UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE
INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA**

***DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN
MODELO PARA LA SIMULACIÓN DE
SISTEMAS DE ELECTRÓLISIS ALCALINA
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE ENERGÍAS RENOVABLES***

TESIS DOCTORAL

Mónica Sánchez Delgado
Ingeniera Química

Madrid, 2019

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

Departamento de Energía y Combustibles
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE
INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

***DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN
MODELO PARA LA SIMULACION DE
SISTEMAS DE ELECTRÓLISIS ALCALINA
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE ENERGÍAS RENOVABLES***

Autor:

Mónica Sánchez Delgado
Ingeniera Química

Directores:

Dra. M^a Carmen Clemente-Jul
Dra. en Ciencias Químicas

Dra. Lourdes Rodríguez Mayor
Dra. en Ciencias Químicas

Madrid, 2019

*“Produce una inmensa tristeza pensar
que la naturaleza habla mientras el
género humano no la escucha”*

Victor Hugo

FOTO: Getty Image

FOTO: Global Population Speak out

FOTO: Getty Image

FOTO: Bob Strong / Reuters

*A mis dos grandes maestros, mis hijos,
Que nacieron en el transcurso de la tesis
Por ENSEÑARME cada día*

*Enseñarme esas CAPACIDADES que no te da la ingeniería
Enseñarme a QUERER INCONDICIONALMENTE
Enseñarme a establecer PRIORIDADES
Enseñarme que NO hay META INALCANZABLE
Enseñarme que con MOTIVACION y ESFUERZO todo se consigue
Enseñarme que una SONRISA a tiempo lo cura todo*

Sois mi mejor proyecto de I+D

*Por vosotros y para vosotros, va mi trabajo.
Un pequeño granito de arena en el camino hacia un futuro mejor*

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Energía y Combustibles de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) en colaboración con el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2). Durante estos casi cuatro años, son muchas las personas que directa e indirectamente han participado opinando, corrigiendo, aconsejando, animando, acompañando. Por ello quisiera mostrar mi gratitud a todos ellos.

GRACIAS a mis directoras de tesis, Lourdes Rodriguez y Carmen Clemente-Jul. Gracias por haber confiado en mí desde el primer momento, por su paciencia y comprensión, por su valiosa dirección y su apoyo a lo largo de todo este tiempo. Gracias por su guía, orientación y ayuda para ir alcanzando los objetivos fijados. Lourdes, gracias por haberme empujado a dar este paso que por muchas circunstancias veía imposible de alcanzar, sin ti nada de esto hubiera empezado. Carmen, gracias por haber aceptado este reto y darme la oportunidad de llevarlo a cabo, facilitándome en todo momento las cosas y tratándome siempre con ese cariño y esa sonrisa que te caracterizan. Toda mi admiración y reconocimiento va para vosotras, por vuestro espíritu luchador, vuestra carrera intachable y vuestra gran profesionalidad.

GRACIAS al Centro Nacional del Hidrógeno y a su director Emilio Nieto, por haberme dado la oportunidad de realizar este ambicioso proyecto, facilitando todos los medios, la financiación y las infraestructuras necesarias para poder llevar a cabo cada una de las actividades desarrolladas. Gracias, por haberme puesto el camino fácil y apoyarme en todos los pasos que he tenido que ir dando.

GRACIAS a mis compañeros de fatigas en el día a día, mis compañeros de la Unidad de Ingeniería Aplicada, por tener paciencia, aguantarme y darme ánimos. En especial a Ernesto Amores y David Abad, por compartir conmigo sus conocimientos, por sus consejos, por nuestras discusiones transcendentales, por su buen hacer, por su indiscutible ayuda, sin vosotros no hubiera sido posible obtener estos buenos resultados.

GRACIAS a mi familia, por su apoyo incondicional, por saber que lo conseguiría, por estar siempre ahí, ellos saben que con eso es suficiente. GRACIAS a todos los que confiasteis en mí, GRACIAS.

RESUMEN

Las energías renovables, son una de las principales alternativas para afrontar muchos de los desafíos que se plantean a futuro como mitigar el cambio climático mediante la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, reducir la fuerte dependencia energética con otros países y desarrollar un tejido industrial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, actualmente, el sistema energético no está diseñado para la entrada masiva de estas fuentes de energía, ya que el aumento en el uso de energías renovables trae consigo ventajas, pero también ciertas complicaciones. Entre ellas, la aleatoriedad en la generación de energía, que dificulta su ajuste y puede afectar a la estabilidad de la red.

En este contexto, el hidrógeno podría jugar un papel clave en el desarrollo de un nuevo sistema energético y en la integración de grandes cantidades de energías renovables, principalmente solar y eólica, a través de la electrólisis. De esta manera, el uso del hidrógeno no solo reducirá el volumen de emisiones, sino que además reducirá la dependencia de los combustibles fósiles y permitirá almacenar la electricidad procedente de energías renovables intermitentes, resolviendo así este problema y ofreciendo la posibilidad de transportar esa energía.

Actualmente la electrólisis alcalina es la tecnología más madura de todos los procesos electrolíticos, siendo sus ventajas claves su disponibilidad comercial para la producción de hidrógeno a gran escala y su bajo coste específico respecto al resto de tecnologías de electrólisis existentes. Sin embargo, el estado del arte revela que, aunque se encuentra totalmente desarrollada, todavía es necesario trabajar en la mejora de la eficiencia, la durabilidad y la reducción de costes para su implantación definitiva.

Los esfuerzos de I+D se han centrado principalmente en las celdas electrolíticas. Sin embargo, aunque las celdas de electrólisis son el corazón del sistema porque en ellas tienen lugar las reacciones electroquímicas, hay que tener en cuenta que el balance de planta representa aproximadamente entre un 20-35 % del coste total de un electrolizador alcalino y reduce la eficiencia del *stack* considerablemente. Por lo tanto, el desarrollo de balances de planta optimizados es un punto clave en el camino hacia la disminución de costes y el aumento de la eficiencia de plantas de electrólisis para la producción de hidrógeno.

Una de las principales herramientas para el diseño y optimización de sistemas es la modelización. Hasta la fecha, no existe ningún modelo en la literatura que incluya todos los componentes de un sistema de electrólisis, por lo que, en este trabajo se ha desarrollado un modelo estacionario que permita simular una planta de electrólisis alcalina considerando tanto el *stack*/celdas como el balance de planta. Para la implementación del modelo se ha

utilizado Aspen Plus. El problema es que Aspen Plus, como otros simuladores químicos destinados principalmente a la industria petroquímica, no cuenta con los códigos necesarios para llevar a cabo la simulación de las celdas de electrólisis. Por ello, ha sido necesario previamente desarrollar un modelo matemático capaz de describir el comportamiento electroquímico y termodinámico del *stack* de electrólisis alcalina.

El modelo electroquímico implementado para el *stack* está basado en una serie de ecuaciones semi-empíricas que permiten determinar el voltaje de celda, la eficiencia de Faraday y la pureza de los gases producidos como una función de la densidad de corriente, usando tanto principios físicos relacionados con los procesos de electrólisis como métodos estadísticos. Los diferentes parámetros definidos en las ecuaciones del modelo han sido calculados con MATLAB en función de los datos experimentales obtenidos en un banco de ensayos de electrólisis alcalina desarrollado en el marco de este trabajo. Este modelo propio se ha integrado en Aspen Plus como una subrutina. El resto de componentes del balance de planta se modelizan con las unidades de operación standard incluidas en Aspen Plus.

El modelo final ha sido validado experimentalmente, cuantificándose las desviaciones que se producen y el error cometido. Los resultados muestran que se ha alcanzado una correlación muy buena entre los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo propuesto.

Por lo tanto, el modelo presentado en este trabajo permite simular la operación de una planta de electrólisis en diferentes puntos de operación, realizando los balances de materia y energía tanto de cada componente como del sistema completo, de una manera rápida (debido a la relativa sencillez que ofrece trabajar con simuladores como Aspen Plus) y con elevada precisión (ya que se ha modelado el *stack* de electrólisis utilizando ecuaciones propias basadas en datos experimentales). En base a esto, ha sido posible analizar el comportamiento termodinámico del sistema en detalle, identificando las fuentes de pérdidas e ineficiencias del sistema (balances energéticos y exergéticos) y, de esta manera, minimizar los costes (costes de inversión, CAPEX) y optimizar la eficiencia (costes operativos, OPEX).

Además, como el modelo es aplicable en un amplio rango de operación, puede ser usado para llevar a cabo estudios paramétricos, con el objetivo de evaluar el efecto de las diferentes variables del proceso y cuáles deberían ser modificadas para mejorar el funcionamiento del electrolizador.

Los resultados obtenidos demuestran que el modelo en Aspen Plus desarrollado en el marco de esta tesis, constituye una herramienta con un gran potencial para el diseño, mejora y optimización de electrolizadores alcalinos, especialmente cuando son alimentados mediante energías renovables, permitiendo integrar el sistema de electrólisis alcalina con otros procesos para el desarrollo de estudios de viabilidad técnico-económica.

ABSTRACT

Renewable energies have had a spectacular development in recent years. However, a massive penetration of renewable energy sources can affect adversely to the grid stability due to its variability and unpredictability. In this context, hydrogen could play a key role as large-scale energy storage, through the water electrolysis. Currently, alkaline water electrolysis is the most mature technology and it is commercially available for large-scale hydrogen production. The key of this technology is, therefore, its availability and low specific cost compared to other electrolysis technologies.

For last years, R&D efforts have been mainly focused on improving the design and the performance of electrolysis cells. Although the stack is considered the core of the system because the electrochemical reactions are carried out in it, the balance of plant (BoP) represents approximately 20-35% of the capital cost in an alkaline electrolyzer and can considerably reduce the *stack* efficiency. Thus, the development of balances of plant optimized is a key issue to reduce costs and increase the efficiency of the electrolysis plants.

One of the most interesting tools for the electrolysis system development is modeling since it enables the design and optimization of technology by spending less time and efforts than experiments. So far, none of the works found in the literature considers the electrolysis system, including *stack* and balance of plant. In this work, a steady state model of an alkaline electrolysis plant is proposed considering both alkaline water electrolysis cell *stack* and all the components of the balance of plant.

Due to the difficulty of implementing mathematical model at a level system in a flexible way, *Aspen Plus* software has been used in this work. *Aspen Plus* is one of the most widely used software in the industry for process modelling, equipment design and system optimization. However, *Aspen Plus* does not include codes for modelling the electrochemical cells, so a custom model for the *stack* has been previously developed and integrated in *Aspen Plus* as a subroutine. The rest of components in the electrolysis plant have been modelled with standard operation units included in it.

This proposed *stack* model is based on semi-empirical equations that describe the voltage cell, Faraday efficiency and gas purity as a function of the current density, using both physical principles related to the electrolysis process and statistical methods. The different parameters defined in the equations of the proposed model have been calculated by MATLAB, using a non-linear regression based on experimental data from different experiments developed in the alkaline electrolysis test bench also designed in the present work.

Finally, the proposed model has been experimentally validated. In order to ensure its accuracy, the error and deviations have been evaluated. The results show an excellent correlation between the experimental data and the data calculated by the proposed model.

Therefore, the model presented in this work enables to simulate the performance of an alkaline electrolysis plant at different partial loads, obtaining mass and energy balances of each subcomponent and the entire system in a fast and accurate way. On the basis of this, it will be possible to analyse the thermodynamic system behaviour and identify the energy losses sources, though energy and exergy balances.

Also, since the model developed is applicable for a wide operating range, parametric studies can be conducted, in order to investigate the influence of different process variables on the global performance of the alkaline electrolysis plant.

The results show that this Aspen model will constitute a powerful tool for the design and optimization of alkaline electrolysis plants. It can further be used to perform techno-economic assessment of alkaline electrolysis systems integrated with other processes.

PUBLICACIONES

Publicaciones derivadas del desarrollo de la tesis:

- Sánchez, M., Amores, E., Abad D., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C. *Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy XX(YY), AAAA-BBBB (2019). Aceptado. Pendiente de publicación
- Sánchez, M., Amores, E., Abad D., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C. *Development and Experimental Validation of a Model to Simulate an Alkaline Electrolysis System for Production of Hydrogen Powered by Renewable Energy Sources*. Proceedings of the 1st International Conference on Smart Innovation, Ergonomics and Applied Human Factors (SEAHF). Smart Innovation, Systems and Technologies, vol 150 (2019), pp. 358–368, Springer, Cham ISBN: 978-3-030-22963-4 https://doi.org/10.1007/978-3-030-22964-1_40.
- Sánchez, M., Amores, E., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C.: *Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15-kW alkaline water electrolyzer*. International Journal of Hydrogen Energy 43(45), 20332-20345 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.029>
- Clemente-Jul, C, Sánchez, M., Rodríguez, L., *Modelado de sistemas de electrólisis alcalina para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables*. Anales de la Real Academia de Doctores de España (RADE). Vol 3, (2018) pp. 19-36.

Otras publicaciones relacionadas:

- Sánchez, M., Amores, E., Oraá, B. *Study of the influence of the balance of plant and key parameters on the performance of an alkaline water electrolyzer*. Proceedings 21st World Hydrogen Energy Conference 2016. Vol.1, pp. 44-46, ISBN: 978-1-5108-32835-2
- Mónica Sánchez Delgado; Ernesto Amores Vera; Jesús Rodríguez Ruiz; Margarita Sánchez Molina. *Laboratorio de Electrólisis Alcalina del Centro Nacional del Hidrógeno: una instalación al servicio de la comunidad científico-tecnológica e industrial*. pp. 280 - 283. APPICE 2014, ISBN 84-617-1923-9

- Sánchez, M., Amores, E. *Producción de Hidrógeno para el Almacenamiento de Energía Solar Fotovoltaica*. ERA SOLAR Fototérmica & Fotovoltaica. 2014, 181, pp. 28 - 38. SAPT Publicaciones Técnicas S.L., ISSN 0212-4157
- Sánchez, M.: Desarrollo de sistemas de producción de hidrógeno energético por generación alcalina: proyecto DESPHEGA. *Revista Energética XXI* 136, 26-7 (2013). 2013, 136, pp. 26-27. Onimedia S.L., ISSN: 1577-7855

CONGRESOS

- Sánchez, M., Amores, E., Abad D., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C. *Aspen Plus model to simulate an alkaline electrolysis plant*. Poster. 2nd International Conference on Electrolysis (ICE 2019). 10/06/2019 – 14/06/2017. Loen (Noruega).
- Sánchez, M., Amores, E., Abad D., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C. *Development and Experimental Validation of a Model to Simulate an Alkaline Electrolysis System for Production of Hydrogen Powered by Renewable Energy Sources*. Presentación oral. 1st International Conference on Smart Innovation, Ergonomics and Applied Human Factors (SEAHF2019). 23/01/2019 – 25/01/2019. Madrid (España).
- Sánchez, M., Amores, E., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C., *Modelado y simulación de sistemas de producción de hidrógeno vía electrólisis alcalina a partir de energías renovables*. Presentación oral. Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible (IBERCONAPPICE 2017). 17/10/2017 – 20/10/2017. Huesca (España).
- Sánchez, M., Amores, E., Rodríguez, L., Clemente-Jul, C., *Mathematical model and experimental validation of a 15-kW alkaline electrolyzer* Poster. 1st International Conference on Electrolysis (ICE 2017). 13/06/2017 – 17/06/2017. Copenhagen (Dinamarca).
- Mónica Sánchez Delgado, Rubén Quintana Maroto, Francisco Saiz, Daniel Hidalgo Serrano. *Influence of the design of liquid-gas separators in the operation of an alkaline water electrolysis system for hydrogen production: evaluation and optimization*. Poster. 2nd ADEL International Workshop: Hydrogen Production Systems with Non-Fossil Energy Sources. 08/05/2013 – 10/05/2013. Córcega (Francia).

CONTENIDO

RESUMEN	II
ABSTRACT	IV
PUBLICACIONES.....	VI
CONGRESOS.....	VII
CONTENIDO	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE TABLAS	XXI
NOMENCLATURA	XXIV
CAPÍTULO 1.....	28
1. INTRODUCCIÓN	28
1.1. ESCENARIO ENERGÉTICO ACTUAL.....	28
1.2. PAPEL DEL HIDRÓGENO EN LA TRANSICION ENERGÉTICA	31
1.3. HIDRÓGENO: ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS.....	34
1.3.1. El Hidrógeno en la industria Química.....	34
1.3.2. El Hidrógeno en la industria siderometalúrgica.....	35
1.3.3. Hidrógeno como combustible	36
1.3.4. Otros usos.....	40
1.4. VIAS DE PRODUCCION DEL HIDRÓGENO	40
1.4.1. Procesos de conversión química	41
1.4.2. Gasificación.....	43
1.4.3. Pirólisis.....	44
1.4.4. Termólisis y ciclos termoquímicos.....	44
1.4.5. Procesos biológicos	45
1.4.6. Procesos electrolíticos	45
1.5. MOTIVACION DE LA TESIS	46

1.6. OBJETIVOS DEL TRABAJO	47
1.7. METODOLOGÍA.....	48
1.8. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS.....	51
CAPÍTULO 2.....	54
2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS DEL AGUA..	54
2.1. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA	54
2.2. TERMODINÁMICA DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA	54
2.2.1. Voltaje reversible	56
2.2.2. Voltaje termoneutro	57
2.2.3. Voltaje real de operación	57
2.3. CARACTERIZACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTRÓLISIS	58
2.3.1. Voltaje real de operación en una celda de electrólisis	58
2.3.2. Hidrógeno producido: ley de Faraday	60
2.3.3. Eficiencia.....	60
2.4. TIPOS DE ELECTRÓLISIS	62
2.4.1. Tecnología alcalina (AEL)	64
2.4.2. Tecnología de membrana polimérica (PEMEL).....	65
2.4.3. Tecnología de óxidos sólidos (SOEL).....	67
CAPÍTULO 3.....	70
3. ELECTRÓLISIS ALCALINA: ESTADO DEL ARTE Y NOVEDAD DE LA TESIS	70
.....	
3.1. COMPONENTES DE UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA.....	70
3.1.1. Electrodos.....	72
3.1.2. Electrolito	73
3.1.3. Medio separador: diafragma o membrana.....	73
3.2. <i>STACK</i> DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	74
3.3. MORFOLOGÍA DE UN ELECTROLIZADOR	76
3.4. ESTADO DE DESARROLLO	78
3.5. INNOVACION DE LA TESIS	82
CAPÍTULO 4.....	84
4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	84

4.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	84
4.2. DESCRIPCIÓN DEL BALANCE DE PLANTA.....	86
4.2.1. Sistema de generación y separación de gases	86
4.2.2. Sistema de purificación primario de gases generados.....	89
4.2.3. Sistema de producción y venteo de los gases generados	90
4.2.4. Sistema de análisis de corrientes.....	91
4.2.5. Sistema de llenado, reposición y descarga de agua desionizada.....	93
4.2.6. Circuito de refrigeración	94
4.2.7. Sistema eléctrico (electrónica de potencia).....	94
4.3. SISTEMA DE EXTRACCIÓN	95
4.4. PRODUCCIÓN DE AGUA DESIONIZADA.....	96
4.5. REFRIGERADORA.....	97
4.6. SUMINISTRO DE GASES INERTES.....	97
4.7. SISTEMA DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS	97
4.7.1. Pantallas de visualización	98
4.8. FUNCIONAMIENTO DEL BANCO DE ENSAYOS	101
4.8.1. Avisos y alarmas del banco de ensayos	102
4.9. <i>STACK</i> DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS.....	103
CAPÍTULO 5.....	106
5. PLAN DE ENSAYOS Y METODOLOGÍA EMPLEADA	106
5.1. DEFINICION DEL PLAN DE ENSAYOS	106
5.2. METODOLOGÍA DE ENSAYO.....	107
5.2.1. Objetivo.....	107
5.2.2. Procedimiento	107
5.2.3. Criterio de estabilidad, finalización y aceptación	109
5.3. TRATAMIENTO DE DATOS	109
CAPÍTULO 6.....	112
6. CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	112
6.1. ENSAYO DE REFERENCIA	112
6.1.1. Evolución de las variables de operación frente al tiempo.....	114
6.1.2. Caracterización de celdas de electrólisis frente a la densidad de corriente	117
6.1.3. Análisis termográfico	120

6.2. CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS EN DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN	122
6.2.1. Efecto de la presión	122
6.2.2. Efecto de la temperatura	124
6.2.1. Efecto de la concentración de KOH	126
CAPÍTULO 7	130
7. MODELO ELECTROQUÍMICO DE UN <i>STACK</i> DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	130
7.1. ANTECEDENTES	130
7.2. MODELO PARA LA CURVA DE POLARIZACIÓN	131
7.2.1. Cálculo del voltaje reversible	132
7.2.2. Modelado de los sobrepotenciales	133
7.3. MODELO PARA LA EFICIENCIA DE FARADAY	135
7.4. MODELO PARA LA DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO	136
7.5. PROCEDIMIENTO PARA LA RESOLUCIÓN DEL MODELO	136
7.5.1. Procedimiento de resolución para el modelo de la curva de polarización .	137
7.5.2. Procedimiento de resolución para el modelo de la eficiencia de Faraday .	138
7.5.3. Procedimiento de resolución para el modelo de HTO	138
7.6. RESULTADOS DEL MODELO MATEMÁTICO	138
7.6.1. Resultados y simulación de la curva de polarización.....	138
7.6.2. Resultados y simulación de la eficiencia de Faraday	140
7.6.3. Resultados y simulación del HTO.....	140
CAPÍTULO 8.....	142
8. MODELO EN ASPEN PLUS DE UNA PLANTA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	142
8.1. SIMULACIÓN DE PROCESOS EN ASPEN PLUS	142
8.2. MODELO DE UN SISTEMA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	145
8.3. <i>STACK</i> DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	148
8.3.1. Modelo electroquímico	148
8.3.2. Balances de materia.....	150
8.3.3. Balance de energía	150
8.4. BALANCE DE PLANTA (BOP)	151

8.4.1. Depósitos separadores	152
8.4.2. Bombas de recirculación, bomba de refrigeración y suministro de agua ..	152
8.4.3. Intercambiadores de calor	153
8.4.4. Trampa de condensados	153
8.4.5. Refrigeradora por aire	154
8.5. SIMPLIFICACIONES.....	155
8.6. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO.....	156
8.6.1. Validación de la curva de polarización del <i>stack</i>	156
8.6.2. Validación experimental de la eficiencia de Faraday	157
8.6.3. Validación experimental del HTO	158
CAPÍTULO 9.....	162
9. ANÁLISIS DE ENERGÍA Y EXERGÍA.....	162
9.1. CONCEPTOS ENERGÍA Y EXERGÍA	162
9.1.1. Entorno y condiciones de referencia	165
9.2. BALANCE EXERGÉTICO A UNA PLANTA DE ELECTROLIS.....	166
9.3. EFICIENCIA DEL SISTEMA	166
CAPÍTULO 10.....	168
10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	168
10.1. COMPORTAMIENTO DEL <i>STACK</i> DE ELECTRÓLISIS ALCALINA: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.....	168
10.2. SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA	172
10.2.1. Balances de materia y energía.....	172
10.2.2. Análisis de los consumos de sistemas auxiliares: eficiencia energética...	174
10.2.3. Balance de exergía: Cálculo de la destrucción de exergía	176
10.2.4. Eficiencia exergética	178
10.3. INTEGRACIÓN CON ENERGÍAS RENOVABLES.....	179
10.4. ESTUDIO ECONOMICO.....	182
10.4.1. Escenario base	183
10.4.2. Resultados del LCOE.....	184
10.4.3. Análisis de sensibilidad	184
CAPÍTULO 11	188

11. CONCLUSIONES. TRABAJOS FUTUROS	188
ANEXO 1.....	194
A1. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES Y TEST ANOVA	194
A1.1. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADA	194
A1.2. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA	196
A1.3. CONTRASTE DE RESULTADOS: TEST ANOVA UN FACTOR	197
ANEXO 2.....	200
A2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS.....	200
ANEXO 3.....	228
A3. CÁLCULO DE COEFICIENTES DEL MODELO 0D	228
A3.1. AJUSTE DEL MODELO DE LA CURVA DE POLARIZACION.....	228
A3.2. AJUSTE DEL MODELO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY	233
A3.3. AJUSTE DEL MODELO DEL HTO	235
ANEXO 4.....	241
A4. MODELIZACIÓN EN ASPEN CUSTOM MODELER.....	241
A4.1. DESARROLLO DE UN MODELO EN <i>ASPEN CUSTOM MODELLER</i>	241
A4.2. CODIGO EN <i>ASPEN CUSTOM MODELLER</i>	243
BIBLIOGRAFIA.....	247

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Extracción mundial de hidrocarburos y previsiones (2013). Teoría del pico de Hubbert [5]	29
Figura 1.2. Proyecciones para la población mundial y la demanda energética global [7] ...	29
Figura 1.3. Evolución de la concentración de CO ₂ equivalente (kt) y otros gases de efecto invernadero. Situación con políticas actuales (<i>Reference case</i>) comparado con la integración de energías renovables (<i>Re-map case</i>) [10].....	31
Figura 1.4. Sistemas de almacenamiento según capacidad y tiempo de descarga [11]	31
Figura 1.5. Principales funciones del hidrógeno en la transición energética [12].....	32
Figura 1.6. Demanda de producción de hidrógeno por sectores [16].....	34
Figura 1.7. Comparación del volumen y el peso ocupado por los diferentes combustibles [17]	37
Figura 1.8. Esquema general de una celda de combustible PEM [19]	38
Figura 1.9. Clasificación general de las pilas de combustible [19]	39
Figura 1.10. Esquema de los diferentes procesos para obtener H ₂ [3].....	40
Figura 1.11. Vías de producción de hidrógeno actuales [16]	41
Figura 1.12. Esquema del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua [21]	42
Figura 1.13. Metodología seguida para el desarrollo de los objetivos de la tesis	49
Figura 2.1. Termodinámica de la electrólisis del agua [34]: (izquierda) influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del agua a 1 bar; (derecha) dependencia del voltaje reversible y termoneutro con la temperatura a 1 bar	56
Figura 2.2. Curva de polarización característica de un electrolizador	59
Figura 2.3. Variación del potencial de cada una de las semirreacciones HER y OER respecto al pH [40].....	62
Figura 2.4. Esquema general de la electrólisis alcalina [36]	65
Figura 2.5. Esquema general de un electrolizador basado en membrana polimérica [36] ...	66
Figura 2.6. Esquema general de la electrólisis del agua en un electrolizador basado en óxidos sólidos [36].....	67

Figura 2.7. Esquema general del rango de funcionamiento de las principales tecnologías de electrólisis del agua [25].....	68
Figura 3.1. Esquema básico de una celda de electrólisis alcalina [26]	70
Figura 3.2. Distribución del flujo bifásico sobre la superficie del electrodo de una celda de electrólisis [47]	71
Figura 3.3. Configuración de celdas electrolíticas: (izquierda) celda convencional; (derecha) celda zero-gap cell [50]	72
Figura 3.4. Conductividad de las soluciones de NaOH y KOH [56]	73
Figura 3.5. Posibles configuraciones de un <i>stack</i> según la conexión de celdas [51]	75
Figura 3.6. <i>Stack</i> y esquema de un electrolizador comercial [61], [62]	75
Figura 3.7. Ensamblaje de una celda zero gap-cell con electrodos de 300 cm ² del proyecto RESelyser [63]	76
Figura 3.8. Componentes de un electrolizador alcalino [37]	76
Figura 3.9. Resumen de los principales fabricantes de electrolizadores alcalinos [25]	79
Figura 3.10. Container de 40 ft de un sistema de electrólisis alcalina de 1 MW [65]	80
Figura 3.11. Desglose indicativo del coste de los sistemas alcalinos (izquierda) y PEM (derecha) [14]	82
Figura 4.1. Banco de ensayos de electrólisis alcalina desarrollado en el marco de la tesis .	85
Figura 4.2. Diagrama de procesos (PFD) del banco de ensayos desarrollado	86
Figura 4.3. Imagen 3D de los depósitos diseñados para el banco de ensayos.....	87
Figura 4.4. Principio de funcionamiento del sensor por boya magnetoestrictiva y principales características	89
Figura 4.5. Esquema de una trampa de condensados (izquierda) y de un filtro de coalescencia (derecha)	90
Figura 4.6. Principio de funcionamiento del caudalímetro másico y principales características	91
Figura 4.7. Especificaciones técnicas del analizador de trazas de oxígeno en hidrógeno ...	92
Figura 4.8. Especificaciones técnicas del analizador de trazas de hidrógeno en oxígeno ...	92

Figura 4.9. Principio de funcionamiento de los sensores de nivel ópticos utilizados	93
Figura 4.10. Diagrama de flujo del sistema de deionización instalado en el CNH2.....	96
Figura 4.11. Especificaciones técnicas de la refrigeradora CTA instalada en el CNH2.....	97
Figura 4.12. Pantalla principal para la operación del banco de ensayos	98
Figura 4.13. Pantalla P&ID del programa de control.....	99
Figura 4.14. Pantalla V-I del programa de control.....	99
Figura 4.15. Pantalla GRÁFICOS del programa de control.....	100
Figura 4.16. Pantalla ENSAYOS del programa de control.....	100
Figura 4.17. Fotografías del <i>stack</i> de electrólisis y de su integración en el banco de ensayos	103
Figura 5.1. Esquema del procedimiento para la realización de una curva V-I.....	108
Figura 5.2. Tiempos de adquisición de cada escalón k de intensidad de la curva V-I [90]	109
Figura 5.3. Procedimiento general para el tratamiento de datos	110
Figura 6.1. Evolución de la intensidad aplicada, la presión de operación y la temperatura del sistema frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00).....	112
Figura 6.2. Evolución de las diferentes presiones del sistema frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00).....	114
Figura 6.3. Evolución de las diferentes temperaturas de operación frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00).....	115
Figura 6.4. Evolución del caudal de hidrógeno producido frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)	115
Figura 6.5. Evolución del control de niveles frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00).....	116
Figura 6.6. Evolución de la potencia eléctrica, potencia de refrigeración y calor generado, frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00).....	117
Figura 6.7. Voltaje del <i>stack</i> (izquierda) y eficiencia de voltaje (derecha) frente a densidad de corriente para el estado de referencia (E00)	118

Figura 6.8. Voltaje de celdas frente a densidad de corriente (izquierda) y distribución del voltaje de celdas correspondiente a $0,4 \text{ A/cm}^2$ (derecha) para las condiciones del estado de referencia (E00).....	118
Figura 6.9. Caudal de hidrógeno producido (izquierda) y la eficiencia faradaica (derecha) frente a densidad de corriente para el estado de referencia (E00).....	119
Figura 6.10. Análisis de los gases producidos, HTO (izquierda) y OTH (derecha) frente a la densidad de corriente para el estado de referencia (E00).....	119
Figura 6.11. Secuencia de imágenes térmicas obtenidas del <i>stack</i> durante la etapa de arranque tomadas en el ensayo de referencia (E00)	120
Figura 6.12. Resultados de termografía obtenidos a 500 A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)	121
Figura 6.13. Resultados de termografía obtenidos a 300A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)	121
Figura 6.14. Resultados de termografía obtenidos a 0A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)	121
Figura 6.15. Curva V-i en función de la presión de operación (Ensayos E00, E01 y E02)	122
Figura 6.16. Caudal de hidrógeno producido en función de la presión de operación (Ensayos E00, E01 y E02)	123
Figura 6.17. Análisis de la pureza de los gases en función de la presión (Ensayos E00, E01 y E02)	123
Figura 6.18. Curva V-i en función de la temperatura de operación (Ensayos E03, E04 y E02)	124
Figura 6.19. Caudal de hidrógeno producido en función de la temperatura de operación (Ensayos E03, E04 y E05).....	125
Figura 6.20. Pureza de los gases en función de la temperatura (Ensayos E03, E04 y E05)	125
Figura 6.21. Curva V-i en función de la concentración de KOH (Ensayos E05, E06 y E07)	126
Figura 6.22. Curva experimental de conductividad frente a la concentración de electrolito en función de la temperatura desarrollada en el marco de la tesis	126
Figura 6.23. Caudal de hidrógeno en función de la concentración de KOH (Ensayos E05, E06 y E07)	127

Figura 6.24. Análisis de la pureza de los gases en función de la concentración de KOH (Ensayos E00, E05 y E06).....	127
Figura 7.1. Procedimiento seguido para el modelo matemático de la curva de polarización	137
Figura 7.2. Simulación de la curva de polarización en función de la temperatura a 7 bares y 35% KOH.....	139
Figura 7.3. Simulación de la curva de polarización en función de la presión a 75 °C y 35% KOH	139
Figura 7.4. Simulación de la eficiencia de Faraday en función de la temperatura a 7 bares y 35% KOH.....	140
Figura 7.5. Simulación del comportamiento del HTO en función de la temperatura a 7 bar y 35% KOH.....	141
Figura 7.6. Simulación del comportamiento del HTO en función de la presión a 75°C y 35% KOH	141
Figura 8.1. Entorno de <i>Aspen Custom Modeler</i> [112].....	143
Figura 8.2. Integración de una unidad de operación creada con ACM con el entorno de Aspen Plus [112]	144
Figura 8.3. Metodología llevada a cabo para el desarrollo de un modelo en ACM y su integración en Aspen Plus	145
Figura 8.4. Esquema del sistema de electrólisis alcalina objeto de este estudio.....	145
Figura 8.5. Unidad de operación STACK creada con <i>Aspen Custom Modeler</i>	148
Figura 8.6. Modelización de los depósitos separadores en Aspen Plus	152
Figura 8.7. Modelización de las bombas en Aspen Plus	152
Figura 8.8. Modelización de los intercambiadores de placas en Aspen Plus	153
Figura 8.9. Modelización de las trampas de condensados en Aspen Plus.....	154
Figura 8.10. Modelo creado en ACM para el intercambiador de calor por aire en Aspen Plus	154
Figura 8.11. Comparación de resultados obtenidos para el voltaje variando la temperatura de operación (°C).....	156

Figura 8.12. Comparación de resultados obtenidos para el voltaje variando la presión de operación (bar)	156
Figura 8.13. Comparación de resultados para la eficiencia de Faraday variando la temperatura de operación (°C).....	158
Figura 8.14. Comparación de resultados para la HTO variando la temperatura de operación (°C)	159
Figura 8.15. Comparación de resultados para el HTO variando la presión de operación (bar)	159
Figura 9.1. Interacciones entre los dominios de la energía, la entropía y la exergía [115].	162
Figura 10.1. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el voltaje del <i>stack</i> y potencia eléctrica requerida en la electrólisis	169
Figura 10.2. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el voltaje de celda y los sobrepotenciales	169
Figura 10.3. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el calor generado, energía térmica necesaria en el proceso de electrólisis y exceso de calor resultante	170
Figura 10.4. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el flujo de hidrógeno y contenido de hidrógeno en oxígeno (HTO)	170
Figura 10.5. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre la eficiencia de voltaje y eficiencia faradaica.	171
Figura 10.6. Análisis de sensibilidad del voltaje del <i>stack</i> llevado a cabo con el modelo Aspen Plus	172
Figura 10.7. Balances de materia y energía de la planta de electrólisis en el punto de funcionamiento 0,42 A/cm ² a las condiciones de referencia (75°C, 7 bares, 35% KOH)..	173
Figura 10.8. Análisis de los consumos auxiliares del sistema (izquierda) y su influencia en la eficiencia global (derecha) para el caso de referencia (7 bar, 75 °C, 35%KOH)	174
Figura 10.9. Análisis de consumos sistemas auxiliares para el punto de funcionamiento 0,42 A/cm ² ; distribución del consumo eléctrico (izquierda) por componentes en las condiciones del estado de referencia (7 bar, 75 °C, 35 % KOH); influencia de la presión y la temperatura sobre los consumos de los sistemas auxiliares (derecha).	175

Figura 10.10. Mapa de operación de la eficiencia global a diferentes temperaturas y presiones: en el punto de funcionamiento 0,25 A/cm ² (izquierda) y en el punto de funcionamiento 0,42 A/cm ² (derecha).....	176
Figura 10.11. Balances de exergía de la planta de electrólisis alcalina en condiciones de referencia (7 bares, 75°C, 35% KOH) para el punto de funcionamiento 0,42 A/cm ²	177
Figura 10.12. Distribución porcentual de destrucción de exergía (izquierda) y pérdidas de energía (derecha) por componente en el estado de referencia (7 bar, 75°C) para el punto de funcionamiento 0,42 A/cm ²	178
Figura 10.13. Análisis de la eficiencia energética y exergética del sistema (izquierda) y la energía y exergía contenida en el hidrógeno producido (derecha) frente a densidad de corriente en las condiciones de referencia (7 bar, 75°C, 35% KOH)	178
Figura 10.14. Análisis de la eficiencia exergética (izquierda) y la destrucción de exergía (derecha) de la planta de electrólisis a diferentes densidades de corriente y diferentes temperaturas (7 bares, 35 %KOH)	179
Figura 10.15. Perfil de potencia correspondiente a una instalación fotovoltaica solar (izquierda) y a una instalación eólica (derecha). Ambas de 15 kW eléctricos de potencia pico.	180
Figura 10.16. Resultados obtenidos en Aspen Plus para el perfil fotovoltaico a) voltaje del <i>stack</i> ; b) eficiencia del sistema; c) volumen de hidrógeno total producido; d) flujo de hidrógeno y HTO.....	181
Figura 10.17. Resultados obtenidos en Aspen Plus para el perfil eólico a) voltaje del <i>stack</i> ; b) eficiencia del sistema; c) volumen de hidrógeno total producido; d) flujo de hidrógeno y HTO.....	182
Figura 10.18. Evolución del CAPEX de un sistema de electrólisis alcalino en función de la capacidad de producción (datos recopilados en 2018).....	183
Figura 10.19. Coste del hidrógeno (LCOE, €/kg) en función del coste de la electricidad, para planta de electrólisis alcalina de 10 kW, 250 kW y 1 MW	185
Figura 10.20. Coste del hidrógeno (LCOE, €/kg) en función de las horas de operación al año, para una planta de 15 kW, 250 kW y 1 MW	185

