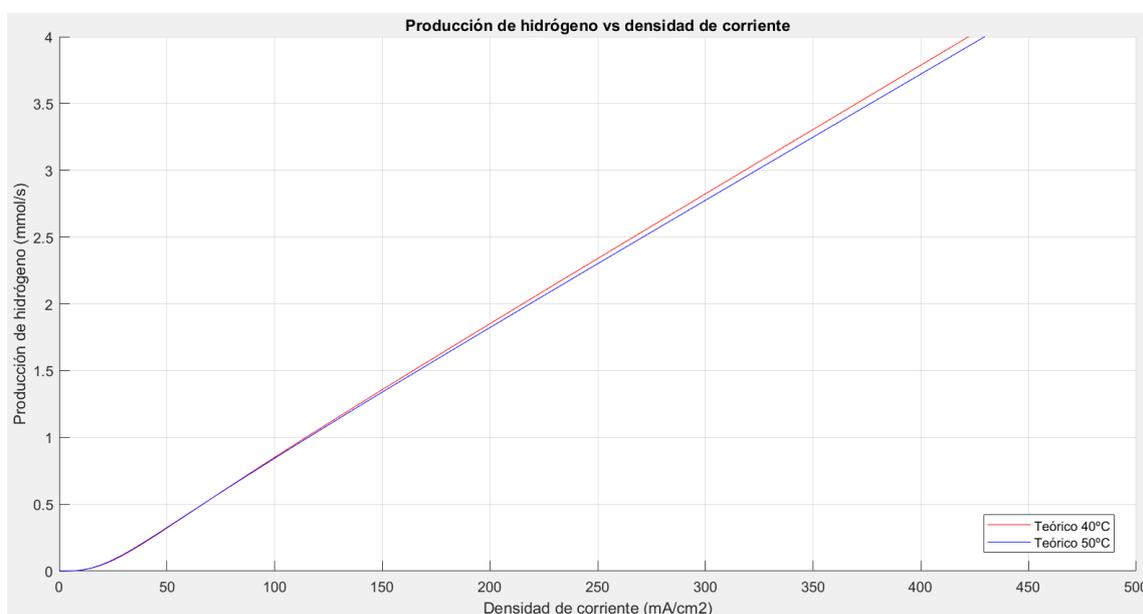


Figura 8.33 Producción de hidrógeno en función de la densidad de corriente a 40°C (rojo) y 50°C (azul)

Como se puede ver en la Figura 8.33, los resultados obtenidos son muy parecidos para las dos temperaturas. Esta observación es la consecuencia de la estabilización de la eficiencia de Faraday alrededor de valores cercanos una vez pasado el intervalo de bajas densidades de corriente. Se puede ver que alrededor de 0 mA/cm^2 , la producción tiene una tendencia exponencial que se transforma rápidamente en un comportamiento lineal a partir de $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$. Se recuerda sin embargo que el modelo no es válido para las bajas densidades de corriente, por lo que el estudio de la producción de hidrógeno en este intervalo tampoco lo es, debido a que para el cálculo de la producción se usan eficiencias directamente obtenidas con dicho modelo.

8.7. Comparación modelo teórico con otros modelos

En este apartado se compara el modelo teórico que se ha obtenido con el modelo experimental. Además, también se compara el modelo teórico con los modelos analizados en la sección 8.2. *Estado del arte* con la finalidad de poder validar o no el modelo. También se analizan las diferencias, si existen, del comportamiento de la eficiencia de Faraday entre un electrolizador alcalino y un electrolizador alcalino a alta presión.

8.7.1. Modelo teórico vs Resultados experimentales

A pesar de que el modelo teórico se haya obtenido a partir de resultados experimentales, existen algunas diferencias entre los dos modelos (ver Figura 8.34). Para empezar, el valor asintótico al que tienden las eficiencias durante la estabilización es inferior en el modelo experimental, siendo del 83,71% y 82,57% a 40°C y 50°C , respectivamente, contra el 85,55% y 84,02% a 40°C y 50°C , respectivamente, en el modelo teórico. Sin embargo, la diferencia entre las eficiencias de un mismo modelo es ligeramente superior en el teórico que en el experimental, diferenciándose en 1,53% en el modelo experimental y en 1,14% en el teórico. Estas diferencias se explican por el hecho de que el modelo teórico se construye a partir de una ecuación empírica, mientras que los valores de eficiencia comentados en este apartado para el modelo experimental son la media de las eficiencias de Faraday en el intervalo de 150 a 500 mA/cm^2 .

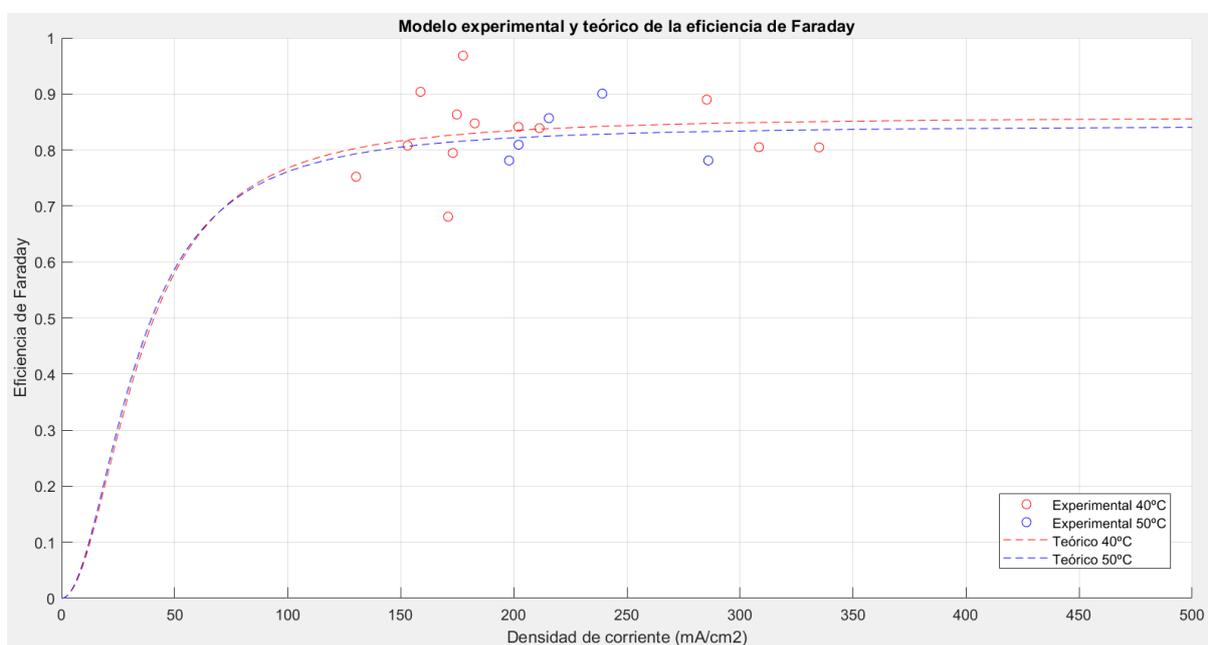


Figura 8.34 Comparación del modelo experimental y teórico de la eficiencia de Faraday

La mayor diferencia entre los dos modelos es sin duda la capacidad del modelo teórico a predecir la eficiencia de Faraday para cualquier densidad de corriente. Aunque en el presente estudio falte información en la zona de densidades de corriente de entre 0 y 150 mA/cm², se sabe que la eficiencia en este intervalo no se comporta de la misma manera que en el resto del modelo, sino que se tienen que esperar eficiencias mucho más bajas. En el modelo experimental no se tiene ninguna información ni previsión sobre la tendencia de la eficiencia de Faraday en la zona de baja densidad de corriente.

En cuanto a la producción de hidrógeno, los resultados en la zona de 150 a 500 mA/cm² siguen la misma tendencia en los dos modelos (ver Figura 8.35). Sin embargo, como en el caso de la eficiencia de Faraday, el modelo teórico es lógicamente más completo que el experimental.

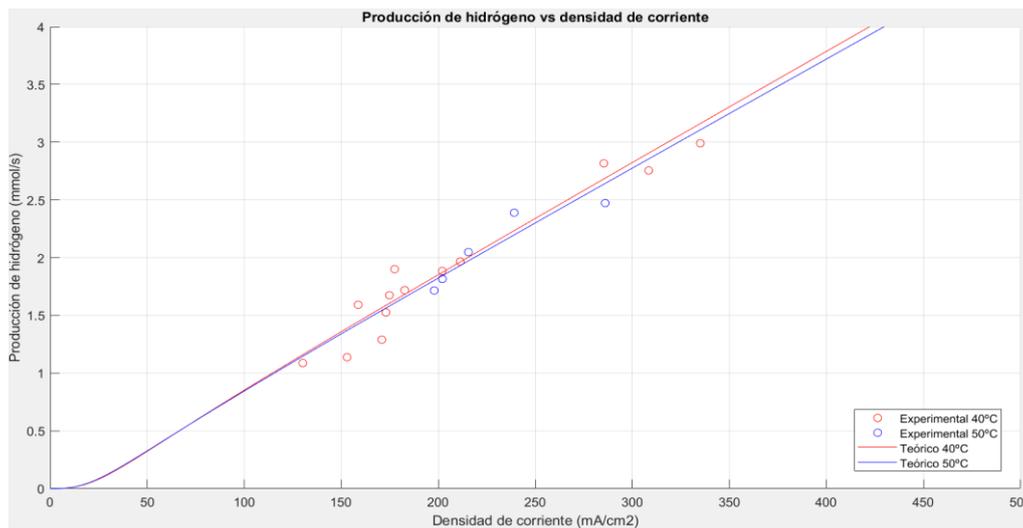


Figura 8.35 Comparación de la producción de hidrógeno del modelo experimental y teórico

8.7.2. Modelo teórico vs Modelos del estado del arte

En la Figura 8.36 se compara el modelo teórico obtenido con el modelo presentado por Ulleberg y comentado en el apartado 8.2. *Estado del arte*. Aunque los gráficos se parecen en su forma genérica, se destacan tres diferencias principales: el valor numérico de la eficiencia de Faraday, el comportamiento a baja densidades de corriente y la zona de “estabilización” de la eficiencia.

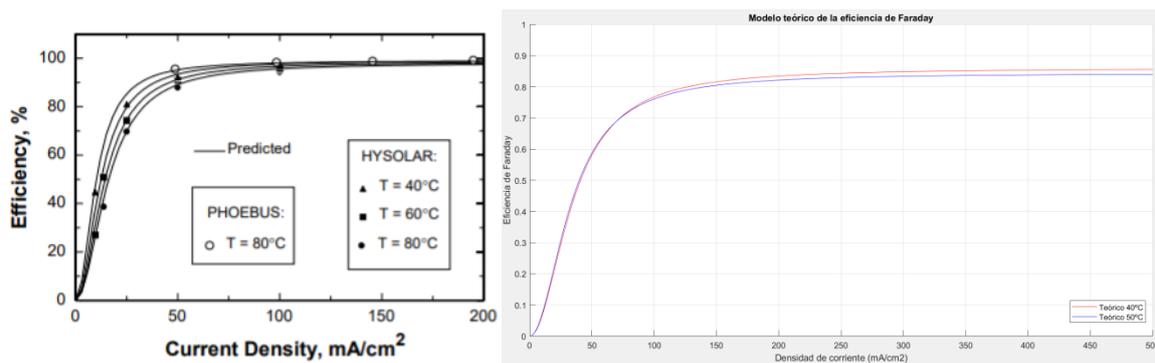


Figura 8.36 Comparación del modelo teórico de la eficiencia de Faraday obtenido con el del trabajo de Ulleberg

Independientemente de la temperatura de operación, la eficiencia de Faraday tiende a un mismo valor una vez pasada la zona de bajas densidades de corriente. En el caso de los trabajos de Ulleberg y Espinoza, este valor supera el 90%, mientras que en el modelo teórico generado alcanza aproximadamente el 85%. Estos valores más bajos de eficiencia podrían explicarse por la fuerte influencia de la tensión alternativa sobre la eficiencia de Faraday, llegando a disminuirla hasta un 10% en algunos casos. La aproximación de los niveles de gas también puede haber interferido, debido a que se ha demostrado previamente la gran influencia del volumen de gas V_0 en la eficiencia. De la misma forma, las aproximaciones e hipótesis hechas en el apartado 8.3. *Consideraciones iniciales e hipótesis* también han podido participar en esta observación, especialmente la de suponer el consumo de agua nulo. Efectivamente, el consumo de agua debido a la reacción electroquímica es de un mol de agua por cada mol de hidrógeno producido, por lo que el volumen de líquido disminuye poco a poco si no hay inyección de agua por parte de la bomba. Tratándose de un sistema cerrado, si el volumen de líquido disminuye, el volumen de gas V_0 aumenta, por lo que los valores de la eficiencia de Faraday resultantes también serán mayores

Sobre el comportamiento del modelo a bajas densidades de corriente, no se puede extraer ninguna conclusión definitiva ya que, como se ha comentado varias veces, se necesitan más ensayos en esta zona de densidades para poder validar el modelo completo. Sin embargo, con los datos de los que se dispone por ahora, las eficiencias a bajas densidades de corriente son ligeramente más altas a 50 °C que a 40 °C, lo que contradice las observaciones de los trabajos de la literatura. Con más ensayos en la zona de 0 a 150 mA/cm² y/o más ensayos a 50 °C, se podría verificar este aspecto. La zona de estabilización de la eficiencia del modelo teórico también es diferente a la de los trabajos de Ulleberg y Espinoza. Como se puede ver en la Figura 8.36, en el modelo teórico la eficiencia de Faraday empieza a estabilizarse entre 150 y 200 mA/cm², mientras que en la literatura este valor se sitúa entre los 50 y 100 mA/cm². Esta observación puede explicarse por las mismas razones que las que se acaban de comentar para el comportamiento de la eficiencia a bajas densidades de corriente, puesto que el fiteo con la ecuación empírica se basa en los puntos experimentales. Con más puntos en la zona de 0 a 150 mA/cm², el fiteo usando una ecuación empírica sería más preciso y completo, acercándose a los modelos presentados en el apartado 8.2. *Estado del arte*.

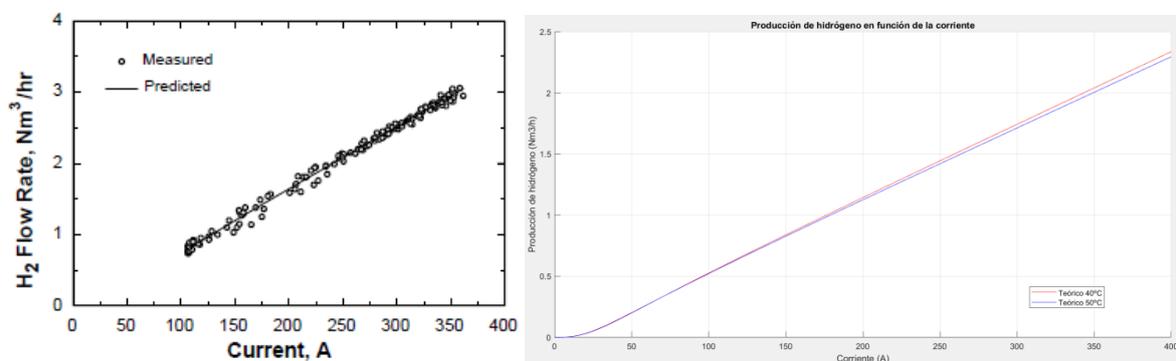


Figura 8.37 Comparación de la producción de hidrógeno en función de la corriente del trabajo de Ulleberg

Finalmente, como se puede ver en la Figura 8.37, la producción de hidrógeno teórica en la zona de 100 a 350 A del modelo teórico obtenido sigue la misma tendencia lineal que en el trabajo de Ulleberg, pero con valores más bajos debido a que la eficiencia de Faraday es inferior en el modelo generado. En el modelo de Ulleberg, el caudal de hidrógeno producido es de 1 Nm³/h alrededor de los 125 A, mientras que en el modelo teórico obtenido se tiene que llegar a los 180 A para obtener el mismo caudal.

9. FUTUROS PLANES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL MODELO

Con motivo de las circunstancias excepcionales en que se ha elaborado el presente trabajo de fin de máster y las limitaciones a las que se ha tenido que hacer frente, a continuación se proponen una serie de acciones y recomendaciones para la mejora del modelo teórico de la eficiencia de Faraday generado.

En primer lugar, se recomienda utilizar ensayos más adaptados al cálculo de la eficiencia de Faraday a partir de los niveles de gas en las cámaras de separación. Por ahora, los tiempos de interrupción durante los ensayos son, para la gran mayoría, demasiado cortos, por lo que las burbujas de gas presentes en la parte líquida del sistema no tienen tiempo de subir hacia la parte gaseosa. Al ampliar el periodo de interrupción, el error relacionado con la calibración y el cálculo de los niveles de gas se reducirá, así como el del volumen de gas V_0 , responsable, tal como se ha demostrado en este trabajo, de variaciones importantes en la eficiencia de Faraday.

Otro factor crítico para la obtención de un modelo más completo es el tipo de fuente de corriente, el cual se recuerda que puede influir hasta un 10% en el valor de la eficiencia. Por esta razón, se tendrá idealmente que utilizar una fuente de corriente continua, o en el caso de seguir con el mismo tipo de fuente disminuir la cantidad de interrupción para evitar los picos de corriente al encenderla. También se pueden prolongar los periodos de presurización y/o operación para favorecer la estabilización de la corriente. Un tipo de fuente diferente también permitiría la realización de ensayos a bajas densidades de corriente, lo que corresponde en este caso a corrientes entre 0 y 20 A. Los datos que se obtendrán en este intervalo permitirán tener un modelo de la eficiencia de Faraday completo y fiable. A bajas densidades de corriente, la temperatura tiene una mayor influencia en el modelo, por lo que el control de este parámetro también tiene que ser primordial. Ensayos a otras temperaturas, también permitirían tener más informaciones sobre la influencia de este parámetro sobre la eficiencia. Finalmente, para optimizar el cálculo de la eficiencia, un período de presurización a válvulas cerradas y corriente estable deberá seguir el periodo de interrupción, para así tener el mínimo tiempo posible entre el cálculo del volumen de gas y el cálculo de la eficiencia. Minimizando este tiempo se reducirá el número de factores que podrían influir en los cálculos.

Otro parámetro directamente relacionado con el tiempo que separa el cálculo del volumen de gas y el de la eficiencia de Faraday es el del volumen de líquido. En este trabajo se ha considerado que el volumen de líquido del sistema es constante mientras no hay inyección de agua. Esta hipótesis se basa en el hecho que la variación de volumen de agua debido al consumo de moles de esta por la reacción electroquímica es depreciable llevando a considerar este volumen constante para los ensayos que se realizan el mismo día sin inyección de agua. Sin embargo, tras demostrar la gran influencia del volumen de gas V_0 sobre la eficiencia de Faraday, el consumo de líquido podría tener más importancia de la que se esperaba. Con el objetivo de comprobar tal impacto, se propone estudiar la variación del dicho volumen para el ensayo número 3, el "Ensayo 20180426_161618", el cual utiliza el volumen de gas calculado en el ensayo "Ensayo 20180426_150921", que ocurre exactamente 1h 18min 12s antes. En el transcurso de este tiempo, el electrolizador produjo hidrógeno durante 1h 06min 03s en periodos de presurización y operación sin haber habido ninguna inyección de agua, por lo que una parte significativa de líquido pudo haberse consumido. En este sentido, es el ensayo más crítico de todos los que se dispone,

es decir, el ensayo en que más consumo de agua se puede haber producido y con gran diferencia respecto a los otros. A continuación se presenta el método de cálculo utilizado en el código de Matlab “*Volumen_liquido*” en el Anexo I.

Durante los periodos de presurización y operación del equipo, los moles de agua consumidos por la reacción son iguales a los moles de hidrógeno producidos en el mismo periodo. A partir de esto, se utilizará el modelo desarrollado en este trabajo para obtener la cantidad de moles de hidrógeno producidos, a pesar de que se basa en la hipótesis del volumen de líquido constante. Efectivamente, si el volumen de líquido resulta disminuir, el volumen de gas del sistema aumentaría, conduciendo a valores de eficiencia más altos. De esta forma, utilizar el modelo existente no nos dará resultados cifrados, pero si podrá validar o no la hipótesis del volumen constante. Para empezar, se identifica el periodo a analizar, en este caso del último momento de la aproximación de los niveles de gas para el cálculo del volumen de gas del ensayo “Ensayo 20180426_150921”, al inicio del periodo de cálculo de la eficiencia de Faraday del ensayo “Ensayo 20180426_161618”. Este periodo empieza a las 15h 31min 56s y termina a las 16h 50min 08s del 26 de abril de 2018. A partir de los datos experimentales, se extrae la corriente media “CorrienteMed” de los momentos de presurización y operación del equipo de este periodo, y se divide por el área del electrodo a fin de obtener la densidad de corriente. Con la ecuación 9.1 sobre la eficiencia de Faraday a 40 °C, obtenida en el modelo teórico desarrollado en este trabajo, se calcula la eficiencia correspondiente a cada densidad de corriente. Una vez obtenido este parámetro, se utiliza la ecuación de Faraday (ecuación 8.2) para obtener la producción de moles de hidrógeno a partir de la eficiencia y corriente a lo largo del periodo. Con los moles de hidrógeno producidos en el periodo conocidos, y sabiendo que es igual a los moles de líquido consumidos por la reacción, se puede ahora obtener el volumen de líquido consumido, así como la nueva eficiencia de Faraday, añadiendo este volumen al volumen de gas V_0 . Los resultados son presentados en la Tabla 9.1.