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Objetivos marcados por la Comisión Europea [9]	30
Tabla 1.2. Propiedades del hidrógeno [15].....	34
Tabla 1.3. Propiedades físicas de diversos combustibles [17]	36
Tabla 1.4. Densidades energéticas de diversos combustibles [3].....	36
Tabla 1.5. Ventajas e inconvenientes de las diferentes técnicas de producción de H ₂ a partir de hidrocarburos [22]	43
Tabla 2.1. Balance termodinámico de la electrólisis del agua a diferentes temperaturas (1 atm).....	55
Tabla 2.2. Procesos electrolíticos y sus características	64
Tabla 3.1. Estado del arte y objetivos futuros de los diferentes indicadores claves de funcionamiento dados por la FCHJU para producción de hidrógeno vía electrolítica [25].	80
Tabla 4.1. Parámetros de operación del banco de ensayos desarrollado.....	84
Tabla 4.2. Características de los depósitos separadores diseñados	87
Tabla 4.3. Límites de explosividad para el hidrógeno	93
Tabla 4.4. Bombas de recirculación de electrolito requeridas en la instalación	94
Tabla 4.5. Fuentes de alimentación continua	95
Tabla 4.6. Principales características del sistema de desionización instalado en el CNH2 .	96
Tabla 4.7. Descripción de los estados del banco de ensayos	102
Tabla 4.8. Parámetros de funcionamiento del <i>stack</i> de electrólisis.....	104
Tabla 5.1. Plan de ensayos experimentales definidos para el proyecto	106
Tabla 5.2. <i>Set-points</i> de la intensidad para la realización de la curva V-I	108
Tabla 5.3. Criterios de estabilidad para los inputs del sistema.....	109
Tabla 5.4. Precisión de equipos de medida utilizados en el banco de ensayos	110
Tabla 7.1. Coeficientes de las constantes viriales [97].....	133
Tabla 7.2. Coeficientes obtenidos para el modelo de la curva de polarización (Ecuación 7.16)	139

Tabla 7.3. Coeficientes obtenidos para el modelo de la eficiencia de Faraday (Ecuación 7.21)	140
Tabla 7.4. Coeficientes obtenidos para el modelo del HTO (Ecuación 7.23)	140
Tabla 8.1. Descripción de las unidades de operación involucradas en el proceso	147
Tabla 8.2. Descripción de las líneas de materia del proceso	147
Tabla 8.3. Descripción de las líneas de energía del proceso	147
Tabla 8.4. Ecuaciones propuestas y coeficientes para el modelo electroquímico de un <i>stack</i> de electrólisis alcalina [113]	149
Tabla 8.5. Parámetros de diseño de los componentes del balance de planta	155
Tabla 8.6. Errores asociados al modelo matemático para la curva de polarización	157
Tabla 8.7. Errores asociados al modelo matemático para la eficiencia de Faraday	158
Tabla 8.8. Errores asociados al modelo matemático para el HTO	160
Tabla 9.1. Comparación de las definiciones de energía y exergía	163
Tabla 9.2. Composición del ambiente de referencia y exergía química de los diferentes componentes [121]	166
Tabla 9.3. Valores de energía y exergía contenidas en el hidrógeno	167
Tabla 10.1. Datos de entrada para la simulación en el estado de referencia	172
Tabla 10.2. Flujo y composición de las diferentes corrientes materiales de la planta de electrólisis a 0,42 A/cm ² en condiciones de referencia (75°C, 7 bares)	174
Tabla 10.3. Energía, entropía y exergía de las corrientes materiales en condiciones de referencia (10 kW, 75°C, 7 bares)	176
Tabla 10.4. Energía y exergía para las corrientes de calor y trabajo en condiciones de referencia (10 kW, 75°C, 7 bares)	177
Tabla 10.5. Perfil de Alimentación Estándar utilizado en las simulaciones de energías renovables para modelar el comportamiento de un panel FV y una turbina eólica	180
Tabla 10.6. Parámetros de funcionamiento y cálculo del LCOE de hidrógeno para una planta de electrólisis de 15 kW, 250 kW y 1 MW de capacidad	184

NOMENCLATURA

ACRÓNIMOS	
ACM	Aspen Custom Modeler
AEL	Alkaline Electrolyser
AEM	Anion Exchange Membrane
ASPO	Association for the Study of Peak Oil and Gas
ATEX	Atmosfera Explosiva
ATR	Auto-thermal Reforming
BoP	Balance of Plant
CAES	Compressed Air Energy Storage
CAPEX	Capital Expenditure
CNH2	Centro Nacional del Hidrógeno
DF	Dark Fermentation
FCEV	Fuel Cell Electric Vehicle
FCHJU	Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking
FT	Transmisor de Flujo
GEI	Gases de Efecto Invernadero
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HHV	High Heating Value
HTO	Hydrogen to oxygen
KPI	Key Performance Indicators
LHV	Low Heating Value
LIE	Límite inferior de explosividad
OER	Oxygen Evolution Reaction
OPEX	Operational Expenditure
OTH	Oxygen to Hydrogen
PAE	Perfil de Alimentación Estándar
PEMEL	Polymer electrolyte membrane Electrolyser
PFD	Process Flow Diagram
PFSA	Perfluorosulfonic Acid
PGM	Platinum-Group Metals
PID	Proporcional-Integral-Derivativo
POX	Partial Oxidation
PSA	Pressure Swing Adsorption
PtG	Power to Gas
P&ID	Process and Instrumentation Diagram
RMS	Root-Mean Square
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SAI	Sistema de Alimentación Ininterrumpida
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
SMR	Steam Methane Reformer
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cells
TT	Transmisor de temperatura
WGS	Water Gas Shift

SIMBOLOS	
C	Consumo energético, kWh/Nm ³
D	Diámetro, mm
EX	Exergía, W
K	Constante de equilibrio
G	Energía libre de Gibbs, J
g	Energía libre de Gibbs específica, J/mol
H	Entalpía, J
h	Entalpía específica, J/mol
I	Intensidad de Corriente, A
i	Densidad de Corriente, mA/cm ²
M	Peso molecular, mol/l
m	Caudal másico, kg/s
n	Caudal molar, mol/s
η	Sobrepotenciales, V
P	Potencia, kW
p	Presión en la celda, atm ó Pa
Q	Flujo calor intercambiado, W
q	Caudal volumétrico, l/min o Nm ³ /h
S	Entropía, J/°C
s	Entropía, J/mol °C
T	Temperatura, °C
V	Potencial, V
R	Resistencias, ohm
n	Numero de celdas o número de muestras
W	Trabajo, W
PARAMETROS MODELO OD	
C	Parámetro relacionado con la pureza de gas (temperatura)
d	Parameter related to ohmic resistance (pressure)
E	Parámetro relacionado con la pureza de gas (presión)
f	Parámetro relacionado con la eficiencia de Faraday (temperatura)
r	Parámetro relacionado con la resistencia óhmica (temperatura), Ω m ²
s	Coefficiente para sobrevoltaje en los electrodos, V
t	Coefficiente para sobrevoltaje en los electrodos, m ² A ⁻¹
LETRAS GRIEGAS	
α	Coefficiente de transferencia de carga
β	Factor pre-exponencial para el cálculo de la densidad en función de la temperatura
μ	Viscosidad dinámica del fluido, kg/m·s
μ ⁰	Potencial químico
η	Eficiencia, %
ρ	Densidad, kg/m ³
Ψ	Coefficiente de aspas planas

SUBINDICES	
act	Activación
cell	Celda
conc	Concentración
D	Destruída
el	Eléctrico
e	Energético
ex	Exergético
excess	Exceso
F	Faraday
gen	Generado
in	Entra
IC	Intercambiador de calor
loss	Perdidas
mass	Materia
NET	Neto
p	Bomba
prod	Producido
ohm	Óhmico
out	Sale
Q	Calor
rev	Reversible
T	Total
th	Teórico
tn	Termoneutro
V	Voltaje
v	Ventilador
W	Trabajo

CONSTANTES	
F	Constante de Faraday, 96485 C/mol
R	Constante universal de los gases, 8,315 J/K·mol
Re	Número de Reynolds
z	Número de electrones intercambiados, igual a 2 en la electrólisis del agua
π	Numero pi 3,141592

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En el panorama energético actual, la energía es un problema sociopolítico fundamental. La competitividad y la productividad de la economía y, por lo tanto, el crecimiento y el bienestar, dependen de la energía. El momento económico actual se caracteriza por necesidades energéticas crecientes, precios elevados de las materias primas, responsabilidad medioambiental y tendencia a la globalización. Durante el siglo XX, la disponibilidad de los combustibles de origen fósil ha sido el gran motor del desarrollo. Sin embargo, el uso del petróleo y de otros combustibles fósiles, en cantidades tan importantes como se manejan en la actualidad, ha supuesto un impacto negativo en el medio ambiente, provocando un incremento exponencial de los gases de efecto invernadero y poniendo en peligro, por otro lado, el abastecimiento energético, debido al agotamiento de las reservas existentes. Todo esto puede llevar en un futuro a una situación crítica debido a un *modelo energético no sostenible* por la clara falta de los tres pilares básicos: Competitividad, Medioambiente y Seguridad de Abastecimiento [1].

1.1. ESCENARIO ENERGÉTICO ACTUAL

El siglo XX ha supuesto un gran crecimiento en la economía mundial y el nivel de vida de la sociedad. Gran parte de los avances logrados se deben al uso masivo de las fuentes energéticas basadas en los recursos fósiles: carbón, gas natural y petróleo. Sin embargo, a finales de los ochenta, el efecto de la producción energética a gran escala comenzó a ser motivo de preocupación ambiental, ya que el uso de estos recursos fósiles constituye una grave amenaza para el clima del planeta [2], [3].

Por otro lado, el modelo energético actual, basado en los combustibles fósiles presenta serios problemas de sostenibilidad, ya que son recursos finitos y agotables. Según la *Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas* (ASPO), el máximo en la extracción de petróleo tendrá lugar en la década de 2010-2020, momento a partir del cual se prevé un descenso significativo (Figura 1.1). Esta curva se conoce como Teoría del Pico de Hubbert [4], [5] y predice que la producción mundial de crudo (y otros combustibles fósiles) llegará a su cénit, y después decrecerá de forma tan rápida como alcanzó su máximo.

Figura 1.1. Extracción mundial de hidrocarburos y previsiones (2013). Teoría del pico de Hubbert [5]

A este problema debe añadirse que la mayoría de las reservas de petróleo y gas están localizadas en unos pocos países, especialmente países de Oriente Medio, donde se encuentran un 64% de las reservas mundiales, por lo que los precios se encuentran supeditados en cada momento a la situación geopolítica que existe en estos países. El nivel de reservas europeo está limitado en un 9% aproximadamente, por lo que Europa y su entorno dependen fundamentalmente de las reservas de estos países, estando sometidos a fluctuaciones en los precios del gas y el petróleo, así como a una mayor incertidumbre en el abastecimiento. Estos problemas son especialmente críticos en países como España, cuya dependencia energética del exterior es muy elevada, tal y como reflejan los principales indicadores de consumo energético. Así, en 2017, la dependencia energética de nuestro país alcanzó el 76,1% [6], suponiendo un incremento de casi cuatro puntos respecto a la registrada en 2016 y la más alta en seis años.

Según las proyecciones de las *Naciones Unidas*, Figura 1.2, la población mundial pasará de los 7 mil millones que se alcanzaron en 2011 a más de 10 mil millones para dentro de 90 años, por lo que el consumo energético mundial aumentará significativamente, siendo la demanda correspondiente al mundo en vías de desarrollo cada vez mayor [7].

Figura 1.2. Proyecciones para la población mundial y la demanda energética global [7]

Por otro lado, las emisiones mundiales de dióxido de carbono, uno de los principales gases de efecto invernadero y un factor que impulsa el cambio climático, aumentaron de 22400 millones de toneladas en 1990 a 35800 millones en 2013, lo que representa un incremento aproximado del 60 %. Este aumento de las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero (GEI) ha contribuido a que la temperatura promedio mundial esté actualmente 0,8 °C por encima de los niveles preindustriales, siendo el responsable de la mayor parte de estas emisiones el sector del transporte [8].

Ante esta situación, en febrero del 2005 entra en vigor el denominado Protocolo de Kioto, que establecía, por primera vez, objetivos de reducción de emisiones netas de gases de efecto invernadero para los principales países desarrollados. Las emisiones de gases de efecto invernadero de los países industrializados deberían reducirse al menos un 5% por debajo de los niveles de 1990 en el período 2008-2012.

Posteriormente, en 2015, Europa firma el denominado Acuerdo de París contra el cambio climático con el fin claro de limitar el aumento de la temperatura global media por debajo de 2 °C. Para lograr los objetivos del Acuerdo de París, el sistema energético global debe sufrir una transformación enorme, pasando de un modelo energético basado en combustibles fósiles a un modelo basado en energías renovables y en la eficiencia energética.

En base a esto, la Comisión Europea presenta en noviembre del 2016 el paquete '*Energía Limpia para todos los europeos*', cuyas propuestas y medidas, tienen como finalidad acelerar la transición energética hacia una energía limpia, manteniendo a la vez un sistema energético seguro y competitivo que permita la entrega de energía al consumidor a precios asequibles, favoreciendo el crecimiento y la creación de empleo [9]. Los objetivos marcados por la Comisión Europea se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Objetivos marcados por la Comisión Europea [9]

	OBJETIVOS COMISION EUROPEA		
Objetivos 2020	20% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990	20% de energías renovables en la UE	20% de mejora de eficiencia energética
Objetivos 2030	40% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990	32% de energías renovables en la UE	32,5% de mejora de eficiencia energética
Objetivos 2050	85-90% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990		

El nuevo modelo energético tendrá como elementos centrales la electrificación, la máxima integración de las energías renovables en el mix energético y la eficiencia energética, garantizando siempre la seguridad de suministro. En concreto, como se observa en la Figura 1.3, las energías renovables se presentan como herramienta imprescindible, pudiendo contribuir directamente en un 41 % a la reducción de las emisiones requerida y un 13 % adicional a través de la electrificación. Para conseguir este objetivo, la cuota global de consumo de energías renovables deber incrementar de 18% (actual) a 65 % en 2050 [10].

Figura 1.3. Evolución de la concentración de CO₂ equivalente (kt) y otros gases de efecto invernadero. Situación con políticas actuales (*Reference case*) comparado con la integración de energías renovables (*Re-map case*) [10]

1.2. PAPEL DEL HIDRÓGENO EN LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA

Ante este planteamiento, hay que tener en cuenta que actualmente, el sistema energético no está diseñado para la entrada masiva de energías renovables, ya que el aumento en el uso de energías renovables trae ventajas, pero también ciertas complicaciones. Entre ellas, la aleatoriedad en la generación de energía, que dificulta su ajuste, requiriendo el empleo de sistemas de almacenamiento energético potentes y flexibles que garanticen el suministro y aumenten la fiabilidad de las mismas [1]. En la Figura 1.4, se presentan los principales sistemas de almacenamiento que existen, según la capacidad de almacenamiento y el tiempo de descarga.

Figura 1.4. Sistemas de almacenamiento según capacidad y tiempo de descarga [11]

A día de hoy, los únicos sistemas operativos a gran escala son las centrales de bombeo hidroeléctricas, las cuales son capaces de almacenar electricidad durante largos periodos,

desde pocas horas a varios días. Sin embargo, su capacidad y el potencial de expansión están estrictamente limitados, entre otros, por factores geográficos y condiciones medioambientales. Por su parte, las reservas de aire comprimido (CAES, por sus siglas en inglés), pueden operar con rangos de potencia similar, pero se encuentran actualmente en fase de desarrollo y hasta ahora solamente unos pocos sistemas están en operación a lo largo del mundo, ya que, al igual que el bombeo hidráulico, están muy limitados por las condiciones geográficas.

El almacenamiento electroquímico, como el de las baterías, cubre un amplio rango de posibilidades y suele utilizarse a una escala media, con descargas menores de un día, estando su uso limitado por la baja densidad energética y su tiempo de vida útil. Aunque en este campo se están realizando muchos avances en los últimos años, enfocados al desarrollo de baterías avanzadas con alta eficiencia de almacenamiento y mayores capacidades de potencia, no llegan a cubrir el almacenamiento a gran escala. Por último, el almacenamiento en volantes de inercia o supercondensadores está limitado por la duración y capacidad.

Por lo tanto, solamente la utilización de **vectores energéticos químicos**, como el hidrógeno, se presenta como una alternativa viable para el almacenamiento a largo plazo o estacional de las fuentes de energías renovables. Las capacidades de almacenamiento químico en hidrógeno, teniendo en cuenta la conversión del mismo a electricidad, pueden alcanzar rangos de 10 GW de potencia, con ciclos de descarga de días a meses.

Esto hace que el hidrógeno pueda llegar a ser el nexo que falta en la transición energética: las energías renovables pueden ser utilizadas para producir hidrógeno a gran escala a través de la electrólisis del agua. Como se representa en la Figura 1.5, el hidrógeno como vector energético permitirá que grandes cantidades de energías renovables sean canalizadas en sectores donde la electrificación (y, por lo tanto, la descarbonización) es complicada como es el transporte, la edificación y la industria [12].

Figura 1.5. Principales funciones del hidrógeno en la transición energética [12]

- **Transporte:** Los vehículos de pila de combustible (FCVEs) ofrecen una opción de transporte baja en carbono cuando el hidrógeno es producido vía renovables y ofrecen un funcionamiento y unas prestaciones comparables al de los vehículos

convencionales. Los FCEVs son complementarios a los de baterías eléctricas y puedan superar muchas de las limitaciones que tienen estos. En el segmento de vehículos pesados (barcos, trenes, autobuses...) y para vehículos comerciales, el hidrógeno es la opción de descarbonización más prometedora frente al uso de baterías, dado que las baterías ofrecen una menor autonomía, necesitan mayores tiempos de recarga y presentan costes iniciales más altos. Por otro lado, la infraestructura de recarga de hidrógeno supone solo una décima parte del espacio que requiere la infraestructura para recarga rápida de baterías. En el caso de la aviación, el hidrógeno y los combustibles sintéticos a base de hidrógeno son la única opción de descarbonización a gran escala.

- Industria: El hidrógeno, es utilizado a gran escala en el sector de la industria como materia prima, por lo que, si es producido por fuentes bajas en carbono, se logra la descarbonización del proceso en el que se aplique.
- Edificios: electricidad y calefacción: Parte del uso del gas natural, como es el caso de la calefacción en edificios, puede ser sustituido por electrificación mediante bombas de calor. Sin embargo, esto solo se considera adecuado para edificios de nueva construcción, ya que la modernización de las instalaciones ya existentes puede ser muy costosa. A través de la inyección de hidrógeno en la red de gas natural, los sistemas actuales podrían seguir funcionando como hasta ahora, sin implantar modificaciones en las instalaciones, pero reduciendo las emisiones y, además, se abre la posibilidad del aumento de su eficiencia energética integrando sistemas de cogeneración basados en pilas de combustible. Por otro lado, la re-electrificación (producción de electricidad a través del gas generado) es una opción prometedora a largo plazo, cuando la integración de grandes cantidades de energías renovables haga que el almacenamiento estacional sea necesario para ajustar la estacionalidad de la demanda con la generación.

Por lo tanto, el hidrógeno jugará un papel esencial en el desarrollo de un nuevo sistema energético y en la integración de grandes cantidades de energías renovables, principalmente solar y eólica, a través de la electrólisis. De esta manera, el uso del hidrógeno no solo reducirá el volumen de emisiones, sino que además reducirá la dependencia de los combustibles fósiles y permitirá almacenar la electricidad procedente de energías renovables intermitentes, resolviendo así este problema y ofreciendo la posibilidad de almacenar y transportar esa energía.

El hidrógeno permitirá así una flexibilidad en el balance de la energía eléctrica, dirigiendo el escenario eléctrico hacia el diseño de redes inteligentes y distribuidas para abastecer de energía zonas alejadas o aisladas para la explotación de grandes recursos renovables lejos de los puntos de consumo a través de la producción de hidrógeno [13], [14].

1.3. HIDRÓGENO: ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, encontrándose en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales. En condiciones normales, es un elemento gaseoso, reactivo, insípido, incoloro e inodoro. Además, no es contaminante, ni tóxico, ni corrosivo, ni cancerígeno. Es más ligero que el aire y tiene una llama invisible. En la Tabla 1.2 se pueden observar algunas de sus propiedades principales.

Tabla 1.2. Propiedades del hidrógeno [15]

PROPIEDADES	VALOR
Densidad del hidrógeno gas	0,0893 kg/Nm ³
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/L
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm ³
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/L
Punto de ebullición/ Punto de fusión	20,28 K/14,02 K
Poder calorífico inferior	119,972 MJ/kg
Poder calorífico superior	141,890 MJ/kg
Límites de explosión	4-75 % de H ₂ en el aire
Límites de detonación	18,3-59,0 % de H ₂ en el aire
Temperaturas de combustión espontánea	858 K
Capacidad calorífica específica	C _p = 14,33 J/ (kg K)
Capacidad calorífica específica	C _v = 10,12 J/ (kg K)

Actualmente se producen en el mundo aproximadamente 65 millones de toneladas de hidrógeno destinadas principalmente a su uso como materia prima en el sector químico [16], concretamente para la producción de amoníaco y en refinerías para el hidrocrackeo y la desulfuración de los combustibles (ver Figura 1.6). Otros sectores que usan el hidrógeno son los productores de hierro y acero, los de materiales electrónicos, etc.

Figura 1.6. Demanda de producción de hidrógeno por sectores [16]

1.3.1. El Hidrógeno en la industria Química

El 89% del hidrógeno producido internacionalmente se utiliza en la industria química/refinería. El hidrógeno es un compuesto de gran interés en reacciones de adición,

en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos de reducción. A continuación, se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa [16]:

- Síntesis de amoníaco. El hidrógeno es utilizado para producir amoníaco (NH_3) a través del proceso de Haber-Bosch, que corresponde al 90% de la producción actual de amoníaco. El amoníaco es el químico sintético que más se fabrica en el mundo y es ampliamente utilizado en la agricultura ya que forma parte de los fertilizantes.
- Procesos de refinería. El hidrógeno se consume en el refinado de petróleo en distintos procesos tales como hidrocrackeo o hidrodesulfuración. Los procesos de hidrogenación (hidrocrackeo o crackeo catalítico en presencia de hidrógeno) en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. La hidrodesulfuración consiste en usar el hidrógeno para reducir el contenido de azufre de los combustibles. La demanda de hidrógeno en las refinerías ha aumentado a medida que ha aumentado la demanda de combustible y que las regulaciones sobre el contenido en azufre se han vuelto más estrictas.
- Tratamiento de carbón. Mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión y temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis, y gasificación hidrogenante).
- Aprovechamiento del gas de síntesis. La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina gas de síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.
- Síntesis orgánica. En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
- Síntesis inorgánica. El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc.

1.3.2. El Hidrógeno en la industria siderometalúrgica

En la industria siderúrgica, el mineral de hierro puede ser reducido empleando coque o un gas que contenga hidrógeno, monóxido de carbono, o mezclas de éstos. Además, en la

industria metalúrgica, el hidrógeno se emplea como agente reductor y en procesos de producción de otros metales no-férricos (como por ejemplo cobre, níquel, cobalto, molibdeno, uranio, etc.).

1.3.3. Hidrógeno como combustible

Desde el punto de vista energético, el hidrógeno cumple todas las condiciones para ser utilizado como combustible, ver Tabla 1.3. Muchas de sus propiedades físicas, son aún más ventajosas que las de otros combustibles como se la gasolina o el gas natural.

Tabla 1.3. Propiedades físicas de diversos combustibles [17]

COMBUSTIBLE						
COMBUSTIBLE	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Rango inflamabilidad (%)	Temperatura autoignición (°C)	Energía mín. ignición (mJ)	Temperatura llama (°C)
Metano	50,0	55,5	5-15	540-630	0,30	1914
Propano	45,6	50,3	2,1-9,5	450	0,30	1925
Metanol	18,0	22,7	6,7-36,0	460	0,14	1870
Hidrógeno	119,9	141,6	4,0-75,0	585	0,017	2207
Gasolina	43,4	46,5	1,3-7,1	260-460	0,29	2307
Diesel	42,5	45,7	0,6-5,5	180-320		2327

Se aprecia en la Tabla 1.4 que el hidrógeno es capaz de almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa que los demás combustibles, pero al ser tan ligero ($89,3 \text{ g/Nm}^3$), es el que menor energía por unidad de volumen almacena (aproximadamente la tercera parte del gas natural que se sirve canalizado).

Tabla 1.4. Densidades energéticas de diversos combustibles [3]

COMBUSTIBLE		ENERGÍA ALMACENADA		
TIPO	DENSIDAD (kg/m ³)	VOLUMEN (kW h / m ³)	VOLUMEN (kW h / Nm ³)	MASA (kW h / kg)
H ₂ líquido (1 bar; -252 °C)	70,71	2.375	3	33,59
H ₂ gas (300 bar; 25°C)	20,55	690		
H ₂ gas (700 bar; 25°C)	47,96	1.611		
Gas natural (1bar;25°C)	0,65	9,1	10	13,93
Butano líquido (25°C)	550	7.000	33	12,73
Gasolina	750	9.270	-	12,36

Un resumen de los aspectos más relevantes del hidrógeno como combustible se describen a continuación [16], [17], [18].

- El hidrógeno es el elemento más ligero, lo que es una gran ventaja en cuanto a seguridad, ya que se volatiliza muy rápido en el aire.
- Su elevada difusividad facilita la formación de mezclas combustible-aire mucho más homogéneas que con cualquier otro combustible.
- El hidrógeno es inflamable en un rango muy amplio de concentraciones (4-75% en aire) y resulta explosivo también en un rango bastante amplio (15-59%, a temperatura

atmosférica). Estos límites se expanden al aumentar la temperatura. Debido a esto, el hidrógeno es capaz de arder en mezclas pobres. Con ello se consigue una mayor facilidad de arranque (también relacionada con su baja energía de ignición), que la combustión sea más completa y una mejor economía del combustible. Además, la temperatura final de combustión es menor, minimizando la formación de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, desde el punto de vista de la seguridad es perjudicial que tenga un intervalo de inflamabilidad tan amplio y hay que tener especial cuidado cuando se trabaje con hidrógeno. Por otro lado, la ventaja es que probablemente el hidrógeno se queme antes de que se genere una mezcla explosiva (en el caso de la gasolina el límite de detonación es solo 1,1 %).

- Su alta temperatura de autoignición permite mayores relaciones de compresión, proporcionando mayores eficacias térmicas.
- El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energética volumétrica (relación energía/volumen) que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento, ver Figura 1.10

Figura 1.7. Comparación del volumen y el peso ocupado por los diferentes combustibles [17]

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados y ser utilizado en motores de combustión interna o en pilas de combustible.

1.3.3.1. Combustión directa

La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro. El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a 3.000°C , lo que acarrea problemas con los materiales de los equipos y por la generación de NO_x . Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado. Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica), consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas, desde ambiente hasta 500°C .

1.3.3.2. Combustible de motores

El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está atrayendo cada vez más interés. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaces que los que emplean gasolina. Si bien es posible quemarlo solo, actualmente suele mezclarse en proporciones pequeñas con otros combustibles como gas natural o diésel, para disminuir las emisiones de aplicaciones ya existentes y, en algunos casos, aumentar la eficiencia de los combustibles. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, aun cuando la combustión del hidrógeno es más limpia que la de los combustibles fósiles dado que el producto es agua o vapor de agua, la combustión siempre desencadena NO_x al reaccionar con el aire.

1.3.3.3. Pilas de combustible

Las pilas de combustible, Figura 1.8, son sistemas que producen energía eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre un combustible, generalmente basado en hidrógeno, y un oxidante (aire u oxígeno).

Figura 1.8. Esquema general de una celda de combustible PEM [19]

Su principio de funcionamiento, se basa en celdas electroquímicas, en cuyos electrodos se llevan a cabo las reacciones oportunas de hidrógeno y oxígeno para dar lugar a la generación de energía eléctrica obteniendo como subproductos únicamente agua y calor [19]. Las ventajas de las pilas de combustible podrían resumirse en los siguientes puntos:

- Es una tecnología limpia, que produce bajo impacto medioambiental. La emisión de gases contaminantes como CO, CO₂ y NO_x se ve significativamente reducida respecto a otros sistemas debido a la ausencia de combustión. Tampoco se producen emisiones de SO_x. La única emisión es agua.
- Se consiguen elevadas eficiencias ya que las celdas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot que describe los límites de la eficacia de las máquinas térmicas. Sus rendimientos eléctricos están entorno al 50-60%, pero si se tiene en cuenta la energía térmica que generan, el rendimiento total puede ascender hasta un 80 %.
- Son modulares, por lo tanto, se pueden apilar generando *stacks* de diferentes tamaños y, consecuentemente, de diferentes potencias, en función de las necesidades requeridas en cada caso.
- Flexibilidad de operación. Esta flexibilidad presenta un carácter dual, en cuanto al rango de aplicación y en cuanto el combustible utilizado. El carácter modular de las pilas de combustibles y su posible operación con combustibles distintos al hidrógeno permite obtener una gran variedad de potencias para usos tanto estacionarios (hospitales, viviendas), como móviles (sistema de transporte) y portátiles (teléfonos móviles, ordenadores).

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, Figura 1.9, que se clasifican en base al tipo de electrolito usado, ya que la naturaleza de éste determina las principales características de las pilas de combustible, su funcionamiento y las aplicaciones en las que puede ser integrada.

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana Intercambio Protónico	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxidos metálicos sólidos
Temperatura (°C)	80	150 – 200	650	1000
Reformado	Externo	Externo	Externo / Interno	Externo / Interno
Oxidante	O ₂ / Aire	O ₂ / Aire	CO ₂ / O ₂ / Aire	O ₂ / Aire
Eficiencia (sin cogeneración)	30 – 45%	40 – 45%	45 – 60%	45 – 60%
Eficiencia máxima (con cogeneración)	75%	85%	85%	85%
Rango de potencia	0,1 – 500 kW	5 – 200 kW	800 – 2.000 kW	2,5 – 100.000 kW
Aplicaciones del calor radiado	Calefacción o calentamiento de agua	Calefacción o calentamiento de agua	Vapor de alta presión	Agua caliente o vapor
Tiempo de arranque	segundos - minutos	1 – 4 horas	5 – 10 horas	30 – 50 minutos
Densidad de potencia (kW/m ²)	3,0 – 7,0	1,0 – 2,5	1,0 – 3,0	2,0 – 20
Catalizador	Pt, Pt/Ru	Pt	Ni	Ni, Perovskitas

Figura 1.9. Clasificación general de las pilas de combustible [19]

Hay que decir que las pilas de combustible poliméricas o de membrana de transferencia de protones (PEMFC) son el tipo de pila de combustible más desarrollado hasta la fecha por su empleo como sistema de propulsión en la automoción.

1.3.4. Otros usos

Además de los usos industriales del hidrógeno mencionados en los apartados anteriores, que son los de mayor volumen de utilización, el hidrógeno se utiliza también en otras aplicaciones como combustible aeroespacial, llamas de alta temperatura para corte y soldadura en la industria del metal, producción de semiconductores...

1.4. VIAS DE PRODUCCION DEL HIDRÓGENO

La principal ventaja del hidrógeno es que no es un recurso natural o una fuente de energía primaria, como pueden serlo el petróleo o el carbón, sino un portador de energía. Esto supone que se debe producir a partir de otras materias primas como agua, biomasa o recursos fósiles en las que se consume algún tipo de energía primaria, pudiendo luego ser transformado de nuevo en electricidad, o usado en otras aplicaciones como son el transporte o la industria química. En la Figura 1.10 se muestran las principales fuentes energéticas mediante las que se puede obtener hidrógeno (H_2), así como el procedimiento empleado para ello.

Figura 1.10. Esquema de los diferentes procesos para obtener H_2 [3]

Actualmente más del 96% de la producción de hidrógeno está basada en combustibles fósiles, Figura 1.11 [16]. De todos estos procesos, el más empleado en la industria es el reformado de gas natural con vapor de agua (SMR, *Steam Methane Reformer*), por su disponibilidad y facilidad de manejo [20]. El rendimiento de este proceso es de aproximadamente el 80% (medido respecto al poder calorífico inferior del H_2 producido y

del gas natural consumido). Se trata de una tecnología económica, que, junto a unidades de purificación, permite alcanzar un hidrógeno muy puro (99,999%). También se utilizan la gasificación y la pirolisis, particularmente en China y Australia. En todos estos procesos se requieren altas temperaturas y se genera CO₂, el cual es necesario secuestrar para lograr una producción “limpia” de hidrógeno [3]. Solo alrededor de un 4 % del hidrógeno producido a nivel global se obtiene a través de electrólisis.

Figura 1.11. Vías de producción de hidrógeno actuales [16]

1.4.1. Procesos de conversión química

Los procesos de conversión química se aplican principalmente sobre combustibles fósiles (carbón e hidrocarburos), aunque también pueden utilizarse algunos tipos de fuentes renovables, como la biomasa. En el caso de los procesos que emplean combustibles fósiles, es necesaria además la captura y el almacenamiento de CO₂, de cara a lograr un proceso sin la emisión de gases de efecto invernadero.

Reformado con vapor de agua

Actualmente, los procesos de reformado con vapor de agua son los más habituales y económicos para producir hidrógeno. Pueden ser aplicados a una gran cantidad de hidrocarburos y alcoholes, aunque el más utilizado, por su disponibilidad y facilidad de manejo, es el gas natural (ver Figura 1.12), siendo el principal método usado a nivel industrial para producir hidrógeno [3].

El reformado de gas natural con vapor de agua (SMR) es un proceso endotérmico, basado en la reacción del metano con vapor de agua a alta temperatura en presencia de un catalizador, con un rendimiento global del 80%, que tiene lugar en varias etapas. La primera fase del proceso es la del reformado propiamente dicho y se produce a temperaturas alrededor de 900-950 °C (Ecuación 1.1):

Figura 1.12. Esquema del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua [21]

En la siguiente fase del proceso, el CO que se produce en el reformador (Ecuación 1.1), se desplaza con agua (reacción de *water-gas shift*, WGS), según la Ecuación 1.2, para dar lugar a H_2 y CO_2 , en una reacción exotérmica. No obstante, el calor liberado en la fase de desplazamiento (Ecuación 1.2) no es suficiente para satisfacer la reacción de reformado, por lo que una parte del propio gas natural se emplea en una serie de quemadores para mantener la temperatura del reformador:

El hidrógeno generado como consecuencia de las reacciones anteriores contiene CO_2 , CO , vapor de agua y CH_4 , por lo que los gases producidos pasan por una serie de condensadores para eliminar el vapor de agua y posteriormente por un sistema PSA (*pressure swing adsorption*) para la purificación de la corriente de salida, de donde se obtiene hidrógeno con una pureza superior al 99,99% [21].

Oxidación parcial

La oxidación parcial (*partial oxidation*, POX) consiste en la oxidación incompleta de un hidrocarburo en la que el carbono sólo se oxida hasta CO , quedando libre el hidrógeno presente en la molécula. Generalmente se debe trabajar a altas temperaturas (1300-1500 °C) para reducir la formación de coque en el proceso. De forma general, se verifica la siguiente reacción (Ecuación 1.3) [21]:

El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO_2 o bien desplazándolo con agua para obtener hidrógeno y nuevamente CO_2 según la reacción de la Ecuación 1.2. Para el caso del gas natural, pueden obtenerse eficiencias del 70% [3], aunque se obtiene menos hidrógeno del que se obtendría en un reformador, por lo que habitualmente los métodos de POX se utilizan para hidrocarburos líquidos.

Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (*auto-thermal reforming*, ATR) es un método que combina los procesos anteriores (SMR y POX), de modo que el calor liberado en la oxidación parcial se aprovecha para el reformado, dando lugar a un balance energético neto nulo [3]. De forma general, el proceso viene dado por la siguiente reacción (Ecuación 1.4) [21]:

Al igual que en los métodos anteriores, el CO producido es desplazado con agua (WGS) para producir más hidrógeno y CO₂ según la Ecuación 1.2, obteniendo eficiencias similares a las de la oxidación parcial. La principal ventaja de este proceso sobre el reformado con vapor es que se puede iniciar y detener muy rápidamente, generando una mayor cantidad de hidrógeno que con los procesos de POX [21].

En la Tabla 1.5 se presenta una comparativa de las diferentes técnicas de reformado.

Tabla 1.5. Ventajas e inconvenientes de las diferentes técnicas de producción de H₂ a partir de hidrocarburos [22]

PROCESO	VENTAJAS	INCOVENIENTES
Reformado con Vapor de agua (SR)	Elevada experiencia industrial No requiere oxígeno Mejor relación H ₂ /CO ₂	Mayores emisiones a la atmósfera Reacción endotérmica
Oxidación parcial (PO)	No requiere catalizador Desplazamiento bajo del H ₂ . Reacción exotérmica	Baja relación H ₂ /CO. Elevadas temperaturas. Formación de coque. Unidad de separación para introducción de O ₂
Reformado autotérmico (AR)	Temperatura más baja que PO Desplazamiento bajo del HC Proceso autotérmico	Requerimientos de aire u oxígeno Limitada experiencia Requerimientos de aire u oxígeno

1.4.2. Gasificación

La gasificación es un proceso que consiste en tratar un combustible carbonoso con defecto de oxígeno y/o vapor de agua, lo que resulta en una combustión incompleta, para obtener un gas sintético formado principalmente por CO e H₂. Este proceso transcurre generalmente a una temperatura superior a los 700 °C, aunque cuanto mayor sea la temperatura menor será el porcentaje de inquemados. Los productos obtenidos deben ser sometidos posteriormente a una reacción de desplazamiento (WGS) para dar lugar a H₂ y CO₂. Se trata de un proceso que se aplica fundamentalmente al carbón, aunque también puede emplearse sobre otros combustibles como biomasa o diferentes tipos de residuos industriales [21]. En estos casos, resulta interesante el secuestro y captura de CO₂ para lograr un proceso sin emisiones de gases de efecto invernadero. Los diferentes tipos de gasificadores que existen pueden clasificarse en gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado y de arrastre, siendo estos últimos los que a mayor temperatura trabajan (hasta 1600 °C).

1.4.3. Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido mediante la acción directa de calor, en ausencia de agua u oxígeno. Los productos finales dependen de la temperatura y presión de la operación, de la naturaleza del combustible empleado y de los tiempos de permanencia del material. Para el caso de la biomasa, por ejemplo, la temperatura de operación oscila en torno a 450 °C, mientras que para el carbón (en forma de hulla) alcanza los 1200 °C. También puede ser interesante aplicar la pirólisis a residuos sólidos urbanos (RSU), para obtener líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtener H_2 [3].

De forma general, ya que no hay aire presente en el proceso, no se forman óxidos de carbono (CO , CO_2), por lo que no son necesarias reacciones secundarias (del tipo WGS) o procesos de purificación posteriores (como un sistema PSA), reduciendo así emisiones de efecto invernadero y logrando sistemas más simples [3].