$$\eta_F = \frac{(I/A)^2}{0,8596 + (I/A)^2} \times 1198 \quad (9.1)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{z_{H_2} F} \quad (8.2)$$

donde:

η_F - eficiencia de Faraday

I - corriente eléctrica en el circuito externo (A)

A - área del electrodo (m²)

\dot{n}_{H_2} - caudal de hidrógeno producido (mol/s)

n_c - número de celdas en serie ($n_c = 15$)

z_{H_2} - número de electrones transferidos por la reacción ($z_{H_2} = 2$)

F - constante de Faraday (C/mol)

Tabla 9.1 Influencia del consumo de líquido en la eficiencia de Faraday para el ensayo número 3

Moles de hidrógeno producidos, n_{H_2}	0,0072 kmol
Moles de líquido consumidos, n_{liq}	0,0072 kmol
Masa molar del agua, M_{H_2O}	18,015 kg/kmol
Densidad del agua, ρ_{H_2O}	997 kg/m ³
Volumen de líquido consumido, V_{liq}	$\frac{n_{H_2} \cdot M_{sol}}{\rho_{sol}} = \frac{0,0072 \cdot 18,015}{997} = 1,2953 \cdot 10^{-4} m^3$
Volumen de gas sin consumo de líquido, V_0	$13,4917 \cdot 10^{-4} m^3$
Volumen de gas con consumo de líquido, V_1	$V_1 = V_0 + V_{liq} = 14,1870 \cdot 10^{-4} m^3$
Eficiencia de Faraday sin consumo de líquido, $\eta_{F,0}$	68,08 %
Eficiencia de Faraday con consumo de líquido, $\eta_{F,1}$	74,62 %

Como se puede ver en la Tabla 9.1, el volumen de líquido consumido por la reacción durante el periodo de tiempo bajo estudio es de $1,2953 \cdot 10^{-4} m^3$, lo que corresponde a un 9,6% del volumen de gas V_0 . Al ser consumido, el líquido deja el volumen no ocupado al gas, por lo que el volumen de gas aumenta y hace subir la eficiencia de Faraday en +9,6%, es decir, hasta el 74,62%. Este aumento considerable de la eficiencia, aunque sea en condiciones extremas, no permite seguir con la hipótesis del volumen de líquido constante en el futuro, y hace del modelo desarrollado en este trabajo un modelo con eficiencias de Faraday algo inferiores a las que deberían ser considerando el consumo de líquido. Cabe recordar que para hacer esta demostración se ha tomado el ensayo más crítico posible, es decir, el que se tomó un volumen inicial de gases con el máximo tiempo antes de empezar el periodo de tiempo tomado para realizar los cálculos de hidrógeno producido. En los demás ensayos esto no ocurre, ya que se toma un instante anterior o posterior al periodo de estudio cercano o muy cercano para obtener V_0 .

Finalmente, los códigos de Matlab pueden ser optimizados para facilitar los cambios en ellos. Para esto, se podrá crear un código para cada etapa de cálculo en común, para luego llamarlos directamente en el código final. De esa forma, si se modifica un parámetro de cálculo o una ecuación, solo se tendrá que cambiar en el código de esta etapa de cálculo y no en todos.

Para resumir, se exponen los futuros trabajos considerados como prioritarios a continuación:

- Realizar ensayos con un periodo de interrupción suficientemente largo para que los niveles de gas se estabilicen, y luego continuar con un período de presurización a temperatura y corriente estable a válvulas cerradas

- Realizar ensayos entre 0 y 20 A a corriente estable para completar el modelo
- Realizar ensayos a diferentes temperaturas para ver la influencia de esta en la eficiencia de Faraday
- Incluir el consumo de líquido por la reacción para obtener resultados de eficiencia más veraces

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo matemático de la eficiencia de Faraday para un electrolizador alcalino autopresurizado destinado a la producción de hidrógeno. A partir de ensayos realizados entre 2018 y 2019 a 40°C y 50°C, se han analizado primeramente todos los datos experimentales para determinar cuáles eran válidos para el cálculo de la eficiencia de Faraday, y así luego calcular esta última a partir del volumen de líquido y gas presentes en el sistema. Una vez obtenido el modelo experimental, se ha empleado una ecuación empírica de la literatura para aproximar los resultados experimentales y elaborar el modelo matemático teórico, el cual es presentado en la Figura 69. Además, se han añadido los estudios de la influencia del volumen de gas y de la corriente sobre la eficiencia de Faraday, así como el modelo de la producción teórica de hidrógeno en función de la densidad de corriente del electrolizador.

Las conclusiones que se extraen de estos estudios han sido que la corriente y el volumen de líquido son factores muy influyentes en el valor de la eficiencia de Faraday. Además, como ya se intuía de la literatura, la presión no parece influir en el cálculo de la eficiencia de Faraday. Por contra, la temperatura, que se esperaba que fuera un parámetro influyente en el cálculo de la eficiencia de Faraday a bajas densidades como muestran los modelos de la literatura, no parece influir en el modelo. Cabe decir que el modelo se ha obtenido a temperaturas relativamente próximas entre ellas, 40°C y 50°C y que no se tiene información de lo que ocurre a bajas densidades, por lo que tampoco se puede validar cuanto afecta la temperatura sobre la eficiencia de Faraday.

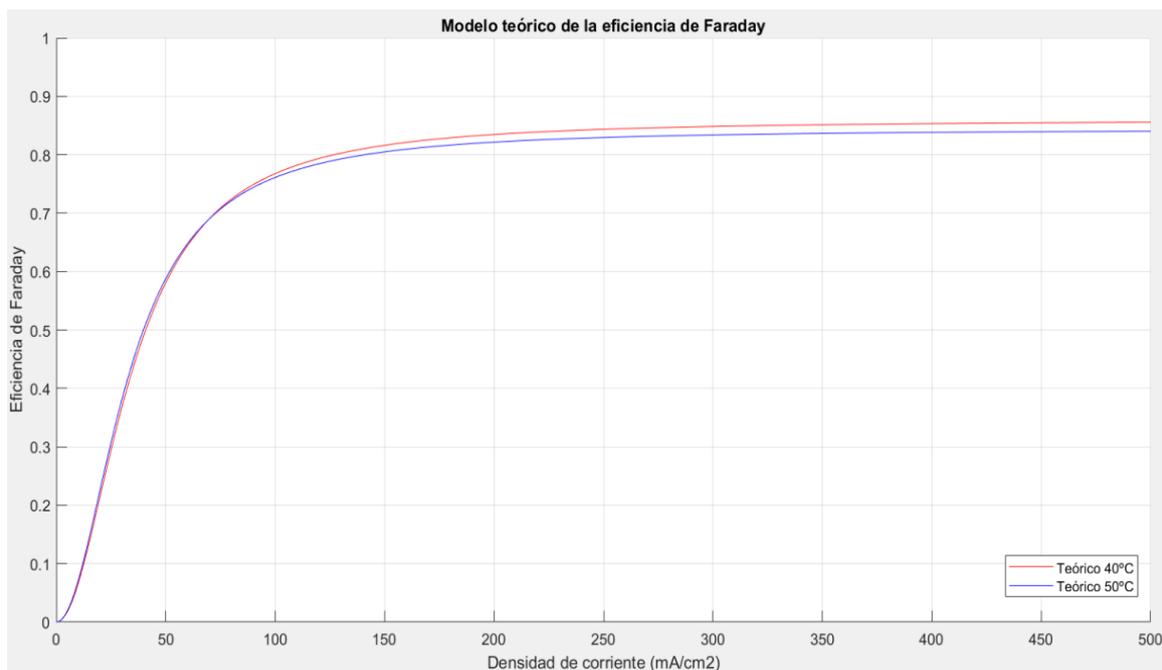


Figura 0.1 Modelo matemático de la eficiencia de Faraday

Así pues, tras analizar los resultados obtenidos, se concluye que el modelo desarrollado es válido para densidades de corriente superiores a 150 mA/cm², y que la eficiencia en las zonas usuales de operación del equipo es de 85,55 % y 84,02 %, a 40°C y 50°C, respectivamente. Aunque existe una diferencia entre estos valores y los de la

literatura, se considera que el margen de error relacionado con las condiciones experimentales, así como las hipótesis iniciales, explican estos valores.

Por otra parte, debido a la pandemia mundial del Covid-19, las condiciones de trabajo no han sido las esperadas ni las deseadas. Se esperaba poder acceder a las instalaciones donde está el electrolizador y poder realizar ensayos personalizados para el tema de estudio, además de mantener un contacto mucho más próximo con los dos tutores del proyecto, pero el contexto extraordinario y la normativa aplicada por parte del gobierno lo impidió. Aún así se ha hecho todo lo que se ha podido y la implicación por parte de todos ha sido excelente. Por esta razón, el modelo desarrollado incluye una serie de ampliaciones futuras destinadas a mejorar la precisión de los resultados. Entre ellas, se destacan el uso de una fuente de corriente continua, la realización de una nueva serie de ensayos adaptados al cálculo de la eficiencia de Faraday y la integración al modelo del volumen de agua consumido por la reacción electroquímica.

Por otra parte, también es importante señalar que este trabajo es uno de los primeros en obtener una representación del comportamiento de la eficiencia de Faraday en electrolizadores alcalinos autopresurizados, puesto que no se encontró ningún trabajo acerca de este tema en la literatura. El modelo desarrollado puede entonces servir para la realización de otros estudios sobre este tipo de dispositivo, como el cálculo de la eficiencia global del sistema.

AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría expresar nuestro más profundo agradecimiento a los directores de este proyecto, Juan Ricardo Lauretta y Martín David, por abrirnos las puertas de su equipo y permitir introducirnos de lleno en su investigación, así como por orientarnos durante toda la realización del trabajo. Las circunstancias en que se ha realizado el proyecto no han sido las inicialmente previstas ni deseadas, pero gracias a su flexibilidad y total implicación hemos logrado sacar adelante el trabajo, llegando a formar entre los cuatro un gran equipo. Esperamos haber servido de ayuda a la investigación y les deseamos el mayor de los éxitos en su proyecto profesional, así como en lo personal. Estamos muy agradecidos de haber trabajado juntos.

También nos gustaría agradecer a la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) y al Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA) por habernos dado la oportunidad de participar en este programa de intercambio, así como por habernos facilitado la continuidad de este trabajo después de nuestro regreso de Argentina.

Finalmente, queremos ofrecer nuestros agradecimientos a nuestras familias por su apoyo y comprensión en todo momento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Banco Mundial, Acceso a la electricidad, <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.ELC.ACCS.ZS>
- [2] International Energy Agency, Global energy-related CO2 emissions 1900-2020, 30 April 2020, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-related-co2-emissions-1900-2020>
- [3] SmartGridsInfo, El consumo energético mundial crecerá casi un 50% hasta 2050 según el informe anual de EIA, 9 Octubre 2019, <https://www.smartgridsinfo.es/2019/10/09/consumo-energetico-mundial-crecera-50-2050-informe-anual-eia>
- [4] International Energy Agency, World Energy Outlook 2019, November 2019 <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
- [5] Revisión de 2015 de la publicación *World Population Prospects* (Perspectivas demográficas mundiales). División de Población del Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas. Producción: Departamento de Información Pública.
- [6] International Energy Agency, Data and statistics, <https://www.iea.org/data-and-statistics>
- [7] International Energy Agency, Global outlook, Dr Fatih Birol <https://www.iea.org/world#global-outlook>
- [8] Web Oficial de la UE, Acuerdo de París, https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es
- [9] International Energy Agency, Global Energy Review 2020, April 2020, <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>
- [10] JLab Science Education Home, It's elemental, <https://education.jlab.org/itselemental/ele001.html>
- [11] Wikipedia, Hidrógeno, https://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3geno#Descubrimiento_del_hidr%C3%B3geno_y_uso
- [12] Centro Nacional del Hidrógeno, El Hidrógeno, <https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/>
- [13] Hydrogen Europe, Hydrogen basics, <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-basics-0>
- [14] HySchools, Histoire de l'hydrogène pour les enseignant avec vidéo et liens internet FR, <https://www.hyschools.eu/fr/HySchools%20Histoire%20de%20l%27hydrogene%20pour%20les%20enseignants%20avec%20video%20et%20liens%20internet%20FR.pdf>
- [15] Wikipedia, Hidrógeno, https://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3geno#Descubrimiento_del_hidr%C3%B3geno_y_uso
- [16] Historia National Geographic, La tragedia del zepelín Hindenburg, https://historia.nationalgeographic.com.es/a/tragedia-zepelin-nazi-hindenburg_14198/1
- [17] OpenMind BBVA, El dirigible : un pasado truncado, ¿un futuro prometedor?, <https://www.bbvaopenmind.com/tecnologia/visionarios/el-dirigible-un-pasado-truncado-un-futuro-prometedor/>
- [18] Tinsa, La historia del zeppelin como medio de transporte de mercancía y pasajeros, <https://www.tinsa.es/blog/historia/zeppelin-historia/>

- [19] Academia online, Mediciones de seguridad, <http://www.academiatesto.com.ar/cms/mediciones-de-seguridad>
- [20] Apilados, Es el hidrógeno peligroso?, <http://apilados.com/blog/es-el-hidrogeno-peligroso/>
- [21] UPC-Master in Energy Engineering, Hydrogen and Fuel cells classes, Jordi Llorca
- [22] Wikipedia, Temperatura de la flama adiabática, https://es.wikipedia.org/wiki/Temperatura_de_la_flama_adiab%C3%A1tica
- [23] Néstor Adolfo BOTTA, Medición de explosividad, Red Proteger, Octubre 2012, p.10
- [24] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Fundamentos de química analítica, Volume 2, Editorial Reverté, 1997, p.618
- [25] A. Leyensetter, G. Würtemberger, Tecnología de los oficios metalúrgicos, Editorial Reverté, 1987,p.346
- [26] Fuel cells, Fuel Cell Origins: 1880-1965, <https://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins2.htm>
- [27] Wikipedia, Pilas de combustible, https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible#Historia
- [28] Centro Nacional del Hidrógeno, Pilas de combustible, <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>
- [29] G. Panayiotou, S. A. Kalogirou, S. Tassou, PEM Fuel Cells for Energy Production in Solar Hydrogen Systems, November 2010, Recent Patents on Mechanical Engineering 3(3):226-235, https://www.researchgate.net/publication/260183829_PEM_Fuel_Cells_for_Energy_Production_in_Solar_Hydrogen_Systems/figures?lo=1
- [30] Gregoris P. Panayiotou, Soteris A. Kalogirou and Savvas A. Tassou, PEM Fuel Cells for Energy Production in Solar Hydrogen Systems, Recent Patents on Mechanical Engineering 2010, 3, 226-235, https://www.researchgate.net/publication/260183829_PEM_Fuel_Cells_for_Energy_Production_in_Solar_Hydrogen_Systems
- [31] Apilados, Almacenamiento de hidrógeno comprimido:tipo de tanques, Oscar Santiago, 22 Octubre 2017, <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>
- [32] Air Liquide, Stocker l'hydrogène, <https://energies.airliquide.com/fr/mediatheque-planete-hydrogene/comment-stocker-lhydrogene#:~:text=Sous%20forme%20liquide,%2D252%2C87%C2%B0C.>
- [33] Norvento, Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos, José R.Ares, <https://www.norvento.com/almacenamiento-hidrogeno/>
- [34] Clara Fernández, Bolaños Badía, Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro, p.138, <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/3.2+Almacenamiento+del+Hidr%C3%B3geno.pdf>
- [35] Jorge Pablo Díaz Vellilla, 2005, Sistemas de energías renovables, Paraninfo, p.276-278
- [36] Fundación General CSIC, El hidrógeno: metodologías de producción, José Luis G. Fierro, http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion
- [37] W. Kreuter, H.Hofmann. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 661-666.

- [38] K. Zeng, D.Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 307-326.
- [39] P. Millet, S.Grigoriev, Water electrolysis technologies, *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*.
- [40] A. Godula-Jopek, *Hydrogen Production: By Electrolysis*, John Wiley & Sons, 2015.
- [41] Kotowicz J., Ogulewicz W., Wełcel D., Jurczyk M.: Analysis of hydrogen electrolyzer work. *The 19th Annual International Conference Energy and Environment 2015, Ostrava, 2015*, s. 44-47.
- [42] I. Herraiz, Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua. Tesis doctoral, mayo 2012.
- [43] K.B. Oldham, J.C. Myland, *Fundamentals of electrochemical science*, 1ª Edición, Academic Press (1993) San Diego
- [44] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (2007) New York
- [45] C. Belmont, H. Girault, Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation, *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 475-480.
- [46] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (2001) New York
- [47] S. Dutta. Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (1990) 379-386.
- [48] J. Divisek. Water electrolysis in a low and medium temperature regime, en *Electrochemical hydrogen technologies - Electrochemical production and combustion of hydrogen*. Ed. H. Wendt. Elsevier (1990) New York, 137-212.
- [49] H. Wendt, G. Imarisio (1988) Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of research program of the commission of European communities. *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (1988) 1-14.
- [50] V.M. Rosa, M.B.F. Santos, E.P. da Silva. New materials of water electrolysis diaphragms. *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1995) 697-700.
- [51] O. Ulleberg. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 21-33.
- [52] Wikipedia, Polymer membrana de electrolito de electrólisis – Polymer electrolyte membrane electrolysis, https://es.qwe.wiki/wiki/Polymer_electrolyte_membrane_electrolysis
- [53] S.J. Paddison. Proton conduction mechanism at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes. *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 289-319.
- [54] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (2005) 661-669.
- [55] S.D. Han, K.B. Park, R. Rana, K.C. Singh. Developments of water electrolysis technology by solid polymer electrolyte. *Indian Journal of Chemistry* 41A (2002) 245-253.

- [56] Wikipedia, Óxido sólido de células electrolizador – Solid oxide electrolyser cell https://es.qwe.wiki/wiki/Solid_oxide_electrolyser_cell
- [57] H.S. Hong, U.S. Chae, S.T. Choo, K.S. Lee. Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high temperature electrolysis prepared by mechanical alloying. *Journal of Power Sources* 149 (2006) 84-89.
- [58] Grieshaber W and Sick F, 1991, "Simulation of hydrogen-oxygen systems with PV for the self-sufficient solar house". FhG-ISE, Freiburg in Breisgau, Germany.
- [59] Hug W, Divisek J. Mergel J. Seeger W and Steeb H (1992). Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation. *Int. Journal Hydrogen Energy*, 17,699-705
- [60] Havre K, Borg P., Tommerberg K (1995). Modeling and control of pressurized electrolyzer for operation in stand alone power systems. *Proceedings of the 2nd Nordic Symposium on Hydrogen and Fuel Cells for Energy Storage*. Pp19-20
- [61] Vanhanen J. (1996). On the performance Improvements of Small Scale Photovoltaic-Hydrogen Energy Systems. Ph.D. Tesis. Helsinki University of Technology. Finlandia
- [62] J. R. López, Modelo dinámico de un electrolizador alcalino, 2010.
- [63] J. R. Lauretta, M. David, Descripción y modelo de un electrolizador alcalino autopresurizado, 2019.
- [64] Nie J, Chen Y, Cohen S, Carter BD, Boehm RF. Numerical and experimental study of three-dimensional fluid flow in the bipolar plate of a PEM electrolysis cell. *Int J Therm Sci* 2009;48:1914–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2009.02.017>.
- [65] Ito H, Maeda T, Nakano A, Hasegawa Y, Yokoi N, Hwang CM, et al. Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:9550–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.103>.
- [66] Wang X, Zhang L, Li G, Zhang G, Shao Z-G, Yi B. The influence of ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance. *Electrochim Acta* 2015;158:253–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.140>.
- [67] Selamat ÖF, Acar MC, Mat MD, Kaplan Y. Effects of operating parameters on the performance of a high-pressure proton exchange membrane electrolyzer. *Int J Energy Res* 2013;37:457–67. <http://dx.doi.org/10.1002/er.2942>.
- [68] Ito H, Maeda T, Nakano A, Kato A, Yoshida T. Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer. *Electrochim Acta* 2013;100:242–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.068>.
- [69] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Studies on the effect of temperature of the electrolytes on the rate of production of hydrogen. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:261–3. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.030>.
- [70] Marangio F, Pagani M, Santarelli M, Cali M. Concept of a high pressure PEM electrolyzer prototype. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:7807–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.091>
- [71] Millet P, Andolfatto F, Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 1996;21:87–93. [http://dx.doi.org/10.1016/03603199\(95\)00005-4](http://dx.doi.org/10.1016/03603199(95)00005-4)
- [72] Millet P, Mbemba N, Grigoriev SA, Fateev VN, Aukauloo A, Etiévant C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:4134–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.105>