1.4.4. Termólisis y ciclos termoquímicos

La termólisis consiste en la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación directa de una gran cantidad de calor, siempre y cuando esta proceda de una fuente externa (como, por ejemplo, energía solar concentrada o energía nuclear) y no del propio combustible. El proceso más directo para la producción de hidrógeno es la termólisis directa del agua, cuyo proceso se verifica a temperaturas superiores a los 2500 °C [21]. No obstante, las elevadas temperaturas necesarias hacen poco viable este proceso, tanto por la fuente de calor necesaria como por la estabilidad de los materiales a usar, por lo que deben buscarse otros métodos que permitan reducir la temperatura del mismo. La solución pasa por el uso de ciclos termoquímicos, basados en el uso de una serie de reacciones intermedias, que limitan la temperatura del proceso por debajo de los 1000 °C [3]. Actualmente existen más de 300 ciclos termoquímicos que pueden utilizarse para este fin, pero los más importantes son los ciclos azufre-yodo y los del tipo UT-3 [21]:

Los ciclos termoquímicos azufre-yodo (S-I) consisten en una serie reacciones, donde el ácido sulfúrico, por aplicación de calor (850 °C), se descompone en dióxido de azufre (SO_2), agua (H_2O) y oxígeno (O_2). Posteriormente, el SO_2 y el H_2O reaccionan con yodo para formar yoduro de hidrógeno (HI) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) que puede ser recuperado. Finalmente, el HI generado se descompone en yodo (I_2) e hidrógeno (H_2) en un proceso exotérmico, recuperándose nuevamente el yodo para el proceso anterior [21]. La eficiencia global del ciclo ronda el 40% [3].

Los ciclos termoquímicos del tipo UT-3 se basan en la hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro en una serie de reacciones en cadena que transcurren entre 200-750 °C, generando hidrógeno en el proceso [21].

1.4.5. Procesos biológicos

A parte de las tecnologías más asentadas para la producción de hidrógeno de manera renovable, existen otras opciones basadas en procesos biológicos que están atrayendo la atención de la comunidad científica. Se trata de tecnologías que aprovechan el metabolismo de diferentes microorganismos para la producción de hidrógeno a partir de biomasa. Aunque son varios los procesos biológicos de producción de hidrógeno, en este apartado se analiza la más prometedora actualmente que es la fermentación oscura [23].

La fermentación oscura (*dark fermentation*, DF) es un proceso biológico por el que bacterias anaerobias son capaces de producir H_2 a partir de materia orgánica rica en carbohidratos. Se trata de una tecnología versátil que permite el uso de diferentes sustratos, desde residuos agrícolas o industriales hasta aguas residuales. La DF se basa en la etapa acidogénica de la digestión anaerobia, un bioproceso económico y maduro. La producción de hidrógeno por DF está determinada por el biorreactor, el sustrato utilizado, las condiciones de operación (temperatura, pH y presión parcial de H_2) y por los microorganismos involucrados. Una ventaja de la fermentación oscura, es que se obtienen ácidos grasos volátiles como coproductos, que tienen un elevado potencial en aplicaciones biotecnológicas. Actualmente la tecnología se encuentra en un estado semi-industrial, y son varios los estudios que han reportado el diseño y operación de reactores con producciones en el rango de $5\text{-}15\text{ m}^3\text{ H}_2/\text{m}^3\text{ reactor por día}$. No obstante, a pesar de ser una tecnología prometedora, aún debe hacer frente a varios retos como el escalado industrial, la operación en continuo o la eficiencia.

1.4.6. Procesos electrolíticos

La electrólisis consiste en provocar una reacción no espontánea de reducción-oxidación mediante aplicación, por medio de una corriente eléctrica continua, de una diferencia de potencial tal que suministre la energía necesaria para que ocurra la separación de un compuesto en los elementos que lo conforman.

Aunque este proceso puede ser aplicado a diferentes sustancias para producir hidrógeno (alcoholes, algunos compuestos ácidos, sustancias orgánicas), los procesos electrolíticos con agua son los más importantes y estudiados.

Fotoelectrólisis

Los procesos fotoelectrolíticos utilizan energía solar para llevar a cabo la electrólisis, disociando directamente el agua en H_2 y O_2 . Permiten reducir costes sobre los procesos electrolíticos convencionales, pero requieren de semiconductores especiales y estables en el electrolito. Además, la eficiencia de conversión suele ser baja, en torno al 10-15%, aunque se han reportado importantes mejoras en los últimos años [3].

Electrólisis del agua

La electrólisis es un proceso electroquímico en el cual, a partir de electricidad, se obtiene hidrógeno y oxígeno a través de la descomposición de la molécula de agua. Se trata de un método que permite la producción de hidrógeno de manera limpia, siempre y cuando la energía que se utilice para el proceso provenga de fuentes no contaminantes.

En función de la temperatura de operación, la electrólisis se puede realizar a baja temperatura, a través de electrolizadores alcalinos (*alkaline electrolysis*, AEL) o de membrana de intercambio protónico (*proton exchange membrane water electrolysis*, PEMEL); o a alta temperatura, empleando para ello electrolizadores de óxido sólido (*solid oxide water electrolysis*, SOEL).

1.5. MOTIVACION DE LA TESIS

Como se ha visto, la electrólisis del agua, los ciclos termoquímicos y los procesos de fotocátalisis son algunos de los procesos de producción de hidrógeno más importantes no basados en combustibles fósiles. En la actualidad, las eficiencias de los dos últimos son demasiado bajas y económicamente se trata de procesos no competitivos. Sin embargo, la electrólisis del agua es una tecnología cada vez más prometedora para la producción de hidrógeno, siempre que la energía utilizada proceda de fuentes renovables como son la energía solar o eólica [24].

De hecho, la electrólisis del agua es la principal vía actualmente para producir hidrógeno mediante el uso de energías renovables. Su importancia generalizada frente al resto de tecnologías de producción de hidrógeno no basada en fósiles, se debe principalmente a que utiliza la electricidad como fuente primaria para la ruptura de la molécula de agua, son sistemas modulares y ofrece versatilidad para ser integrada con las distintas formas de producción renovable, así como la posibilidad de operar en régimen variable.

A día de hoy, la electrólisis alcalina es la tecnología más madura y desarrollada hasta la fecha de las tecnologías de producción de hidrógeno vía electrolítica debido, principalmente, a su bajo coste específico y a su disponibilidad para la producción de hidrógeno a gran escala. Diferentes fabricantes de electrolizadores alcalinos han comercializado sus equipos en las últimas décadas, existiendo equipos disponibles en el mercado con capacidades de producción de hasta 1500 Nm³/h de hidrógeno [25].

Con el objetivo de mejorar la eficiencia de estos sistemas y reducir los costes de operación (OPEX, *Operational Expenditures*) y reducir los costes de inversión (CAPEX, *Capital Expenditures*), la literatura refleja que los esfuerzos en I+D se están centrando principalmente en la mejora de los materiales utilizados para el proceso electrolítico y en la optimización de los diseños de las celdas [26].

Sin embargo, aunque el *stack* (celdas) es el corazón del sistema de electrólisis, ya que es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, la producción de hidrógeno y de oxígeno, hay que tener en cuenta que el diseño, configuración y control de los diferentes elementos del balance de planta (BoP) va a influir en el comportamiento de las celdas de electrólisis, así como en el coste, eficiencia y vida útil del sistema global de manera significativa. De hecho, el balance de planta (BoP) puede llegar a representar entre un 20 y un 35 % del coste total (CAPEX) de un electrolizador alcalino y la eficiencia del *stack* puede verse reducida considerablemente con los sistemas auxiliares [27], [28]. Por lo tanto, es necesario trabajar en el desarrollo de balances de planta optimizados para el funcionamiento de electrolizadores alimentados por energías renovables, identificar mejoras técnicas de los diferentes sistemas auxiliares y reducir las cargas parásitas durante la operación en condiciones parciales [29].

Una de las principales herramientas para el diseño y optimización de sistemas es la modelización. Actualmente, la mayoría de los modelos encontrados en literatura están enfocados en analizar el comportamiento eléctrico y térmico de las celdas electrolíticas mediante ecuaciones matemáticas que describen la curva de polarización, la producción de hidrógeno y la eficiencia frente a diferentes condiciones de funcionamiento [30].

En base a esto, en este trabajo se propone un modelo estacionario para simular una planta de electrólisis alcalina, considerando tanto el *stack* de electrólisis alcalina como todos los componentes que forman parte del sistema. Debido a la dificultad de implementar modelos matemáticos a nivel de sistemas de una manera sencilla y flexible, se ha utilizado Aspen Plus para el desarrollo de este modelo [31].

El modelo aquí presentado, será aplicable en un rango de operación muy amplio, permitiendo estudiar la influencia de la temperatura, la presión y la densidad de corriente en el comportamiento del sistema, optimizar la eficiencia global y minimizar los costes. Además, dicho modelo constituirá una herramienta muy potente para el desarrollo de estudios técnico-económicos de sistemas de electrólisis integrados con otros procesos.

1.6. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo y la validación experimental de un modelo para la simulación de sistemas de electrólisis alcalina que integre tanto el comportamiento de las celdas electrolíticas como todos los subsistemas que forman parte del balance de planta (BoP) del electrolizador.

Para la implementación de este modelo se ha utilizado uno de los simuladores de procesos más potentes hoy en día, Aspen Plus. El software Aspen Plus es uno de los más utilizados en la industria para la simulación de procesos, el diseño de equipos y la optimización de sistemas y permite llevar a cabo los diferentes balances de materia y energía,

de una forma rápida, facilitando todos los datos termodinámicos de las diferentes especies químicas involucradas en el proceso.

Sin embargo, Aspen Plus, al igual que otros simuladores químicos, no cuenta con los modelos electroquímicos y termodinámicos para poder simular las celdas de electrólisis. Para ello, en este trabajo se ha desarrollado un modelo matemático propio capaz de describir el comportamiento electroquímico de las celdas de electrólisis alcalina y se ha integrado posteriormente en Aspen Plus como una subrutina. Para llevar a cabo esto, se ha utilizado el *Aspen Custom Modeler* (ACM), una herramienta de *Aspen Plus* capaz de crear, editar y reutilizar modelos de unidades de proceso usando un código propio.

El resto de componentes del balance de planta se han modelizado con las unidades de operación standard incluidas en dicho programa. De esta manera, utilizando Aspen Plus se ha llevado a cabo la modelización de cada uno de los elementos que conforman el balance de planta del sistema de electrólisis, como son separadores gas-líquido, intercambiadores de calor, bombas y circuito de refrigeración entre otros, estableciendo un escenario base sobre el que llevar a cabo los estudios y las posteriores optimizaciones.

El modelo desarrollado ha permitido simular el funcionamiento de una planta de electrólisis completa de una manera precisa, rápida y flexible con los siguientes objetivos específicos:

- Estudios paramétricos para evaluar y predecir el comportamiento del sistema de electrólisis frente a diferentes condiciones de operación: análisis de sensibilidad.
- Análisis energéticos y exergéticos del sistema con el objetivo de maximizar la eficiencia global del sistema y reducir los costes operativos (OPEX).
- Diseño optimizado del balance de planta, incidiendo directamente en la minimización del coste de inversión (CAPEX).
- Estudios técnico-económicos de plantas de electrólisis integradas en otros procesos.

1.7. METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos indicados con anterioridad y desarrollar adecuadamente el modelo propuesto, la metodología llevada a cabo ha sido la que se muestra en la Figura 1.13.

- FASE 1. Desarrollo de un banco de ensayos de electrólisis alcalina

Para conseguir los objetivos propuestos en este proyecto es necesario un banco de ensayos donde llevar a cabo la caracterización de las celdas de electrólisis alcalina y la validación experimental del modelo de la planta de electrólisis. Por lo tanto, se ha desarrollado en el marco de la tesis un banco de ensayos capaz de testear celdas/*stacks* de electrólisis alcalina hasta una potencia de 15 kW (3 Nm³/h de hidrógeno producido).

Figura 1.13. Metodología seguida para el desarrollo de los objetivos de la tesis

- FASE 2. Caracterización de las celdas de electrólisis alcalina frente a diferentes condiciones

La caracterización de las celdas de electrólisis alcalina se ha llevado a cabo en el banco de ensayos desarrollado para tal efecto. Los datos experimentales obtenidos han sido la base para el desarrollo del modelo matemático que describe el comportamiento de las mismas. Esta caracterización se ha realizado a diferentes temperaturas, diferentes presiones, diferentes concentraciones de electrolito (disolución KOH) y diferentes densidades de corriente mediante la realización de curvas de polarización. Los ensayos se han realizado siguiendo protocolos perfectamente definidos y estandarizados de cara a obtener resultados precisos y reproducibles.

- FASE 3. Desarrollo de un modelo matemático capaz de describir el comportamiento de las celdas de electrólisis alcalina

Se ha desarrollado un modelo matemático (Modelo 0D) capaz de predecir el comportamiento electroquímico de las celdas de electrólisis alcalina, bajo diferentes

condiciones de operación (temperatura de funcionamiento, presión y densidad de corriente). El modelo propuesto es un modelo semi-empírico que permite calcular la curva de polarización, la eficiencia Faradaica (y por lo tanto el caudal de hidrógeno) y la pureza de los gases en función de la intensidad de corriente, empleando tantos principios físicos relacionados con el proceso de electrólisis, como métodos de ajuste estadístico.

Los diferentes parámetros definidos para el modelo han sido calculados mediante regresión no lineal, utilizando MATLAB, a partir de los datos experimentales obtenidos en los diferentes ensayos realizados en el banco de ensayos desarrollado. El modelo además ha sido validado, cuantificando las desviaciones que se producen y el error cometido.

- FASE 4. Integración del modelo 0D en Aspen Plus

Las ecuaciones matemáticas derivadas del paso anterior, han sido integradas en Aspen Plus, a través de una herramienta denominada *Aspen Custom Modeller* (ACM), que permite crear un bloque personalizado, a través de un lenguaje de programación propio. Este bloque personalizado es posteriormente incorporado en la librería de Aspen Plus y utilizado de la misma manera que las otras unidades de operación ya existentes.

- FASE 5. Desarrollo del modelo del sistema de electrólisis en Aspen Plus: Validación experimental

Posteriormente, el resto de componentes del balance de planta han sido modelizados a través de las diferentes operaciones unitarias estándar que Aspen Plus tiene para construir los procesos. El modelo planteado incluye todos los componentes que estarían presentes en una planta real de electrólisis alcalina.

De cara a evaluar el modelo desarrollado, se ha llevado a cabo la validación experimental del mismo mediante la comparación de los resultados obtenidos en la simulación y los resultados experimentales obtenidos en el banco de ensayos para unas condiciones de referencia establecidas.

- FASE 6. Simulaciones y resultados

Con el modelo obtenido se han llevado a cabo diferentes simulaciones y estudios sobre las plantas de electrólisis alcalina. Entre ellos, cabe destacar: estudio de sensibilidad y parametrización para estudiar el comportamiento de la planta frente a diferentes condiciones de operación, análisis de energía y exergía con el objetivo de optimizar la eficiencia global del proceso y detectar las pérdidas e irreversibilidad, estudio de la integración de la planta con energías renovables. Además, como complemento a lo anterior, se ha llevado a cabo un estudio económico basado en el cálculo del coste de la producción de hidrógeno para tres escalados diferentes y así determinar la viabilidad económica de dicha tecnología.

1.8. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS

La Memoria de tesis está dividida en **11 capítulos**, que se describen brevemente a continuación:

CAPITULO 1. Presenta el contexto y la problemática energética actual. Justifica el interés en el uso de hidrógeno como vector energético que puede mitigar los problemas de sostenibilidad del modelo energético actual, caracterizado por el agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles y el protagonismo del CO₂. Aunque actualmente más del 96 % del hidrógeno producido proviene de combustibles fósiles, se destaca la electrólisis como principal tecnología para la producción de un hidrógeno limpio y eficiente a través de energías renovables, como solar fotovoltaica y eólica. En base a esto, se establecen los antecedentes y la motivación del proyecto de tesis, así como los objetivos del mismo. Se detallan, además, la metodología empleada para alcanzar los objetivos planteados y la estructura de la memoria presentada.

CAPITULO 2. Este capítulo presenta el marco teórico, explicándose en detalle los fundamentos termodinámicos y electroquímicos de la electrólisis del agua y los parámetros que la caracterizan, así como un análisis comparativo de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno vía electrolítica existentes a día de hoy.

CAPITULO 3. Este capítulo presenta un estado del arte de la tecnología de electrólisis alcalina. Por un lado, se describe el principio básico de las celdas de electrólisis alcalina, así como los diferentes componentes y materiales que las componen. Por otro lado, se presenta la morfología de una planta de producción de hidrógeno basada en electrólisis alcalina, analizando cada uno de los elementos que constituyen el balance de planta. Se analiza el estado de desarrollo actual de dicha tecnología y los retos futuros.

CAPITULO 4. En este capítulo se describe el banco de ensayos desarrollado en el marco de este trabajo. Dicho banco de ensayos consiste en una instalación experimental que permite testear *stacks* de electrólisis alcalina con diferentes configuraciones y en un rango versátil de funcionamiento. En esta sección también se incluyen, las características técnicas del *stack* de electrólisis utilizado para establecer el modelo 0D.

CAPITULO 5. En este apartado se presenta el plan de ensayos planteado para la caracterización de las celdas de electrólisis alcalina en función de diferentes parámetros de operación, principalmente temperatura y presión, así como la metodología empleada para llevar a cabo la experimentación y el tratamiento de los datos.

CAPITULO 6. Los datos experimentales obtenidos, y que se recogen en este apartado, serán la base para el desarrollo del modelo. Además, los resultados obtenidos para el estado de referencia son analizados en detalle en este capítulo.

CAPITULO 7. En este apartado se describe la metodología seguida para el desarrollo de un modelo matemático que describa el comportamiento de un *stack* de electrólisis alcalina bajo diferentes condiciones de operación. Para ello, se determina qué tipo de modelo es el más adecuado y, en base a ello, se obtienen los parámetros que permiten predecir la curva de polarización, la eficiencia de Faraday y el contenido de hidrógeno y oxígeno en función de la densidad de corriente aplicada.

CAPITULO 8. En este apartado se presenta el modelo desarrollado en Aspen Plus para la planta de electrólisis alcalina que incluye tanto el *stack* de celdas electroquímicas como todos los componentes del balance de planta (BoP) del sistema. Aspen Plus ha sido utilizado por su gran potencia y flexibilidad. El modelo propuesto permite analizar y optimizar el funcionamiento y eficiencia del sistema completo, además de constituir una herramienta muy potente para llevar a cabo estudios técnico-económicos de sistemas de electrólisis alcalina integrados con otros procesos.

CAPITULO 9. Este capítulo se centra en definir los conceptos fundamentales y principios básicos de energía, entropía y exergía, así como establecer la metodología para llevar a cabo el análisis exergético de una planta de electrólisis alcalina utilizando el modelo desarrollado en Aspen Plus. El objetivo de este análisis es evaluar el comportamiento termodinámico del sistema completo, identificando las fuentes de destrucción de exergía y de esta manera, desarrollar estrategias de optimización de eficiencia y reducción de costes desde el punto de vista energético.

CAPITULO 10. En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes simulaciones llevadas a cabo con el modelo desarrollado en ASPEN Plus. En primer lugar, el *stack* ha sido estudiado en profundidad, de cara a entender los efectos de la temperatura, la presión y la densidad de corriente sobre el comportamiento electroquímico y termodinámico de las celdas de electrólisis. En segundo lugar, se ha evaluado todo el sistema con el objetivo de analizar el balance de planta y llevar a cabo un análisis energético y exergético que permita la optimización de la eficiencia del sistema de electrólisis completo. Por último, se han realizado diferentes simulaciones del proceso integrado con energías renovables para evaluar el funcionamiento de la planta integrada aplicando perfiles de potencia dinámicos. Como complemento a todo lo anterior, se ha calculado el coste de producción de hidrógeno para diferentes escalados, analizando la viabilidad económica de la tecnología y de la planta propuesta.

CAPITULO 11. Es la parte final del proyecto: se realiza un análisis y una discusión de los resultados, presentando los resultados alcanzados en el proyecto, las principales conclusiones extraídas y posibles trabajos futuros.

Capítulo 2

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS DEL AGUA

Este capítulo presenta los fundamentos termodinámicos y electroquímicos de la electrólisis de agua y los parámetros que la caracterizan, así como un análisis comparativo de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno vía electrolítica existentes.

2.1. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA

La electrólisis del agua es un proceso conocido desde hace más de 200 años [32]. En términos generales, consiste en una reacción no espontánea de reducción-oxidación mediante la aplicación de una corriente eléctrica continua que suministra la energía necesaria para que ocurra la descomposición de la molécula de agua en los elementos que la conforman. La reacción global viene dada por la Ecuación 2.1:

La corriente eléctrica continua se aplica mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica. El electrodo positivo (+) se conoce como ánodo (semirreacción de producción de oxígeno, OER) y el negativo (-) se conoce como cátodo (semirreacción de producción de hidrógeno, HER). En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre éstos y los iones. Los iones negativos o aniones ceden electrones y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo. En base a esto, tiene lugar la formación de nuevas sustancias, que en la electrólisis del agua son el hidrógeno, H_2 , y el oxígeno, O_2 . Las reacciones que tienen lugar en cada electrodo dependerán del pH y son explicadas posteriormente en función del tipo de electrólisis.

2.2. TERMODINÁMICA DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA

La electrólisis es un proceso no espontáneo ($\Delta G > 0$) y, por tanto, requiere de un aporte energético externo. Dicho aporte puede determinarse mediante la *Primera Ley de la Termodinámica*, según la Ecuación 2.2 :

$$\Delta G (T, P) = \Delta H (T, P) - T \cdot \Delta S (T, P) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Para analizar termodinámicamente esta reacción, se consideran las siguientes simplificaciones [33]:

- Las fases gas y líquida están completamente separadas.
- Hidrógeno y oxígeno se comportan como gases ideales.
- Se considera que el agua líquida es incompresible. La compresibilidad del agua a 500kPa es de tan sólo el 0,02%.

Por lo tanto, las variaciones de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de la Ecuación 2.2 se calcularían con referencia al hidrógeno, oxígeno y agua pura en condiciones normales de presión y temperatura, de manera que las variaciones de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) serían la diferencia entre la entalpía y la entropía respectivamente de los productos de la reacción (H_2 y O_2) y la de los reactantes (H_2O). Para el caso de la electrólisis del agua, las ecuaciones son:

$$\Delta H(T, P) = (\Delta H_{H_2}(T, P) + \frac{1}{2} \Delta H_{O_2}(T, P)) - \Delta H_{H_2O}(T, P) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$\Delta S(T, P) = (\Delta S_{H_2}(T, P) + \frac{1}{2} \Delta S_{O_2}(T, P)) - \Delta S_{H_2O}(T, P) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

De este modo, atendiendo a la Ecuación 2.2, la energía total que debe aportarse para que tenga lugar la electrólisis del agua vendrá definida por la entalpía de reacción (ΔH), de la cual una parte tiene un origen térmico ($T \cdot \Delta S$) que representa las irreversibilidades del sistema, y la otra un origen eléctrico (ΔG , energía libre de Gibbs). Dado que, en un proceso electroquímico a presión y temperatura constante, todo el trabajo reversible es energía eléctrica. En la tabla 2.1 se muestran los valores de ΔH , $T \cdot \Delta S$ y ΔG , tanto en condiciones estándar (25°C y 1 atm) como a 1000°C y 1 atm.

Tabla 2.1. Balance termodinámico de la electrólisis del agua a diferentes temperaturas (1 atm)

	ΔH (kJ/mol)	$T \cdot \Delta S$ (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
25°C	286,43	48,72	237,75
1000°C	249,87	72,17	177,66

Como el poder calorífico inferior del hidrógeno es de 241,8 kJ/mol, resulta que a 25°C se consumen 237,75 kJ eléctricos por cada 241,8 kJ contenidos en el hidrógeno, es decir, se producen 1,02 kJ de H_2 por cada kJ eléctrico consumido. Sin embargo, si la reacción transcurre a 1000°C se producen 1,36 kJ de H_2 por kJ eléctrico consumido [33].

Estos valores se pueden observar en la Figura 2.1, donde se muestra cómo los diferentes términos de la Ecuación 2.2 varían en función de la temperatura. Se observa que la demanda eléctrica disminuye a medida que la temperatura aumenta, siendo la reducción mucho más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua en lugar de agua líquida (a partir de 100 °C). También se aprecia en esta figura que dicha demanda eléctrica se reduce principalmente porque aumenta la demanda térmica ($T \cdot \Delta S$), que a 1000 °C representa un 30% de la energía contenida en el hidrógeno producido.

Figura 2.1. Termodinámica de la electrólisis del agua [34]: (izquierda) influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del agua a 1 bar; (derecha) dependencia del voltaje reversible y termoneutro con la temperatura a 1 bar

2.2.1. Voltaje reversible

Como se ha definido anteriormente, el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno mediante el aporte de una corriente eléctrica continua entre el ánodo y el cátodo. La diferencia de potencial entre ambos electrodos se conoce como potencial o voltaje de celda de equilibrio (V_{rev}) y representa la barrera energética mínima teórica que se debe superar para que tenga lugar el proceso. Puede calcularse a partir de la energía libre de Gibbs, ΔG , que se relaciona con el trabajo eléctrico necesario, mediante la *Ley de Faraday* [35], según la Ecuación 2.5:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

En condiciones de equilibrio (25°C, 1 atm), se puede definir el potencial de equilibrio o reversible a través de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, siendo z el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y F la constante de Faraday. De este modo, sustituyendo en la Ecuación 2.5 los diferentes valores, se obtiene la cantidad de energía eléctrica mínima que se necesita aportar para producir hidrógeno en esas condiciones:

$$\Delta G = \Delta G^\circ = 237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow V_{rev} = V^\circ_{rev} = \frac{\Delta G^\circ}{z \cdot F} = 1,23\text{V} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Por lo tanto, la tensión termodinámica mínima para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno a 25°C y 1 atm es 1,23V, si todo fuese ideal y no hubiese resistencias. El valor del voltaje reversible en otras condiciones diferentes al estándar, viene dado por la *Ecuación de Nernst*, que relaciona el potencial electroquímico y la concentración de las actividades de las especies implicadas, según la Ecuación 2.7:

$$V_{\text{rev}} = V^{\circ}_{\text{rev}} + \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln K, \text{ con } K = \frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

2.2.2. Voltaje termoneutro

Cuando el proceso electrolítico se realiza en condiciones adiabáticas (sin generación, ni absorción de calor), la entalpía de la reacción total (ΔH) debe ser suministrada por corriente eléctrica. El voltaje necesario se denomina voltaje termoneutro (V_{tn}) que, de forma análoga al voltaje reversible, se relaciona con la entalpía a través de la Ecuación 2.8 [35]:

$$V_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} = 1.48V \quad \text{Ecuación 2.8}$$

En condiciones de equilibrio (25°C, 1 atm), sustituyendo en la Ecuación 2.8 se obtiene el voltaje termoneutro (V°_{tn}) que resulta ser 1,48 V.

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} = 286,43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow V_{\text{tn}} = V^{\circ}_{\text{tn}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{z \cdot F} = 1,48V \quad \text{Ecuación 2.9}$$

La diferencia entre el voltaje reversible y el termoneutro se conoce como voltaje térmico o entrópico y representa la sobretensión mínima con respecto al voltaje reversible que debe aplicarse a la celda de electrólisis para iniciar la reacción de descomposición del agua. En condiciones estándar esta potencial es de 0,25 V [36].

2.2.3. Voltaje real de operación

Como se ha indicado anteriormente, en condiciones estándar de operación se cumple que $V^{\circ}_{\text{rev}} = 1,23$ V y $V^{\circ}_{\text{tn}} = 1,48$ V, dependiendo ambos voltajes de la temperatura. Tal y como se observa en la Figura 2.1 (izquierda), el voltaje reversible disminuye de manera significativa con la temperatura mientras que el voltaje termoneutro permanece casi constante debido al hecho de que la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG), ante cambios en la temperatura, es compensada por la variación de la energía térmica ($T \cdot \Delta S$). La Figura 2.1 (derecha) permite además dividir el plano temperatura-potencial de celda en tres zonas diferentes donde puede operar una celda de electrólisis según el valor de tensión aplicada entre los electrodos de la celda y la temperatura de funcionamiento [34]:

- **Zona 3:** Si se aplica un voltaje inferior al voltaje reversible ($V_{\text{cell}} < V_{\text{rev}}$), la electrólisis es imposible. En este caso, no circula ninguna intensidad entre los electrodos de la celda, debido a que se aplica un voltaje inferior al reversible.
- **Zona 2:** Cuando se aplica un voltaje comprendido entre el voltaje reversible y el termoneutro ($V_{\text{tn}} > V_{\text{cell}} > V_{\text{rev}}$) para una presión y temperatura dadas, se produce la electrólisis siempre que se aporte energía térmica (Q_{heat}) de igual valor a la

diferencia entre el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado, según la Ecuación 2.10. Si no se aporta calor, el sistema se acaba enfriando y se detiene.

$$Q_{\text{zona 2}} = Q_{\text{heat}} = (V_{\text{tn}} - V_{\text{cell}}) \cdot I \quad \text{Ecuación 2.10}$$

- Zona 1: En esta región, al aplicar un voltaje superior al voltaje termoneutro se produce la electrólisis del agua y el exceso de energía aplicado se degrada en forma de energía térmica que debe ser evacuada por el sistema de refrigeración. El calor generado (Q_{gen}), viene definido por la Ecuación 2.11 :

$$Q_{\text{zona 1}} = Q_{\text{gen}} = (V_{\text{cell}} - V_{\text{tn}}) \cdot I \quad \text{Ecuación 2.11}$$

2.3. CARACTERIZACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTRÓLISIS

2.3.1. Voltaje real de operación en una celda de electrólisis

A efectos prácticos, cuando una celda de electrólisis entra en operación, la tensión siempre es mayor que el voltaje reversible (V_{rev}) e incluso mayor que el voltaje termoneutro (V_{tn}), a causa de las irreversibilidades del proceso [37]. Por este motivo los electrolizadores comerciales habitualmente trabajan en la Zona 1 representada en la Figura 2.1 (derecha).

2.3.1.1. Aspectos cinéticos: sobrepotenciales del proceso

En general, el voltaje de una celda electrolítica (V_{cell}) viene dado por la suma de las contribuciones del voltaje reversible y de una serie de sobrepotenciales (η). Estos sobrepotenciales, causados por las irreversibilidades del proceso, pueden clasificarse en sobrevoltajes de activación, sobrevoltajes óhmicos y sobrevoltajes de concentración [32], [33], [38]:

- Sobrevoltaje de activación o de transferencia (η_{act}): Debido a la energía de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. Se trata de una pérdida motivada por el hecho de estar limitada la velocidad de transferencia de carga. La elección de un catalizador adecuado y el incremento de la temperatura de operación pueden disminuir el valor de este sobrevoltaje. Para el cálculo del sobrepotencial de activación de ambos electrodos se utiliza la ecuación de *Butler-Volmer*, Ecuación 2.12, que describe la dependencia de la densidad de corriente con el potencial del electrodo.

$$\eta_{\text{act}} = \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot F} \right) \sinh^{-1} \left(\frac{i_{\text{act}}}{2 \cdot i_{i0}} \right) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

- Sobrevoltaje óhmico (η_{ohm}): Debido a la resistencia iónica en el electrolito, a la resistencia eléctrica en los electrodos y colectores, y a la resistencia de contacto. Es proporcional a la densidad de corriente (según la *ley de Ohm*) y depende del tipo de

material utilizado, la geometría del *stack* y la temperatura de operación. Este sobrepotencial se calcula como una suma de las diferentes resistencias eléctricas (R_{el}) y podría expresarse según la Ecuación 2.13:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{el} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

- **Sobrevoltaje de concentración o de difusión (η_{conc}):** Debido a las limitaciones en el transporte de masa que se producen especialmente a altas densidades de corriente. La mayor influencia viene dada por las limitaciones en el transporte de los productos H_2 y O_2 , ya que si no son eliminados tan rápido como se producen, su concentración en el lugar de reacción aumenta, disminuyendo de esta manera la cinética de la reacción. Las pérdidas por concentración pueden ser despreciadas a bajas corrientes. Los sobrevoltajes por difusión pueden ser estimados a partir de la *ecuación de Nernst*, mediante la Ecuación 2.14:

$$\eta_{conc} = \frac{RT_i}{zF} \ln \frac{c_{i,1}}{c_{i,0}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Por lo tanto, el potencial total de un proceso de electrólisis vendrá dado por la suma algebraica de todos los sobrepotenciales indicados anteriormente según la Ecuación 2.15, ya que en la práctica no se presentan aislados. Sin embargo, normalmente alguno de estos sobrevoltajes es despreciable frente a los otros y la cinética de la reacción global estará, lógicamente, dominada por aquella etapa cuyo sobrevoltaje sea mayor.

$$V_{cell} = V_{rev} + (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \quad \text{Ecuación 2.15}$$

2.3.1.2. Curva característica V-I de un electrolizador: curva de polarización

La relación entre el voltaje y la intensidad de corriente de celda, proporciona la curva característica V-I o de polarización (Figura 2.2).

Figura 2.2. Curva de polarización característica de un electrolizador

Estas curvas características permiten analizar el comportamiento de una celda electrolítica, ya que a través de ella se puede estudiar la cinética de la reacción de electrólisis y determinar los diferentes puntos de operación. Además, la curva I-V pone de manifiesto el efecto de los sobrevoltajes debidos a las irreversibilidades y permite determinar la eficiencia del proceso [25]. Muchas veces, se suele expresar en términos de densidad de corriente (i) en lugar de intensidad (I) para poder establecer comparativas entre diferentes sistemas de electrólisis y diferentes tecnologías.

En la Figura 2.2 se observa que para densidades de corriente intermedias el comportamiento de la curva es lineal debido a que predominan los sobrepotenciales óhmicos. Sin embargo, para muy bajas densidades de corriente, se observa una pendiente mucho más pronunciada debido a los sobrepotenciales de activación. A altas densidades de corriente predominan los sobrepotenciales de concentración y la eficiencia del sistema se reduce de forma muy significativa, pudiendo originar graves daños en los componentes del sistema.

2.3.2. Hidrógeno producido: ley de Faraday

La intensidad de corriente empleada en la electrólisis determina directamente la cantidad de hidrógeno obtenido, siendo un parámetro crítico de operación. La *ley de Faraday* relaciona la cantidad de hidrógeno producida y la intensidad de corriente (I) asociada al proceso electroquímico mediante la Ecuación 2.16 [25] :

$$\dot{m}_{H_2,th} = \left(\frac{M}{F \cdot z} \right) I \quad \text{Ecuación 2.16}$$

La intensidad es directamente proporcional a la velocidad del proceso electroquímico, por lo que un aumento daría lugar a una mayor generación de hidrógeno.

2.3.3. Eficiencia

Para lograr una completa caracterización del proceso electrolítico, es importante conocer el valor de la eficiencia del mismo, según los siguientes criterios:

2.3.3.1. Eficiencia de voltaje

La eficiencia del voltaje (η_V) es el cociente ente el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado a la celda electrolítica, según la Ecuación 2.17:

$$\eta_V = \frac{V_{tn}}{V_{cell}} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Se trata de un parámetro de diseño muy útil para la optimización de los equipos de electrólisis, que puede incrementarse minimizando las resistencias eléctricas de cada uno de los componentes de la celda. Esta eficiencia cuantifica la idoneidad con la que la electrólisis

se efectúa, ya que las irreversibilidades que aparecen en este proceso se manifiestan en forma de sobrepotenciales como se ha indicado en la Ecuación 2.15.

Desde un punto de vista práctico, es posible operar un electrolizador con eficiencias de voltaje superiores al 100%: si el electrolizador opera con un voltaje inferior al voltaje termoneutro siempre que se aporte energía térmica al sistema.

2.3.3.2. Eficiencia de Faraday

La eficacia de corriente o de Faraday (η_F) establece la relación entre la cantidad de corriente teórica para producir la reacción (I_{th}) y la cantidad de corriente real que circula por el circuito, I , según la Ecuación 2.18:

$$\eta_F = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\dot{m}_{H_2,th}} \Rightarrow \frac{I_{th}}{I} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

Este parámetro proporciona información sobre la fracción de intensidad de corriente que circula por el sistema sin estar involucrada en el proceso electroquímico. La eficiencia de Faraday también se puede entender como la relación existente entre la producción de hidrógeno real y la máxima cantidad susceptible de producirse en función de la intensidad consumida [33].

2.3.3.3. Eficiencia global

La eficiencia global (η_e) se define como la relación existente entre la energía contenida en el hidrógeno producido (variación de entalpía del proceso) y la energía total aportada a la celda de electrólisis (P), incluyendo tanto el consumo eléctrico como la parte térmica, según Ecuación 2.19:

$$\eta_e = \frac{\Delta H}{P} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Si el único aporte energético al sistema es la energía eléctrica suministrada en los bornes del electrolizador, la energía térmica aplicada al sistema sería cero, el rendimiento de la celda de electrólisis sería igual al producto de la eficacia del voltaje y la eficacia de Faraday [33] y la anterior expresión sería equivalente a la Ecuación 2.20:

$$\eta_e = \eta_F \cdot \eta_V \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Por otro lado, aunque obtener una elevada eficiencia en la electrólisis es beneficioso, hay que tener en cuenta los costes de producción, ya que incrementar la producción de H_2 implica operar con voltajes cada vez superiores. En general, la mayoría de estos sistemas funcionan por encima de 1,9 V por celda para garantizar una cierta producción de H_2 [39].

2.3.3.4. Potencia y consumo energético

El consumo energético (C_e) se define como la potencia que se debe suministrar sobre una celda de electrólisis con el fin de producir un metro cúbico de hidrógeno durante una hora, siendo $\dot{Q}_{H_2}$ el caudal volumétrico de hidrógeno producido:

$$C_e = \frac{P}{\dot{Q}_{H_2}} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

2.4. TIPOS DE ELECTRÓLISIS

Existen dos parámetros fundamentales que definen el tipo de electrólisis que se realiza: temperatura y pH [32]. La dependencia de la temperatura, tal y como se ha indicado con anterioridad, influye fuertemente sobre el potencial necesario para la electrólisis, ya que el voltaje reversible tiende a disminuir a medida que aumenta el aporte térmico ($T \cdot \Delta S$), siguiendo la dependencia de la energía libre de Gibbs (ΔG) con la temperatura. De este modo, atendiendo a la temperatura del proceso, la electrólisis se puede realizar de dos maneras, a baja temperatura ($< 80^\circ\text{C}$) y a alta temperatura ($> 120^\circ\text{C}$).

En los procesos de electrólisis a baja temperatura, la temperatura de operación es habitualmente de $60\text{--}80^\circ\text{C}$, por lo que el consumo eléctrico resulta elevado, del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido. Este procedimiento, por tanto, sólo se justifica para producir hidrógeno *in-situ* en pequeñas cantidades y en ausencia de otro tipo de suministros, o bien, para la producción a gran escala de hidrógeno mediante su integración con energías renovables, en la que se busque una forma de almacenar el potencial renovable excedentario. Respecto al pH, cuando la electrólisis del agua tiene lugar en condiciones neutras ($\text{pH} = 7$), la diferencia teórica de potencial entre las semirreacciones de producción de oxígeno (OER, *oxygen evolution reaction*) y de hidrógeno (HER, *hydrogen evolution reaction*) es de 1,229 V, tal y como se muestra en la Figura 2.3.

Figura 2.3. Variación del potencial de cada una de las semirreacciones HER y OER respecto al pH [40]

Sin embargo, a medida que la electrólisis tiene lugar, el ánodo tiende a acidificarse por la generación de H^+ , mientras que el cátodo se alcaliniza porque se liberan grupos OH^- . Como consecuencia, el pH en torno a ánodo y cátodo varía, aumentando el voltaje termodinámico del proceso. Por este motivo, para un proceso eficiente, se requieren soluciones concentradas de H^+ (pH ácido) u OH^- (pH básico) para evitar sobrepotenciales de concentración, ya que son las especies iónicas más móviles [32].

Tal y como se observa en la Figura 2.3, aunque los potenciales característicos de cada semirreacción varían tanto en medio básico (+0,401V OER, -0829 HER) como en medio ácido (+1,229V OER, 0 HER), la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo siempre es de 1,23V. Esto permite definir dos medios para realizar la electrólisis a baja temperatura:

- *Electrólisis en medio básico:* en estos procesos, los iones OH^- son los encargados del transporte iónico. El electrolito es por lo general una disolución de KOH o de NaOH. Ánodo y cátodo se encuentran separados por un medio poroso (diafragma) que impide la mezcla de los gases generados en cada electrodo. Este es el principio fundamental de los **electrolizadores alcalinos AEL** (*alkaline electrolyser*), históricamente la tecnología que antes comenzó a desarrollarse, ya que en medios fuertemente básicos muchos metales se pasivan y se evita la corrosión.
- *Electrólisis en medio ácido:* en este caso, los iones H^+ son los encargados del transporte iónico, por lo que puede utilizarse como electrolito una disolución de H_2SO_4 o HCl. Sin embargo, los electrolizadores que utilizan electrolitos ácidos líquidos raramente existen debido a problemas de corrosión. El desarrollo de electrolitos poliméricos sólidos donde los H^+ permanecen confinados en el electrolito de la membrana para garantizar el transporte iónico y al mismo tiempo separar los gases, han permitido desarrollar esta tecnología, mediante el uso de **electrolizadores PEMEL**, *proton exchange membrane electrolyser*).

En la electrólisis a alta temperatura, el consumo de electricidad disminuye considerablemente, aunque se precisa disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura para poder llevar a cabo el proceso. Esto supone una oportunidad para utilizar el calor liberado por efecto Joule que inevitablemente se produce. El electrolito utilizado consiste en materiales cerámicos basados en óxidos sólidos capaces de intercambiar iones O^{2-} a alta temperatura. Esta tecnología se denomina **electrolizadores SOEL** (*solid oxide electrolyser*), y pueden operar hasta temperaturas de 1000 °C.

Por lo tanto, a día de hoy, las tres tecnologías principales para la electrólisis del agua son la electrólisis alcalina, la electrólisis PEM y la electrólisis de óxidos sólidos. En la Tabla 2.2 se muestra una comparativa de las principales características de los tres tipos [14], [25], [32], [36], [41].

2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS DEL AGUA

Tabla 2.2. Procesos electrolíticos y sus características

	TIPOS DE ELECTRÓLISIS		
	ALCALINA	ÁCIDA (PEM)	ÓXIDO SÓLIDO
Semi-reacciones	$2 \text{ OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{ H}_2\text{O} + 2\text{ e}^-$ $2 \text{ H}_2\text{O} + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + 2 \text{ OH}^-$	$\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2\text{ e}^-$ $2 \text{ H}^+ + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2$	$2 \text{ O}^{2-} \rightarrow \text{ O}_2 + 4\text{ e}^-$ $2 \text{ H}_2\text{O} + 4\text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ O}^{2-} + 2 \text{ H}_2$
Tipos de electrodos y catalizadores	Ánodo: Ni, Fe / aleaciones Ni, óxidos metálicos Cátodo: Acero+Ni / Ni-Co	Ánodo: Grafito-PTFE+Ti / RuO ₂ , IrO ₂ Cátodo: Grafito+Pt / Pt	Ánodo: cerámicos (Mn, La, Cr) / Ni Cátodo: Zr+Ni / CeOx
Tipo de electrolito	KOH (en torno al 35 wt%), NaOH (en torno al 20 wt%)	Electrolito polimérico sólido (PFSA, usualmente Nafion®)	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Sc ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO-ZrO ₂ , CaO-ZrO ₂
Medio separador	Diafragma (PAM, ZrO ₂ en PPS, NiO)	Membrana polimérica de intercambio protónico	Membrana cerámica
Ión	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Temperatura	60-85 °C (baja temperatura),	40-80 °C (baja temperatura),	800-1000 °C (alta temperatura)
Presión	1-30 bar	1-350 bar	1-5 bar
Consumo energético	5,0-5,9 kWh/Nm ³ de H ₂	5,0-6,5 kWh/Nm ³ de H ₂	3,2-3,5 kWh/Nm ³ de H ₂
Eficiencia (LHV)	50-60%	50-60%	80-95%
Costes del sistema	1000-1500 €/kW (tecnología muy madura y comercial)	1900-2300 €/kW (comercial a media y pequeña escala)	Tecnología en fase de desarrollo
Capacidad	1-500 Nm ³ /h	1-230 Nm ³ /h	< 1 Nm ³ /h
Densidad de corriente	0,2-0,5 A/cm ²	0-2 A/cm ²	0-2 A/cm ²
Ventajas	Actualmente, tecnología comercial de menor coste y mayor eficiencia Tecnologías muy desarrolladas comercialmente	Electrolito sólido (no corrosivo) Posibilidad de operación a altas densidades de corriente, lo que permite diseños compactos Producción de gas a alta presión Permite alta presión diferencial	Electrolito sólido (no corrosivo) Utiliza energía térmica para reducir consumo de electricidad Menos requisitos de pureza agua Producción de gas a alta presión
Desventajas	Bajas densidades de corriente Electrolito limita la respuesta y aumenta el mantenimiento Necesaria compresión auxiliar Etapas adicionales de purificación	Elevados costes de las membranas poliméricas y los catalizadores de metales nobles Agua de alimentación ultra-pura	El ciclo térmico limita la vida útil de los materiales La alta temperatura de operación limita posibles aplicaciones Equipos experimentales

2.4.1. Tecnología alcalina (AEL)

Se trata de la tecnología más madura y más desarrollada hasta la fecha de todas las tecnologías de producción de hidrógeno vía electrolítica. La célula electrolítica, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.4, se compone básicamente de dos electrodos, basados normalmente en Níquel, inmersos en una electrolito líquido (una disolución alcalina que por lo general está basada en hidróxido de potasio –KOH- o hidróxido sódico –NaOH-) y separados mediante un diafragma poroso.

Los sistemas comerciales suelen trabajar entre 60-90 °C y las presiones típicas suelen estar por debajo de 30 bares. La pureza del hidrógeno en este tipo de sistemas es relativamente más baja que en otras tecnologías, alrededor del 99,5 %, por lo que si se necesita un hidrógeno de mayor pureza es necesario incorporar una etapa de purificación

basada en reactores catalíticos capaces de eliminar las trazas de oxígeno que puede contener el hidrógeno producido, así como sistemas de filtros desecantes, elevando la pureza hasta >99,999 %. Normalmente trabajan a densidades de corriente entre 0,2-0,45 A/cm², alcanzándose una eficiencia del sistema del orden de 51-60 % respecto al LHV (*Low Heating Value*) y consumos energéticos de 5,0-5,9 kWh/Nm³ del hidrógeno producido [42].

Figura 2.4. Esquema general de la electrólisis alcalina [36]

La producción de hidrógeno en este tipo de electrolizadores está limitada en la práctica a un rango de operación del 20-100% del funcionamiento nominal para prevenir la formación de mezclas inflamables debida a la difusión de gases a través del diafragma poroso que se produce a bajas densidades de corriente (< 0,1 A/cm²).

La electrólisis alcalina es una tecnología muy madura que actualmente se utiliza a escala industrial. Las ventajas claves de esta tecnología son su durabilidad probada, su madurez, su disponibilidad y sus bajos costes específicos si los comparamos con los de otras tecnologías. Como desventajas principalmente se encuentran las bajas densidades de corriente y la utilización de un electrolito líquido altamente corrosivo [25].

2.4.2. Tecnología de membrana polimérica (PEMEL)

En este caso el electrolito es una membrana de material polimérico de carácter ácido (*Proton Exchange Membrane*, PEM) que permite la difusión de iones H⁺ y, al mismo tiempo, separa los gases entre las cámaras electrolíticas. Un diagrama esquemático de una celda de electrólisis PEM se muestra en la Figura 2.5.

La electrólisis PEM presenta ciertas ventajas sobre la electrólisis alcalina convencional como son la posibilidad de trabajar a mayor densidad de corriente (en torno a 1-2 A/cm²), mayor pureza del hidrógeno producido y mayor eficiencia energética [43]. Estas ventajas se derivan del uso de la membrana que actúa tanto de electrolito como de separador del ánodo y del cátodo, frente a la utilización de un electrolito líquido y un diafragma poroso [44].

Sin embargo, los sistemas de electrólisis PEM presentan varios inconvenientes como son, por un lado, la necesidad del uso de catalizadores basados en metales nobles (Pt, Ir, Ru) tanto para la reacción catódica como la anódica [45] debido al ambiente altamente ácido de las celdas, lo cual incrementa el coste de los electrodos y por otro lado, que la membrana usada (normalmente *Nafion*) es muy cara y tiene limitaciones que impiden optimizar su funcionamiento.

Figura 2.5. Esquema general de un electrólizador basado en membrana polimérica [36]

Los electrólizadores de membrana de intercambio de protones son sistemas menos desarrollados si se comparan con los sistemas de electrólisis alcalina y, hasta hace poco, disponibles comercialmente para aplicaciones a menor escala. Los sistemas comerciales operan a temperaturas principalmente entre 60-80°C. Las eficiencias de estos sistemas se encuentran en el rango de 50-60% respecto al LHV del hidrógeno. La pureza del hidrógeno producido directamente en este tipo de sistemas es generalmente superior al 99,99 %, sin necesidad de un equipo de purificación auxiliar [42].

Por otro lado, estos equipos eliminan el uso de electrolitos líquidos y altamente corrosivos, como es el caso de las disoluciones empleadas en la electrólisis alcalina, lo que les hace más seguros y menos nocivos para el medio ambiente.

Otra cuestión importante, es que esta tecnología permite una operación más flexible frente a cargas variables que los electrólizadores alcalinos, con rápidos apagados y cortos tiempos de arranque, así como ser operados en una dinámica muy rápida cubriendo todo el rango de funcionamiento de 0-100% [14].

Sin embargo, los puntos débiles de esta tecnología son la dificultad a día de hoy de escalar los procedimientos de fabricación debido a la complejidad del sistema, la disponibilidad limitada de los metales del grupo del platino utilizados como catalizador y el coste de los materiales. Todo ello hace que el coste total se encuentre en un factor de 2-3 por encima del coste de los sistemas de electrólisis alcalina. Además, al ser una tecnología menos madura, presenta problemas de durabilidad demostrada, con tiempos de vida inferiores que los sistemas de electrólisis alcalina.

2.4.3. Tecnología de óxidos sólidos (SOEL)

Se trata de la tecnología de electrólisis menos madura y desarrollada de todas. Es un método que se está investigando actualmente ya que se trata de una tecnología bastante más eficiente que la electrólisis a baja temperatura, debido a que opera a altas temperaturas (700-1000 °C), por lo que parte de la energía se provee como calor (que es más barato que la electricidad) y la reacción de electrólisis se encuentra favorecida a temperaturas más altas. En la Figura 2.6. se muestra un esquema de una celda de electrólisis de óxidos sólidos.

Figura 2.6. Esquema general de la electrólisis del agua en un electrolizador basado en óxidos sólidos [36]

En estos sistemas, el agua es alimentada en forma de vapor al cátodo, donde se lleva a cabo la reacción de reducción. El electrolito está basado en una fina capa de materiales cerámicos, óxidos sólidos, generalmente Itrio estabilizado con Zirconio (YSZ), el cual es capaz de intercambiar iones O^{2-} a elevada temperatura. Por su parte, los electrodos están basados en materiales porosos, siendo el cátodo generalmente Ni/YSZ y el ánodo un composite de YSZ con perowskitas, tipo LSM (manganeso-estroncio-lantano).

Las densidades de corriente que podrían alcanzar estos sistemas podrían estar en el rango de los sistemas de electrólisis PEM, pero debido a la alta degradación a esas temperaturas se suele mantener en torno a 0,3-0,5 A/cm². Los correspondientes voltajes de celda están en torno a 1,3 V, lo que supone un consumo eléctrico bastante menor que en el resto de tecnologías, en torno a 3,2 kWh/Nm³ H₂. Las eficiencias pueden llegar a superar el 90% teniendo en cuenta tanto la componente eléctrica como el aprovechamiento térmico. Estos sistemas suelen ser operados a presión atmosférica.

Actualmente esta tecnología se encuentra a escala de laboratorio, no habiendo ningún sistema comercial. El punto más crítico son las altas velocidades de degradación debido a las altas temperaturas.

Finalmente, en la Figura 2.7 se muestra un resumen de los rangos de funcionamiento en términos de eficiencia, producción específica y densidad de corriente de las principales tecnologías de electrólisis [25].

Figura 2.7. Esquema general del rango de funcionamiento de las principales tecnologías de electrólisis del agua [25]

Para cada tecnología, se muestra en color más oscuro los valores habituales de funcionamiento y que han sido comentados previamente, mostrándose en un tono más claro, los valores de operación obtenidos de forma puntual a escala de laboratorio o las previsiones realizadas para el desarrollo de la tecnología.

Capítulo 3

ELECTRÓLISIS ALCALINA: ESTADO DEL ARTE Y NOVEDAD DE LA TESIS

Este capítulo presenta un estado del arte de la tecnología de electrólisis alcalina. Por un lado, se describe el principio básico de las celdas de electrólisis alcalina, así como los diferentes componentes y materiales que las constituyen. Por otro lado, se presenta la morfología de una planta de producción de hidrógeno basada en electrólisis alcalina, analizando cada uno de los elementos que constituyen el balance de planta. Se analiza el estado de desarrollo actual de dicha tecnología y en base a esto se resaltan los puntos innovadores de la presente tesis.

3.1. COMPONENTES DE UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

La electrólisis alcalina se basa en celdas electrolíticas donde los electrodos (generalmente basados en Níquel) están sumergidos en una solución básica normalmente de KOH (30-35% en peso) o NaOH (15-25% en peso). La Figura 3.1 muestra el esquema de una celda de electrólisis alcalina [26]:

Figura 3.1. Esquema básico de una celda de electrólisis alcalina [26]

Al producirse la diferencia de potencial entre los electrodos, tienen lugar, simultáneamente, las semirreacciones en ánodo (Ecuación 3.1) y cátodo (Ecuación 3.2).

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción del agua a hidrógeno, generándose iones OH^- . Estos iones OH^- avanzan hacia el ánodo (semirreacción de oxidación), donde ceden sus electrones, según la Ecuación 3.1, y cierran el circuito eléctrico de la celda de electrólisis. Ánodo y cátodo se encuentran separados por un diafragma que permite el transporte iónico (OH^-), pero es impermeable a los gases. La presión en los compartimentos anódico y catódico debe ser la misma para garantizar la integridad mecánica del diafragma.

Cuando tiene lugar la electrólisis del agua, comienzan a formarse burbujas de gas en la superficie de los electrodos, como consecuencia de las reacciones electroquímicas que se producen (ver Figura 3.2). Estas burbujas crecen, y cuando alcanzan un determinado volumen, abandonan la superficie del electrodo y ascienden por la celda electrolítica una vez que la flotabilidad (diferencia de densidades entre líquido y gas) y las fuerzas de arrastre (ejercidas por el movimiento de electrolito) superan a las fuerzas que se oponen al movimiento del gas, debidas fundamentalmente a tensiones superficiales en los electrodos, presencia de turbulencias en el electrolito y fricciones que se producen entre ambas fases durante el ascenso de las burbujas a través del líquido [46], [47].

Figura 3.2. Distribución del flujo bifásico sobre la superficie del electrodo de una celda de electrólisis [47]

Dado que las burbujas ascienden verticalmente dentro de la celda (ver Figura 3.2), la fracción de gas irá aumentando a medida que ascienden por el electrodo, lo que supone una menor conductividad del electrolito en la parte alta de la celda y, al mismo tiempo, una menor generación de gas. Este comportamiento será más pronunciado cuanto mayor sea la corriente [47], [48].

Convencionalmente se utilizan configuraciones de la celda en las cuales la distancia entre los electrodos y el diafragma oscila desde algunas micras hasta unos pocos milímetros, como se muestra en la Figura 3.3a. Las burbujas generadas inundan ese espacio, incrementando de forma significativa los sobrepotenciales óhmicos. Por este motivo, la

adecuada configuración de la celda es vital para un correcto funcionamiento. Una reducción de dicha distancia conlleva una menor resistencia al transporte iónico en el electrolito, pero, si la distancia es demasiado pequeña, eleva la fracción de burbujas considerablemente, al ser muy reducido el volumen de la cámara electrolítica.

Para resolver parte de los problemas asociados al diseño comentado y reducir los sobrepotenciales óhmicos del electrolito, surge la configuración *zero-gap cell* [49]. Este diseño, representado en la Figura 3.3b permite eliminar “idealmente” las burbujas entre los electrodos, al encontrarse cátodo y ánodo directamente ubicados sobre el medio separador, de modo que el electrolito queda confinado en la membrana o el diafragma [50]. Para ello, los electrodos usados deben ser porosos y detrás de los mismos debe existir el suficiente espacio para que las burbujas puedan ascender y salir de la celda. Gracias a los diseños *zero-gap cell* pueden alcanzarse mayores densidades de corriente.

Figura 3.3. Configuración de celdas electrolíticas: (izquierda) celda convencional; (derecha) celda zero-gap cell [50]

3.1.1. Electrodos

Son los responsables de conducir la corriente eléctrica hasta las cámaras anódica y catódica. El electrodo positivo se denomina ánodo y, en su interfase de separación con el electrolito, se produce la semirreacción de formación de oxígeno gaseoso. En el electrodo negativo o cátodo se produce la semirreacción de formación de hidrógeno gaseoso [51]. Los requisitos que han de cumplir los electrodos son: elevada resistencia a la corrosión, buena conductividad, adecuadas propiedades catalíticas y buena integridad estructural.

En la electrólisis alcalina se usan catalizadores basados normalmente en Ni, Co, Ru o Mo [44], [52], ya que cuando la electrólisis se desarrolla a pH altos, no se necesita usar como catalizadores materiales basados en metales nobles. En concreto, el uso de aleaciones Ni-Mo es la opción más extendida por su estabilidad y actividad para la reacción del cátodo [44]. Respecto al ánodo, Ni-Fe, IrO₂ y óxidos de metales de transición como Co₃O₄ son los más utilizados en medios alcalinos [44], [53]. En general, este tipo de materiales ofrecen una buena resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas, una buena actividad electroquímica

y un coste razonable (el precio medio del níquel durante el período 2009-2014 fue de 13,8 €/kg [54] frente a los 24,76 €/g para el platino [55]). Esto hace que los costes de los electrolizadores alcalinos sean relativamente bajos si se compara con otras tecnologías de electrólisis, razón por la cual ha sido la más empleada en las últimas décadas para producción de hidrógeno a gran escala [39].

3.1.2. Electrolito

Se encarga de aportar los iones responsables de la conducción eléctrica en el interior de la celda electrolítica (OH^-). En este caso, el electrolito también aporta el reactivo de la reacción. Para minimizar las pérdidas debidas a la resistencia del electrolito, se emplean soluciones de KOH en torno al 32% p/p, o bien, de NaOH al 15-25% p/p, ya que valores de concentración por encima o por debajo disminuyen la conductividad del mismo [51], [56]. Tal y como se muestra en la Figura 3.4, la máxima conductividad se obtiene a concentraciones de KOH del 30-35% en peso, y la conductividad mejora notablemente con el aumento de la temperatura.

Figura 3.4. Conductividad de las soluciones de NaOH y KOH [56]

Debe tenerse en cuenta que la cantidad de electrolito tiene que ser ajustada continuamente para compensar las pérdidas a través de los gases producidos (típicamente 1 mg KOH por Nm³). También debe tenerse en cuenta que la concentración de electrolito va aumentando a medida que tiene lugar la electrólisis, ya que sólo se electroliza el agua y no el KOH. Además, la solución tiene que ser cambiada regularmente debido a la acumulación de impurezas procedentes del agua y de los componentes de la celda (corrosión de las partes metálicas, degradación de los electrodos y del separador...) que ensucian el electrolito.

3.1.3. Medio separador: diafragma o membrana

La función del diafragma o membrana es separar el electrolito en dos cavidades, una en contacto con el ánodo que se conoce como cámara anódica y otra en contacto con el cátodo, que se denomina cámara catódica. Dentro de ambas cámaras se produce la circulación del electrolito y es el espacio por donde asciende el gas generado. El diafragma

o la membrana deben ser estables en las condiciones habituales de funcionamiento de los electrolizadores alcalinos (solución alcalina, condiciones altamente oxidantes en el ánodo y condiciones reductoras en el cátodo) y debe permitir únicamente el paso de los iones OH^- entre ambos compartimentos. Por lo tanto, sus principales funciones son:

- La separación de los electrodos de diferente polaridad para evitar cualquier cortocircuito entre los mismos.
- Evitar la mezcla de H_2 (formado en el cátodo) y O_2 (formado en el ánodo).
- Ser el conductor iónico para el transporte de iones OH^- , entre las cámaras electrolíticas.

Estos diafragmas se fabrican normalmente de un material poroso y eléctricamente aislante, y se colocan entre ánodo y cátodo. Inicialmente eran de amianto, pero al tratarse de un material cancerígeno, se ha sustituido por óxidos cerámicos (ZrO_2) y membranas de polisulfona [51]. Uno de los materiales más utilizados como separador está compuesto por una red de polisulfona y óxido de zirconio como carga inorgánica, conocido como Zirfon® Perl y fue desarrollado por *VITO Research* y comercializado por *AGFA* [49].

Recientemente, se está intentando reemplazar el diafragma por una membrana de intercambio aniónico (AEM, *Anion Exchange Membrane*), eliminando de este modo el uso de un electrolito líquido y altamente corrosivo (NaOH , KOH). El uso de membranas de intercambio aniónico (OH^-) permite, que los electrodos puedan ser fabricados directamente sobre la superficie de la membrana para dar lugar a configuraciones similares a los electrolizadores PEM. El uso de esta clase de membranas no sólo permite reducir los sobrepotenciales óhmicos asociados a los separadores que actualmente se emplean en electrólisis alcalina, sino que además permite alcanzar mayores densidades de corriente. Por otro lado, posibilitan el desarrollo de nuevos diseños y configuraciones para las celdas de electrólisis, lo que permite ampliar las posibilidades para la optimización y mejora de la eficiencia de esta clase de procesos [57], [58].

No obstante, a día de hoy no se dispone de un electrolito polimérico alcalino que posea propiedades electroquímicas satisfactorias en condiciones de electrólisis alcalina. A esto se añaden problemas de integridad mecánica, así como el efecto negativo que la temperatura ejerce sobre la estabilidad de la membrana, limitando su uso a temperaturas inferiores a los 50-60 °C [59], [60].

3.2. STACK DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

Una única celda de electrólisis produce muy poca cantidad de H_2 , por lo que suelen agruparse diferentes celdas para constituir un “*stack*” o apilamiento (ver Figura 3.5). En función de cómo estén conectadas eléctricamente estas celdas, existen dos posibles configuraciones, monopolar o bipolar [39], [51]:

Figura 3.5. Posibles configuraciones de un *stack* según la conexión de celdas [51]

En la *Configuración monopolar* (ver Figura 3.5 izquierda), la disposición de las celdas es en paralelo, de modo que la misma reacción electroquímica, se produce en ambos lados de cada electrodo. Presentan un diseño simple y robusto, aunque requieren mucho espacio en comparación con las configuraciones bipolares. Su mayor ventaja es que en caso de fallo, las celdas pueden ser separadas y reemplazadas de forma sencilla, sin tener que detener el funcionamiento del resto de celdas.

En la *Configuración bipolar* (Figura 3.5 derecha) la disposición de las celdas es en serie, es decir, el ánodo de una celda se conecta al cátodo de la siguiente. En este caso, el ánodo y el cátodo se montan juntos, permitiendo diseños más compactos y un mayor rango de presiones y temperaturas de trabajo. Es el diseño que se utiliza en los electrolizadores comerciales. En la Figura 3.6 se muestra un esquema de un *stack* comercial con configuración bipolar.

Figura 3.6. *Stack* y esquema de un electrolizador comercial [61], [62]

En la Figura 3.7 se muestran algunas fotografías de cómo se realiza el ensamblaje de un *stack* basado en este diseño [63].

Figura 3.7. Ensamblaje de una celda zero gap-cell con electrodos de 300 cm² del proyecto RESelyser [63]

3.3. MORFOLOGÍA DE UN ELECTROLIZADOR

La Figura 3.8 muestra un esquema de un electrolizador alcalino [37], [64]:

Figura 3.8. Componentes de un electrolizador alcalino [37]

Aunque el corazón del sistema de electrólisis es el *stack* (conjunto de celdas electrolíticas), ya que en él se producen las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, la generación de hidrógeno y oxígeno, son necesarios una serie de equipos y sistemas que permitan el adecuado funcionamiento de dichas celdas y la obtención de los gases en las condiciones deseadas. Ese conjunto de sistemas auxiliares es lo que se denomina balance de planta (BoP), el cual se compone de los siguientes subsistemas [37], [64]:

- Subsistema de producción de gases: es donde tiene lugar el propio proceso de la electrólisis del agua. Está constituido por el *stack*, donde se forma oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Las burbujas de O_2 e H_2 que se generan son arrastradas junto con el electrolito a la parte superior de las celdas, y recogidas en dos canales independientes, por donde fluyen desde el *stack* hasta el subsistema de separación de los gases del electrolito.
- Subsistema de separación: está formado por los depósitos separadores, donde se produce el burbujeo y la separación de los gases del líquido. Los gases generados en las celdas electroquímicas abandonan el *stack* inmersos en el electrolito en forma de burbujas. Estas corrientes son llevadas a los depósitos-separadores, los cuales están configurados de tal modo que la corriente bifásica gas-agua que proviene del *stack* a través de la línea correspondiente (una para H_2 y otra para O_2), llega al depósito dividiéndose en dos fracciones: por cabeza el gas (H_2 u O_2 , dependiendo del depósito) y por fondo el electrolito, que se recircula de nuevo al *stack*. Esta recirculación puede hacerse mediante convección natural o incorporando bombas de recirculación. Dichos depósitos suelen estar conectados mediante vasos comunicantes, permitiendo así un control del nivel y la presión del sistema.
- Subsistema de agua desionizada: debido a que el agua se va consumiendo en el *stack*, es necesaria la reposición de agua desionizada. Ésta es bombeada desde un tanque de abastecimiento al separador de hidrógeno u oxígeno, para mantener el nivel de ambos, puesto que están interconectados. El agua que debe suministrarse es agua desionizada con una pureza y conductividad determinadas ($< 5\mu S/cm$) para evitar la posible contaminación del catalizador y del diafragma.
- Subsistema de control de presión: la manera en la que se crea presión en un electrolizador consiste en retener en el sistema, el oxígeno y el hidrógeno que se van produciendo, de manera que, a medida que se va acumulando el gas, aumenta también la presión hasta la consigna de las válvulas reguladoras de presión. Debido al diseño de las celdas de electrólisis alcalina que utilizan diafragmas porosos como separadores, se produce una difusión de los gases a través de los microporos de los diafragmas, incluso a 5 mbar de diferencia de presión entre cámara catódica y anódica, que influye de manera crítica en la pureza del gas obtenido y en la seguridad

de la operación del sistema, debido a la posible formación de atmósferas explosivas. Por ello, en estos sistemas el control de la diferencia de presión es muy importante, debiendo minimizarse dicha diferencia de presión al máximo posible.

- Subsistema de gestión térmica: una parte importante de la energía eléctrica suministrada al *stack* se transforma en calor debido a las irreversibilidades del proceso, siendo necesario un sistema de refrigeración para mantener la temperatura del *stack*. Una temperatura demasiado elevada provocaría la degradación de los componentes de las celdas. Este control de temperatura se hace a través del enfriamiento del electrolito que es recirculado a las celdas.
- Subsistema de eliminación de arrastre de electrolito y secado de las corrientes: las corrientes gaseosas que abandonan los depósitos-separadores, pasan por un sistema de filtros de coalescencia, que permiten eliminar lo máximo posible el electrolito que es arrastrado por las corrientes gaseosas, así como por filtros desecantes para eliminar la humedad restante.
- Subsistema de purificación: debido a que el objetivo de la electrólisis es obtener hidrógeno con la mayor pureza posible, se suele instalar un reactor de-oxo, para eliminar las impurezas de oxígeno arrastradas. Estos sistemas se basan en un catalizador, de paladio normalmente, donde el O₂ residual reacciona con H₂, mediante una reacción exotérmica, produciendo vapor de agua, que posteriormente se condensa para su eliminación.
- Subsistema de análisis de gases producidos: generalmente una pequeña parte tanto del H₂ como del O₂ producido es enviado a un analizador de trazas, uno para cada corriente de gases a analizar, de manera que siempre se conozca la proporción de oxígeno e hidrógeno que hay en las canalizaciones por razones de seguridad y, por otro lado, para cuantificar de manera continua la pureza de las corrientes gaseosas.
- Subsistema de electrónica de potencia: la energía eléctrica que llega al *stack* debe ser continua, por lo que es necesario incorporar al sistema la electrónica de potencia adecuada para su integración con las fuentes de alimentación disponibles.
- Subsistema de monitorización y control: tiene como objetivo adquirir toda la información proveniente de sensores y transductores, y realizar las acciones necesarias para permitir el funcionamiento adecuado y seguro del sistema.

3.4. ESTADO DE DESARROLLO

Como se ha comentado, la electrólisis alcalina es la tecnología más madura y más desarrollada hasta la fecha de todas las tecnologías de producción de hidrógeno vía

electrolítica. Diferentes fabricantes de electrolizadores alcalinos han comercializado sus equipos durante estos años, existiendo equipos disponibles comercialmente con capacidades de producción que alcanzan los 1500 Nm³/h de H₂ (escala de MW). En la Figura 3.9 se recoge un resumen de los diferentes fabricantes de sistemas de electrólisis alcalina a gran escala (se han eliminado los fabricantes de electrolizadores a escala de laboratorio) que existen actualmente y las principales características de los sistemas de mayor potencia que comercializan [25].

Manufacturer (location)	Series	H ₂ rate, Nm ³ /h ^a	Nominal power, MW ^a	Max. pressure, bar	Specific energy consumption ^{a,b} , kWh/Nm ³	$\eta_{LHV}^{a,b,c}$, %	Load flexibility (%)
Alkaline electrolysis (AEL)							
ELB (DE)	LURGI SE ^d	1400	6.0	30	4.3–4.65	65–70	25–100
Suzhou Jingli (CN)	DQ 1000	1000	4.7	16	4.7	64	10–110
Verde (US)	Verde – 1000	1000	4.5	30	4.2	79	n.a.
IHT (CH)	S – 556 ^d	760	3.5	32	4.3–4.65	65–70	25–100
PERIC ^e (CN)	ZDQ – 600	600	2.8	15	4.6	65	n.a.
NEL Hydrogen ^f (NO)	NEL A485	485	2.1	atm. ^g	3.8–4.4	68	20–100
ELB(DE)	ELB ND4	480	2.0	atm. ^g	4.3–4.6	71	25–100
Teledyne ^h (US)	NH – 450	450	2.7	10	(5.9)	(51)	17–100
McPhy ⁱ (FR)	McLyzer	400	2.0	atm. ^g	n.a.	n.a.	n.a.
Tianjin Mainland (CN)	FDQ – 400/3.0	400	1.76	30	< 4.4	68	n.a.
Ener Blue (CH)	L-size	375	1.6	60	4.3	70	n.a.
ELB(DE)	BAMAG S300E	330	1.5	atm. ^g	4.7	64	25–100
Uralhimmasch (RU)	BEU – 250	250	n.a.	10	n.a.	n.a.	n.a.
HT-Hydratechnik (DE)	EV 150	220	1.1	atm. ^g	(5.3)	(57)	20–100
Uralhimmasch (RU)	FV – 200	200	n.a.	atm. ^g	n.a.	n.a.	n.a.
McPhy ^j (FR)	McLyzer	100	0.5	45	n.a.	n.a.	n.a.
Idroenergy (IT)	Model 120	80	0.4	6	(5.6)	(54)	n.a.
ETOGAS (DE)		62.5 ^k	0.3	15	4.8	63	10–110
Green Hydrogen (DK)	HyProvide A60	60	0.25	30	4.2	72	15–100
ErreDue ^l (IT)	G256 ^m	21	0.11	30	(5.4)	(56)	20–100
Hydrogenics ⁿ (CA)	HySTAT-100-10 ^o	15	0.08	10(25)	(5.2)	(58)	40–100
Sagim (FR)	M 5000	5	0.03	7	(5)	(60)	n.a.
Linde AG (DE)	HYDROSS	n.a. ^p	n.a.	25	n.a.	n.a.	25–100

Figura 3.9. Resumen de los principales fabricantes de electrolizadores alcalinos [25]

En líneas generales, los equipos comerciales suelen trabajar a temperaturas entre 65–100 °C y presiones típicas alrededor de 25–30 bares. El nivel de pureza del hidrógeno producido está entorno al 99,5–99,7 % vol. sin equipos de purificación auxiliar ya que los gases generados en el ánodo (oxígeno) y el cátodo (hidrógeno) pueden difundir fácilmente a través del diafragma poros utilizado como separador. De hecho, debido a esta razón, el intervalo de producción de hidrógeno está limitado en la práctica, entre el 20 y el 100% del funcionamiento nominal para prevenir la formación de mezclas inflamables, que a bajas densidades de corriente (< 0,1 A/cm²) comienza a ser peligroso.

Como puede observarse en la Figura 3.9, estos equipos comerciales suelen tener eficiencias del stack del 65–70 % en base al LHV, con consumos específicos de energía entre 4,0–4,7 kWh/Nm³ en función del equipo. Los valores entre paréntesis corresponden a datos de los fabricantes teniendo en cuenta los auxiliares, siendo de esta manera las eficiencias globales entrono al 55–60 % y consumos en el rango 5–5,6 KWh/Nm³.

La configuración de los sistemas de electrólisis suele estar basados en varios *stacks* conectados eléctricamente en paralelo y ubicados típicamente en un *container* de 20–40 pies [65], [66], [67], incluyendo todos los sistemas de control y balance de planta, en formato “*plug and play*”, como muestra la Figura 3.10.

Figura 3.10. Container de 40 ft de un sistema de electrólisis alcalina de 1 MW [65]

En cuanto a CAPEX (*Capital Expenditure*), hoy en día, el coste de los sistemas de electrólisis alcalina está entorno a unos 2500-5000 €/kW cuando la escala está por debajo de los 100 kW, mientras que a nivel de MW el coste podría llegar a reducirse entre 1000-1500 €/kW [25]. Por su parte, los costes operativos (OPEX) suele estar entorno al 4-6 % del CAPEX, dependiendo de la capacidad de la instalación [14], [68].

Otra cuestión importante es la durabilidad y fiabilidad de las celdas. Hay que tener en cuenta que, aunque los sistemas de electrólisis alcalinos son una tecnología bien conocida en el sector industrial, no están optimizados para su utilización en aplicaciones renovables. Las fluctuaciones propias de las fuentes renovables pueden provocar diferentes problemas en los equipos de electrólisis, acelerando la degradación de la misma. Normalmente los equipos comerciales garantizan una degradación de las celdas de electrólisis < 1% anual, teniendo que remplazar el stack entorno a las 70.000 h [14], [42].

Si comparamos el estado de desarrollo de la tecnología con los objetivos marcados por la FCHJU (*Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking*) en base a una serie de indicadores claves (*KPI, Key Performance Indicator*) [25] mostrados en la Tabla 3.1 se observa que, aunque la tecnología de electrólisis es una tecnología madura y totalmente desarrollada a nivel comercial, todavía queda un camino que recorrer en cuanto al aumento de eficiencia y la reducción de costes.

Tabla 3.1. Estado del arte y objetivos futuros de los diferentes indicadores claves de funcionamiento dados por la FCHJU para producción de hidrógeno vía electrolítica [25]

	SoA in 2012	2017	2020	2023
KPI 1 Energy consumption @ rated power	57–60 kWh/kg @100 kg/d 5.1–5.4 kWh/Nm ³	55 kWh/kg @500 kg/d 4.9 kWh/Nm ³	52 kWh/kg @1000 + kg/d 4.7 kWh/Nm ³	50 kWh/kg @1000+ kg/d 4.5 kWh/Nm ³
KPI 2 CAPEX @ rated power including auxiliary equipment and commissioning	8 M€/t/d 3400 €/kW _{el}	3.7 M€/t/d 1600 €/kW _d	2.0 M€/t/d 900 €/kW _d	1.5 M€/t/d 700 €/kW _{el}
KPI 3 Efficiency degradation @ rated power and 8000 h operation / year	2–4%/year 5.4–10.7 μV/h	2%/year 5.2 μV/h	1.5%/year 3.7 μV/h	< 1%/year < 2.3 μV/h
KPI 4 Flexibility with a degradation < 2% per year (refer to KPI 3)	5–100% of nominal power	5–150% of nominal power	0–200% of nominal power	0–300% of nominal power
KPI 5 Hot start from min to max power (refer to KPI 4)	1 min	10 s	2 s	< 1 s
Cold start	5 min	2 min	30 s	10 s

Con el objetivo de mejorar y optimizar la tecnología, a día de hoy, los esfuerzos en I+D se están centrando principalmente en:

- Desarrollo de materiales avanzados para mejorar la actividad catalítica en los electrodos, reduciendo los sobrevoltajes tanto para la reacción catódica como para la anódica [69], [70], [71], [72]. Sin embargo, el estado del arte demuestra que no ha habido grandes avances en este sentido durante los últimos años a nivel de sistemas a escala real y que el camino en este sentido es relativamente corto, ya que los nuevos materiales mejorados muestran estabilidad limitada en ambientes alcalinos o presentan costes superiores a los utilizados actualmente.
- Minimización del espacio entre los electrodos para reducir las pérdidas óhmicas y permitir que se pueda trabajar a altas densidades de corriente. El aumento de la densidad de corriente es un aspecto clave para reducir costes y optimizar el volumen del stack. Actualmente, la distancia entre los electrodos suele estar por debajo de 1 mm, aunque se tiende a que realmente la distancia sea cero, obteniendo un verdadero *zero-gas cell* [57], [73], [74].
- Desarrollo de nuevos materiales con el objetivo de mejorar los separadores que actualmente se emplean en las celdas electrolíticas, basados principalmente en ZrO_2 [60]. Esta línea de investigación está enfocada principalmente al uso de membranas de intercambio aniónico (AEM), eliminando de este modo el uso de un electrolito líquido [53], [57], [58], [75]. Este tipo de membranas permitirán reducir los sobrepotenciales óhmicos asociados a los separadores que actualmente se emplean, alcanzándose mayores densidades de corriente y disminuyendo la difusión (crossover) entre la cámara anódica y catódica lo que permite ampliar las posibilidades de optimizar la configuración de las celdas (*zero-gap cell*). No obstante, a día de hoy no se ha conseguido un electrolito polimérico alcalino que posea propiedades electroquímicas satisfactorias en condiciones de electrólisis alcalina.
- Desarrollo de electrolizadores alcalinos de alta temperatura, con temperaturas de trabajo hasta 150 °C, incrementando la conductividad de electrolito y mejorando la cinética de la reacción electroquímica en la superficie de los electrodos. El principal inconveniente es la corrosión de los materiales de la celda a esas temperaturas [76].