- [73] Millet P, Dragoe D, Grigoriev S, Fateev V, Etievant C. GenHyPEM: a research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:4974–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.114>
- [74] Ma L, Sui S, Zhai Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:678–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.022>
- [75] Grigoriev SA, Millet P, Volobuev SA, Fateev VN. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:4968–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.056>
- [76] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Mbemba N, Brisset F, Ranjbari A, et al. PEM water electrolyzers: from electrocatalysis to stack development. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:5043–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.015>
- [77] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Fateev VN. Scientific and engineering issues related to PEM technology: water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:4156–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.106>
- [78] Pletcher D, Li X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:15089–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.080>
- [79] W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, and H. Steeb. Intermittent operation and operation modeling of an alkaline electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18(12):973-977, 1993.
- [80] Grigor'ev SA, Khaliullin MM, Kuleshov NV, Fateev VN. Electrolysis of water in a System with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russ J Electrochem* 2001;37:819–22. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016735003101>
- [81] Onda Kazuo, Murakami Toshio, Hikosaka Takeshi, Kobayashi Misaki, Notu Ryouhei, Ito Kohei. Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. *J Electrochem Soc* 2002;149:A1069 A1078. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1492287>
- [82] Olivier P, Bourasseau C, Bouamama PB. Low-temperature electrolysis system modeling: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;78:280e300.
- [83] Busquet S, Hubert CE, Labbe J, Mayer D, Metkemeijer R. A new approach to empirical electrical modeling of a fuel cell, an electrolyzer or a regenerative fuel cell. *J Power Sources* 2004;13:41e8
- [84] Zhou T, Francois B. Modeling and control design of hydrogen production process for an active hydrogen/wind hybrid power system. *Int J Hydrogen Energy* 2009;3:21e30.
- [85] Mori M, Mrzljak T, Drobic B, Sekavcnik M. Integral characteristics of hydrogen production in alkaline electrolyzers. *J Mech Eng* 2013;59(10):585e94.
- [86] Dieguez PM, Ursu' a A, Sanchis P, Sopena C, Guelbenzu E, Gandi'a LM. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: experimental study and mathematical modeling. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(24):7338e54.
- [87] Zhang H, Su S, Lin G, Chen J. Configuration design and parametric optimum criteria of an alkaline water electrolyzer system for hydrogen production. *Int J Electrochem Sci* 2011;6:2566e80.
- [88] H. Barthels, W. Brocke, K. Bonhoff, H. Groehn, G. Heuts, M. Lennartz, H. Mai, J. Mergel, L. Schmid, and P. Ritzenhoff. Phoebus-Jülich: an autonomous energy supply system comprising photovoltaics, electrolytic hydrogen, fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23:295-301, 1998.

- [89] E. Amores, J. Rodríguez, and C. Carreras. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:13063-13078, 2014.
- [90] A. Ursúa. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100:410-426, 2012.
- [91] A. Roy, S. Watson, and D. Infield. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:1964-1979, 2006.
- [92] R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, and K. J. Mayrhofer. A perspective on low-temperature water electrolysis - challenges in alkaline and acidic technology. *International Journal of Electrochemical Science*, 13:1173-1226, 2018.
- [93] M. Schalenbach, W. Lueke, and D. Stolten. Hydrogen diffusivity and electrolyte permeability of the zirfon perl separator for alkaline water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 14:1480-1488, 2016.
- [94] M. Schalenbach, M. Carmo, J. Fritz, David L.Mergel, and D. Stolten. Pressurized pem water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:14921-14933, 2013.
- [95] Espinoza M, Miegue A, Modeling of an electrolyzer, January 2009.
- [96] Paola Artuso, Rupert Gammon, Fabio Orecchini, Simon, J. Watson, Alkaline electrolyzers: model and real data analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:79567952, 2011.
- [97] Maruf-ul-Karim M, Iqbal MT. Dynamic modeling and simulation of alkaline type electrolyzers. In: *Can. Conference Electr. Comput. Eng. 2009 CCECE 09*; 2009, p. 711–15
- [98] Zsolt Dobó, Árpád Bence Palotás, Impact of the voltage fluctuation of the power supply on the efficiency of alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:11849-11856, 2016.
- [99] Zsolt Dobó, Árpád Bence Palotás, Impact of the current fluctuation on the efficiency of Alkaline Water Electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:5649-5656, 2017.
- [100] Mazloomi SK, Sulaiman Nasri, Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency, *Renew Sustain Energy Rev*, 16:4257-4263, 2012.
- [101] Mazloomi Kaveh, Sulaiman Nasri b, Moayedi Hossein, Electrical efficiency of electrolytic hydrogen production, *Int J Electrochem Sci*, 7:3314-3326, 2012.
- [102] Ursúa Alfredo, Marroyo Luis, Gubía Eugenio, Gandía Luis M, Diéguez Pedro M, Sanchis Pablo. Influence of the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:3221-3233, 2009

ANEXOS

Anexo A. Descripción de las mediciones experimentales

	Parametro	Descripcion	Unidad
Contr olizad or	EstadoGen	Estado del dispositivo PRESUR = Presurización OPER = Operación DESPRE = Despresurización INTER = Interrupción	/
	EstadoFP	Fuente de potencia 0 = apagada 1 = encendida	/
	EstadoRFP	Retorno fuente de potencia 0 = apagada 1 = encendida	/
	EstadoBI	Bomba de inyección 0 = apagada 1 = encendida	/
	EstadoSR	Sistema de refrigeración 0 = apagada 1 = encendida	/
	EstadoNA	Nivel de agua de reposición 0 = apagada 1 = encendida	/
	MotovalH2	Estado de apertura de la válvula lado hidrógeno [-1000 ; -600] = abierta hacia almacenamiento [600 ; 1000] = abierta hacia venteo [-599 ; 599] = cerrada	AD
	MotovalO2	Estado de apertura de la válvula lado oxígeno [-1000 ; -600] = abierta hacia almacenamiento [600 ; 1000] = abierta hacia venteo	AD

		[-599 ; 599] = cerrada	
	NivelH2	Nivel de hidrógeno en la cámara de separación	AD
	NivelO2	Nivel de oxígeno en la cámara de separación	AD
	TempH2	Temperatura en la cámara de separación del hidrógeno	°C
	TempO2	Temperatura en la cámara de separación del oxígeno (no se utiliza por estar fallando)	°C
	PresTanH2	Presión del tanque buffer de hidrógeno	mbar
	PresTanO2	Presión del tanque del lado del oxígeno (presión atmosférica)	bar
	PresGenH2	Presión del electrolizador del lado del hidrógeno	bar
	PresGenO2	Presión del electrolizador del lado del oxígeno	bar
	PurezaH2	Porcentaje de oxígeno en el hidrógeno producido	% de O2 en H2
	PurezaO2	Porcentaje de hidrógeno en el oxígeno producido	% de H2 en O2
Caudalímetro	PresBuf	Presión medida por el caudalímetro	
	TempBuf	Temperatura medida por el caudalímetro	K
	CaudalSal	Caudal a la salida del tanque buffer de hidrógeno	Nm ³ /h
Eléctrico	CorrienteRMS	Corriente eficaz circuito exterior	A
	CorrienteMax	Corriente máxima del circuito exterior	A
	CorrienteMed	Corriente media del circuito exterior	A
	TensionRMS	Tensión eficaz circuito exterior	V
	TensionMax	Tensión máxima del circuito exterior	V
	TensionMed	Tensión media del circuito exterior	V

	Potencia	Potencia del circuito exterior	W
	DutyCycle	PWM de activación del IGBT (PWM = Modulación por ancho de pulsos IGBT = transistor bipolar de puerta aislada)	AD
	Frec	Frecuencia de PWM (PWM = Modulación por ancho de pulsos)	Hz

Anexo B. Código de MATLAB para la calibración de los niveles de gas – “CalibracionNivel.mat”

```
% Calibración de los niveles de gas

% Altura de cámara de gas en m
h = linspace(3,14,12) / 100;

% Valores medidos desde el más alto al más bajo
NivVarH = [3080 3055 3022 2985 2955 2910 2849 2759 2626 2447 2065 1307];
NivVarO = [2975 2964 2951 2934 2911 2886 2842 2785 2710 2586 2255 1719];

% Obtención de función (exponencial)
fitH = fit(NivVarH',h', 'exp2');
fitO = fit(NivVarO',h', 'exp2');

% Construcción de curva para representación (exponencial)
x1 = 0;
x2 = 3200;
x = linspace(x1,x2,100);

hH = feval(fitH,x); %Altura de H2
hO = feval(fitO,x); %Altura de O2

subplot(131) %Grafico de la calibración de los niveles de gas
hold on; grid on
cMed = plot(NivVarH,h, 'bx',NivVarO,h, 'rx');
cCurva = plot(x,hH, 'b',x,hO, 'r');
legend(cCurva, 'H2', 'O2')
xlim([x1 x2])
ylim([0 0.15])
```

Anexo C. Dimensiones medidas para las secciones de tuberías y accesorios

Accesorio	Longitud [cm]	Diámetro [cm]
Secciones rectas I ¹	312	1,58
Secciones rectas II ²	244	1,58
Anillo	32	Diámetro equivalente = 8,57
Celda ³	1,6	13,8
Cámara de separación	60	8,2
Otros accesorios ⁴	/	ID = 1,58 d/D → 0

¹ Circuito idéntico para la línea de recirculación catódica y anódica (13 → 11 y 14 → 12). La numeración se refiere a la figura 8.1

² Línea de eculización (7/8 → 8/7)

³ Valores para celda individual. Número de celdas en el PC $n_c = 15$

⁴ ID: Diámetro interno, d/D: ratio del diámetro más pequeño/más grande

Anexo E. Código de MATLAB para graficar los ensayos – “graficaEnsayo.mat”

```

clc
clear all
close all

%% Carga de la calibración de nivel 2019
load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\calibNivel.mat')

%% Carga resumen de ensayos
load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\ResumenEnsayos.mat')

%% Carga del ensayo en cuestión
load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20180426_165337.mat');

%% Archivo de salida
out = [Ensayo.Controlizador Ensayo.Caudalimetro(:,2:end)
Ensayo.Electrico(:,2:end)];

%% Gráfico resumen parametros importantes del ensayo
figure(1)
clf
hold on

ymax = ceil(max([out.PresGenH2 ; out.TempH2])/5)*5;

%Búsqueda de los sectores de operación
indOper = find(out.EstadoGen == 'OPERO');
if isempty(indOper)
    ind2Oper = 0;
else
    ind2Oper = [0; find(diff(indOper)>1); length(indOper)];

    for j = 1:length(ind2Oper)-1
        tini(j) = out.Tiempo(indOper(ind2Oper(j)+1));
        tfin(j) = out.Tiempo(indOper(ind2Oper(j+1)));
        area([tini(j) tfin(j)], [ymax ymax], 'FaceColor', [0.9 0.9
0.9], 'LineStyle', 'none')
    end
end

%Grafico
cPresH2 = plot(out.Tiempo,out.PresGenH2,'g'); %Presión del lado H2
cTempH2 = plot(out.Tiempo,out.TempH2,'r'); %Temperatura del lado H2
cIavg = plot(out.Tiempo,out.CorrienteMed,'Color',[0.7 0.7 0]); %Corriente
media
cCaud = plot(out.Tiempo,out.CaudalSal*100,'k'); %Caudal salida tanque
buffer
ylim([0 ymax])
yyaxis right
cNivH2 = plot(out.Tiempo,out.NivelH2,'b'); %Nivel de gas H2
cNivO2 = plot(out.Tiempo,out.NivelO2,'r'); %Nivel de gas O2
    
```

```

legend([cPresH2,cTempH2,cNivH2,cNivO2,cIavg,cCaud], 'Presión
[bar]', 'Temperatura [°C]', 'Nivel H2 [AD]', 'Nivel O2 [AD]', 'Corriente
Media [A]', 'Caudal*100 [Nm^3]', 'Location', 'southeast')

%% Gráfico aperturas
figure(2)
clf
hold on

ymax = ceil(max([out.PresGenH2 ; out.TempH2])/5)*5;

cMotH2 = plot(out.Tiempo,out.MotovalH2,'b-', 'LineWidth',2); %Apertura
valvula H2
cMotO2 = plot(out.Tiempo,out.MotovalO2,'r-', 'LineWidth',2); %Apertura
valvula O2
cPresH2 = plot(out.Tiempo,out.PresGenH2*100,'b--', 'LineWidth',2);%Presión
lado H2
cPresO2 = plot(out.Tiempo,out.PresGenO2*100,'r--', 'LineWidth',2);%Presión
lado O2

yyaxis right
cNivH2 = plot(out.Tiempo,out.NivelH2,'b-', 'LineWidth',2); %Nivel de gas
H2
cNivO2 = plot(out.Tiempo,out.NivelO2,'r-', 'LineWidth',2); %Nivel de gas
O2

legend([cNivH2,cMotH2,cPresH2,cNivO2,cMotO2,cPresO2], 'Nivel H2
[AD]', 'Apertura H2', 'Presión H2 [kPa]', 'Nivel O2 [AD]', 'Apertura
O2', 'Presión O2 [kPa]', 'Location', 'southeast')