Sin embargo, aunque el stack (celdas) de electrólisis es el corazón del sistema de electrólisis, ya que es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, la producción de hidrógeno y de oxígeno, hay que tener en cuenta que el diseño, configuración y control de los diferentes elementos del balance de planta va a influir en el comportamiento de las celdas de electrólisis, así como, en el coste, la eficiencia y la vida útil del sistema global de manera significativa.

Tal y como se observa en la Figura 3.11, el balance de planta representa entre un 20 y un 35% del coste total de un electrolizador alcalino [14]. Por otro lado, la eficiencia de los sistemas auxiliares disminuye la eficiencia del stack hasta en un 15 % [25].

Figura 3.11. Desglose indicativo del coste de los sistemas alcalinos (izquierda) y PEM (derecha) [14]

Los estudios demuestran que un desarrollo optimizado tanto del balance de planta como del control de sistema de electrolisis son puntos claves en la disminución de costes y el aumento de eficiencia de un electrolizador alcalino, pudiéndose llegar a reducir hasta un 10% el total del coste del electrolizador (CAPEX), aumentar la eficiencia global alrededor del 5%, disminuir el peso total hasta un 30 % y minimizar los costes de operación (OPEX) alargando la vida útil tanto de las celdas como del sistema [14], [25], [29].

El estado del arte revela una falta de estudios en este aspecto, no encontrándose en la literatura trabajos específicos enfocados al análisis en profundidad de los diferentes sistemas auxiliares y la influencia del diseño y configuración de los mismos en la operación de un sistema de electrolisis alcalina.

3.5. INNOVACION DE LA TESIS

En esta tesis se presenta un **modelo en Aspen Plus de una planta de electrolisis alcalina** que tiene las siguientes innovaciones:

- **El modelo Aspen Plus desarrollado en esta tesis considera tanto el stack de electrolisis alcalina como todos los componentes del balance de planta de un electrolizador a escala comercial:** La mayoría de modelos de electrolisis alcalina encontrados en la bibliografía están enfocados en analizar el comportamiento eléctrico y térmico de las celdas electrolíticas mediante ecuaciones matemáticas que describen la curva de polarización, la producción de hidrógeno y la eficiencia frente a la densidad de corriente y la temperatura, a través de modelos analíticos o empíricos, [30], [77], [78], [79], [80]. Solamente algunos trabajos consideran algunos de los componentes del balance de planta además del stack [28], [37], [81], pero ninguno de los modelos existentes en la literatura permite describir el comportamiento de un sistema de electrolisis alcalino completo incluyendo todos sus componentes [30] o al menos los más relevantes.

- **El modelo Aspen Plus desarrollado en esta tesis incluye códigos propios para simular el stack, los cuales han sido integrados en Aspen Plus como una subrutina:** Aspen Plus es el software más utilizado en la industria para el modelado y optimización de procesos [82], debido a su flexibilidad y versatilidad a la hora de llevar a cabo simulaciones a nivel de sistemas. Sin embargo, Aspen Plus no suele ser comúnmente utilizado en el modelado de procesos electroquímicos como son las plantas de electrólisis ya que no incluye los códigos necesarios para simular el comportamiento de las celdas de electrólisis. Hasta la fecha, solamente algunos trabajos enfocados a sistemas de electrólisis de alta temperatura han sido desarrollado con el objetivo principal de optimizar los procesos de calor derivados en este tipo de plantas [83], [84], [85]. En estos modelos, los autores han simulado las celdas electrolíticas como reactores u otros tipos de operaciones unitarias establecidas en Aspen Plus para solucionar este problema. Sin embargo, esta aproximación no es capaz de describir el proceso electroquímico de una forma adecuada y precisa. Por eso, en esta tesis se ha desarrollado un modelo 0D que permite predecir comportamiento de las celdas en diferentes condiciones de operación.
- **El modelo 0D desarrollado para el stack, se trata de un modelo semiempírico más completo e innovador que los existentes, va que introduce nuevos parámetros:** El modelo del stack desarrollado está basado en una modificación de un modelo original de Ulleberg [38], [80], [86]. El modelo de Ulleberg se trata de un modelo semiempírico capaz de predecir el voltaje del stack y la eficiencia Faradaica en función de la densidad de corriente y la temperatura. La novedad principal del nuevo modelo desarrollado en el marco de la tesis, es, por un lado, la introducción de un nuevo parámetro, la pureza de los gases y, por otro lado, tiene en cuenta la influencia de la presión en los diferentes parámetros. Es especialmente relevante, en el caso de la pureza de los gases, a través del hidrógeno que difunde en la corriente de oxígeno (HTO). Sobre este parámetro, hay muy pocos trabajos relativo a ello [87], a pesar de ser muy crítico en el funcionamiento de un electrolizador alcalino.

Capítulo 4

INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el banco de ensayos desarrollado en el marco de este trabajo. Dicho banco de ensayos consiste en una instalación experimental que permite testear *stacks* de electrólisis alcalina con diferentes configuraciones y en un rango versátil de funcionamiento. Además, también se presentan en esta sección las características técnicas del *stack* de electrólisis utilizado para llevar a cabo el desarrollo del modelo 0D.

4.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El banco de ensayos desarrollado es una herramienta clave y fundamental en la que se basa el desarrollo del modelo plantado en este proyecto. En la Tabla 4.1 se muestran los distintos parámetros de operación del banco de ensayos desarrollado.

Tabla 4.1. Parámetros de operación del banco de ensayos desarrollado

PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL BANCO DE ENSAYOS	
Capacidad máxima de producción de H ₂	3 Nm ³ /h
Rango de presión de operación / Presión máxima de trabajo	0-30 / 30 bares
Rango de temperatura de operación / Temperatura máxima	1-80 / 85 °C
Tipo de electrolito / Rango de concentración	KOH / 28-42 %
Recirculación electrolito	Forzada o natural
Tanque agua de proceso	30 L
Calidad agua de proceso	ASTM Tipo II (< 1 µS/cm)
Pureza H ₂	Directamente la del <i>stack</i> , No incluye de-oxo
Presión de inertización	4-5 bares
Rango de voltaje / Rango de intensidad	20-36 V / 0-500 A
Rango de potencia	0-15000 W

Dicho banco de ensayos (Figura 4.1) está ubicado en el Laboratorio de Electrólisis Alcalina del Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) y cuenta con los siguientes elementos:

- **Balance de Planta (1):** Comprende todo el balance de planta necesario para hacer funcionar las celdas de electrólisis alcalina de manera que se puedan monitorizar los diferentes parámetros del proceso y obtener la mayor información posible sobre los sistemas de electrólisis alcalina.
- **Campana de extracción (2):** Sistema de extracción localizada que asegura la desclasificación de zonas ATEX (Atmosferas Explosivas) en el interior del banco de

ensayos, evitando la formación de atmósferas explosivas, mediante la dilución inmediata de cualquier fuga de hidrógeno que pueda producirse en el mismo.

Figura 4.1. Banco de ensayos de electrólisis alcalina desarrollado en el marco de la tesis

- **Sistema de cromatografía de gases (3):** Sistema para la caracterización de las corrientes de gases (hidrógeno y oxígeno) generadas por el electrolizador.
- **Sistema de producción de agua desionizada (4):** Sistema que produce agua desionizada para el abastecimiento en continuo del banco de ensayos, asegurando una calidad de agua desionizada por debajo de $5 \mu\text{S/cm}$.
- **Refrigeradora (5):** Sistema de refrigeración para disipar el calor generado por el proceso de electrólisis, permitiendo un control estable de la temperatura de funcionamiento de las celdas electrolíticas.
- **Suministro de gases inertes (6):** Suministro de nitrógeno para la inertización del banco de ensayos. Además, incluye el suministro mediante botellas de los gases nobles utilizados como gases portadores del micro-cromatógrafo de gases, Argón y Helio.
- **Sistema de control (7):** Ordenador desde el cual se monitorizan y controlan todas las variables del sistema. Mediante las diferentes pantallas de control se pueden visualizar cada uno de los parámetros básicos de funcionamiento, graficarlos, controlarlos, automatizar ensayos y, en definitiva, supervisar y vigilar el estado y la operación del sistema en su conjunto.

En los siguientes apartados se describe en detalle cada uno de los elementos que forman parte de la planta piloto desarrollada.

4.2. DESCRIPCIÓN DEL BALANCE DE PLANTA

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama de flujo de procesos básico (PFD) del banco de ensayos.

Figura 4.2. Diagrama de procesos (PFD) del banco de ensayos desarrollado

En base al diagrama arriba mostrado, a continuación, se describe la morfología y el funcionamiento del banco de ensayos:

4.2.1. Sistema de generación y separación de gases

El corazón del sistema es el *stack* o apilamiento de celdas de electrólisis alcalina (R-101), ya que en él se producen las diferentes reacciones electroquímicas y la consecuente producción de hidrógeno y oxígeno. La aplicación de una corriente eléctrica (continua) provoca la ruptura de la molécula de agua y la generación de O_2 en el ánodo y de H_2 en el cátodo, los cuales abandonan el *stack* de manera independiente, inmersos en una corriente de electrolito líquido en forma de burbujas.

Estas corrientes son llevadas a unos recipientes separadores gas-electrolito con el fin de obtener unas corrientes gaseosas lo más libres de electrolito posibles. Esta separación se produce en el depósito separador de hidrógeno C-101 y en el depósito separador de oxígeno C-102, donde además se lleva a cabo la refrigeración tanto del electrolito como de los gases.

El diseño de estos separadores líquido-gas es uno de los puntos más importantes del balance de planta (BoP) de un electrolizador alcalino, ya que influirá en la pureza de los gases obtenidos, en la eficiencia del sistema e, incluso, en la seguridad de su funcionamiento. En la Figura 4.3, se muestra una imagen 3D y un esquema de funcionamiento de los depósitos-separadores diseñados para el banco de ensayos.

Figura 4.3. Imagen 3D de los depósitos diseñados para el banco de ensayos

Los cálculos llevados a cabo para el diseño y optimización de estos depósitos se basan en las especificaciones y recomendaciones dadas en la bibliografía [88], [89]. Las principales características de los depósitos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características de los depósitos separadores diseñados

DISEÑO GEOMÉTRICO	
Razón H/D	3
Diámetro interno depósito (m)	0,203
Diámetro exterior depósito (m)	0,219
Altura (m)	0,615
Espesor (mm)	8
Volumen geométrico depósito (l)	25,5
Diámetro interno unión U (m)	0,016
Diámetro exterior unión U (m)	0,018

Como se puede ver en la Figura 4.3, ambos separadores C-101 y C-102, son iguales, y están configurados de tal modo que la entrada de las corrientes procedentes del *stack* se realiza por el fondo del separador, asegurando de esta forma que siempre entran por la zona de líquido y que el *stack* permanece lleno de electrolito en todo momento. La corriente bifásica gas-electrolito que proviene del *stack* llega al depósito a través de la línea correspondiente, dividiéndose en dos fracciones: por fondo se obtiene el electrolito y por cabeza el gas (hidrógeno u oxígeno, dependiendo del depósito). El electrolito separado es recirculado de nuevo al *stack* mediante convección natural o circulación forzada a través de bombas.

Debido al diseño de las celdas de electrólisis alcalina que utilizan diafragmas porosos como separadores, se produce una difusión de gases a través de los microporos de los diafragmas, incluso a 5 mbar de diferencia de presión entre cámara catódica y anódica [27]. Esta difusión influye de manera crítica en la pureza del gas obtenido y, lo que es más importante, en la seguridad de la operación del sistema debido a la posible formación de atmósferas explosivas.

Para poder tener un control de esta diferencia de presión de manera precisa, se realiza un control de la diferencia de nivel de electrolito en los depósitos-separadores, a través de una rama de equilibrado por el sistema de vasos comunicantes, uniendo ambos depósitos por la parte inferior, y la colocación de sensores de nivel. Los niveles en los depósitos se monitorizan de forma continua y se van compensando dejando salir hidrógeno u oxígeno según sea necesario para mantener la diferencia de nivel siempre menor a 20 mm (diferencia de presión por debajo de 2 mbar). La meta siempre debe ser minimizar la diferencia de presión al máximo posible para que el gas de un electrodo no difunda en el compartimento del otro.

Los depósitos-separadores C-101 y C-102, mostrados en la Figura 4.3, cuentan cada uno con los siguientes elementos de medida:

- Transmisor de temperatura (TT-4 y TT-10 respectivamente), ubicado en el fondo del depósito para la medida y control de la temperatura del electrolito. Se trata en ambos casos de un termopar de asilamiento mineral tipo T, TC-DIRECT, con vaina de acero SS321, diámetro de 1,5mm y una longitud de 300 mm, fabricados por la unión Cu/Cu-Ni, Clase I (-40 a 125 °C), con una precisión de +/- 0,5 °C.
- Transmisor de presión relativa (PT-2 y PT-3 respectivamente), instalado en la parte superior del depósito-separador para el control de la presión interna de cada uno de los recipientes. Estos transmisores de presión son de tipo piezorresistivo, modelo WIKA S-10, fabricados en acero inoxidable, con rango de presión 0-40 barg, y una precisión de 0,5% sobre el fondo de escala.

Sensor de nivel (LT-1 y LT-2 respectivamente), para la medida del nivel en los depósitos-separadores, asegurando la existencia de electrolito en el sistema y permitiendo mantener controlada en todo momento la diferencia de nivel entre ambos recipientes. Se trata de sensores de nivel magnetostrictivos, Modelo FFG de KSR Kuebler (ver Figura 4.4). Esta tecnología permite la medida continua del nivel de líquido mediante una boya magnética que se mueve a lo largo de un tubo guía según sube o baja el nivel de líquido. Dicho sensor de nivel se encuentra integrado en un tubo bypass colocado lateralmente al depósito-separador, ver Figura 4.3, para evitar que la medida sea falseada por el movimiento del líquido que se genera en el propio depósito-separador y las burbujas de gases.

EQUIPO	Sensor de nivel magnetoestrictivos
Marca/Modelo	KSR Kuebler FFG
Material	Acero inox 316 L
Rango de medida	0-350 mm
Presión	0-40 barg
Temperatura (°C)	-45 °C a 125 °C
Alimentación	10-30 VDC
Señal salida	4-20 mA
Precisión	+/- 0.5 mm

Figura 4.4. Principio de funcionamiento del sensor por boya magnetoestrictiva y principales características

- Además, a la salida de cada uno de los tanques se ha instalado una válvula de seguridad (PSV-1 y PSV-3), tarada a 40 bares, para evitar sobrepresiones en el interior de los depósitos.

Por otro lado, en los depósitos separadores tiene lugar la refrigeración necesaria para disipar el calor producido en el *stack* y que las celdas de electrólisis objeto de estudio operen en el rango de temperatura deseado. Para ello, los depósitos cuentan con dos camisas de refrigeración cada uno: una camisa de refrigeración para el electrolito (E-101 y E-103 respectivamente), cuyo objetivo es mantener el *stack* a la temperatura de operación impuesta, disipando el calor en la corriente de electrolito; y otra camisa de refrigeración para el gas (E-102 y E-104 respectivamente), con el fin de bajar la temperatura de los gases de manera que condense el máximo electrolito posible y disminuya el arrastre de éste en forma de aerosol.

Para conocer la temperatura de las celdas de electrólisis, se dispone de un termopar justo a la salida de cada una de las corrientes producidas (TT-6 y TT-11). Ambos termopares son de asilamiento mineral tipo T, TC-DIRECT, fabricados por la unión Cu/Cu-Ni, con un diámetro de 1,5mm y una longitud de 150 mm (precisión de +/- 0,5 °C).

4.2.2. Sistema de purificación primario de gases generados

Debido a que el objetivo final es caracterizar las celdas de electrólisis/*stack*, el banco de ensayos no contará con reactor de-oxo para la eliminación de las trazas de oxígeno que pueden estar contenidas en la corriente de hidrógeno, de manera que se pueda obtener información de la pureza real del gas producido directamente por el *stack*. Basado en esta premisa, el sistema de purificación diseñado para el banco de ensayos se centrará en evitar que los gases generados que abandonan los separadores arrastren gotas de electrolito o aerosoles que puedan llegar a los sistemas de caracterización, deteriorándolos con el tiempo. Para ello, tanto la corriente de oxígeno como la de hidrógeno cuentan con los siguientes elementos:

- Una primera etapa basada en una trampa de condensados (TC-101 y TC-102) que elimina la mayor parte del líquido arrastrado por las corrientes, Figura 4.5. Las

trampas instaladas son de CLASSIC FILTER Modelo SS117.221.CP, construidas en acero inoxidable, con un volumen de 25 ml.

- Posteriormente se han instalado dos filtros de coalescencia en serie, FC-101 y FC-102 en el lado de H_2 , FC-103 y FC-104 en el lado de O_2 , cuyo objetivo es eliminar las pequeñas gotas arrastradas mediante el principio de coalescencia, Figura 4.5. Los filtros instalados son de CLASSIC FILTER Modelo SS117.221.12.57.6CK, construidos en acero inoxidable, con un volumen de 25 ml y elemento filtrante de PVDF capaz de eliminar >99,99% de partículas de 0,1 micras (ver Figura 4.5).

Figura 4.5. Esquema de una trampa de condensados (izquierda) y de un filtro de coalescencia (derecha)

Para la recogida de los condensados de los filtros de coalescencia se cuenta con un depósito (C-103 y C-104), que se llena y vacía gracias al juego de apertura/cierre de dos electroválvulas (SV-114/SV-116 en caso del O_2 , y SV-115/SV-113 en caso del H_2). Tanto lo que se recoge en las trampas de condensados, como en los filtros de coalescencia, se almacena temporalmente (para poder cuantificarlo) en unos depósitos de condensados (DC-101 y DC-102).

- Por último, existe una etapa de filtros de gel de sílice (FS-101 y FS-102) para la eliminación de la humedad de las corrientes gaseosas. Se han instalado filtros de CLASSIC FILTER Modelo NN122.261AT05. Estos filtros en su estado normal tienen un color azulado, mientras que, cuando se van saturando de humedad, van tomando un tono rosado, momento en el cual hay que proceder a su reemplazo.

4.2.3. Sistema de producción y venteo de los gases generados

Se encarga de dar salida a los gases producidos y de monitorizar sus propiedades. La línea de producción de hidrógeno cuenta con los siguientes elementos:

- Un regulador de contrapresión manual (BPR-101), SWAGELOK Modelo KBP1J0D4A5A20000, fabricado en acero inoxidable, con rango de presión 0-34,4 barg, y una válvula de control con $C_v=0,20$. Este regulador, es el responsable de mantener la presión de todo el sistema en el valor de consigna.

- Un transmisor de temperatura (TT-12), de aislamiento mineral tipo T, TC-DIRECT, fabricado por la unión Cu/Cu-Ni, con un diámetro de 1,5mm y una longitud de 150mm (precisión de +/- 0,5 °C).
- Un transmisor de presión relativa de tipo piezorresistivo (PT-5), modelo WIKA S-10, fabricado en acero inoxidable, con rango de presión 0-40 barg, y una precisión de 0,5% sobre el fondo de escala.
- Un caudalímetro (FT-1) para la monitorización en continuo de la producción de hidrógeno del electrolizador. Se trata de un caudalímetro másico Bronkhorst Hi-tec, Modelo F-111B, basado en el efecto térmico, cuyas características se muestra en la Figura 4.6.

Figura 4.6. Principio de funcionamiento del caudalímetro másico y principales características

Por último, existe una línea de salida a venteo, con dos electroválvulas (SV-101 y SV-102) y dos válvulas de regulación fina (RMV-101 y RMV-102), que controlan la diferencia de nivel entre el lado de H₂ y el de O₂.

La línea de oxígeno es similar excepto por el hecho de que no existe una línea de producción como tal, sino que todo el O₂ es venteado. Ambas líneas tienen, a su vez, válvulas de seguridad para su protección frente a una posible sobrepresión generada.

4.2.4. Sistema de análisis de corrientes

Una pequeña parte tanto del hidrógeno como del oxígeno producidos es enviada a un analizador de trazas (ANA-101 y ANA-102, respectivamente), que mide en continuo la concentración para cada una de las corrientes mediante los siguientes equipos:

- Un analizador de oxígeno en hidrógeno (ANA-102), modelo TELEDYNE INSTATRANS. Se trata de un analizador electroquímico que se basa en la medida de la corriente que se establece entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo

cuando el oxígeno introducido reacciona electroquímicamente con el electrodo de trabajo. Las características de este equipo se reflejan en la Figura 4.7:

Figura 4.7. Especificaciones técnicas del analizador de trazas de oxígeno en hidrógeno

EQUIPO	Analizador de trazas de O ₂
Marca/Modelo	TELEDYNE INSTATRANS
Rango de medida	Trazas de oxígeno < 2000 ppm
Presión máxima	2-3 psig
Temperatura (°C)	0-50 °C
Alimentación	9,3-30 VDC
Señal de salida	4-20 mA
Precisión	±1% del fondo de escala

- Un analizador de hidrógeno en oxígeno (ANA-103), modelo TELEDYNE 2000 XTC, basado en un detector de hidrógeno por conductividad térmica. Las características del equipo seleccionado se muestran en la Figura 4.8:

Figura 4.8. Especificaciones técnicas del analizador de trazas de hidrógeno en oxígeno

EQUIPO	Analizador de trazas de H ₂
Marca/Modelo	ESINDUS 2000 XTC
Presión máxima	Hidrógeno hasta el 4%
Presión máxima	2-3 psig
Temperatura (°C)	0-50 °C
Alimentación	9,3-30 VDC
Señal de salida	4-20 mA
Precisión	±2% del fondo de escala

Debido a las especificaciones de este tipo de sistemas, la fracción de gas que es enviada a los analizadores debe ser acondicionada en presión y caudal a través de:

- Una electroválvula todo o nada, SV-103, para la línea de hidrógeno y SV-107 para la línea de oxígeno, encargada de dejar pasar la fracción de gas a analizar en el momento que se crea necesario.
- Una válvula reductora de presión, (PR-102 y PR-103, respectivamente), que acondiciona la línea de muestra a la presión de entrada de los equipos.
- Un rotámetro con válvula de regulación para acondicionar la presión y el caudal que es enviado al analizador.
- Un filtro de gel de sílice previo al analizador Para eliminar las posibles trazas de humedad que pueda contener la corriente.

El objetivo de medir en continuo el contenido de hidrógeno en oxígeno (HTO, *hydrogen to oxygen*) y viceversa (OTH, *oxygen to hydrogen*) es doble: por un lado, debido a razones de seguridad, para asegurar que la concentración de oxígeno en hidrógeno en las

canalizaciones no llega a los límites de explosividad de la mezcla (ver Tabla 4.3); y por otro, para cuantificar de manera continua la pureza de las corrientes de gases generadas por las celdas.

Tabla 4.3. Límites de explosividad para el hidrógeno

GAS	LÍMITES DE EXPLOSIVIDAD	
	INFERIOR (LIE) %	SUPERIOR (LSE) %
Hidrógeno	4,0	74,2

4.2.5. Sistema de llenado, reposición y descarga de agua desionizada

Debido a que el agua que compone el electrolito se va consumiendo en el *stack*, es necesaria la reposición de agua, por lo que se debe instalar un sistema que garantice que el nivel del electrolito en los recipientes-separadores se encuentra siempre dentro de unos límites establecidos. Para ello, el banco de ensayos cuenta con un depósito principal de polietileno de alta densidad de 40 litros, C-105. El depósito cuenta con tres sensores de nivel ópticos, que aseguran que el nivel de agua esté siempre por encima de unos límites deseados: uno de nivel máximo para impedir que rebose, otro de nivel bajo que activa la bomba de llenado y otro de nivel mínimo que detiene el funcionamiento del sistema.

Los sensores de nivel seleccionados son sensores ópticos SIS-TEC Sistemas y Tecnologías Ribas, S.L que funcionan como interruptores mediante la detección de presencia o ausencia de luz de una manera directa. Su principio de funcionamiento se basa en un sensor electro-óptico que contiene un led de infrarrojos y un receptor de luz dentro en un prisma, ver Figura 4.9.

Figura 4.9. Principio de funcionamiento de los sensores de nivel ópticos utilizados

Para realizar la reposición de agua desionizada cada vez que es necesario, así como para el llenado completo del sistema con electrolito, se utiliza una bomba dosificadora de desplazamiento positivo (P-101) capaz de proporcionar altas presiones, ya que los caudales necesarios no son muy altos.

Concretamente se utiliza una bomba dosificadora de pistón de regulación manual, colocada a pie de carga, asegurándose el cebado de la misma, y con un filtro anterior capaz de eliminar los posibles sólidos y contaminantes arrastrados por la potasa. Las características de la bomba se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Bombas de recirculación de electrolito requeridas en la instalación

EQUIPO	Bomba dosificadora de pistón
Marca/Modelo	REKOS KR-40/JESCO
Material	Acero inoxidable
Presión aspiración	Atmosférica
Presión impulsión	40 bares máximo
Rango de caudal	40 l/h a máxima presión
Control de caudal	Longitud de carrera ajustable 10-100%
Motor	0,55 kW, 1Ph, 230 V, 50 Hz

4.2.6. Circuito de refrigeración

Como se ha comentado anteriormente, en condiciones normales de operación, los electrolizadores siempre trabajan alimentados a una tensión superior al voltaje termoneutro. Las irreversibilidades propias del proceso de electrólisis y las resistencias internas del *stack* se traducen en una serie de sobrepotenciales que deben vencerse para que tenga lugar la electrólisis del agua. Debido a esto, durante su funcionamiento, los sistemas de electrólisis conducen a la generación de calor en el propio electrolizador que debe ser retirado.

Para ello se cuenta con un circuito de refrigeración que recorre las camisas refrigeradoras ubicadas en los propios depósitos separadores, ver Figura 4.3. Las camisas que refrigeran la zona de líquido de los separadores son las encargadas de mantener el electrolito a la temperatura necesaria para operar el *stack* a su temperatura óptima. El caudal de refrigeración es controlado, por lo tanto, por la temperatura de las celdas, en concreto la temperatura de la corriente de salida del hidrógeno del *stack* (TT-11), que es la que más se aproxima a la temperatura real en el interior de las celdas. Mediante un PID, el sistema abre o cierra en un % determinado la electroválvula de regulación fina, y el caudal es registrado por un caudalímetro de paletas. Como la refrigeradora trabaja a caudal constante para un punto de funcionamiento determinado, todo el caudal que no tenga que ser utilizado en el anterior serpentín se lleva a las camisas de refrigeración de las zonas superiores de los separadores para bajar la temperatura del gas.

Todas las líneas de entrada y salida a cada una de las camisas refrigeradoras cuentan con un termopar (TT-3/TT-7, TT-8/TT-9). Además, se han instalado dos termopares, uno a la salida de la refrigeradora (TT-2) y otro a la entrada (TT-1), para cuantificar el salto térmico producido y la potencia térmica disipada en total. En todos los casos se trata de termopares de asilamiento mineral tipo T, TC-DIRECT, fabricados por la unión Cu/Cu-Ni, con diámetro de 1,5mm y una longitud de 150 mm (precisión de +/- 0,5 °C).

4.2.7. Sistema eléctrico (electrónica de potencia)

El sistema eléctrico suministra la alimentación eléctrica, permitiendo una operación segura. Se compone de dos fuentes de alimentación continua DC1 y DC2 (AMREL), y un sistema de Alimentación ininterrumpida (SAI).

- Fuentes de Alimentación continua (AMREL). Se trata de dos fuentes idénticas cuyas características se muestran en la Tabla 4.5, conectadas en serie o en paralelo en función de las celdas a testear y el área activa de las mismas.

Tabla 4.5. Fuentes de alimentación continua

EQUIPO	Fuente de alimentación
Marca/Modelo	AMREL
Consumo	30 kW/ Trifásica 400 V
Rango de Intensidad	0-250 A
Rango de Voltaje	0-60 V
Otros	Protección ante cortocircuito y derivaciones

- Sistema de Alimentación Interrumpida (SAI): Consumo en monofásica 230V. Suministra alimentación monofásica con protecciones en sobretensión y huecos de tensión.

4.3. SISTEMA DE EXTRACCIÓN

El banco de ensayos cuenta con un sistema de extracción localizada con una capacidad de extracción que asegura la no formación de atmósferas explosivas, mediante la retirada inmediata de cualquier fuga de hidrógeno que pueda producirse en el mismo. El dimensionamiento de dicho sistema se basa en la desclasificación según la normativa de Atmosferas Explosivas (Real Decreto RD 681/1999, de 12 de junio derivada de la Directiva Europea 1999/92/CE). Basado en esto, para el cálculo del caudal de extracción se tiene en cuenta la normativa *UNE-EN 60079-10-1 Atmósferas explosivas. Parte 10-1: Clasificación de emplazamientos peligrosos. Atmósferas explosivas gaseosas*.

Los resultados obtenidos reflejan que un caudal del orden de 1000 m³/h es suficiente para disponer de una *Zona 2 ED* (Extensión despreciable), lo que significa que, en caso de producirse una fuga de hidrógeno, el tiempo de permanencia de la potencial atmósfera explosiva es mínimo. De esta manera, la campana extractora de polietileno instalada en el banco de ensayos, y ubicada sobre su estructura, cuenta con un motor de extracción de dos velocidades de funcionamiento:

- Velocidad rápida → $Q = 1 \text{ m}^3/\text{s}$ (*Modo de emergencia*).
- Velocidad lenta → $Q = 0,35 \text{ m}^3/\text{s}$ (*Funcionamiento normal*).

La actuación sobre el variador del motor se realiza en remoto desde el PLC del banco de ensayos, manteniendo el modo normal. El modo de emergencia se activa si se registra presencia de hidrógeno en el interior del mismo como consecuencia de una fuga. Para la medida de la concentración de hidrógeno se han incorporado en el interior del banco de ensayos dos sensores electroquímicos de la marca FIGARO modelo FECS50-100, que transmiten una señal al banco de ensayos. Se definen dos niveles de alarma en función de la concentración que registre el sensor, un nivel 1 con una consigna del 25 % del Límite Inferior

de Explosividad (LIE) que lleva asociada una señal de aviso y un nivel 2 configurado al 50 % del LIE, que lleva asociado de forma automática el modo de funcionamiento de emergencia del extractor (velocidad rápida) junto con la parada de la instalación. Cuando el sistema detecta fuga de gas, además de realizar un apagado seguro, lleva a cabo una inertización con nitrógeno de todo el volumen interno del mismo según UNE-EN 60079-29-2 *Atmósferas Explosivas. Parte 29-2: Detectores de gas. Selección, Instalación, Uso y Mantenimiento de los detectores de gases inflamables y de oxígeno*.

4.4. PRODUCCIÓN DE AGUA DESIONIZADA

Para el caso concreto de *stacks* de electrólisis alcalina, se debe utilizar agua desionizada por debajo de $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ (ASTM Tipo III). Para poder conseguir esas calidades de agua, se ha elegido un sistema de desionización basado en ósmosis inversa de INYCOM/SIEMENS que tiene las características mostradas en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Principales características del sistema de desionización instalado en el CNH2

EQUIPO	Sistema de desionizacion
Marca/Modelo	INYCOM SIEMENS ULTRACLEAR RO
Producción	10 l/h
Calidad	$<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$
Recuperación	50-75 %
Presión	5-6 bares
Volumen depósito agua	60 l

En la Figura 4.10 se muestra un esquema general de este equipo. Se trata de un equipo que incorpora un módulo de pretratamiento basado en un cartucho de filtración mediante carbón activo, cuya misión fundamental es eliminar el cloro presente en el agua de aporte y contribuir a retener por adsorción parte de la materia orgánica presente en el agua de entrada; dos membranas de ósmosis inversa y un módulo de desionización constituido por una resina de lecho mixto.

Figura 4.10. Diagrama de flujo del sistema de deionización instalado en el CNH2

Además, se ha incorporado un cartucho de filtración, como última etapa de purificación, para evitar que pasen al depósito del sistema partículas en suspensión

procedentes de las etapas anteriores o incluso del agua de red. El agua desionizada se almacena en un depósito de 60 litros de capacidad.

4.5. REFRIGERADORA

La enfriadora (REF-01) utilizada tiene una potencia refrigeradora de unos 6 kW. Fue adquirida a la empresa CTA Refrigeración Industrial, con características y especificaciones técnicas según la Figura 4.11.

EQUIPO	Refrigeradora de agua
Empresa	CTA Refrigeración Industrial
Marca/Modelo	IPE M4/SMART
Potencia refrigeradora	4,4-5,8 kW
Rango de caudal agua	0,76-1 m ³ /h
Temperatura entrada agua	12 °C
Temperatura salida agua	7 °C
Presión circuito	3,3 bares
Depósito agua	23 litros

Figura 4.11. Especificaciones técnicas de la refrigeradora CTA instalada en el CNH2

4.6. SUMINISTRO DE GASES INERTES

La línea de inertización tiene la función de introducir nitrógeno en el sistema de manera que cuando se active alguna de las alarmas o se pare la producción de hidrógeno, el gas inerte desplace el hidrógeno y el oxígeno, dejando limpia toda la instalación. Para ello se introduce nitrógeno directamente a los separadores de oxígeno y de hidrógeno. Las canalizaciones cuentan con una electroválvula de control (SV-111 y SV-112) y una antirretorno que controla la provisión o no de nitrógeno al sistema, evitando el retroceso a la tubería de cualquier otro gas dentro del sistema que se va a inertizar.

El sistema de nitrógeno, que se encuentra dentro de un armario de gases, consiste en un puesto de dos botellas de nitrógeno, conectadas a un regulador de presión que mantiene la presión deseada en la línea. El armario de gases incluye también suministro de Helio y Argón para el cromatógrafo. Dicha instalación ha sido realizada por PRAXAIR.

4.7. SISTEMA DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS

El banco de ensayos ha sido diseñado para un funcionamiento autónomo con todas las estrategias de control automatizadas, pudiéndose realizar experimentos de larga duración sin necesidad de que haya personal vigilando. El sistema de control se encarga de recoger toda la información de señales eléctricas analógicas y digitales del banco de ensayos,

procesarla y tomar las decisiones necesarias para que se ejecuten las actuaciones correspondientes.

Este sistema de control está principalmente dividido en dos subsistemas: uno de ellos funciona en un sistema operativo en tiempo real y reside en el PLC (*Programmable Logic Controller*) propiamente dicho y el otro reside en un PC y se trata de un sistema operativo que no es en tiempo real.

El PLC se encarga de gestionar toda la conexión hardware a bajo nivel. El núcleo de este subsistema es una *CompactRIO* de *National Instrument*, en concreto la cRIO-9074, que lleva el funcionamiento de las partes más críticas del sistema. Se trata de un sistema de adquisición y control embebido en “tiempo real” diseñado para aplicaciones industriales que requieren un alto rendimiento y una gran fiabilidad. El PC, por su parte, se encarga de recoger la información suministrada por el PLC para almacenarla y representarla en un SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*) gráfico. Del mismo modo, por medio del SCADA es posible hacer peticiones al PLC para controlar el funcionamiento global del sistema.

Para el SCADA se ha utilizado como software “Labview” como herramienta gráfica de programación. La utilización de este lenguaje ofrece una serie de ventajas en cuanto a flexibilidad a la hora de programar y realizar cambios, así como un entorno muy visual para la monitorización de parámetros y gráficas. A continuación, se explican más en detalle las principales pantallas del SCADA desarrollado.

4.7.1. Pantallas de visualización

La **pantalla inicio**, Figura 4.12, es la pantalla principal y desde la que se puede obtener toda la información importante del sistema.

Figura 4.12. Pantalla principal para la operación del banco de ensayos

En ella se muestra el estado en el que se encuentra el banco de ensayos, los avisos y alarmas que son detectados, los parámetros principales de operación (caudal, presión, temperatura y pureza del hidrógeno producido), así como los rendimientos del sistema.

La **pantalla P&ID**, Figura 4.13, muestra el diagrama P&ID del banco de ensayos, visualizándose los elementos más representativos de éste, así como los valores de operación en los que se encuentra el sistema en tiempo real. Además, también se puede visualizar la apertura y cierre de las electroválvulas, el nivel de los depósitos y el accionamiento de bomba.

Figura 4.13. Pantalla P&ID del programa de control

La visualización concreta de las curvas de polarización, se realiza en la **pantalla V-I**, Figura 4.14. Por un lado, se representan el voltaje frente a la intensidad y la potencia frente a la intensidad. Por otro lado, desde esta pantalla también es posible ver y controlar cual es la consigna de intensidad que se le está demandando a cada una de las fuentes de continua.

Figura 4.14. Pantalla V-I del programa de control

Para visualizar la evolución temporal de los parámetros de operación seleccionados (presión, caudal, temperatura...) se utiliza la **pantalla GRÁFICOS**, Figura 4.15.