```

Anexo F. Ejemplo de código para el cálculo de la eficiencia de Faraday con cálculo del volumen de gas en el mismo ensayo –

“TestExp105054.mat”

```

clear all
close all
clc

load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20190404_105054.mat'); %Carga de
los datos experimentales del ensayo

% Eficiencia de Faraday

%% Datos del ensayo
tini=datettime('10-50-54','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del ensayo
[hh-mm-ss]
tfin=datettime('11-49-29','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del ensayo
[hh-mm-ss]
t0=datettime('11-34-25','InputFormat','HH-mm-ss'); %Punto de referencia
del volumen V0 [hh-mm-ss]
t1=datettime('11-43-34','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del periodo
de cálculo [hh-mm-ss]
t2=datettime('11-45-40','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del periodo
de cálculo [hh-mm-ss]
texp1=datettime('11-25-01','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del periodo
de aproximación de los niveles de gas [hh-mm-ss]
texp2=datettime('11-34-25','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del periodo
de aproximación de los niveles de gas [hh-mm-ss]

% Tiempo de los puntos
[hini,mini,sini] = hms(datettime(tini));
[h1,m1,s1] = hms(datettime(t1));
[hfin,mfin,sfin] = hms(datettime(tfin));
[h2,m2,s2] = hms(datettime(t2));
[h0,m0,s0] = hms(datettime(t0));
[hexp1,mexp1,sexp1] = hms(datettime(texp1));
[hexp2,mexp2,sexp2] = hms(datettime(texp2));

% Ubicación de las filas correspondientes a los tiempos de los puntos
indexini = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hini &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mini &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sini,1);
index1 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h1 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m1 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s1,1);
indexfin = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hfin &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mfin &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sfin,1);
index2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s2,1);
index0 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h0 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m0 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s0,1);
    
```

```

indexexp1 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hexp1 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mexp1 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sexp1,1);
indexexp2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hexp2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mexp2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sexp2,1);

% Tiempo total en segundos
tiempo = seconds(diff(datetime([tini;tfin]))); %Tiempo total del ensayo
tiempocalc = seconds(diff(datetime([t1;t2]))); %Tiempo entre t1 y t2
tiempoexp = seconds(diff(datetime([texp1;texp2]))); %Tiempo entre los dos
%puntos usados para la aproximación de los niveles de gas

%Parámetros y constantes
F=96485.3365; %Constante de Faraday en C/mol
z=2; %Electrones transferidos por la reacción
nc=15; %Numero de celdas del electrolizador
AlturaSC=0.6; %Altura de la cámara de separación de H2 en m
DiamSC=0.082; %Diámetro de la cámara de separación de H2 en m
Runiv = 8.314; % Constante universal de los gases [kJ/kmolK]

%% Calculo del área de les electrodos en contacto con la solución
r=0.0825; %Radio en m
l=0.1; %Ancho en m
L=2*sqrt((r^2)-((0.5*l)^2)); %Longitud en m
alpha=2*asin(0.5*l/r); %Angulo de apertura del arco en rad
Acuad=l*L; %Área de la parte cuadrada en m2
Adisc=0.5*(r^2)*(alpha-sin(alpha)); %Área de arcos en m2
Aelec=Acuad+Adisc; %Área de los electrodos en contacto
en m2

%% Calibración de los niveles de gas

% Altura de cámara de gas en m
h = linspace(3,14,12) / 100;

% Valores medidos desde el más alto al más bajo
NivVarH = [3080 3055 3022 2985 2955 2910 2849 2759 2626 2447 2065 1307];
NivVarO = [2975 2964 2951 2934 2911 2886 2842 2785 2710 2586 2255 1719];

% Obtención de función (exponencial)
fitH = fit(NivVarH',h', 'exp2');
fitO = fit(NivVarO',h', 'exp2');

% Construcción de curva para representación (exponencial)
x1 = 0;
x2 = 3200;
x = linspace(x1,x2,100);

hH = feval(fitH,x); %Altura de H2
hO = feval(fitO,x); %Altura de O2

```

```

subplot(131)      %Grafico de la calibración de los niveles de gas
hold on; grid on
cMed = plot(NivVarH,h,'bx',NivVarO,h,'rx');
cCurva = plot(x,hH,'b',x,hO,'r');
legend(cCurva,'H2','O2')
xlim([x1 x2])
ylim([0 0.15])

%% Cálculo del volumen de gas V0

%Aproximación de los niveles de gas no estabilizados
NivVarHexp=Ensayo.Controlizador.NivelH2(indexexp1:indexexp2);
NivVarOexp=Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2);
texp=(1:tiempoexp+1).';
aH2=104.4;
bH2=0.004077;
cH2=1309;
xH2=1:1200;
fH2=aH2.*exp(-bH2.*xH2)+cH2; %Aproximación del nivel de H2
aO2=198.3;
bO2=0.01263;
cO2=2648;
xO2=1:1200;
fO2=aO2.*exp(-bO2.*xO2)+cO2;      %Aproximación del nivel de O2

subplot(132)      %Grafico de los niveles de gas no aproximados
hold on
plot(Ensayo.Controlizador.Tiempo(indexexp1:indexexp2),Ensayo.Controlizado
r.NivelH2(indexexp1:indexexp2),'b',Ensayo.Controlizador.Tiempo(indexexp1:
indexexp2),Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2),'r');
legend('NivelH2','NivelO2');
subplot(133)      %Grafico de los niveles de gas aproximados
hold on
plot(Ensayo.Controlizador.NivelH2(indexexp1:indexexp2),'bx');
plot(Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2),'rx');
plot(xH2,fH2,'b',xO2,fO2,'r');
legend('NivelH2','NivelO2','NivelH2 (fit)','NivelO2 (fit)');

%Temperatura y presión en los puntos t1 y t2
Tgen1 = Ensayo.Controlizador.TempH2(index1)+273.15;      %
Temperatura del H2 producido [K]
Tgen2 = Ensayo.Controlizador.TempH2(index2)+273.15;      %
Temperatura del H2 producido [K]
pgen1 = Ensayo.Controlizador.PresGenH2(index1).*100;      % Presión de
electrolizador del lado del hidrógeno [kPa]
pgen2 = Ensayo.Controlizador.PresGenH2(index2).*100;      % Presión de
electrolizador del lado del hidrógeno [kPa]

%Altura de gases
% Alth2_0=feval(fitH,Ensayo.Controlizador.NivelH2(index0)); %Altura de H2
% sin aproximación [m]
% AltO2_0=feval(fitO,Ensayo.Controlizador.NivelO2(index0)); %Altura de O2
% sin aproximación [m]
Alth2_0=feval(fitH,fH2(end)); %Altura de H2 con aproximación [m]
AltO2_0=feval(fitO,fO2(end)); %Altura de O2 con aproximación [m]
Altgas0=Alth2_0+AltO2_0; %Altura total de gas [m]

```

```

%Cálculo caudal de H2
V0=pi*((0.5*DiamSC)^2)*Altgas0; %Volumen de gas V0 [m3]
n1=V0*pgen1/(Runiv*Tgen1); %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2=V0*pgen2/(Runiv*Tgen2); %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprod=n2-n1; %Moles de gas producidos entre t1 y t2
[kmol]
nH2prod=(2/3)*nprod; %Moles de H2 producidos entre t1 y t2
[kmol]
outCaudal = nH2prod /tiempocalc; %Caudal de H2 entre t1 y t2 [kmol/s]

%Eficiencia de Faraday
I=mean(Ensayo.Electrico.CorrienteMed(index1:index2)); %Corriente media
entre t1 y t2 [A]
J=I./(10000.*Aelec); %Densidad de corriente media entre t1 y t2
[A/cm2]
Eff_F=(z.*outCaudal.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday entre t1 y
t2

%% Influencia del volumen de gas V0

err=0.10; %Variación del volumen de gas V0

%Volumen superior
Vttsup=V0+err*V0;
n1sup=Vttsup*pgen1/(Runiv*Tgen1); %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2sup=Vttsup*pgen2/(Runiv*Tgen2); %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprodsup=n2sup-n1sup; %Moles de gas producidos entre t1 y t2 [kmol]
nH2prodsup=(2/3)*nprodsup; %Moles de H2 producidos entre t1 y t2 [kmol]
outCaudalsup = nH2prodsup /tiempocalc; %Caudal en kmol/s
Eff_Fsup=(z.*outCaudalsup.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday
entre t1 y t2

%Volumen inferior
Vttinf=V0-err*V0;
n1inf=Vttinf*pgen1/(Runiv*Tgen1); %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2inf=Vttinf*pgen2/(Runiv*Tgen2); %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprodinf=n2inf-n1inf; %Moles de gas producidos entre t1 y t2 [kmol]
nH2prodinf=(2/3)*nprodinf; %Moles de H2 producidos entre t1 y t2 [kmol]
outCaudalinf = nH2prodinf /tiempocalc; %Caudal en kmol/s
Eff_Finf=(z.*outCaudalinf.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday
entre t1 y t2

%%Gráficos

figure() %Grafico de la eficiencia de Faraday obtenida
hold on;
scatter(J, Eff_F);
scatter(J, Eff_Fsup, 'b');
scatter(J, Eff_Finf, 'r');
xlabel('Densidad de corriente (A/cm2)')
ylabel('Eficiencia de Faraday')
title('Eficiencia de Faraday media del periodo')
legend('V0', 'V0sup', 'V0inf');
grid on

```

Anexo G. Ejemplo de código para el cálculo de la eficiencia de Faraday con cálculo del volumen de gas en otro ensayo – “TestExp150921.mat”

```

clear all
close all
clc

load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20180426_150921.mat'); %Carga de
los datos experimentales del ensayo donde se calcula V0

% Eficiencia de Faraday

%% Datos del ensayo
tini=datettime('15-09-21','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del ensayo
[hh-mm-ss]
tfin=datettime('15-31-56','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del ensayo
[hh-mm-ss]
t0=datettime('15-31-56','InputFormat','HH-mm-ss'); %Punto de referencia
del volumen V0 [hh-mm-ss]
texp1=datettime('15-30-07','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del periodo
de aproximación de los niveles de gas [hh-mm-ss]
texp2=datettime('15-31-56','InputFormat','HH-mm-ss');

% Tiempo de los puntos
[hini,mini,sini] = hms(datettime(tini));
[hfin,mfin,sfin] = hms(datettime(tfin));
[h0,m0,s0] = hms(datettime(t0));
[hexp1,mexp1,sexp1] = hms(datettime(texp1));
[hexp2,mexp2,sexp2] = hms(datettime(texp2));

% Ubicación de las filas correspondientes a los tiempos de los puntos
indexini = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hini &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mini &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sini,1);
indexfin = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hfin &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mfin &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sfin,1);
index0 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h0 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m0 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s0,1);
indexexp1 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hexp1 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mexp1 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sexp1,1);
indexexp2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hexp2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mexp2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sexp2,1);

% Tiempo total en segundos
tiempo = seconds(diff(datettime([tini;tfin]))); %Tiempo total del ensayo
tiempoexp = seconds(diff(datettime([texp1;texp2]))); %Tiempo entre los dos
%puntos usados para la aproximación de los niveles de gas
    
```

```

%Parámetros y constantes
F=96485.3365; %Constante de Faraday en C/mol
z=2; %Moles de H por mole de H2O
nc=15; %Numero de celdas
AlturaSC=0.6; %Altura de la cámara de separación de H2 en m
DiamSC=0.082; %Diámetro de la cámara de separación de H2 en m
Vbuf = 0.07; % Volumen nominal: 70 litros [m3] (0.6m * 0.4m * 0.3m)
Runiv = 8.314; % Constante universal de los gases [kJ/kmolK]

%% Calculo del área de los electrodos en contacto con la solución
r=0.0825; %Radio en m
l=0.1; %Ancho en m
L=2*sqrt((r^2)-((0.5*l)^2)); %Longitud en m
alpha=2*asin(0.5*l/r); %Angulo de apertura del arco en rad
Acuad=l*L; %Área de la parte cuadrada en m2
Adisc=0.5*(r^2)*(alpha-sin(alpha)); %Área de arcos en m2
Aelec=Acuad+Adisc; %Área de los electrodos en contacto
en m2

%% Calibración de los niveles de gas

% Altura de cámara de gas en m
h = linspace(3,14,12) / 100;

% Valores medidos desde el más alto al más bajo
NivVarH = [3080 3055 3022 2985 2955 2910 2849 2759 2626 2447 2065 1307];
NivVarO = [2975 2964 2951 2934 2911 2886 2842 2785 2710 2586 2255 1719];

% Obtención de función(exponencial)
fitH = fit(NivVarH,'h','exp2');
fitO = fit(NivVarO,'h','exp2');

% Construcción de curva para representación (exponencial)
x1 = 0;
x2 = 3200;
x = linspace(x1,x2,100);

hH = feval(fitH,x); %Altura de H2
hO = feval(fitO,x); %Altura de O2

subplot(131) %Grafico de la calibración de los niveles de gas
hold on; grid on
cMed = plot(NivVarH,h,'bx',NivVarO,h,'rx');
cCurva = plot(x,hH,'b',x,hO,'r');
legend(cCurva,'H2','O2')
xlim([x1 x2])
ylim([0 0.15])

%% Cálculo del volumen de gas V0

%Aproximación bajada exponencial
NivVarHexp=Ensayo.Controlizador.NivelH2(indexexp1:indexexp2);
NivVarOexp=Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2);
texp=(1:tiempoexp+1).';

```

```

aH2=159.3;
bH2=0.01024;
cH2=2481;
xH2=1:600;
fH2=aH2.*exp(-bH2.*xH2)+cH2;    %Aproximación del nivel de H2
aO2=373.3;
bO2=0.01946;
cO2=1885;
xO2=1:1200;
fO2=aO2.*exp(-bO2.*xO2)+cO2;    %Aproximación del nivel de O2

subplot(132)    %Grafico de los niveles de gas no aproximados
hold on
plot(Ensayo.Controlizador.Tiempo(indexexp1:indexexp2),Ensayo.Controlizado
r.NivelH2(indexexp1:indexexp2),'b',Ensayo.Controlizador.Tiempo(indexexp1:
indexexp2),Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2),'r');
legend('NivelH2','NivelO2');
subplot(133)
hold on
plot(Ensayo.Controlizador.NivelH2(indexexp1:indexexp2),'bx');
plot(Ensayo.Controlizador.NivelO2(indexexp1:indexexp2),'rx');
plot(xH2,fH2,'b',xO2,fO2,'r');
legend('NivelH2','NivelO2','NivelH2 (fit)','NivelO2 (fit)');

%Altura de gases
% AltH2_0=feval(fitH,Ensayo.Controlizador.NivelH2(index0)); %Altura de H2
% sin aproximación [m]
% AltO2_0=feval(fitO,Ensayo.Controlizador.NivelO2(index0)); %Altura de O2
% sin aproximación [m]
AltH2_0=feval(fitH,fH2(end)); %Altura de H2 con la aproximación a una exp
AltO2_0=feval(fitO,fO2(end)); %Altura de O2 con la aproximación a una exp
Altgas0=AltH2_0+AltO2_0;    %Altura total de gas [m]

%Volumen de gas V0
V0=pi*((0.5*DiamSC)^2)*Altgas0; %Volumen de gas V0 [m3]

load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20180426_154600.mat'); %Carga de
los datos experimentales del ensayo donde se calcula la eficiencia

% Eficiencia de Faraday

%% Datos del ensayo
tini2=datettime('15-46-00','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del ensayo
[hh-mm-ss]
tfin2=datettime('16-16-01','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del ensayo
[hh-mm-ss]
t1=datettime('16-14-08','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del periodo
de calculo [hh-mm-ss]
t2=datettime('16-16-01','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del periodo
de cálculo [hh-mm-ss]

% Tiempo de los puntos
[hini2,mini2,sini2] = hms(datettime(tini2));
[h1,m1,s1] = hms(datettime(t1));
[hfin2,mfin2,sfin2] = hms(datettime(tfin2));
[h2,m2,s2] = hms(datettime(t2));

```

```

% Ubicación de las filas correspondientes a los tiempos de los puntos
indexini2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hini2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mini2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sini2,1);
index1 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h1 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m1 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s1,1);
indexfin2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hfin2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mfin2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sfin2,1);
index2 = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= h2 &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= m2 &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= s2,1);

% Tiempo total en segundos
tiempo2 = seconds(diff(datetime([tini2;tfin2])));
tiempocalc = seconds(diff(datetime([t1;t2])));

Tgen1 = Ensayo.Controlizador.TempH2(index1)+273.15;           %
Temperatura del H2 producido [K]
Tgen2 = Ensayo.Controlizador.TempH2(index2)+273.15;           %
Temperatura del H2 producido [K]
pgen1 = Ensayo.Controlizador.PresGenH2(index1).*100;          % Presi3n de
electrolizador del lado del hidr3geno [kPa]
pgen2 = Ensayo.Controlizador.PresGenH2(index2).*100;          % Presi3n de
electrolizador del lado del hidr3geno [kPa]

%C3lculo caudal de H2
n1=V0*pgen1/(Runiv*Tgen1);           %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2=V0*pgen2/(Runiv*Tgen2);           %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprod=n2-n1;                           %Moles de gas producidos entre t1 y t2
[kmol]
nH2prod=(2/3)*nprod;                   %Moles de H2 producidos entre t1 y t2
[kmol]
outCaudal = nH2prod /tiempocalc;        %Caudal de H2 entre t1 y t2 [kmol/s]

%Eficiencia de Faraday
I=mean(Ensayo.Electrico.CorrienteMed(index1:index2)); %Corriente media
entre t1 y t2 [A]
J=I./(10000.*Aelec);                   %Densidad de corriente media entre t1 y t2
[A/cm2]
Eff_F=(z.*outCaudal.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday entre t1 y
t2

%% Influencia del volumen de gas V0

err=0.10;    %Variaci3n del volumen de gas V0

%Volumen superior
Vttsup=V0+err*V0;
nlsup=Vttsup*pgen1/(Runiv*Tgen1);      %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2sup=Vttsup*pgen2/(Runiv*Tgen2);      %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprodsup=n2sup-nlsup;                   %Moles de gas producidos entre t1 y t2 [kmol]
nH2prodsup=(2/3)*nprodsup;              %Moles de H2 producidos entre t1 y t2 [kmol]
outCaudalsup = nH2prodsup /tiempocalc;  %Caudal en kmol/s
Eff_Fsup=(z.*outCaudalsup.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday
entre t1 y t2

```

```

%Volumen inferior
Vtinf=V0-err*V0;
nlinf=Vtinf*pgen1/(Runiv*Tgen1); %Moles de gas al instante t1 [kmol]
n2inf=Vtinf*pgen2/(Runiv*Tgen2); %Moles de gas al instante t2 [kmol]
nprodinf=n2inf-nlinf; %Moles de gas producidos entre t1 y t2 [kmol]
nH2prodinf=(2/3)*nprodinf; %Moles de H2 producidos entre t1 y t2 [kmol]
outCaudalinf = nH2prodinf /tiempocalc; %Caudal en kmol/s
Eff_Finf=(z.*outCaudalinf.*1000.*F)./(nc.*I); %Eficiencia de Faraday
entre t1 y t2

%%Gráficos

figure() %Grafico de la eficiencia de Faraday obtenida
hold on;
scatter(J,Eff_F);
scatter(J,Eff_Fsup,'b');
scatter(J,Eff_Finf,'r');
xlabel('Densidad de corriente (A/cm2)')
ylabel('Eficiencia de Faraday')
title('Eficiencia de Faraday media del periodo')
legend('V0','V0sup','V0inf');
grid on
    
```