Figura 4.15. Pantalla GRÁFICOS del programa de control

Por último, a través de la **pantalla ENSAYOS**, Figura 4.16, se pueden configurar diversos ensayos del *stack* de una manera automática:

- Ensayo de curva V-I: Para caracterizar el comportamiento de un *stack* de electrólisis, midiendo la tensión en función de la corriente impuesta para unas condiciones.
- Ensayo caracterización presión y temperatura: Para caracterizar el comportamiento del *stack* de electrólisis en función de la presión o temperatura de operación, mediante la realización de la curva de polarización V-I.
- Ensayo de larga duración: Para caracterizar el comportamiento de un *stack* de electrólisis en condiciones estacionarias durante largos periodos de funcionamiento.

Figura 4.16. Pantalla ENSAYOS del programa de control

4.8. FUNCIONAMIENTO DEL BANCO DE ENSAYOS

Una vez el sistema es activado a través del botón de producción (PROD), se establece el comienzo de la generación de H_2 . Se activa el contactor de la/s fuente/s de alimentación y se comienza a suministrar la corriente al *stack* según la intensidad de consigna marcada. El sistema se va presurizando a medida que se va produciendo el hidrógeno, aumentando la presión hasta el valor de consigna deseado y tarado en el regulador de contrapresión de manera manual. Mientras que la presión sea inferior a la presión de consigna, el caudal de producción de hidrógeno obtenido después del regulador de contrapresión es cero y el sistema se encuentra en presurización (PRESS).

Durante la presurización, y posteriormente en producción, se deberá mantener siempre el control de la diferencia de nivel entre los depósitos-separadores mediante la liberación de hidrógeno u oxígeno por las líneas de venteo. Este control se realiza abriendo y cerrando las electroválvulas de venteo, de manera que el caudal de salida en dicho venteo debe ser suficientemente alto para controlar el sistema y suficientemente bajo como para no repercutir de forma negativa en la estabilidad del mismo. Además, en todo momento se podrá visualizar el estado de las principales electroválvulas y bombas del sistema y el valor en tiempo real de las variables presión, temperatura, nivel, caudal y concentración de cada línea del proceso, mediante la pantalla del diagrama P&ID. Por otro lado, como ya se ha comentado, durante el funcionamiento del sistema hay que realizar un control de la temperatura de operación del *stack* de electrólisis. Éste se realiza mediante un control PID (proporcional integral derivativo) del caudal de agua de refrigeración que pasa por la camisa de refrigeración de la parte del electrolito, controlando la temperatura del electrolito que se recircula al *stack*.

El sistema se encontrará en producción (en las diferentes consignas establecidas) hasta que se realice un apagado, se pulse cualquiera de las setas o se active una alarma. El apagado controlado, consiste en parar el electrolizador de manera lenta desde cualquier estado que se encuentre. Lo primero que se realiza es la desconexión de la fuente de alimentación, de manera que no se suministre potencia, parando así la producción de hidrógeno. El electrolizador pasa a un estado de espera E2, manteniendo la presión, es decir, el sistema se mantiene con el volumen interno de H_2 y O_2 , pero no hay producción de gas. Si el operador no activa de manera manual el botón de producción (PROD) o de despresurización (DESP), el sistema se mantiene un tiempo determinado en el estado de espera E2 hasta que, transcurrido dicho tiempo, automáticamente comienza la despresurización hasta que la presión sea nula, momento en el cual se alcanza el estado de espera E1. Si el operador no activa de manera manual el botón de producción o inertización, el sistema se mantiene un tiempo determinado en el estado de espera E1 hasta que, transcurrido ese tiempo, automáticamente comienza a realizar una inertización durante un tiempo programado, estimado como suficiente para la purga del contenido interno. El sistema pasa entonces al estado inicial E0.

Si el operario activa la SETA vía software o de forma mecánica o hay una activación de la ALARMA, se trata de un apagado rápido, similar al apagado normal, pero prescinde de los estados de espera E1 y E2, de manera que una vez es activado el apagado del sistema, comienza su despresurización hasta que la presión es nula y después realiza una inertización alcanzando así un estado seguro, apagándose finalmente. En la tabla 4.7 se resumen los estados descritos para el funcionamiento del banco de ensayos.

Tabla 4.7. Descripción de los estados del banco de ensayos

ESTADO	DESCRIPCION
E0	Estado inicial en el que el sistema se encuentra con presión nula y el volumen interno está ocupado por nitrógeno.
E1	Estado de espera 1 en el que el sistema se encuentra con presión nula, pero el volumen interno de los circuitos está ocupado por hidrógeno y oxígeno, respectivamente.
E2	Estado de espera 2 en el que el banco de ensayos se encuentra a la presión de funcionamiento, con el volumen interno de los circuitos lleno de hidrógeno y oxígeno, respectivamente. Se podría decir que está preparado para comenzar con la producción de hidrógeno de una manera inmediata.
PRESS	Se conecta la fuente de alimentación. El volumen del sistema se va presurizando a medida que se van produciendo hidrógeno y oxígeno en sus respectivas líneas, la presión va aumentando hasta el valor de consigna.
PROD	Una vez el sistema ha alcanzado la presión de consigna, tarada en el regulador de contrapresión comienza a tener un caudal de producción de hidrógeno, por lo que se puede decir que el electrolizador ya ha entrado en el estado de producción propiamente dicho.
DESP	El electrolizador se encuentra en proceso de despresurización, venteando tanto el hidrógeno como el oxígeno contenido en las líneas. Se deja de producir hidrógeno (desconexión fuente de alimentación) y se comienza este proceso abriendo y cerrando las electroválvulas de venteo según una secuencia de control definida basada en una diferencia de nivel marcada como consigna.
INERT	El sistema se encuentra inertizando mediante ciclos de presurización-despresurización. Se realiza un llenado con nitrógeno a una presión de 4 bares, posteriormente una despresurización de ese nitrógeno siguiendo la misma estrategia de control que en la despresurización del sistema.
OFF	Si el sistema se encuentra en este estado es que ha tenido que ser apagado ya sea de manera manual por el operario o mediante una parada de emergencia por una alarma (botón de seta debe encontrarse activado).

4.8.1. Avisos y alarmas del banco de ensayos

El banco de ensayos ha sido diseñado para un funcionamiento autónomo, sin la necesidad de que haya personal supervisando o vigilando el sistema de manera presencial. Todas las estrategias de control y protocolos de ensayo están automatizadas. Para ello se han tenido en cuenta varios niveles de seguridad dentro del banco de ensayo:

- **Nivel 1:** Se denomina nivel 1 al nivel más básico de seguridad del sistema, que son sus propias estrategias de control automáticas. El banco de ensayos tiene implementados una serie de avisos, de manera que cuando existen desviaciones

respecto a los parámetros establecidos, el sistema intenta mediante dichas estrategias de control, diseñadas específicamente para tal efecto, restablecer las condiciones “normales” de operación. Este tipo de avisos no cortan el funcionamiento del sistema por lo que el banco de ensayos sigue operando, a no ser que los parámetros continúen desviándose hasta llegar a una situación más peligrosa (nivel 2).

- **Nivel 2:** Se denomina nivel de seguridad 2 a las alarmas que han sido implementadas en el banco de ensayos de manera que cuando el sistema no puede restablecer las condiciones normales de funcionamiento y los parámetros siguen desviándose hasta un nivel que se considera crítico, el sistema por sí mismo comienza un apagado automático para llevar la operación a una situación segura.
- **Nivel 3:** Se denomina nivel de seguridad 3 al sistema de alarmas remoto que se ha implementado, externo al banco de ensayos, de manera que, si el sistema de manera autónoma e independiente no termina por restablecerse o alguno de sus parámetros de funcionamiento sigue desviándose debido a un comportamiento anómalo, se emitirá un mensaje de emergencia (vía sms) al personal encargado para subsanar el problema que el sistema de manera autónoma ha sido incapaz de resolver.

4.9. STACK DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS

El *stack* que va a ser objeto de caracterización durante este proyecto consiste en un *stack* de electrólisis alcalina, compuesto por 12 celdas electrolíticas de 1000 cm² de área activa conectadas en serie. El *stack* puede verse en la Figura 4.17

Figura 4.17. Fotografías del *stack* de electrólisis y de su integración en el banco de ensayos

Cada celda está formada por un par de electrodos (ánodo y cátodo) basados en Níquel, separados por un diafragma poroso (Zirfon modificado) y ensamblados mediante una configuración *zero-gap cell*, lo que significa que la distancia entre los diferentes elementos de la celda es extremadamente pequeña con el objetivo de lograr un proceso de electrólisis mucho más eficiente. El electrolito utilizado es una disolución acuosa de KOH, en torno al 35% en peso, que circula dentro de las celdas.

En la Tabla 4.8 se especifican las principales características y parámetros básicos de funcionamiento, así como los límites de operación, que no deberán ser superados en ningún momento por el banco de ensayos, para operar siempre en condiciones fiables y seguras, sin provocar daños a la configuración del *stack* o a los materiales de fabricación.

Tabla 4.8. Parámetros de funcionamiento del *stack* de electrólisis

PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO	
Capacidad máxima de producción de H ₂	3 Nm ³ /h a 600 A
Rango de presión de operación / Presión máxima de trabajo	7 bar, prueba de fugas 10 bar
Rango de temperatura de operación / Temperatura máxima	60 °C/80 °C máximo
Diferencia de presión ánodo-cátodo	2 mbar
Tipo de electrolito/ Rango concentración electrolito	KOH 7,5-9,5 M
Calidad agua de proceso	< 5 µS/cm
PARÁMETROS FÍSICOS	
Número de celdas / Configuración	12 / Zero gap
Área activa	1000 cm ²
PARÁMETROS ELÉCTRICOS	
Rango voltaje del sistema	20-36 V
Rango de intensidad de funcionamiento	100-600 A
Rango de potencia <i>stack</i>	2000-21600 W

Capítulo 5

PLAN DE ENSAYOS Y METODOLOGÍA EMPLEADA

En este apartado se presenta el plan de ensayos para la caracterización de las celdas de electrólisis alcalina en función de diferentes parámetros de operación. Se explica la metodología empleada para llevar a cabo cada uno de los ensayos y el procedimiento seguido para el tratamiento de los datos.

5.1. DEFINICION DEL PLAN DE ENSAYOS

El plan de ensayos que se ha llevado a cabo se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Plan de ensayos experimentales definidos para el proyecto

ENSAYO	PARAMETROS OPERACIÓN			DESCRIPCIÓN ENSAYOS	PROTOCOLO ENSAYOS
	PRESIÓN	TEMPERATURA	CONC. KOH		
E00	7 bar	75°C	35%	Ensayo de referencia	Curva V-i
E00	7 bar	75°C	35%	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes presiones de funcionamiento	Curva V-i
E01	5 bar				
E02	9 bar				
E03	7 bar	55°C	35%	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes temperaturas de funcionamiento	Curva V-i
E04		65°C			
E05		75°C			
E05	7 bar	75°C	35%	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes concentraciones de KOH	Curva V-i
E06			42%		
E07			28%		
E08	7 bar	75°C	35%	Ensayo de referencia.	Curva V-i

Como se puede observar en el plan de ensayos, se ha definido un ensayo E00, denominado *ensayo de referencia*, que se realiza a unas condiciones de funcionamiento que se han establecido como “nominales”: 7 bares, 75°C, 35% KOH. Dicho ensayo es la

referencia a partir de la cual se compara y evalúa el comportamiento de las celdas de electrólisis al variar alguno de los siguientes parámetros: temperatura de operación de las celdas de electrólisis, presión de funcionamiento y concentración de electrolito. Este ensayo de referencia se repite durante el plan de ensayos (E05) y al final de la caracterización (E08) para poder comprobar que el funcionamiento del sistema no ha sufrido ningún tipo de degradación y que los ensayos son totalmente reproducibles. Por lo tanto, los ensayos E00, E05 y E08 se utilizan como indicadores del estado del sistema.

5.2. METODOLOGÍA DE ENSAYO

En este apartado se describe del procedimiento seguido para la realización de los ensayos de caracterización de celdas de electrólisis alcalina. Este procedimiento está basado en los protocolos desarrollados para pilas de combustible en el marco del proyecto FCTESTNET [90], adaptado para su aplicación en sistemas de electrólisis.

5.2.1. Objetivo

El objetivo de este procedimiento de ensayo es caracterizar el comportamiento de un *stack* de electrólisis, midiendo la tensión (y en consecuencia la potencia del *stack*) en función de la densidad de corriente impuesta para unas condiciones de presión y temperatura determinadas. Se trata de un método general de caracterización frecuentemente usado en la investigación y que servirá de herramienta de comparación para la determinación de la evolución del sistema a lo largo del plan de ensayos definido.

Se ha configurado el sistema para funcionar automáticamente y visualizar, en todo momento, las curvas de polarización mediante dos gráficas que representan el voltaje y la potencia frente a la intensidad. Adicionalmente, se miden y analizan la producción del sistema, mediante el caudal y la composición de los gases generados, entre otros, parámetros muy importantes en los sistemas de electrólisis y que reflejan el rendimiento y la eficiencia.

5.2.2. Procedimiento

El procedimiento para llevar a cabo el ensayo se muestra en la Figura 5.1 y consta de las siguientes etapas:

- **FASE DE ARRANQUE:** Según se define en el protocolo, se comienza con un arranque del sistema. Durante este arranque se llevan las celdas de electrólisis a las condiciones de presión y temperatura a las que se quiere realizar el ensayo, mediante la aplicación de una rampa automática de intensidad de arranque, (I_{start}).
- **FASE DE ESTABILIZACION:** Una vez alcanzadas dichas condiciones se pasa a la fase de estabilización, en la que se mantienen estables durante 30 minutos las

condiciones de ensayo para una intensidad denominada intensidad de estabilización, (I_{load}).

Figura 5.1. Esquema del procedimiento para la realización de una curva V-I

- **FASE DE ENSAYO CURVA V-I:** Después se comienza la curva V-I propiamente dicha. Para ello, el primer punto k será el correspondiente a la intensidad de corriente definida como la máxima que se quiere alcanzar (500 A en este caso), continuando con los diferentes *set-points* que se muestran en la Tabla 5.2 y que se expresan como porcentaje de esa I_{max} definida.

Tabla 5.2. *Set-points* de la intensidad para la realización de la curva V-I

k	TIEMPO (min)	I (A)	I (A)
0	30	100% I _{max}	500
1	30	90% I _{max}	450
2	30	80% I _{max}	400
3	30	70% I _{max}	350
4	30	60% I _{max}	300
5	30	50% I _{max}	250
6	30	40% I _{max}	200
7	30	30% I _{max}	150
8	30	20% I _{max}	100
9	30	0% I _{max}	0

Si se quisiera comprobar la histéresis entre la curva de polarización de descenso y ascenso, se realizaría el ciclo completo, de manera que una vez llegado al 0% $I_{máx}$ de densidad de corriente, la intensidad debe incrementarse nuevamente hasta el punto de inicio de ($k=0$).

Cada escalón (k) tendrá un tiempo de adquisición (t_{adq}) de 30 minutos. Para que los datos obtenidos sean lo más representativos posible deben ser estables, por lo que en cada escalón se deja un minuto inicial de estabilización (t_{stab}), previo a comenzar el tiempo de adquisición, y un minuto después (t_{off}), antes de cambiar de *set-point* (según se muestra en

la Figura 5.2). Los datos tratados para analizar el ensayo de la curva de polarización serán la media de los datos registrados durante este tiempo t_{adq} .

Figura 5.2. Tiempos de adquisición de cada escalón k de intensidad de la curva V-I [90]

5.2.3. Criterio de estabilidad, finalización y aceptación

El hecho de establecer un criterio de estabilidad durante las etapas del ensayo garantiza la reproducibilidad en los resultados obtenidos. Estos criterios de estabilidad han sido fijados antes de comenzar con el ensayo y comprobados durante las diferentes etapas. Si estos criterios de estabilidad no son cumplidos por alguno de los inputs debe rechazarse la validez del ensayo. En la Tabla 5.3 se muestran los criterios de estabilidad establecidos:

Tabla 5.3. Criterios de estabilidad para los inputs del sistema

Input	Descripción	Variaciones permisibles
i	Densidad de corriente aplicada (Intensidad/Área activa celda)	$\pm 0,15 \text{ mA/cm}^2$
V	Voltaje del <i>stack</i>	$\pm 5 \text{ mV/celda}$
Tstack	Temperatura del <i>stack</i> (medida en los depósitos-separadores)	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
Pstack	Presión del <i>stack</i> (medida en depósitos-separadores)	$\pm 0,5 \text{ bar}$
Tcool, in	Temperatura de entrada de refrigerante al sistema	$\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

El test se considera terminado cuando se finaliza un ciclo completo o se alcanza cualquiera de los criterios de alarma y/o emergencia establecidos por el sistema.

5.3. TRATAMIENTO DE DATOS

Una vez terminado el ensayo se realiza el tratamiento de datos según el procedimiento mostrado en Figura 5.3. El objetivo es el cálculo de la incertidumbre asociada a cada uno de los datos obtenidos. Esta incertidumbre es el resultado de la combinación de una incertidumbre Tipo A ($U_A(s)$), asociada a la calibración de los elementos de medida, y una incertidumbre Tipo B ($U_B(s)$), que representa la fluctuación en el conjunto de datos [91]:

- Incertidumbre de tipo A o Error estándar (asociado a los datos experimentales obtenidos): Se determina por medios estadísticos. Es la incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetitividad.
- Incertidumbre de tipo B o Incertidumbre de la medida (asociada a la metodología y herramientas experimentales utilizadas): Procede de una combinación de las

incertidumbres sobre todo el rango de medida, teniendo en cuenta incertidumbres del sensor, incertidumbres del sistema de adquisición de datos, etc.

Figura 5.3. Procedimiento general para el tratamiento de datos

En base a esto, la incertidumbre de la medida $U_T(s)$ puede ser calculada según la ley general de combinación de incertidumbres utilizando la Ecuación 5.1:

$$U_T(s) = \sqrt{U_A(s)^2 + U_B(s)^2_{\text{precisión sensor}} + U_B(s)^2_{\text{precisión Data}} + U_B(s)^2_{\text{cableado}}} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

La precisión de los equipos e instrumentación que afectan a la medida de las variables objeto de estudio se facilitan en la Tabla 5.4 .

Tabla 5.4. Precisión de equipos de medida utilizados en el banco de ensayos

PRECISIÓN EQUIPOS DE MEDIDA		
VARIABLE	RANGO	PRECISIÓN
Intensidad del <i>stack</i> (cada fuente)	0-250 A	+/- 0,4 % f.e
Tensión del <i>stack</i> (cada fuente)	0-60 V	+/- 0,15 % f.e
Temperatura funcionamiento	-40 a 125 °C	+/- 0,5 °C
Presión funcionamiento	0-40 bar	+/- 0,5 % f.e
Caudal generación de H ₂	0,05-2,5 Nm ³ /h	+/- 0,8 % medida; +/- 0,2 % f.e
OTH	0-10 %	+/- 1 % f.e
HTO	0-5 %	+/- 2 % f.e

Por otro lado, hay que tener en cuenta que para obtener un ensayo fiable y minimizar posibles fuentes de error, es necesario realizar repeticiones del mismo y compararlas. En base a esta premisa, el procedimiento de ensayo completo consta de la realización de un mínimo de dos curvas de polarización completas (deseable tres), realizadas en las mismas condiciones de operacionales en diferentes intervalos de tiempo (12 horas de margen entre la realización de una y otra).

Para comparar los resultados de las repeticiones y decidir la aceptación de los resultados se utiliza el Test ANOVA (Análisis de la Varianza con un Factor), explicado en el *Anexo 1. Cálculo de Incertidumbres y Test ANOVA*.

Capítulo 6

CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de los ensayos llevados a cabo con el *stack* de electrólisis alcalina en el banco de ensayos. El objetivo principal de estos ensayos es la caracterización de las celdas de electrólisis frente a la densidad de corriente, a diferentes temperaturas, diferentes presiones y diferentes concentraciones de KOH. Estos datos son la base para desarrollar un modelo matemático que permita predecir el comportamiento del *stack* de electrólisis alcalina en diferentes condiciones de operación. Los datos experimentales de todos los ensayos pueden ser consultados en el *Anexo 2. Resultados de los ensayos*.

6.1. ENSAYO DE REFERENCIA

Previamente a la caracterización de las celdas de electrólisis en diferentes condiciones de operación, se ha llevado a cabo una evaluación inicial del *stack* integrado en el banco de ensayos mediante un ensayo en condiciones nominales denominado *ensayo de referencia* (7 bares, 75 °C y 35% de KOH, E00). En la Figura 6.1 se pueden observar las diferentes fases del ensayo (intensidad aplicada) y la respuesta del sistema.

Figura 6.1. Evolución de la intensidad aplicada, la presión de operación y la temperatura del sistema frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

- A. Etapa de arranque: El sistema parte de presión atmosférica (0 barg) y una temperatura de 17 °C, correspondiente a la temperatura ambiente del laboratorio. El inicio de la operación del sistema se realiza mediante la aplicación de una intensidad de arranque (I_{start}) correspondiente a 250 A. Al aplicar una corriente continua al *stack*, comienza la generación de hidrógeno y oxígeno y, por lo tanto, la etapa de presurización en la que se va llenando todo el volumen interno del sistema. Cuando el sistema ha superado los 5 bares, la rampa de intensidad sube a 400 A, y se mantiene en dicho estado hasta que alcanza las condiciones de temperatura y presión fijadas (7 bares y 75 °C). Como puede observarse en la Figura 6.1, el sistema tarda unos 50 minutos en alcanzar la presión de operación, presión a la que se encuentra tarado el regulador de contrapresión. A partir de ese momento, se comienza a obtener caudal de hidrógeno y la presión se mantiene estable. Por otro lado, debido a las irreversibilidades producidas en las celdas, se comienza a generar calor y, por lo tanto, el electrolito empieza a “auto-calentarse”. El sistema tarda aproximadamente 100 minutos en alcanzar la temperatura establecida de 75 °C. Una vez alcanzada la temperatura de consigna, se activa el sistema de refrigeración para mantener la temperatura de las celdas lo más estable posible.
- B. Etapa de estabilización: Una vez se alcanza la presión y la temperatura de consigna, se mantiene constante la intensidad 400 A (correspondiente a una densidad de corriente de 0,4 A/cm²) durante 30 minutos para estabilizar ambos parámetros.
- C. Etapa de ensayo: Una vez el sistema está estable, se lleva a cabo el ensayo propiamente dicho, mediante la realización de una curva de polarización, variando la intensidad tal y como se recoge en la Tabla 5.2.
- D. Etapa de apagado: Una vez terminado el ensayo se lleva a cabo el apagado del sistema mediante la desconexión de las cargas (intensidad aplicada nula). Se puede observar en la gráfica que la etapa de despresurización dura menos de 5 minutos. Posteriormente se realiza una etapa de inertización, mediante el suministro de nitrógeno hasta 4 bares, para eliminar todo el volumen de hidrógeno y oxígeno contenido en el interior del sistema. Durante la despresurización, la temperatura cae drásticamente hasta 40 °C y se apaga el sistema de refrigeración.

Los datos obtenidos en este ensayo (E00) han sido analizados con el objetivo de:

- Estudiar la evolución de los principales parámetros de funcionamiento del banco de ensayos.
- Caracterizar las celdas de electrólisis en el estado inicial frente a la densidad de corriente, en el rango estudiado (0,1 A/cm²-0,5 A/cm²).

6.1.1. Evolución de las variables de operación frente al tiempo

A continuación, se analiza en detalle la evolución de las principales variables de operación del sistema frente al tiempo. Las variables objeto de estudio son la temperatura y la presión a través de los diferentes termopares y sensores de presión ubicados en el banco de ensayos, el caudal de hidrógeno producido, la diferencia de nivel en los separadores y la potencia de refrigeración.

En la Figura 6.2, se muestran las diferentes presiones medidas en el banco de ensayos frente al tiempo. En la figura se representan tanto la presión en los depósitos separadores como la presión de salida de los gases producidos. Al disponer el sistema de un regulador de contrapresión manual, la presión de tarado se mantiene fija para todo el rango de funcionamiento (0-500 A), observándose que, a bajas densidades de corriente, la presión desciende ligeramente por debajo de los 7 bares debido a la menor producción de hidrógeno. Además, se debe tener en cuenta que la presión se ve también afectada por la variación de temperatura a lo largo del ensayo.

Figura 6.2. Evolución de las diferentes presiones del sistema frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

En la Figura 6.3, se muestra la evolución de las diferentes temperaturas frente al tiempo. Las temperaturas representadas son las de las corrientes bifásicas que salen del *stack* (temperatura salida) y las del electrolito en los depósitos separadores (temperatura separador). En concreto, la temperatura de control es la temperatura de salida de las celdas (al no haber posibilidad de medir dicha temperatura en el interior del *stack*).

En dicha figura se puede observar cómo la temperatura de salida de las celdas oscila $\pm 3^{\circ}\text{C}$ en torno a la temperatura de consigna establecida, debido al diseño del PID que se ha implementado. Por otro lado, la temperatura en los depósitos sigue las mismas oscilaciones,

pero su valor es aproximadamente 5 °C más bajo que la temperatura de las celdas. Esto es debido a que, en ellos se lleva a cabo el enfriamiento de la corriente de electrolito para mantener la temperatura de las celdas de electrólisis. A densidades de corriente bajas ($< 0,2 \text{ A/cm}^2$), el sistema no es capaz de mantener estable la temperatura de 75 °C, debido a que el calor generado por las celdas electrolíticas para esas intensidades no es suficiente para mantener la temperatura y el banco de ensayos no cuenta con sistemas de calefacción.

Figura 6.3. Evolución de las diferentes temperaturas de operación frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

En la Figura 6.4 se presenta la evolución del caudal de hidrógeno producido frente al caudal de hidrógeno calculado teóricamente para cada uno de los escalones de intensidad. Las fluctuaciones del caudal del hidrógeno se deben a la apertura de las válvulas de control del venteo de hidrógeno y oxígeno para la gestión de la presión del sistema.

Figura 6.4. Evolución del caudal de hidrógeno producido frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

Las desviaciones entre el caudal teórico y el caudal real obtenido se reflejan a través de la eficiencia de Faraday y son debidas a varias razones, entre ellas, el consumo de energía para la electrólisis de impurezas presentes en el electrolito, la recombinación espontánea de productos que no son separados apropiadamente durante la operación y la formación de corrientes parásitas en el *stack* cuando se usa electrolito líquido [32]. Por otro lado, se observa que, a medida que la densidad de corriente baja, aumenta la diferencia entre el caudal producido y el caudal teórico debido a una resistencia menor y, por lo tanto, al aumento de corrientes parásitas a lo largo de los conductos de gas [80].

En la Figura 6.5 se muestra la evolución de la diferencia de nivel de los depósitos separadores con el tiempo. Este control de la diferencia de nivel es muy importante porque está relacionado directamente con la diferencia de presión que tiene lugar entre los compartimentos anódicos y catódicos de las celdas y, por lo tanto, con la difusión de gases a través del diafragma poroso, incluso a 5 mbar de diferencia de presión [27], [92].

Figura 6.5. Evolución del control de niveles frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

Se observa que el control de la diferencia de nivel conseguido es bastante fino, siempre por debajo de los 10 mm (< 10 mbar de diferencia de presión a nivel de celda). A bajas densidades de corriente, el control del nivel es más complicado, debido al control más inestable de presión y temperatura en dichos puntos de funcionamiento. En cualquier caso, la diferencia de nivel nunca supera los 20 mm marcados como límite de funcionamiento.

En la Figura 6.6, se representan la potencia eléctrica consumida por el *stack*, el calor generado debido a las irreversibilidades de las celdas de electrólisis y la potencia de refrigeración necesaria para mantener la temperatura estable y disipar ese calor generado, frente al tiempo. Se observa como el calor generado disminuye con la densidad de corriente, y no es necesario refrigerar el sistema a partir de 250 A.

Figura 6.6. Evolución de la potencia eléctrica, potencia de refrigeración y calor generado, frente al tiempo durante el ensayo de referencia (E00)

6.1.2. Caracterización de celdas de electrólisis frente a la densidad de corriente

A continuación, se muestran los datos obtenidos durante la realización de la curva de polarización (etapa C), con el objetivo de caracterizar las celdas de electrólisis en el estado de referencia (E00) evaluando las siguientes variables frente a la intensidad:

- Tensión del *stack* y voltaje de celda
- Caudal de generación de hidrógeno
- Oxígeno contenido en el hidrógeno (OTH)
- Hidrógeno contenido en el oxígeno (HTO)
- Eficiencias de voltaje y Faraday

Los datos mostrados en las gráficas corresponden a cada uno de los *sets-points* “k” y se basan en el cálculo de la media de los valores registrados durante 30 minutos y la incertidumbre de la medida asociada, $u_T(s)$ según *Anexo 2. Resultados de los Ensayos*. Para un mejor entendimiento se representa la densidad de corriente (i , A/cm²), ya que permite comparar los resultados obtenidos con otros estudios de sistemas de electrólisis independientemente de la configuración y escala que sea.

En la Figura 6.7 se muestra el voltaje del *stack* (izquierda) y la eficiencia de voltaje (derecha) correspondiente a cada densidad de corriente. Se puede observar cómo el voltaje del *stack* aumenta con la densidad de corriente debido a que aumentan los sobrepotenciales para llevar a cabo la reacción de electrólisis [39], [77].

Como consecuencia de lo anterior, la eficiencia de voltaje, que es la relación entre el voltaje real y el voltaje termoneutro, disminuye frente a la intensidad consumida. En

condiciones nominales, $0,4 \text{ A/cm}^2$, el *stack* tiene un voltaje de 23,46 V, siendo la eficiencia de voltaje para ese punto de funcionamiento 74,54%.

Figura 6.7. Voltaje del *stack* (izquierda) y eficiencia de voltaje (derecha) frente a densidad de corriente para el estado de referencia (E00)

En la Figura 6.8 (izquierda) se puede ver el voltaje de cada una de las 12 celdas que componen el *stack*. Se observa que el voltaje de celda es prácticamente idéntico para todas las celdas electrolíticas, a excepción de las celdas #1 y #12, que presentan una mayor tensión debido a que están en contacto con las placas terminales, lo que interfiere con la medida real, ya que dichas placas presentan más resistencia. Analizando el voltaje de celda para el punto de funcionamiento $0,4 \text{ A/cm}^2$, Figura 6.8 (derecha), se observa cómo las celdas intermedias tienen prácticamente el mismo voltaje, con un valor medio de 1,955 V por celda. No se ha registrado una desviación entre celdas mayor a 0,01 V.

Figura 6.8. Voltaje de celdas frente a densidad de corriente (izquierda) y distribución del voltaje de celdas correspondiente a $0,4 \text{ A/cm}^2$ (derecha) para las condiciones del estado de referencia (E00)

En la Figura 6.9, se muestra el caudal de hidrógeno producido para cada densidad de corriente y la eficiencia Faradaica que relaciona el caudal real de hidrógeno producido con el teórico para dicha intensidad de corriente. En el caso del caudal de hidrógeno, éste es proporcional a la intensidad consumida por la Ley de Faraday, por lo que aumenta al aumentar la densidad de corriente. La eficiencia Faradaica, también aumenta con la densidad

de corriente, con valores entre 85-90 %. Esto es debido a que a bajas densidades de corriente, la eficiencia de Faraday se ve influenciada por el efecto de las corrientes parásitas, efecto perjudicial que se va amortiguando a medida que aumenta la densidad de corriente [79], [80].

Figura 6.9. Caudal de hidrógeno producido (izquierda) y la eficiencia faradaica (derecha) frente a densidad de corriente para el estado de referencia (E00)

En la Figura 6.10 se muestran los valores obtenidos para el contenido de hidrógeno en la corriente de oxígeno (HTO) y el contenido de oxígeno en la corriente de hidrógeno (OTH), en función de la densidad de corriente.

Figura 6.10. Análisis de los gases producidos, HTO (izquierda) y OTH (derecha) frente a la densidad de corriente para el estado de referencia (E00)

Dos efectos pueden ser los responsables de la contaminación de las corrientes de gases con respecto al otro componente (comúnmente denominado *crossover*). Por un lado, la difusión de gases a través de los diafragmas y juntas de las celdas que constituyen el *stack*. Por otro lado, el gas (hidrógeno y oxígeno) disuelto en el electrolito que no puede ser separado en los depósitos y es retornado de vuelta al *stack* [27], [93]. Se puede observar cómo en ambos casos, los valores aumentan al descender la densidad de corriente, llegando a ser especialmente críticos por debajo de 0,1-0,15 A/cm². Esto es debido a que los fenómenos mencionados anteriormente son prácticamente independientes de la carga del electrolizador (punto de funcionamiento), por lo que, al disminuir la densidad de corriente,

disminuye la producción de los gases y, por consiguiente, el porcentaje de impurezas sobre el total es mayor [93].

De esta manera, la contaminación de los gases es principalmente dependiente de los parámetros de operación como la temperatura y la presión, de las propiedades del material del diafragma y del propio control del proceso (diferencia de presión).

En particular, se observa en la Figura 6.10 que el valor del HTO (izquierda) es el más crítico, alcanzando valores cercanos al 2% vol. cuando se trabaja a bajas densidades de corriente ($<0,1 \text{ A/cm}^2$). Esto es debido a que la producción molar de hidrógeno es 2:1 respecto al oxígeno y los coeficientes de solubilidad y difusión en el electrolito son mucho mayores [94], [95]. Por su parte, el valor de OTH (derecha) está por debajo de 0,2 % vol., por lo que no va a ser tenido en cuenta como parámetro para el modelo del stack.

6.1.3. Análisis termográfico

En el siguiente apartado se muestran las imágenes de la superficie del *stack* obtenidas mediante termografía infrarroja con la cámara termográfica FLUKE Ti32 de enfoque manual. La cámara termográfica ha sido utilizada para determinar el gradiente de temperaturas a lo ancho de todas las celdas del *stack*. Para llevar a cabo el análisis termográfico, la cámara se ha fijado mediante el uso de un trípode a una distancia de aproximadamente 80 cm del *stack*, considerando en todos los casos una emisividad de 0,98.

En la Figura 6.11 se muestran algunas de las imágenes obtenidas durante la etapa de arranque del ensayo. En esta fase las imágenes se han obtenido cada 5 min. Para favorecer la comparación de las diferentes imágenes, se ha procedido a escalar la temperatura de todas ellas entre 20°C y 50°C.

Figura 6.11. Secuencia de imágenes térmicas obtenidas del *stack* durante la etapa de arranque tomadas en el ensayo de referencia (E00)

Por otro lado, en la Figura 6.12, Figura 6.13 y Figura 6.14 se muestra la distribución de temperatura superficial del *stack* (izquierda) y la temperatura en la posición central (derecha) de cada una de las celdas a diferentes densidades de corriente durante la etapa de la curva de polarización.

Figura 6.12. Resultados de termografía obtenidos a 500 A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)

Figura 6.13. Resultados de termografía obtenidos a 300A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)

Figura 6.14. Resultados de termografía obtenidos a 0A para las condiciones experimentales del ensayo de referencia (E00)

Gracias al estudio termográfico se ha observado que la primera y la última celda siempre presentan una mayor temperatura que el resto, debido a que se encuentran en

contacto directo con las placas terminales del *stack*, que disipan gran parte del calor generado en el proceso electrolítico. Esto origina mayores voltajes (ver Figura 6.8) y mayores valores de temperatura, que no se corresponden con los reales en la propia celda, sino con el transmitido desde las placas terminales. Además, la Celda #2 presenta una temperatura algo menor, hecho que podría revelar algún tipo de anomalía en esta celda.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE ELECTRÓLISIS EN DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN

En este apartado se presenta la caracterización de las celdas de electrólisis en diferentes condiciones de operación. Se ha estudiado de manera experimental la influencia de la temperatura, la presión y la concentración de electrolito sobre los principales parámetros de un *stack*. Los datos mostrados son la media calculada durante el tiempo en el que se registran los datos para cada intensidad, según el tratamiento de datos mostrado en el *Anexo 1. Cálculo de incertidumbres y test ANOVA*. Para una presentación más clara de los resultados, en este caso no se ha representado el error asociado a cada medida, pero éste es mostrado en el *Anexo 2. Resultados de los ensayos*. Por otro lado, las gráficas se presentan en términos de densidad de corriente para facilitar su comparación.

6.2.1. Efecto de la presión

A continuación, se ha estudiado la influencia de una variación de la presión sobre el comportamiento de las celdas de electrólisis, manteniendo iguales el resto de condiciones de operación inicialmente establecidas. Se estudia dicho comportamiento a 5, 7 y 9 bares (ensayos E00, E01 y E02).

La Figura 6.15, representa la curva V-i o curva de polarización en función de la presión de operación. Se observa que, en el rango estudiado, un aumento de presión hace que el voltaje necesario para llevar a cabo el proceso de electrólisis aumente ligeramente.

Figura 6.15. Curva V-i en función de la presión de operación (Ensayos E00, E01 y E02)

Esto es debido a una serie de fenómenos que son contrapuestos. Por un lado, el voltaje reversible aumenta con la presión [27]. Además, al aumentar la presión, el diámetro de las burbujas de gas disminuye y aumenta la densidad de las mismas, lo que hace que tengan una menor fuerza de empuje y, por lo tanto, un mayor tiempo de adherencia sobre el área activa del electrodo y mayor tiempo de residencia en el electrolito. Estos fenómenos aumentan el voltaje necesario. Por otro lado, el descenso del diámetro de las burbujas reduce la resistencia del electrolito y esto disminuye el voltaje de celda. Estos fenómenos son del mismo orden de magnitud, por lo que llegan a contrarrestarse y suponen un aumento muy ligero del voltaje de celda con la presión [96]. Los resultados coinciden con las tendencias publicadas por otros autores [51], [95], [97].

La Figura 6.16 presenta el caudal de hidrógeno producido para cada una de las presiones ensayadas. Se observa que el caudal es prácticamente el mismo para cada presión. Este comportamiento se refleja en estudios anteriores, en los que la eficiencia faradaica no depende de la presión sino de la temperatura [51], [98]. Por otro lado, en la Figura 6.17, se muestra la pureza de las corrientes resultantes (HTO y OTH).

Figura 6.16. Caudal de hidrógeno producido en función de la presión de operación (Ensayos E00, E01 y E02)

Figura 6.17. Análisis de la pureza de los gases en función de la presión (Ensayos E00, E01 y E02)

Se observa en la Figura 6.17, que la presión de operación no influye prácticamente sobre la cantidad de OTH del proceso pero, por el contrario, se observa que la cantidad de HTO es superior cuanto más alta es la presión de operación, mostrándose una dependencia casi lineal entre la presión y la pureza de oxígeno, hecho que ya han observado otros autores [94]. Esto es debido a que la presión influye tanto en la solubilidad de los gases como en la difusión a través del diafragma.

6.2.2. Efecto de la temperatura

En primer lugar, se ha estudiado cómo afecta una variación de la temperatura en el comportamiento de las celdas electroquímicas, manteniendo iguales el resto de condiciones de operación inicialmente establecidas (E03, E04 y E05). Se estudia dicho comportamiento a 55°C, 65°C, 55°C.