Anexo H. Código para la elaboración del modelo matemático de la eficiencia de Faraday – “Modelo_teorico_Faraday.mat”

```

clear all
clc
close all

%% Ecuaciones empíricas utilizables para el fiteo

% a*exp(((b+c*313.15+d*(313.15^2))/x)+((e+f*313.15+g*(313.15^2))/x)) a
40°C
% a*(x^2)/(b+(x^2))
% a+b*exp(((b+c*313.15+d*(313.15^2))/x)) a 40°C y x=corriente

%% Fiteo de la eficiencia

%Serie de ensayos a 40°C
J40=1000.*[0.1302 0.153 0.1587 0.1709 0.173 0.1748 0.1775 0.1827 0.202
0.2113 0.2853 0.3084 0.335]; % Densidad de corriente experimental a 40°C
[mA/cm2]
Ef40=[0.7521 0.8078 0.9037 0.6808 0.7946 0.8633 0.9683 0.8475 0.841
0.8388 0.8897 0.8049 0.8045]; % Eficiencia de Faraday experimental a 40°C
V40=[13.4881 13.5118 15.9638 13.4881 13.4881 15.9638 14.1946 14.1946
15.1984 14.6371 16.6730 15.3901 15.3901]; % Volumen de gas a 40°C [e02
cm3]
a40=0.8596; %Valor del coeficiente empírico obtenido con el fiteo
b40=1198; %Valor del coeficiente empírico obtenido con el fiteo
x=0:500; %Densidad de corrientes para la representación gráfica
|[mA/cm2]
f40=a40.*(x.^2)./(b40+(x.^2)); %Ecuación empírica de la eficiencia de
Faraday
f40exp=a40.*(J40.^2)./(b40+(J40.^2)); %Eficiencias de Faraday teóricas
de los puntos experimentales

%Serie de ensayos a 50°C
J50=1000.*[0.1979 0.2021 0.2155 0.2391 0.286]; %Densidad de corriente
experimental a 50°C [mA/cm2]
Ef50=[0.7811 0.8093 0.8566 0.9004 0.7812]; %Eficiencia de Faraday
experimental a 50°C
V50=[14.678 14.678 14.678 15.2256 15.2256]; % Volumen de gas a 50°C [e02
cm3]
a50=0.8439; %Valor del coeficiente empírico obtenido con el fiteo
b50=1088; %Valor del coeficiente empírico obtenido con el fiteo
f50=a50.*(x.^2)./(b50+(x.^2)); %Ecuación empírica de la eficiencia de
Faraday
f50exp=a50.*(J50.^2)./(b50+(J50.^2)); %Eficiencias de Faraday teóricas
de los puntos experimentales

%% Producción de hidrógeno

%Parámetros y constantes
F=96485.3365; %Constante de Faraday en C/mol
zH2=2; %Electrones transferidos por la reacción
nc=15; %Numero de celdas del electrolizador

```

```

% Calculo del área de los electrodos en contacto con la solución
r=0.0825; %Radio en m
l=0.1; %Ancho en m
L=2*sqrt((r^2)-((0.5*l)^2)); %Longitud en m
alpha=2*asin(0.5*l/r); %Angulo de apertura del arco en rad
Acuad=l*L; %Área de la parte cuadrada en m2
Adisc=0.5*(r^2)*(alpha-sin(alpha)); %Área de arcos en m2
Aelec=10000.*(Acuad+Adisc); %Área de los electrodos en contacto
en cm2
%Producción de hidrógeno a 40°C
nH2_exp40=[1.0865 1.13714 1.5913 1.2892 1.5256 1.6742 1.9001 1.7183
1.8846 1.9662 2.8164 2.7548 2.9908]; %Caudal experimental de prod. de H2
a 40°C [e-03 mol/s]
nH2_teo40=f40.*nc.*x.*Aelec./(zH2.*F); %Producción de H2 teórica a 40°C
[e-03 mol/s]

%Producción de hidrógeno a 50°C
nH2_exp50=[1.7155 1.8152 2.0480 2.3888 2.4725]; %Caudal experimental de
prod. de H2 a 50°C [e-03 mol/s]
nH2_teo50=f50.*nc.*x.*Aelec./(zH2.*F); %Producción de H2 teórica a 50°C
[e-03 mol/s]

%% Gráficos
figure();subplot(211);hold on;grid on; %Grafico de la eficiencia de
Faraday
plot(J40,Ef40,'-or');
plot(J50,Ef50,'-ob');
plot(x,f40,'--r');
plot(x,f50,'--b');
ylabel('Eficiencia de Faraday');
ylim([0 1]);
legend('Experimental 40°C','Experimental 50°C','Teórico 40°C','Teórico
50°C');
xlabel('Densidad de corriente (mA/cm2)');
xlim([0 500]);
title('Modelo experimental y teórico de la eficiencia de Faraday');

subplot(212); hold on; grid on; %Grafico de la producción de hidrógeno
scatter(J40,nH2_exp40,'r');
scatter(J50,nH2_exp50,'b');
plot(x,nH2_teo40,'r');
plot(x,nH2_teo50,'b');
xlabel('Densidad de corriente (mA/cm2)');
ylabel('Producción de hidrógeno (mmol/s)');
title('Producción de hidrógeno vs densidad de corriente');
legend('Experimental 40°C','Experimental 50°C','Teórico 40°C','Teórico
50°C');
xlim([0 500]);
ylim([0 4]);

```

Anexo I. Código para el cálculo del volumen de líquido consumido por la reacción del ensayo número 3 – “Volumen_liquido.mat”

```

clear all
clc
close all

%Cálculo del volumen de líquido consumido por la reacción - Ensayo
%20180426_161618
%El ensayo utiliza el volumen de gas del Ensayo 20180426_150921 al final
%del ensayo
%Producción de H2 durante ensayo Ensayo 20180426_154600 y Ensayo
%20180426_161618 hasta el cálculo de la eficiencia a las 16-50-08

%% Búsqueda de los sectores de operación y presurización

load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20180426_154600.mat'); %Carga de
los datos experimentales del ensayo

tini=datettime('15-46-00','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del ensayo
[hh-mm-ss]
tfin=datettime('16-16-01','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del ensayo
[hh-mm-ss]

% Tiempo inicial de ensayo
[hini,mini,sini] = hms(datettime(tini));

% Ubicación de la fila correspondiente al tiempo inicial
indexini = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hini &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mini &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sini,1);

% Tiempo final de ensayo
[hfin,mfin,sfin] = hms(datettime(tfin));

% Ubicación de la fila correspondiente al tiempo final
indexfin = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hfin &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mfin &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sfin,1);

for i=indexini:indexfin
    if Ensayo.Controlizador.EstadoGen(i)=='OPERO' %Búsqueda de los
sectores de operación
        I2(i)=Ensayo.Electrico.CorrienteMed(i); %Corriente media [A]
    else
        if Ensayo.Controlizador.EstadoGen(i)=='PRESUR' %Búsqueda de los
sectores de presurización
            I2(i)=Ensayo.Electrico.CorrienteMed(i); %Corriente media
[A]
        else
            I2(i)=0;
        end
    end
end

load('D:\Bureau\TFM\Ensayos\Data\Ensayo 20180426_161618.mat'); %Carga de
los datos experimentales del ensayo

```

```

tini=datettime('16-16-18','InputFormat','HH-mm-ss'); %Inicio del ensayo
[hh-mm-ss]
tfin=datettime('16-50-08','InputFormat','HH-mm-ss'); %Final del ensayo
[hh-mm-ss]

% Tiempo inicial de ensayo
[hini,mini,sini] = hms(datettime(tini));

% Ubicación de la fila correspondiente al tiempo inicial
indexini = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hini &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mini &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sini,1);

% Tiempo final de ensayo
[hfin,mfin,sfin] = hms(datettime(tfin));

% Ubicación de la fila correspondiente al tiempo final
indexfin = find(hour(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= hfin &
minute(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= mfin &
second(Ensayo.Caudalimetro.Tiempo) >= sfin,1);

for i=indexini:indexfin
    if Ensayo.Controlizador.EstadoGen(i)=='OPERO' %Búsqueda de los
sectores de operación
        I3(i)=Ensayo.Electrico.CorrienteMed(i); %Corriente media [A]
    else
        if Ensayo.Controlizador.EstadoGen(i)=='PRESUR' %Búsqueda de los
sectores de presurización
            I3(i)=Ensayo.Electrico.CorrienteMed(i); %Corriente media
[A]
        else
            I3(i)=0;
        end
    end
end

%Parámetros y constantes
F=96485.3365; %Constante de Faraday en C/mol
zH2=2; %Electrones transferidos por la reacción
nc=15; %Numero de celdas del electrolizador

% Calculo del área de los electrodos en contacto con la solución
r=0.0825; %Radio en m
l=0.1; %Ancho en m
L=2*sqrt((r^2)-((0.5*l)^2)); %Longitud en m
alpha=2*asin(0.5*l/r); %Angulo de apertura del arco en rad
Acuad=l*L; %Area de la parte cuadrada en m2
Adisc=0.5*(r^2)*(alpha-sin(alpha)); %Area de arcos en m2
Aelec=10000.*(Acuad+Adisc); %Area de los electrodos en contacto
en cm2

I2=I2(I2>0); %Corriente media por segundo de PRESUR y OPERO del Ensayo
20180426_154600
I3=I3(I3>0); %Corriente media por segundo de PRESUR y OPERO del Ensayo
20180426_161618
J2=1000.*I2./Aelec; %Densidad de corriente por segundo de PRESUR y OPERO
del Ensayo 20180426_154600
J3=1000.*I3./Aelec; %Densidad de corriente por segundo de PRESUR y OPERO
del Ensayo 20180426_161618

```

```
%Eficiencia de Faraday
a40=0.8596; %Valor del coeficiente empírico a 40°C
b40=1198; %Valor del coeficiente empírico a 40°C
f2=a40.*(J2.^2)./(b40+(J2.^2)); %Eficiencias de Faraday del Ensayo
20180426_154600
f3=a40.*(J3.^2)./(b40+(J3.^2)); %Eficiencias de Faraday del Ensayo
20180426_161618

%Producción de hidrógeno
nH2_2=f2.*nc.*I2./(zH2.*F); %Producción de hidrógeno del Ensayo
20180426_154600 [mol/s]
nH2_3=f3.*nc.*I3./(zH2.*F); %Producción de hidrógeno del Ensayo
20180426_161618 [mol/s]
nH2prod=(sum(nH2_2)+sum(nH2_3))/1000; %Moles totales de H2 producidos
[kmol]

%Volumen de líquido consumido
rho=997; %Densidad del agua [kg/m3]
M=18.015; %Masa molar del agua [kg/kmol]
V_m3=nH2prod*M/rho; %Volumen de agua consumida [m3]
V_L=V_m3*1000; %Volumen de agua consumida [L]

figure();hold on;grid on; %Grafico del caudal de H2 producido en cada
ensayo
plot(nH2_2);
plot(nH2_3);
xlabel('Tiempo (s)');
ylabel('Caudal de hidrógeno (mol/s)');
title('Producción de hidrógeno');
legend('Ensayo 20180426_154600','Ensayo 20180426_161618');
```