En la Figura 6.18 se muestra la curva V-i o curva de polarización para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa, al igual que en bibliografía, que a mayor temperatura es necesario menor energía (menor voltaje eléctrico) para llevar a cabo la electrólisis, ya que aumenta la conductividad del electrolito, el voltaje reversible disminuye (disminuye la energía libre de Gibbs) y se favorece la cinética de la reacción de electrólisis [38], [77], [98].

Figura 6.18. Curva V-i en función de la temperatura de operación (Ensayos E03, E04 y E02)

Destaca el hecho de que, a bajas densidades de corriente ($< 0,15 \text{ A/cm}^2$), el potencial obtenido para las temperaturas de 65 y 75°C es prácticamente igual debido a que, como se ha comentado anteriormente, a tan bajas densidades de corriente el banco de ensayos no es capaz de mantener la temperatura de 75 °C, por lo que en realidad ese potencial se ha medido a una temperatura más cercana a los 65 °C que a los 75°C objetivo. En el caso de 55°C se ve un pequeño descenso del voltaje a altas densidades de corriente ($> 0,4 \text{ A/cm}^2$), debido a que la temperatura no se ha podido mantener a 55 °C y es ligeramente superior. Todo esto indica la alta sensibilidad que el voltaje de celda tiene respecto a la temperatura.

La Figura 6.19 presenta el caudal de hidrógeno producido para cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa que, para la misma densidad de corriente, el caudal

producido disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de funcionamiento, debido principalmente a una menor resistencia eléctrica, mayor formación de corrientes parásitas a través de los canales de gas debido al uso de un electrolito líquido y, por lo tanto, menor eficiencia de Faraday.

Figura 6.19. Caudal de hidrógeno producido en función de la temperatura de operación (Ensayos E03, E04 y E05)

Además, un aumento de temperatura aumenta la difusión de hidrógeno a través de la celda [32], [80], como se observa en la Figura 6.20, donde se ha representado la pureza de los gases en función de la temperatura.

Figura 6.20. Pureza de los gases en función de la temperatura (Ensayos E03, E04 y E05)

En dicha figura se puede observar que la variación de temperatura no afecta de forma importante al valor del OTH, sin embargo, el valor de HTO aumenta a medida que aumenta la temperatura de operación. Esto es debido principalmente a que aumenta la solubilidad del gas en el electrolito y la difusividad del hidrógeno en el electrolito y en el diafragma [39], [94], [95]. Otra posible razón para un incremento de las impurezas de los gases al aumentar la temperatura puede ser el aumento del caudal de recirculación del electrolito que podría aumentar la cantidad de gas disuelto de vuelta al *stack* [93]. A baja densidad de corriente, el punto correspondiente a 75 °C, es similar al de 65 °C porque, como se ha comentado anteriormente, a esa densidad de corriente el sistema no consigue mantener la temperatura.

6.2.1. Efecto de la concentración de KOH

En los experimentos E05, E06 y E07, se evalúa la influencia de la concentración de electrolito sobre el comportamiento del sistema. Se estudia dicho comportamiento con disoluciones de electrolito al 35%, 42% y 28% en peso de KOH.

En la Figura 6.21, se presenta la curva V-i o curva de polarización a diferentes concentraciones de electrolito. En líneas generales, se observa que a concentraciones de electrolito elevadas (42 %) aumenta la tensión necesaria para el proceso. Sin embargo, los datos experimentales obtenidos muestran voltajes muy próximos para las concentraciones del 28% y el 35% en peso de KOH.

Figura 6.21. Curva V-i en función de la concentración de KOH (Ensayos E05, E06 y E07)

Teóricamente, y en función de la curva de conductividad, el voltaje para el ensayo al 35% en peso de KOH debería ser el menor ya que es la concentración a la que se obtiene mayor conductividad [38], [99], tal y como se muestra en la Figura 6.22.

Figura 6.22. Curva experimental de conductividad frente a la concentración de electrolito en función de la temperatura desarrollada en el marco de la tesis

En concordancia con esto, la influencia de la concentración de electrolito en el proceso de electrólisis alcalina ha sido estudiada por otros autores, hallándose un óptimo entre 34-38 % en peso de KOH, donde se logra minimizar la resistencia del mismo [56].

El hecho de que los datos experimentales no muestren ese óptimo podría deberse a que el sistema, cuando se cambia de concentración de electrolito, no se vacía del todo, de manera que la concentración final es una mezcla y la concentración exacta dentro del *stack* no es la del electrolito preparado.

En la Figura 6.23 se muestra el caudal de hidrógeno producido en función de la concentración de electrolito. Se observa que no hay prácticamente diferencia en los valores obtenidos.

Figura 6.23. Caudal de hidrógeno en función de la concentración de KOH (Ensayos E05, E06 y E07)

En la Figura 6.24 se muestra el análisis de la pureza de las corrientes resultantes del proceso para las diferentes concentraciones de electrolito estudiadas.

Figura 6.24. Análisis de la pureza de los gases en función de la concentración de KOH (Ensayos E00, E05 y E06)

Se observa que la concentración de electrolito no afecta significativamente a la difusión de OTH, permaneciendo prácticamente constante. En cuanto al HTO, no se ve una influencia clara de la concentración de electrolito, siendo el valor de HTO mayor para la concentración del 42% en peso de KOH a altas densidades de corriente, mientras que a bajas densidades de corriente el valor de HTO disminuye. Otros autores han mostrado que la impureza de gas disminuye cuando aumenta la concentración de electrolito, especialmente en la región de baja densidad [93]. Este comportamiento se explica por el efecto de la precipitación salina. Al aumentar la concentración de sal, disminuye la solubilidad del gas y, por lo tanto, la difusión de los gases.

Debido a que los resultados obtenidos para la influencia de concentración en KOH no son concluyentes, se ha decidido no integrar este parámetro en los modelos matemáticos desarrollados.

Capítulo 7

MODELO ELECTROQUÍMICO DE UN *STACK* DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

En este apartado se describe la metodología seguida para el desarrollo de un modelo matemático capaz de describir el comportamiento de un *stack* de electrólisis alcalina bajo diferentes condiciones de operación. Para ello, se ha determinado qué tipo de modelo es el más adecuado y, en base a ello, se han obtenido los diferentes coeficientes de las ecuaciones describen la curva de polarización, la eficiencia de Faraday y el contenido de hidrógeno en oxígeno en función de la densidad de corriente aplicada.

7.1. ANTECEDENTES

Un modelo matemático es una herramienta científica que emplea diferentes formulismos para expresar relaciones entre variables y operaciones, de cara a estudiar el comportamiento de los sistemas. Entre las diferentes clasificaciones que se pueden realizar de estos modelos, una de ellas se puede establecer en base a su carácter empírico o físico [100]. Un modelo físico se basa en las leyes físicas que rigen los procesos, mientras que un modelo empírico se basa en relaciones estadísticamente significativas entre las variables.

Las ecuaciones que describen un modelo empírico no son, por tanto, físicamente o dimensionalmente consistentes ni universales, ya que sólo son válidas para el contexto espacio-temporal en el que se calibraron. Se caracterizan por un alto poder predictivo pero una escasa capacidad explicativa, es decir, reproducen el funcionamiento del sistema razonablemente bien, pero no permiten saber por qué el sistema funciona así. Los modelos estadísticos se conocen también como modelos de caja negra [100].

Los modelos físicos, por el contrario, se denominan modelos de caja blanca. Se trata de modelos en los que la transferencia de materia y energía entre sus componentes se expresan mediante ecuaciones físicas y que además cumplen las leyes de conservación de la materia y la energía. Para construir un modelo físico es necesario un alto conocimiento acerca del funcionamiento del sistema a modelizar. El modelo resultante permite transformar las variables de entrada en variables de salida.

Una posibilidad intermedia son los modelos de “caja gris” o semi-empíricos, en los que el sistema se descompone en una serie de componentes que se resuelven como modelos empíricos pero cuya integración se basa en principios físicos o, al menos, en cierto conocimiento de cómo funciona el sistema. En este contexto, los modelos matemáticos a desarrollar en este proyecto serán del tipo semi-empírico, ya que se partirá de un conjunto de variables de entrada para obtener las variables de salida, empleando tanto ecuaciones universales y principios físicos relacionados con la electrólisis, como métodos de ajuste estadístico a partir de los datos experimentales obtenidos.

En la bibliografía se describen diversos modelos matemáticos sobre el comportamiento de un electrolizador alcalino [80], [101], [102]. De todos ellos, destaca el modelo propuesto por Ulleberg [80] que permite determinar la curva de polarización de un electrolizador mediante la determinación de una serie de parámetros que contemplan los sobrepotenciales óhmicos y de activación que tienen lugar en el *stack* o en la celda de electrólisis que se pretende analizar. Sin embargo, el modelo de Ulleberg [80] sólo contempla como parámetro de entrada la temperatura, manteniendo constantes el resto de variables. Por ello, se han llevado a cabo también diversos estudios en los que se han ido incorporando otros parámetros de interés según las variables que se pretendía analizar en cada momento, como concentración de electrolito y presión de funcionamiento [38], [103].

La eficiencia de Faraday también ha sido modelizada utilizando correlaciones empíricas, siendo la ecuación propuesta por Ulleberg [84], una vez más, la expresión más empleada para ello. Este modelo se basa en la determinación experimental de cuatro parámetros que permiten predecir la eficiencia de Faraday según la densidad de corriente y la temperatura [104], [105]. Otro modelo habitualmente utilizado para describir la eficiencia de Faraday fue desarrollado por Hug [87], aunque en este caso son necesarios cinco parámetros para describir el mismo proceso, por lo que es una ecuación mucho menos usada, ya que el coste computacional es mayor y la precisión del modelo no mejora significativamente.

Por último, para la estimación de la calidad de los gases en función de las condiciones de operación para un electrolizador alcalinos no existen muchos modelos, pese a ser éste un parámetro crítico en este tipo de electrolizadores. En este sentido, uno de los primeros modelos es el propuesto por Hug [87] que predice de forma empírica la difusión de gases entre las cámaras catódica y anódica en función de la temperatura. Esta correlación matemática, dependiente únicamente de la temperatura en el modelo original, permite determinar las impurezas de hidrógeno en oxígeno (HTO) y de oxígeno en hidrógeno (OTH).

7.2. MODELO PARA LA CURVA DE POLARIZACIÓN

El modelo matemático desarrollado en este proyecto está basado en el proceso de electrólisis, por lo que el voltaje necesario (V_{cell}) para llevar a cabo la reacción

electroquímica será la suma del voltaje reversible (V_{rev}) y los sobrepotenciales asociados a las irreversibilidades de las celdas, según Ecuación 7.1:

$$V_{cell} = V_{rev} + \sum \eta \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Como se ha explicado anteriormente, las irreversibilidades o sobrepotenciales (η) se dividen en sobrepotenciales de activación (η_{act}), sobrepotenciales óhmicos (η_{ohm}) y sobrepotenciales de concentración (η_{con}). Estos sobrepotenciales pueden definirse según la Ecuación 2.12, Ecuación 2.13 y Ecuación 2.14 respectivamente.

7.2.1. Cálculo del voltaje reversible

Para el proceso de electrólisis del agua, la energía libre de Gibbs a una presión (p en atm) y temperatura dada ($\tilde{T}$ en K), será:

$$\Delta G(\tilde{T}, P) = G_{H_2O}(\tilde{T}, P) - \left[G_{H_2}(T, P) + \frac{1}{2} G_{O_2}(T, P) \right] \quad \text{Ecuación 7.2}$$

La energía libre de Gibbs se verá influenciada, por lo tanto, por dos efectos, el de la presión [$\Gamma_x(\tilde{T}, P)$] y el de la temperatura [$G_x(\tilde{T}, 1)$] [106]:

$$\Delta G(\tilde{T}, P) = [G_{H_2O}(\tilde{T}, 1) + \Gamma_{H_2O}(\tilde{T}, p)] - \left[(G_{H_2}(\tilde{T}, 1) + \Gamma_{H_2}(\tilde{T}, p)) + \frac{1}{2} (G_{O_2}(\tilde{T}, 1) + \Gamma_{O_2}(\tilde{T}, p)) \right] \quad \text{Ecuación 7.3}$$

$$\underbrace{[G_{H_2O}(\tilde{T}, 1) - (G_{H_2}(\tilde{T}, 1) + \frac{1}{2} G_{O_2}(\tilde{T}, 1))]}_{\text{efecto de la temperatura (1 bar)}} - \underbrace{[\Gamma_{H_2O}(\tilde{T}, P) - (\Gamma_{H_2}(\tilde{T}, p) + \frac{1}{2} \Gamma_{O_2}(\tilde{T}, p))]}_{\text{efecto de la presión y temperatura } (\neq 1 \text{ bar})} \quad \text{Ecuación 7.4}$$

Respecto a este potencial reversible, se tendrán en cuenta una serie de consideraciones para cada efecto:

- Efecto de la temperatura: el voltaje reversible disminuye con el aumento de la temperatura [51], [98]. Este efecto de la temperatura puede definirse, de una manera empírica, mediante la ecuación de LeRoy [97], de manera que el primer término de la Ecuación 7.2 se sustituiría por la Ecuación 7.5:

$$U_{rev}(\tilde{T}) = 1,5184 - 1,54 \cdot 10^{-3} \tilde{T} + 9,523 \cdot 10^{-5} \tilde{T} \cdot \ln \tilde{T} + 9,84 \cdot 10^{-8} \tilde{T}^2 \quad \text{Ecuación 7.5}$$

- Efecto de la presión: aunque el voltaje total de celda depende de la presión, lo hace en mayor medida de la temperatura, por lo que una variación de la presión no afecta de manera muy significativa. Sin embargo, las variaciones de presión hacen que el voltaje reversible necesario para que se dé el proceso, sea algo mayor [95]. El efecto de la presión sobre el proceso de electrólisis, para cada elemento, puede definirse mediante la Ecuación 7.6:

$$\Gamma_x(\tilde{T}, p) = R \cdot \tilde{T} \cdot \ln p + \hat{B} \cdot P + \frac{\hat{C} - \hat{B}^2}{2 \cdot R \cdot \tilde{T}} p^2 \quad \text{Ecuación 7.6}$$

Las constantes viriales, $\hat{B}$ y $\hat{C}$, pueden ser calculadas en función de la temperatura según las Ecuación 7.7 y Ecuación 7.8:

$$\hat{B} \left\{ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right\} = \hat{b}_1 + \frac{\hat{b}_2}{\tilde{T}} \quad \text{Ecuación 7.7}$$

$$\hat{C} \left\{ \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2} \right\} = \hat{c}_1 + \frac{\hat{c}_2}{\tilde{T}^{1/2}} \quad \text{Ecuación 7.8}$$

Los valores de los coeficientes “ $\hat{b}_1$ ”, “ $\hat{b}_2$ ”, “ $\hat{c}_1$ ” y “ $\hat{c}_2$ ” correspondientes al hidrógeno y al oxígeno son los indicados en Tabla 7.1. Teniendo en cuenta que el agua se considera prácticamente incompresible, no se vería afectada por la presión y su término correspondiente a este efecto sería despreciable frente a los gases.

Tabla 7.1. Coeficientes de las constantes viriales [97]

ELEMENTO	$\hat{b}_1$	$\hat{b}_2$	$\hat{c}_1$	$\hat{c}_2$
H ₂	20,5	-1857	-351	12760
O ₂	42,6	-17400	-2604	61457

Por tanto, se tendrán unos valores de $\hat{B}$ y $\hat{C}$ distintos para cada elemento del proceso de electrólisis (H₂, O₂, H₂O). Sustituyendo, las expresiones resultantes para estos dos efectos en la Ecuación 7.3 y dividiendo entre el número de electrones intercambiados en el proceso (z) y la constante de Faraday (F), se obtiene que la expresión final del voltaje reversible (para una celda) viene dada por la Ecuación 7.9:

$$\begin{aligned} U_{\text{rev}}(\tilde{T}, p) = & 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{T} + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot \tilde{T} \cdot \ln \tilde{T} + \\ & 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot \tilde{T}^2 + 6,4629 \cdot 10^{-5} \cdot \tilde{T} \cdot \ln p + 2,1946 \cdot 10^{-5} \cdot p - 5,5433 \cdot \\ & 10^{-3} \cdot \frac{p}{\tilde{T}} - 9,5196 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p^2}{\tilde{T}} + 1,3914 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{p^2}{\tilde{T}^{3/2}} + 2,6144 \cdot 10^{-3} \cdot \\ & \frac{p^2}{\tilde{T}^2} - 0,4953 \cdot \frac{p^2}{\tilde{T}^3} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 7.9}$$

Los resultados obtenidos con la Ecuación 7.9 prácticamente coinciden con los del modelo de Onda y col. [97], con una desviación menor del 0,3%.

7.2.2. Modelado de los sobrepotenciales

Como se ha comentado anteriormente, entre los diferentes modelos matemáticos descritos en bibliografía sobre el comportamiento de un electrolizador alcalino, destaca el modelo propuesto por Ø. Ulleberg [80], que permite determinar la curva de polarización de un electrolizador mediante la determinación de una serie de parámetros que contemplan los sobrepotenciales óhmicos y de activación (despreciando sobrepotenciales de concentración), que tienen lugar en el *stack* o en la celda de electrólisis que se pretende analizar. Este modelo

se tomará como punto de partida para el planteamiento del modelo matemático de este proyecto.

Dado que el voltaje total de celda será la suma del voltaje reversible y las irreversibilidades del proceso, la ecuación planteada por Ulleberg [80] para modelizar la tensión necesaria para que tenga lugar la electrólisis a una corriente determinada, consta de los siguientes términos según Ecuación 7.10:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + r \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1) \quad \text{Ecuación 7.10}$$

La dependencia de dicho voltaje con los sobrepotenciales viene definida por los parámetros “s” y “t”, relacionados con el sobrevoltaje de activación, y el parámetro “r” relacionado con el sobrevoltaje óhmico. El parámetro “s” puede asumirse como constante para cualesquiera condiciones de operación, mientras que “r” y “t” dependen de la temperatura (T en °C), de acuerdo con los coeficientes propuestos por Ulleberg [80] :

$$s \equiv \text{constante} \quad \text{Ecuación 7.11}$$

$$r = r_1 + r_2 \cdot T \quad \text{Ecuación 7.12}$$

$$t = t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \quad \text{Ecuación 7.13}$$

Este modelo sólo considera como parámetro de operación la temperatura, manteniendo como constantes otras variables de interés. Con el objetivo de desarrollar un modelo más amplio, se ha contemplado además la presión como parámetros de entrada. Por este motivo, se ha modificado la Ecuación 7.10, para incluir la influencia que dicho parámetro tiene en la curva de polarización. De este modo, se ha propuesto la siguiente expresión para la tensión:

$$V = V_{\text{rev}} + (r + d) \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1) \quad \text{Ecuación 7.14}$$

Donde “d” hace referencia a la variación de la resistencia óhmica en función de la presión, la cual se incorpora en el término de sobrepotenciales óhmicos. Experimentalmente, se ha demostrado que la resistencia aumenta de forma lineal con el aumento de la presión en los rangos de presiones estudiados, por lo que se propone la Ecuación 7.15.

$$d = d_1 + d_2 \cdot p \quad \text{Ecuación 7.15}$$

Sustituyendo los diferentes coeficientes que dan lugar a los parámetros “r”, “t” y “d”, se obtiene la siguiente expresión final, Ecuación 7.16:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T + d_2 \cdot p] \cdot i + s \cdot \log \left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right) \cdot i + 1 \right] \quad \text{Ecuación 7.16}$$

7.3. MODELO PARA LA EFICIENCIA DE FARADAY

La cantidad de gas producido por un proceso electroquímico se puede relacionar con la cantidad de carga eléctrica consumida según la ley de Faraday. En un proceso de electrólisis ideal, la cantidad de corriente que pasa entre los electrodos es una medida directa de la cantidad de hidrógeno producido. A partir de este valor es posible medir la efectividad del proceso real, comparando la carga eléctrica realmente suministrada y la cantidad de hidrógeno producida en el proceso [107], según la Ecuación 7.17:

$$\eta_F = \frac{I_{th}}{I_{real}} \Rightarrow \frac{\dot{m}_{H_2}^{real}}{\dot{m}_{H_2}^{th}} \quad \text{Ecuación 7.17}$$

En esta sección se muestran las ecuaciones para modelizar la eficiencia de Faraday en base a un modelo propuesto por Ulleberg, usando una correlación de 4 parámetros [80]. La presión no ha sido incluida en el modelo porque en el rango de presiones estudiado en este trabajo, la presión no parece tener apenas efecto en la eficiencia de Faraday.

$$\eta_F = \left(\frac{i^2}{f_1 + i^2} \right) f_2 \quad \text{Ecuación 7.18}$$

Respecto a la influencia de la temperatura en la eficiencia de Faraday, diferentes estudios llegaron a la conclusión de que a menor temperatura, mayor es la eficiencia de Faraday [77], [51], [98]. Según el trabajo de Huete [98], a bajas densidades de corriente, la eficiencia de Faraday decae mucho debido al efecto de las corrientes parásitas y a la recombinación de las especies producidas, y dicho efecto se va amortiguando si aumenta la densidad de corriente.

Para incluir el efecto de la temperatura (T en $^{\circ}\text{C}$), la expresión propuesta en la Ecuación 7.18 puede ser modificada considerando que los coeficientes “ f_1 ” y “ f_2 ” son linealmente dependientes con la temperatura (Ecuación 7.19 y Ecuación 7.20).

$$f_1 = f_{11} + f_{12} \cdot T \quad \text{Ecuación 7.19}$$

$$f_2 = f_{21} + f_{22} \cdot T \quad \text{Ecuación 7.20}$$

Por lo tanto, solo se necesitan 4 parámetros (f_{11} , f_{12} , f_{21} , f_{22}) para modelizar la eficiencia de Faraday con la temperatura. Además, el coeficiente “ f_2 ” debería ser aproximadamente uno para modelizar adecuadamente la eficiencia cuando la densidad de corriente aumenta. Reagrupando términos, el modelo propuesto para la eficiencia de Faraday es (Ecuación 7.21):

$$\eta_F = \left(\frac{i^2}{f_{11} + f_{12} \cdot T + i^2} \right) (f_{21} + f_{22} \cdot T) \quad \text{Ecuación 7.21}$$

7.4. MODELO PARA LA DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO

La pureza de los gases producidos es un parámetro de operación muy importante, especialmente cuando el electrolizador funciona alimentado con energías renovables. A bajas densidades de corriente, la pureza de los gases se reduce significativamente debido a dos fenómenos: la difusión de los productos gaseosos a través del diafragma y la presencia de pequeñas cantidades de gases en el electrolito. Por estos motivos, la densidad de corriente suele ser superior a 100-150 mA/cm² en un electrolizador alcalino. Por debajo de estos valores, la calidad del oxígeno se reduce significativamente a través de la contaminación por hidrógeno [87], [94], [93].

La pureza de los gases puede ser calculada teóricamente usando los coeficientes de difusión y los valores de solubilidad de los gases. No obstante, estos parámetros no siempre son fáciles de estimar. Por estos motivos, Hug [87] propuso un modelo semi-empírico para calcular la pureza del oxígeno producido en función de la temperatura, donde los términos de “C₁” a “C₉” son constantes que representan la influencia de la temperatura:

$$\text{HTO} = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp\left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i}\right) \quad \text{Ecuación 7.22}$$

La Ecuación 7.22 reproduce las impurezas de H₂ en O₂ (HTO) a diferentes temperaturas (T en °C) sin tener en cuenta la presión de operación. Sin embargo, la presión tiene una fuerte influencia sobre los valores de HTO [94], por lo que para obtener un modelo más completo, se propone la correlación mostrada en la Ecuación 7.23, incorporando los términos de “E₁” a “E₉” que son las constantes que modelizan la pureza del gas en función de la presión. La nueva ecuación (con p en bar y T en °C) tiene una tendencia similar al modelo original, ya que ambas variables presentan la misma influencia en la pureza de los gases:

$$\text{HTO} = \left[C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp\left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i}\right) \right] + \left[E_1 + E_2 \cdot p + E_3 \cdot p^2 + (E_4 + E_5 \cdot p + E_6 \cdot p^2) \cdot \exp\left(\frac{E_7 + E_8 \cdot p + E_9 \cdot p^2}{i}\right) \right] \quad \text{Ecuación 7.23}$$

7.5. PROCEDIMIENTO PARA LA RESOLUCIÓN DEL MODELO

Para determinar los coeficientes característicos de los modelos para la curva de polarización, eficiencia de Faraday y HTO, se han utilizado los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos.

Dichos datos han sido ajustados mediante la herramienta “*NonLinearModel*” de MATLAB [108], que permite realizar un ajuste de los parámetros propuestos mediante una

regresión no lineal. Además, los ajustes llevados a cabo con MATLAB sólo se darán por válidos cuando su valor de $R^2 > 0,9$.

7.5.1. Procedimiento de resolución para el modelo de la curva de polarización

El modelo matemático propuesto en este trabajo está definido por los parámetros descritos con anterioridad, es decir, “r”, “s”, “t” y “d” (Ecuación 7.14). En la Figura 7.1 se indican todos los pasos para determinar dichos coeficientes:

1. En primer lugar, se determina el parámetro “s”, con los datos de voltaje (V) y densidad de corriente (i) correspondientes al ensayo E00 (55°C, 35% KOH y 7 bares).
2. Una vez obtenido el valor de “s”, se fija dicho parámetro y se determina el valor correspondiente a “r”, con los datos de voltaje y densidad de corriente obtenidos para los ensayos a 75°C y 55°C (a 7 bares de presión y 35% de KOH). Con los dos valores obtenidos del parámetro “r” a las dos temperaturas anteriores, se resuelve un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (según la Ecuación 7.12), del que se obtienen los coeficientes “r₁” y “r₂”.

Figura 7.1. Procedimiento seguido para el modelo matemático de la curva de polarización

3. El siguiente paso es hallar el parámetro “t”, para lo cual se fijan los valores “s”, “r₁” y “r₂” y se usan los valores de voltaje y densidad de corriente para 55°C, 65°C y 75°C (al 35% KOH y 7 bares). Con los 3 valores de “t” obtenidos para cada temperatura, se resuelve un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas (según la Ecuación 7.13) y se obtienen los coeficientes “t₁”, “t₂” y “t₃”.
4. Por último, se determina el parámetro “d”, fijando todos los coeficientes anteriores, y empleando los datos de voltaje y densidad de corriente para la presión de 5 bares, a 75°C y con una concentración del 35% en peso de KOH. Con el valor de “d”, obtenido para la presión de 5 bares, y fijando que “d” debe

ser nulo para 7 bares, se define un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (Ecuación 7.15), de manera que finalmente se determinan “d₁” y “d₂”.

Debe tenerse en cuenta que dichos valores corresponden a una sola celda del *stack*, de manera que para obtener el voltaje total se debe multiplicar por 12 (número de celdas) el valor obtenido mediante dicha expresión. En el *Anexo 3. Cálculos de los coeficientes del modelo 0D* se muestra en detalle el procedimiento de cálculo en Matlab de los diferentes coeficientes.

7.5.2. Procedimiento de resolución para el modelo de la eficiencia de Faraday

El modelo matemático de la eficiencia de Faraday está definido por los parámetros “f₁” y “f₂”, de acuerdo con la Ecuación 7.18. Para hallar estos parámetros, se ha seguido el procedimiento expuesto a continuación y que se explica en detalle en el *Anexo 3. Cálculos de los coeficientes del modelo 0D*.

1. Se determinan directamente los parámetros “f₁” y “f₂”, empleando los datos de eficiencia faradaica (%) y densidad de corriente (i) correspondientes al ensayo a 55°C y 75°C de temperatura de operación (7 bares de presión).
2. Obtenidos “f₁” y “f₂” se llega a 2 sistemas de dos ecuaciones (Ecuación 7.19 y Ecuación 7.20) y de ahí se obtienen los coeficientes f₁₁, f₁₂, f₂₁, f₂₂.

7.5.3. Procedimiento de resolución para el modelo de HTO

Los diferentes coeficientes del modelo pueden ser obtenidos mediante un ajuste de los datos de HTO a la Ecuación 7.23. En primer lugar, es necesario calcular las constantes “C₁” a “C₉” a una presión constante. A continuación, usando estas constantes, se ajustan los coeficientes “E₁” a “E₉” a una misma temperatura. Adicionalmente, es preciso imponer una condición de continuidad cuando la misma temperatura y presión sea usada en ambos casos (ver Ecuación 7.24), para obtener los 18 coeficientes de la Ecuación 7.23 para cualquier densidad de corriente:

$$\frac{E_1 + E_2 \cdot p + E_3 \cdot p^2}{E_4 + E_5 \cdot p + E_6 \cdot p^2} = -\exp\left(\frac{E_7 + E_8 \cdot p + E_9 \cdot p^2}{I}\right) \quad \text{Ecuación 7.24}$$

En el *Anexo 3. Cálculos de los coeficientes del modelo 0D* se muestra en detalle el procedimiento de cálculo en Matlab de los diferentes coeficientes.

7.6. RESULTADOS DEL MODELO MATEMÁTICO

7.6.1. Resultados y simulación de la curva de polarización

Tras realizar el ajuste del modelo matemático representado por la Ecuación 7.16, se han obtenido los parámetros indicados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Coeficientes obtenidos para el modelo de la curva de polarización (Ecuación 7.16)

COEFICIENTE	VALOR	UNIDADES
s	0,338242335018428	V
r ₁	4,45153181441·10 ⁻⁵	Ωm ²
r ₂	6,88873922·10 ⁻⁹	Ωm ² /°C
t ₁	-1,53933355588·10 ⁻²	m ² /A
t ₂	2,00180112171	m ² °C/A
t ₃	15,2417849654	m ² °C ² /A
d ₁	-3,12995926063·10 ⁻⁶	Ωm ²
d ₂	4,47137037234·10 ⁻⁷	Ωm ² /bar

En la Figura 7.2 se presenta la gráfica 3D del modelo relativa a la influencia de la temperatura. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, es necesario menor voltaje, ya que aumenta la conductividad del electrolito, el voltaje reversible disminuye y se favorece la electrólisis. En la Figura 7.3 se muestra la gráfica 3D del modelo relativa a la influencia de la presión, mostrándose cómo un aumento de la presión en el rango hasta 10 bares, hace que el voltaje necesario para llevar a cabo el proceso de electrólisis sea superior, tendencia más clara a bajas densidades de corriente.

Figura 7.2. Simulación de la curva de polarización en función de la temperatura a 7 bares y 35% KOH

Figura 7.3. Simulación de la curva de polarización en función de la presión a 75 °C y 35% KOH

7.6.2. Resultados y simulación de la eficiencia de Faraday

En la Tabla 7.3 se muestran los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo de la eficiencia de Faraday representado por la Ecuación 7.21.

Tabla 7.3. Coeficientes obtenidos para el modelo de la eficiencia de Faraday (Ecuación 7.21)

COEFICIENTE	VALOR	UNIDADES
f_{11}	478645.74	$A^2 m^{-4}$
f_{12}	-2953.15	$A^2 m^{-4} ^\circ C^{-1}$
f_{21}	1.03960	-
f_{22}	-0.00104	$^\circ C^{-1}$

En base a los coeficientes calculados, se ha obtenido la Figura 7.4. de la eficiencia faradaica en función de la temperatura. Se puede observar que, a medida que aumenta dicha variable dentro del rango estudiado (de 30°C a 80 °C), la eficiencia del sistema disminuye.

Figura 7.4. Simulación de la eficiencia de Faraday en función de la temperatura a 7 bares y 35% KOH

7.6.3. Resultados y simulación del HTO

En la Tabla 7.4 se muestran los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo de la concentración de hidrógeno en oxígeno (HTO) correspondiente a la Ecuación 7.23.

Tabla 7.4. Coeficientes obtenidos para el modelo del HTO (Ecuación 7.23)

MODELO		
C_1	0.09901	-
C_2	-0.00207	$^\circ C^{-1}$
C_3	1.31064×10^{-5}	$^\circ C^{-2}$
C_4	-0.08483	-
C_5	0.00179	$^\circ C^{-1}$
C_6	-1.13390×10^{-5}	$^\circ C^{-2}$
C_7	1481.45	$A m^{-2}$
C_8	-23.60345	$A m^{-2} ^\circ C^{-1}$
C_9	-0.25774	$A m^{-2} ^\circ C^{-2}$
E_1	3.71417	-
E_2	-0.93063	bar^{-1}
E_3	0.05817	bar^{-2}
E_4	-3.72068	-
E_5	0.93219	bar^{-1}
E_6	-0.05826	bar^{-2}
E_7	-18.38215	$A m^{-2}$
E_8	5.87316	$A m^{-2} bar^{-1}$
E_9	-0.46425	$A m^{-2} bar^{-2}$

En base a los coeficientes calculados se han obtenido la Figura 7.5 y Figura 7.6. Como se observa, los valores de HTO aumentan de forma exponencial a medida que disminuye la densidad de corriente y al aumentar la presión y temperatura de operación, debido a los fenómenos de solubilidad y difusión anteriormente explicados.

Figura 7.5. Simulación del comportamiento del HTO en función de la temperatura a 7 bar y 35% KOH

Figura 7.6. Simulación del comportamiento del HTO en función de la presión a 75°C y 35% KOH

Capítulo 8

MODELO EN ASPEN PLUS DE UNA PLANTA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

En este apartado se presenta el modelo desarrollado en Aspen Plus para una planta de electrólisis alcalina que incluye tanto el *stack* de celdas electroquímicas como todos los componentes del balance de planta (BoP) del sistema. Aspen Plus ha sido utilizado por su gran potencia y flexibilidad. El modelo propuesto permite analizar y optimizar el funcionamiento y eficiencia del sistema completo, además de constituir una herramienta muy potente para llevar a cabo estudios técnico-económicos de sistemas de electrólisis alcalina integrados con otros procesos.

8.1. SIMULACIÓN DE PROCESOS EN ASPEN PLUS

La simulación es la mejor técnica para evaluar de forma rápida un proceso. Se basa en la representación del mismo mediante el diseño de un modelo capaz de reproducir su comportamiento real con la mayor exactitud posible, permitiendo realizar una comparación de los datos reales con los resultados de la simulación para un posterior análisis del mismo. Existe una gran variedad de simuladores comerciales de procesos. Entre los más conocidos se encuentra *Aspen Plus*, software muy potente, especialmente diseñado para la simulación de plantas petroquímicas y afines, que incluye herramientas para estimar propiedades físicas, equilibrio líquido-vapor, balances de materia y energía y simulación de diferentes equipos y procesos tanto en estado estacionario como dinámico. Las características principales de este simulador podrían resumirse en [109]:

- Arquitectura *Multi-flowsheet*, que proporciona al usuario un método flexible e intuitivo para diseñar el modelo de simulación. Esto permite:
 - Descomponer un proceso complejo en procesos menores con componentes más concisos.
 - Usar paquetes termodinámicos independientes en cada *flowsheet*.
 - Simular cada unidad del proceso de forma independiente del proceso completo pero ligada a él, construyendo *sub-flowsheet*.

- Entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. Todas las operaciones unitarias y/o corrientes pueden realizar todos los cálculos, siempre que se especifique la información mínima necesaria en cada caso o se transmita a través de las corrientes ligadas.
- Inteligencia incorporada al programa, que le permite conocer cuando la información disponible es suficiente para efectuar un cálculo y corregirlo automáticamente.

El elemento básico es la operación unitaria, construida a partir de balances de masa y energía, hasta finalmente obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas no-lineales, basadas en la definición de las variables de entrada o salida.

Sin embargo, tanto en el caso del *Aspen Plus*, como en el de otros simuladores químicos, no existe una unidad de operación específica con la que poder realizar la simulación de las celdas de electrólisis, ya que no tienen los modelos electroquímicos y termodinámicos desarrollados para realizar estos cálculos específicos. Por lo tanto, ha sido necesario crear un modelo propio para el *stack* e integrarlo en *Aspen Plus* como una subrutina para poder simular los balances de materia y energía de todos los componentes que forman parte del balance de planta (BoP) de una planta de electrólisis alcalina.

Para llevar a cabo esto, se ha utilizado el *Aspen Custom Modeler* (ACM), Figura 8.1, herramienta de *Aspen Plus* capaz de crear, editar y reutilizar modelos de unidades de proceso usando un código propio. Además, tiene amplias funciones de automatización, lo que simplifica la combinación con productos como Microsoft Excel y Visual Basic [110]. Los modelos desarrollados en *Aspen Custom Modeler* [111] pueden incorporarse a la librería de *Aspen Plus* y ser utilizados en la misma medida que las unidades de operación existentes.

Figura 8.1. Entorno de *Aspen Custom Modeler* [112]

La Figura 8.2 muestra la integración de un bloque desarrollado mediante *ACM* con el entorno de *Aspen Plus*. El paquete de propiedades termodinámicas, la lista de componentes y las variables del modelo tienen que estar perfectamente definidas e íntimamente ligadas para una completa interacción entre *ACM* y *Aspen plus*. Hay que resaltar que *Aspen Custom Modeler* comparte una base de datos de propiedades y modelos termodinámicos comunes con *Aspen Plus* a través de *Aspen Properties*, lo que proporciona una gran ventaja, al garantizar una base consistente para todos los cálculos de propiedades y eliminar gran parte del trabajo requerido para configurar los modelos.

Figura 8.2. Integración de una unidad de operación creada con ACM con el entorno de Aspen Plus [112]

Por otro lado, como Aspen Plus es un simulador de flujo modular-secuencial, para cada bloque, las condiciones de salida son calculadas en base a la información de la corriente de entrada. Por lo tanto, cada unidad de operación debe tener una entrada y una salida en forma de corriente.

En el caso de unidades de operación creadas mediante *ACM*, es necesario vincular las corrientes de entrada al “input” del modelo y las corrientes de salida al “output” del modelo, creando los llamados puertos de entrada y salida. Estos puertos deben tener perfectamente definidas, propiedades tales como caudal (F), composición (x), temperatura (T), presión (P), entalpía específica (h) y/o volumen específico (V), por lo que es necesario declararlas como variables en la primera parte del código. Es muy importante definir las constantes del modelo en las mismas unidades que en los puertos, pues todos los cálculos se basarán en ellas [112].

Después de definir las variables y los puertos, el corazón del modelo se construye mediante las ecuaciones escritas en el lenguaje particular del *ACM*. Al final, el código debe ser compilado y los grados de libertad calculados. Las ecuaciones definidas deben ser capaces de resolverse con los valores de las variables definidas en los puertos que son representados por las corrientes conectadas.

En la Figura 8.3 se representa un esquema de la metodología llevada a cabo para el desarrollo de un modelo en *ACM* y su integración con el entorno de *Aspen Plus*:

Figura 8.3. Metodología llevada a cabo para el desarrollo de un modelo en ACM y su integración en Aspen Plus

8.2. MODELO DE UN SISTEMA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

En la Figura 8.4 se muestra el diagrama de procesos de la planta de electrólisis alcalina objeto de estudio usando el entorno de *Aspen Plus*:

Figura 8.4. Esquema del sistema de electrólisis alcalina objeto de este estudio

El elemento principal es el *stack* de electrólisis (STACK), donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, a través de la aplicación de una corriente eléctrica continua al *stack* (W_{STACK}), que provoca la ruptura de la molécula de agua y, por lo tanto, la consiguiente generación de oxígeno en el ánodo (O2-STACK) y de hidrógeno en el cátodo (H2-STACK). La reacción que tiene lugar en las celdas de electrólisis es una reacción endotérmica por lo que necesita energía para llevarse a cabo, la cual es proporcionada por la potencia eléctrica suministrada.

Los gases de hidrógeno y oxígeno generados (H2-STACK Y O2-STACK respectivamente), abandonan el *stack* inmersos en el electrolito en forma de burbujas y son llevados a unos depósitos (SEP-H2 y SEP-O2 respectivamente). En estos depósitos, cada corriente bifásica gas-electrolito que proviene del *stack* a través de la línea correspondiente, se separa en una corriente gaseosa por la parte de arriba, hidrógeno (H2-PROD) u oxígeno (O2-PROD), dependiendo del depósito, y por fondo se obtiene el electrolito.

Esas corrientes de gases pasan posteriormente por una trampa de condensados (TC-01 y TC-02) para eliminar el posible arrastre de electrolito. El agua recuperada (PURG-1, PURG-2) es desechada del proceso, por tratarse de una cantidad despreciable. Finalmente, se obtiene un gas seco (H2-OUT, O2-OUT) que puede ser utilizado para diferentes fines.

El electrolito separado en los depósitos es recirculado de nuevo a las celdas electroquímicas, (R-H2-KOH y R-O2-KOH), mediante una bomba de recirculación (PUMP-R1 y PUMP-R2 respectivamente). Antes de introducir el electrolito de nuevo al *stack*, es enfriado en un intercambiador de calor (IC-R1 y IC-R2 respectivamente), asegurando el mantenimiento de la temperatura de las celdas de electrólisis en un rango apropiado. Esto es debido a que parte de la energía eléctrica suministrada a las celdas de electrólisis es transformada en calor debido a las irreversibilidades del proceso electroquímico ($U_{Cell} > U_{tn}$), dando lugar a un calor generado que es necesario disipar ya que, de no ser así, la temperatura de las celdas no se mantendría constante.

El agua de refrigeración (COOL-IN, COOLOUT) necesaria para llevar a cabo el enfriamiento en los intercambiadores de calor (IC-R1 y IC-R2) se suministra mediante un *air-cooler* (FAN) que proporciona el caudal de agua refrigerante necesario (COOL-IN) que es dirigido a los intercambiadores a través de una bomba (PUMP-COOL).

Por otro lado, como en el proceso de electrólisis se consume agua, ésta debe ser repuesta de manera continua. Para ello se introduce el agua desionizada (H2O-FEED) al sistema, en concreto, al depósito de oxígeno, mediante una bomba (PUMP-H2O) elevando la presión de la corriente a la presión de funcionamiento del sistema.

En la Tabla 8.1 se muestran las diferentes unidades de operación que componen el proceso descrito en la Figura 8.4:

Tabla 8.1. Descripción de las unidades de operación involucradas en el proceso

Unidad	Descripción
STACK	Apilamiento de celdas electroquímicas
SEP-H2	Depósito-separador de hidrógeno
SEP-O2	Depósito-separador de oxígeno
IC-R1	Intercambiador de calor de la recirculación de electrolito, lado hidrógeno
IC-R2	Intercambiador de calor de la recirculación de electrolito, lado oxígeno
FAN	Intercambiador de calor para el suministro de agua de refrigeración
PUMP-COOL	Bomba del circuito de refrigeración
PUMP-R1	Bomba de recirculación de electrolito, lado hidrógeno
PUMP-R2	Bomba de recirculación de electrolito, lado oxígeno
PUMP-H2O	Bomba de suministro de agua al proceso

En las Tabla 8.2 y Tabla 8.3 se muestra una descripción de todas las corrientes de materia y energía, incluidas en el diagrama de flujo de la Figura 8.4:

Tabla 8.2. Descripción de las líneas de materia del proceso

Líneas	Descripción
H2-STACK	Salida de hidrógeno del <i>stack</i> hacia el depósito-separador
O2-STACK	Salida de oxígeno del <i>stack</i> hacia el depósito-separador
R-H2-KOH	Recirculación de electrolito, lado hidrógeno
R-O2-KOH	Recirculación de electrolito, lado oxígeno
R-INLET	Entrada conjunta de electrolito recirculado al <i>stack</i>
H2-PROD	Salida de hidrógeno del depósito separador
O2-PROD	Salida de oxígeno del depósito separador
H2-OUT	Hidrógeno seco que sale del sistema
O2-OUT	Oxígeno seco que sale del sistema
PURG-1	Condensados recogidos en la trampa de condensados de hidrógeno
PURG-2	Condensados recogidos en la trampa de condensados de oxígeno
H2O-IN	Suministro de agua desionizada a la bomba
H2O-FEED	Suministro de agua desionizada al depósito de oxígeno
REF-IN	Suministro de agua de refrigeración a la refrigeradora
REF-OUT	Retorno de agua de refrigeración a la refrigeradora

Tabla 8.3. Descripción de las líneas de energía del proceso

Líneas	Descripción
W_{STACK}	Energía eléctrica suministrada a las celdas de electrólisis
Q_{LOSS}	Calor perdido a través de las paredes del <i>stack</i> al ambiente
$W_{\text{PUMP-H2O}}$	Potencia de la bomba de suministro de agua desionizada
$W_{\text{PUMP-R1}}$	Potencia de la bomba de recirculación del lado del ánodo
$W_{\text{PUMP-R2}}$	Potencia de la bomba de recirculación del lado del cátodo
W_{FAN}	Consumo del ventilador del sistema de refrigeración
$W_{\text{PUMP-COOL}}$	Potencia de la bomba del circuito de refrigeración

A continuación, se describen en detalle cada una de las unidades de operación indicadas en la Tabla 8.1.

8.3. STACK DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

Como se ha comentado anteriormente, las celdas electroquímicas han sido simuladas con *Aspen Custom Modeler* [110], mediante la creación de un bloque personalizado denominado STACK. En dicho bloque se ha integrado el modelo electroquímico de las celdas desarrollado anteriormente, así como todas las ecuaciones necesarias para llevar a cabo los balances de materia y energía necesarios para resolver dicha unidad de operación y poder integrarla con el resto del sistema en *Aspen Plus*, siguiendo la metodología explicada en la Figura 8.3. En la Figura 8.5, se puede ver un esquema del funcionamiento de dicha unidad de operación.

Figura 8.5. Unidad de operación STACK creada con *Aspen Custom Modeler*

Los datos de partida necesarios para ejecutar los cálculos del modelo son la potencia eléctrica aplicada a las celdas de electrólisis, W_{STACK} ; el número de celdas que forman el *stack*, n_{cell} ; el área activa de las celdas, A ; la temperatura de funcionamiento de las celdas, T ; y la presión de operación, P . Con esos parámetros se pueden calcular todos los parámetros electroquímicos y, en base a esto, los balances de materia y energía en el *stack*, dando como resultados, principalmente, el caudal de hidrógeno, $\dot{n}_{H_2}$, y oxígeno, $\dot{n}_{O_2}$, que salen del *stack*, el agua consumida en el proceso, $\dot{n}_{H_2O}$, el calor generado, Q_{gen} , y el calor perdido, Q_{loss} , a través de las paredes de las celdas electroquímicas.

8.3.1. Modelo electroquímico

El modelo electroquímico para las celdas de electrólisis alcalina ha sido desarrollado en el anterior capítulo. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento electroquímico de un *stack* de electrólisis alcalina bajo diferentes condiciones de operación, temperatura (T) y presión (p). Las ecuaciones que definen el modelo electroquímico permiten determinar la curva de polarización (Ecuación 7.16), la eficiencia de Faraday (Ecuación 7.21) y el contenido de hidrógeno en oxígeno (Ecuación 7.23), en función de la densidad de corriente, y están basadas en principios físicos relacionados con el proceso de electrólisis y en datos estadísticos.

El modelo integrado en ACM es explicado en detalle en el *Anexo 4. Modelización en Aspen Custom Modeler*.

En la Tabla 8.4 se muestra un resumen de las ecuaciones desarrolladas y todos los coeficientes del modelo calculados, tomando como input los datos experimentales obtenidos en el plan de ensayos ejecutado en el marco del proyecto.

Tabla 8.4. Ecuaciones propuestas y coeficientes para el modelo electroquímico de un *stack* de electrólisis alcalina [113]

Curva de polarización (Ecuación 7.16)	$V_{cell} = V_{rev} + [(r_1 + d_1) + r_2 T + d_2 p]i + s \cdot \log \left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right) i + 1 \right]$		
	r_1	$4,45153 \times 10^{-5}$	$\Omega \text{ m}^2$
	r_2	$6,88874 \times 10^{-9}$	$\Omega \text{ m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	d_1	$-3,12996 \times 10^{-6}$	$\Omega \text{ m}^2$
	d_2	$4,47137 \times 10^{-7}$	$\Omega \text{ m}^2 \text{ bar}^{-1}$
	s	0,33824	V
	t_1	-0,01539	$\text{m}^2 \text{ A}^{-1}$
	t_2	2,00181	$\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ A}^{-1}$
	t_3	15,24178	$\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}^2 \text{ A}^{-1}$
Eficiencia de Faraday (Ecuación 7.21)	$\eta_F = \left(\frac{i^2}{f_{11} + f_{12} \cdot T + i^2} \right) \cdot (f_{21} + f_{22} \cdot T)$		
	f_{11}	478645,74	$\text{A}^2 \text{ m}^{-4}$
	f_{12}	-2953,15	$\text{A}^2 \text{ m}^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	f_{21}	1,03960	-
	f_{22}	-0,00104	$^\circ\text{C}^{-1}$
Hidrógeno en oxígeno (HTO) (Ecuación 7.23)	$HTO = \left[C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp \left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i} \right) \right] + \left[E_1 + E_2 \cdot p + E_3 \cdot p^2 + (E_4 + E_5 \cdot p + E_6 \cdot p^2) \cdot \exp \left(\frac{E_7 + E_8 \cdot p + E_9 \cdot p^2}{i} \right) \right]$		
	C_1	0,09901	-
	C_2	-0,00207	$^\circ\text{C}^{-1}$
	C_3	$1,31064 \times 10^{-5}$	$^\circ\text{C}^{-2}$
	C_4	-0,08483	-
	C_5	0,00179	$^\circ\text{C}^{-1}$
	C_6	$-1,13390 \times 10^{-5}$	$^\circ\text{C}^{-2}$
	C_7	1481,45	A m^{-2}
	C_8	-23,60345	$\text{A m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	C_9	-0,25774	$\text{A m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$
	E_1	3,71417	-
	E_2	-0,93063	bar^{-1}
	E_3	0,05817	bar^{-2}
	E_4	-3,72068	-
	E_5	0,93219	bar^{-1}
	E_6	-0,05826	bar^{-2}
	E_7	-18,38215	A m^{-2}
	E_8	5,87316	$\text{A m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$
	E_9	-0,46425	$\text{A m}^{-2} \text{ bar}^{-2}$

8.3.2. Balances de materia

El hidrógeno teórico producido por un sistema de electrólisis viene dado por la *ley de Faraday* que relaciona el número de moles de producto y la intensidad de corriente, asociada al proceso electroquímico. Sin embargo, el caudal real de producción de hidrógeno, $\dot{n}_{H_2,prod}$, suele ser inferior al teórico o, lo que es lo mismo, la potencia eléctrica necesaria para la misma producción de hidrógeno suele ser mayor debido, principalmente, a las corrientes parásitas y a la recombinación de compuestos en las propias celdas electroquímicas, parámetros definidos a través de la eficiencia Faradaica, η_F , que ha sido modelizada por la Ecuación 7.23 [35]. Por lo tanto, para el cálculo del hidrógeno que se produce en las celdas de electrólisis, se utiliza la Ecuación 8.1.

$$\dot{n}_{H_2,prod} = \eta_F \cdot \frac{I}{z \cdot F} \cdot n_{cell} \quad \text{Ecuación 8.1}$$

El caudal de oxígeno producido, $\dot{n}_{O_2,prod}$ está directamente relacionado con los moles de hidrógeno producidos según la reacción de electrólisis, Ecuación 8.2.

$$\dot{n}_{O_2,prod} = \frac{1}{2} \dot{n}_{H_2,prod} \quad \text{Ecuación 8.2}$$

Hay que tener en cuenta que parte del hidrógeno producido en el cátodo de las celdas de electrólisis, es transferido al ánodo por fenómenos de difusión (HTO). La cantidad de hidrógeno que se difunde a través del diafragma poroso de las celdas, $\dot{n}_{HTO}$, puede ser calculada a partir de la cantidad de hidrógeno en la corriente de oxígeno (HTO), modelizada por la Ecuación 7.23. De esta manera, la corriente global que sale del ánodo, $\dot{n}_{O_2}$, será la suma del oxígeno producido, $\dot{n}_{O_2,prod}$, y el hidrógeno que ha difundido del cátodo al ánodo, $\dot{n}_{HTO}$, siendo el balance de materia el mostrado en la Ecuación 8.3:

$$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2,prod} + \dot{n}_{HTO} \quad \text{Ecuación 8.3}$$

La parte de oxígeno que difunde en las celdas de electrólisis (OTH) no se ha tenido en cuenta ya que los datos experimentales demuestran que es prácticamente despreciable y está entorno a ppm. Por último, la cantidad de agua consumida en el proceso, $\dot{n}_{H_2O}$, viene dada por la Ecuación 8.4, según la reacción de electrólisis:

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2,prod} \quad \text{Ecuación 8.4}$$

8.3.3. Balance de energía

Cuando toda la energía necesaria para el proceso electrolítico es suministrada por electricidad, el mínimo voltaje necesario para llevar a cabo las reacciones electroquímicas en condiciones adiabáticas (sin generación ni absorción de calor) es el voltaje termoneutro (V_{tn}) [39] definido en la Ecuación 2.8.

Por lo tanto, si se aplica un voltaje de celda inferior al voltaje termoneutro ($V_{\text{cell}} < V_{\text{tn}}$) es necesario aplicar energía térmica mediante una fuente externa. Si, por el contrario, el voltaje de celda es superior al voltaje termoneutro ($V_{\text{cell}} > V_{\text{tn}}$), no sería necesario un aporte de calor externo ya que éste vendría dado por electricidad. Generalmente, el potencial de celda en los electrolizadores comerciales que operan a una densidad de corriente relativamente alta es considerablemente mayor al voltaje termoneutro y como resultado, la electrólisis va acompañada de una generación de calor a pesar de ser un proceso endotérmico [37]. Este calor es generado a una velocidad directamente proporcional a la diferencia entre el voltaje de celda y el voltaje termoneutro, según la Ecuación 8.5.

$$Q_{\text{gen}} = n_{\text{cell}} \cdot (V_{\text{cell}} - V_{\text{tn}}) \cdot I \quad \text{Ecuación 8.5}$$

La generación de calor en el *stack* se deberá, por lo tanto, a las irreversibilidades del proceso, que obligan a alimentar las celdas con más energía de la que se requiere termodinámicamente. Hay que tener en cuenta que parte de ese calor generado se perderá a través de las propias paredes del *stack*, lo que se ha denominado Q_{loss} . Finalmente, el balance global de energía en el *stack* podría ser definido según Ecuación 8.6, siendo Q_{exces} el calor en exceso que es transferido al electrolito contenido en las celdas de electrólisis:

$$Q_{\text{gen}} - Q_{\text{loss}} = Q_{\text{exces}} \quad \text{Ecuación 8.6}$$

Esto significa que en el *stack* se va a ir produciendo un calentamiento del electrolito líquido contenido en las celdas. Por lo tanto, la gestión del calor de estas celdas es muy importante si no se quiere llegar a tener daños irreparables. Para conseguir mantener la temperatura, el electrolito recirculado es refrigerado antes de ser introducido de nuevo al *stack*.

8.4. BALANCE DE PLANTA (BOP)

El balance de planta (BoP) incluye todos los equipos y componentes necesarios para operar el *stack*, como son el sistema de suministro de agua desionizada, intercambiadores de calor, bombas de recirculación y circuito de refrigeración. Como puede verse en la Figura 8.4, el modelo planteado en *Aspen Plus* ha sido desarrollado para incluir la mayoría de los componentes que estarían presentes en una planta real de electrólisis alcalina.

La mayoría de los subsistemas del balance de planta han sido modelizados a través de las diferentes operaciones unitarias standard que Aspen Plus tiene para construir los procesos, a través de “*Model Palette*”. Introduciendo las condiciones de contorno del sistema apropiadas, las eficiencias de los componentes individuales y los parámetros de operación requeridos, el software es capaz de llevar a cabo los balances de materia y energía a través de todos los componentes, incluyendo datos termodinámicos y propiedades físicas de las especies involucradas en el proceso. Para llevar a cabo la simulación en *Aspen Plus*

se ha tomado como paquete de propiedades termodinámicas el paquete NRTL (*Non-random two-liquid model*).

8.4.1. Depósitos separadores

Como se ha comentado anteriormente, el sistema cuenta con dos depósitos separadores (SEP-O₂, SEP-H₂), uno para cada corriente de salida del *stack*. La función de estos equipos es separar el gas producido en el *stack* del electrolito que lo acompaña. Para llevar a cabo su simulación se utiliza la unidad de *separador tipo flash*, Figura 8.6, donde se fijan variables como la presión, la temperatura y el calor intercambiado.

Figura 8.6. Modelización de los depósitos separadores en Aspen Plus

8.4.2. Bombas de recirculación, bomba de refrigeración y suministro de agua

El sistema cuenta con dos bombas de recirculación de electrolito (PUMP-R1, PUMP-R2) que se encargan de recircular el electrolito desde el separador al *stack*, una bomba de agua de refrigeración (PUMP-COOL) y una bomba de suministro de agua desionizada (PUMP-H₂O). La simulación de todas las bombas se realiza a través de la unidad de operación *pump*, Figura 8.7. En ella se especifica el incremento de presión necesario (pérdida de carga) para cada una de ellas.

Figura 8.7. Modelización de las bombas en Aspen Plus

A partir de la diferencia de presión y teniendo en cuenta el caudal de bombeo, q_p , se puede realizar el cálculo de la potencia necesaria, W_p , según la Ecuación 8.7:

$$W_p = \frac{(p_{out} - p_{in}) \cdot (q_p)}{\rho \cdot n_p} \quad \text{Ecuación 8.7}$$

8.4.3. Intercambiadores de calor

El sistema cuenta con dos intercambiadores de calor (IC-R1 y IC-R2) dispuestos en la corriente del electrolito recirculado para su enfriamiento. Los intercambiadores han sido modelizados como intercambiadores de placas a través de la unidad de operación *HeatX*, Figura 8.8. Para especificarlos se requieren, como mínimo, la temperatura de salida de la corriente fría o caliente, o el calor intercambiado. De forma general se ha considerado que la transferencia de calor tiene una efectividad del 85 %.

Figura 8.8. Modelización de los intercambiadores de placas en Aspen Plus

Hay que tener en cuenta que el calor total a refrigerar en el electrolito que entra deberá ser igual al calor que se tiene por exceso en las celdas de electrólisis, Q_{exces} , de manera que la temperatura de la corriente R-INLET sea la adecuada para poder controlar la temperatura interna de las celdas de electrólisis en el *stack*.

$$Q_{IC-R1} = Q_{IC-R2} = (1/2 Q_{excess}) \quad \text{Ecuación 8.8}$$

Para poder vincular ese cálculo a las especificaciones iniciales de los intercambiadores, se ha tenido que asociar un *calculator*, cuya función consiste en extraer datos específicos e imponerlos como valor de entrada o resultado en otros lugares donde las variables en juego son compatibles.

8.4.4. Trampa de condensados

Las trampas de condensados (TRAP-H2, TRAP-O2) se han modelizado con unidades de *separación flash*, que separan el posible electrolito que lleva la corriente gaseosa una vez ha pasado por los depósitos separadores, Figura 8.9.

Figura 8.9. Modelización de las trampas de condensados en Aspen Plus

8.4.5. Refrigeradora por aire

El AIR COOLER se basa en un radiador destinado a transmitir el calor del líquido enfriador al aire circundante suministrado por un ventilador. Para un cálculo más preciso del mismo se ha modelizado a través de unas ecuaciones de diseño introducidas en ACM [114].

El modelo, Figura 8.10. es capaz de calcular la potencia requerida por el ventilador (W_{FAN}), en función de la temperatura de entrada y salida del agua (COOL-OUT y COOL-IN respectivamente) y la temperatura de entrada del aire del ventilador. La potencia consumida por el ventilador viene dada por la Ecuación 8.9, donde se tiene en cuenta la presión del aire, p_{air} , el caudal de aire, q_{air} y la frecuencia de rotación del ventilador, n_{FAN} .

$$W_{FAN} = \frac{10^{-3} \cdot p_{air} \cdot q_{air}}{n_v} \quad \text{Ecuación 8.9}$$

INPUTS AIR COOLER	
Temperatura salida agua refrigeración	$T_{cool,in}$
Temperatura aire entrada	T_{air}
Incremento temperatura aire máximo	ΔT_{air}
Presión aire suministrado	P_{air}
Caudal agua refrigeración	m_{H2O}
Coefficiente de aspas planas	φ_a
Velocidad aire en el rotor	v_{air}

Figura 8.10. Modelo creado en ACM para el intercambiador de calor por aire en Aspen Plus

El cálculo del calor que es necesario intercambiar en el radiador, Q_{cool} , vendrá dado por el calor que es necesario retirar al agua de refrigeración que pasa por los intercambiadores de calor de las recirculaciones de electrolito, según Ecuación 8.10. Además, debe tenerse en cuenta la eficiencia de intercambio.

$$Q_{cool} = m_{H2O} \cdot C_{pH2O} \cdot (T_{cool,out} - T_{cool,in}) \quad \text{Ecuación 8.10}$$

Para el cálculo del ventilador, se considera un flujo forzado de aire que pasa a través del panel del radiador. El caudal de aire necesario q_{air} , viene dado por la Ecuación 8.11:

$$q_{air} = \frac{Q_{cool}}{Cp_{air} \cdot \rho_{air} \cdot \Delta T_{air}} \quad \text{Ecuación 8.11}$$

La frecuencia de rotación del ventilador viene definida por la Ecuación 8.12, donde u es la velocidad circular del aspa del ventilador y D_v es el diámetro del ventilador, ambas expresadas por la Ecuación 8.13:

$$n_v = \frac{60 \cdot u}{\pi \cdot D_v} \quad \text{Ecuación 8.12}$$

$$D_v = 1,3 \cdot \sqrt{\frac{Q_{air}}{v_{air}}} \quad u = \varphi_a \cdot \sqrt{\frac{P_{air}}{\rho_{air}}} \quad \text{Ecuación 8.13}$$

8.5. SIMPLIFICACIONES

A la hora de plantear el modelo se han realizado una serie de suposiciones y simplificaciones que facilitan la simulación del proceso:

- Todos los procesos son operados en condiciones estacionarias.
- Los gases son considerados gases ideales.
- El 10% del total del calor producido por el *stack* se pierde por convención y radiación a través de las paredes del propio *stack*.
- El agua es alimentada al sistema en condiciones ambientales a 25 °C, 1 bar.
- El hidrógeno y el oxígeno salen del sistema a temperatura ambiente, 25 °C, 1 bar.
- La recirculación de electrolito se fija en 15 l/min.
- La temperatura de salida del agua de refrigeración es 35 °C.
- Los depósitos separadores se consideran adiabáticos.

Por otro lado, en la Tabla 8.5 se resumen los principales parámetros de diseño usados para los diferentes componentes del balance de planta:

Tabla 8.5. Parámetros de diseño de los componentes del balance de planta

PARAMETRO	VALOR
Eficiencia isentrópica de las bombas	70 %
Eficiencia de los intercambiadores de calor	85 %
Eficiencia del air-cooler	70 %
Pérdida de carga del <i>stack</i>	0,3 bares
Pérdida de carga de los intercambiadores/radiador	0,3 bares
Máximo incremento de temperatura del aire	10 °C

8.6. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO

8.6.1. Validación de la curva de polarización del *stack*

En la Figura 8.11 y Figura 8.12 se muestra una comparativa entre los resultados obtenidos para el voltaje de celda a diferentes presiones y temperaturas, respectivamente, mediante la simulación en Aspen Plus y los obtenidos en los ensayos realizados.

Figura 8.11. Comparación de resultados obtenidos para el voltaje variando la temperatura de operación (°C)

Figura 8.12. Comparación de resultados obtenidos para el voltaje variando la presión de operación (bar)

Las gráficas anteriores muestran que, en general, existe una correlación muy buena entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático propuesto.

No obstante, en el estudio de la influencia de la presión, se observan mayores desviaciones respecto a los datos experimentales a bajas densidades de corriente. Estas desviaciones pueden deberse, entre otros factores, a que en dichas condiciones la temperatura del sistema alcanza valores inferiores al valor de consigna establecido inicialmente en el ensayo, lo que se traduce en un mayor valor del potencial necesario para llegar a la corriente aplicada.

Para evaluar la precisión del modelo de la curva de polarización se ha utilizado tanto el error promedio como el error RMS, comparando los resultados de tensión obtenidos con la Ecuación 7.14 ($V_{\text{cell}}^{\text{modelo}}$) y los valores realmente aplicados sobre el electrolizador ($V_{\text{cell}}^{\text{real}}$), para los “n” puntos de la curva de polarización:

$$\text{RMSe}\{\text{mV}\} = 1000 \cdot \sqrt{\frac{\sum (V_{\text{cell}}^{\text{modelo}} - V_{\text{cell}}^{\text{real}})^2}{(n - 1)}} \quad \text{Ecuación 8.14}$$

$$\% \text{error} = \frac{|V_{\text{cell}}^{\text{modelo}} - V_{\text{cell}}^{\text{real}}|}{V_{\text{cell}}^{\text{real}}} \quad \text{Ecuación 8.15}$$

En la Tabla 8.6 se muestran los valores obtenidos en el cálculo de errores. Los resultados indican que el modelo matemático propuesto se ajusta de manera bastante precisa a los resultados experimentales, ya que el valor RMS promedio es de 5,67 mV/cell y el error máximo de 0,30%, que se encuentra en el orden de los resultados obtenidos por otros autores [77], [80], [103].

Tabla 8.6. Errores asociados al modelo matemático para la curva de polarización

DESCRIPCIÓN	VARIACIÓN	ERROR PROMEDIO, %	RMSe, mV
Evaluación de la variación de la temperatura (a 7 bar, 35% KOH)	T = 55°C	0,28	6,6021
	T = 65°C	0,24	5,3715
	T = 75°C	0,24	5,9127
Evaluación de la variación de la presión (a 75°C, 35 %KOH)	p = 5 bar	0,18	4,6450
	p = 7 bar	0,24	5,9127
	p = 9 bar	0,30	5,5789

8.6.2. Validación experimental de la eficiencia de Faraday

Tal y como se muestra en la Figura 8.13, los datos obtenidos mediante el modelo matemático para la eficiencia faradaica (y, por lo tanto, indirectamente para el caudal de hidrógeno producido) se ajustan correctamente a los valores experimentales.

Figura 8.13. Comparación de resultados para la eficiencia de Faraday variando la temperatura de operación (°C)

Para evaluar la precisión del modelo de la eficiencia de Faraday se han estudiado, nuevamente, tanto el error promedio como el error RMS, para los resultados finales obtenidos con el modelo (η_F^{modelo}) respecto a los datos experimentales (η_F^{real}):

$$\% \text{error} = \frac{|\eta_F^{\text{modelo}} - \eta_F^{\text{real}}|}{\eta_F^{\text{real}}} \quad \text{Ecuación 8.16}$$

$$\text{RMSe}\{\%\} = \sqrt{\frac{\sum (\eta_F^{\text{modelo}} - \eta_F^{\text{real}})^2}{(n - 1)}} \quad \text{Ecuación 8.17}$$

Como se puede observar en la Tabla 8.7, el valor medio para el error RMS es de 0,83% y el error máximo está en torno a 0,95%, que se encuentra en el orden de los resultados obtenidos por otros autores [80], [86], [104].

Tabla 8.7. Errores asociados al modelo matemático para la eficiencia de Faraday

DESCRIPCIÓN	VARIACIÓN	ERROR PROMEDIO, %	RMSe, %
Evaluación de la variación de la temperatura para el modelo de 4 parámetros	T = 55°C	0,89	0,9451
	T = 65°C	0,68	0,7019
	T = 75°C	0,74	0,8492

8.6.3. Validación experimental del HTO

En las Figura 8.14y Figura 8.15 se muestran los resultados experimentales y la predicción del modelo para el HTO a diferentes temperaturas y presiones, respectivamente. Tal y como se puede ver en ambas figuras, los datos obtenidos mediante el modelo

matemático se ajustan correctamente a los valores experimentales para la mayoría de las densidades de corriente.

Figura 8.14. Comparación de resultados para la HTO variando la temperatura de operación (°C)

Figura 8.15. Comparación de resultados para el HTO variando la presión de operación (bar)

Siguiendo un procedimiento similar al de los dos modelos anteriores, se ha evaluado la precisión del modelo del HTO, comparando los datos experimentales (HTO^{real}) con los estimados por el modelo (HTO^{modelo}), para los “n” puntos de corriente evaluados en cada ensayo:

$$\%error = \frac{|HTO^{modelo} - HTO^{real}|}{HTO^{real}} \quad \text{Ecuación 8.18}$$

$$RMSe \{ \% \} = \sqrt{\frac{\sum (HTO^{modelo} - HTO^{real})^2}{(n - 1)}} \quad \text{Ecuación 8.19}$$

En la Tabla 8.8 se muestran los errores asociados al modelo matemático para el HTO a diferentes temperaturas y presiones. Se observa que los errores calculados son mayores para la presión, aunque el valor promedio global es inferior al 1%. En este caso, no se han encontrado datos en la bibliografía.

Tabla 8.8. Errores asociados al modelo matemático para el HTO

DESCRIPCIÓN	VARIACIÓN	ERROR PROMEDIO, %	RMSe, %
Evaluación de la variación de la temperatura (a 7 bar)	T = 55°C	1,02	0,9898
	T = 65°C	0,73	0,6905
	T = 75°C	0,94	1,0346
Evaluación de la variación de la presión (a 75°C)	p = 5 bar	0,64	1,2223
	p = 7 bar	0,94	1,0346
	p = 9 bar	1,15	1,8613

Capítulo 9

ANÁLISIS DE ENERGÍA Y EXERGÍA

Este capítulo se centra en definir los conceptos fundamentales y principios básicos de energía, entropía y exergía, así como establecer la metodología para llevar a cabo el análisis exergético de una planta de electrólisis alcalina utilizando el modelo desarrollado en *Aspen Plus*. El objetivo de este análisis es evaluar el comportamiento termodinámico del sistema completo, identificando las fuentes de destrucción de exergía y, de esta manera, desarrollar estrategias de optimización de eficiencia y reducción de costes desde el punto de vista energético.

9.1. CONCEPTOS ENERGÍA Y EXERGÍA

La *Primera Ley de la Termodinámica* es la expresión del principio de conservación de la energía y se usa principalmente para determinar la eficiencia energética de un sistema, la cual representa qué parte de la energía es convertida en el producto deseado. La *Segunda Ley de Termodinámica* tiene que ver además de con la cantidad, con la calidad de la energía y con cómo los procesos reales ocurren siempre en la dirección en la que la calidad de dicha energía descende. De esta segunda ley resulta la definición de las propiedades de entropía y exergía [115]. En la Figura 9.1 se muestran las interacciones entre los dominios de la energía, la entropía y la exergía.

Figura 9.1. Interacciones entre los dominios de la energía, la entropía y la exergía [115].

El análisis termodinámico convencional está basado principalmente en la Primera ley de la Termodinámica, es decir, en el principio de conservación de la energía. Esta ley meramente afirma que cuando una forma de energía es convertida en otra, las cantidades de

energía involucradas son idénticas, sin considerar la viabilidad del proceso. La realidad indica que cuando se transfiere energía en forma de calor a un sistema, solamente una porción de ese calor puede ser convertido en trabajo. Para explicar estos fenómenos y caracterizar la disponibilidad de la energía se postula la *Segunda Ley de la Termodinámica*.

La *Segunda Ley de la Termodinámica* es una de las leyes más importantes de la física. Aun pudiéndose formular de muchas maneras, todas ellas llevan a la explicación de los conceptos de irreversibilidad y de entropía. Este principio dictamina que, si bien la materia y la energía no se pueden crear ni destruir, sí que se transforman, y establece el sentido en el que se produce dicha transformación, presentando la diferencia en la calidad de las diferentes formas de energía y dando explicación a por qué unos procesos ocurren espontáneamente mientras otros no. La entropía es conocida como el corazón de la *Segunda Ley de la Termodinámica*, y es una medida de la probabilidad de que un proceso ocurra. De esta manera, en los cambios de estado de un sistema aislado, la entropía del sistema siempre debe incrementarse, es decir, un sistema solo puede generar entropía no destruirla.

En base a esto, se denomina exergía de un sistema termodinámico a la máxima cantidad de trabajo útil que puede realizar sobre otros sistemas y el medio que le rodea cuando evoluciona desde el estado considerado hasta alcanzar el equilibrio con el medio ambiente, cuyas variables termodinámicas permanecen inalterables, intercambiando solamente calor y materia con este entorno. Por lo tanto, el análisis basado en la exergía permite superar muchas de las limitaciones del análisis energético ya que es capaz de identificar las causas de las ineficiencias del proceso, así como cuantificarlas y localizarlas. Reconoce que, aunque la energía no puede ser creada o destruida, si puede degradar su calidad, alcanzando finalmente un estado en el que esté en completo equilibrio con el ambiente y, por lo tanto, no pueda ser usada para otras tareas.

En la Tabla 9.1 se presenta una comparativa entre los conceptos energía y exergía de los sistemas termodinámicos [115]:

Tabla 9.1. Comparación de las definiciones de energía y exergía

ENERGÍA, E	EXERGIA, EX
Depende de los parámetros de flujo de energía o materia solamente	Depende tanto de parámetros de flujo de energía y de materia como de parámetros del ambiente
Tiene magnitudes diferentes a cero	Puede ser igual a cero (en el estado muerto por equilibrio con el ambiente)
Obedece la <i>Primera Ley de la Termodinámica</i> de conservación de energía en todos los procesos y no puede ser destruida	Obedece la <i>Primera Ley de la Termodinámica</i> de conservación de energía solamente en procesos reversibles. En los procesos irreversibles es parcial o completamente destruida.
La habilidad para convertirse entre diferentes formas está limitada por la <i>Segunda Ley de la Termodinámica</i> para todos los procesos	La habilidad para transformarse en otras formas no está limitada para procesos reversibles debido a la <i>Segunda Ley de la Termodinámica</i>

En resumen, la diferencia básica entre los balances de exergía y energía se basa en el hecho de que el balance de energía establece *la ley de conservación de energía*, mientras que el de exergía establece *la ley de degradación de la energía*, donde cualquier fenómeno irreversible causa una pérdida de exergía, lo que conlleva una reducción del potencial de los efectos útiles de la energía. El objetivo final en el análisis de un sistema utilizando la *Segunda Ley de la Termodinámica* es ser capaz de reconocer las irreversibilidades, evaluar su influencia y desarrollar los medios efectivos para reducirlas. Se podría decir que el análisis exergético proporciona una medida verdadera de cómo el funcionamiento real se acerca a la idealidad. Puede ser, por lo tanto, una herramienta muy útil, que facilite el trabajo de optimización del diseño de los sistemas y procesos, con el objeto de obtener una alta eficiencia técnica al coste más bajo razonable, ya que suministra una visión de las causas de pérdida y permite identificar posibles mejoras [116], [117].

El balance de energía de un sistema abierto se expresa según la Ecuación 9.1. Suponiendo despreciables las energías cinética y potencial, el valor de la energía global del sistema corresponde únicamente a la energía interna y, sustituyendo el valor de la entalpía, (h), se obtiene un balance de energía como el que se expresa en la Ecuación 9.2:

$$dQ = dE + dW \rightarrow Q_{1,2} = E_2 - E_1 + W_{1,2} \quad \text{Ecuación 9.1}$$

$$\sum m_{out} h_{out} - \sum m_{in} h_{in} + \sum_r (Q_{1-2}) - W_{1-2} = E_2 - E_1 \quad \text{Ecuación 9.2}$$

De la misma forma en que se analiza un sistema abierto a través de un balance de energía, es posible analizarlo a través de los balances de exergía utilizando los mismos criterios. En realidad, un balance de exergía no es más que la combinación de un balance de energía y de entropía, que derivan a su vez de los principios de la termodinámica anteriormente explicados [118].

De esta manera, el balance general de exergía en un determinado volumen de control, considerando un flujo estacionario, vendría dado por Ecuación 9.3. Esta ecuación establece que la exergía que es transferida hacia el volumen de control excede a la que abandona el mismo [119]. La diferencia entre las dos es la exergía destruida en el interior del volumen de control debido a las irreversibilidades (EX_D).

$$EX_D = EX_Q + EX_W + \sum_{in} m_{in} EX_{mass,in} - \sum_{out} m_{out} EX_{mass,out} \quad \text{Ecuación 9.3}$$

EX_Q , EX_W , EX_{mass} son las exergías transferidas por calor, trabajo y materia respectivamente, a través de los límites del volumen de control. Por su parte, EX_D es la exergía destruida en el sistema y es proporcional a la entropía generada y, por lo tanto, responsable de las ineficiencias del sistema. Cada uno de los términos de la ecuación se definen a continuación en detalle [118].

La exergía de flujo térmico, EX_Q , es el máximo trabajo que puede desarrollar una determinada corriente de calor a temperatura T , utilizando el ambiente, a temperatura T_0 , como foco frío. Se calcula mediante la Ecuación 9.4:

$$EX_Q = \sum Q \cdot \left[1 - \frac{T_0}{T}\right] \quad \text{Ecuación 9.4}$$

La exergía, EX_W , es la correspondiente a los flujos de trabajo. De la definición se deduce claramente que es equivalente al trabajo mecánico, Ecuación 9.5:

$$EX_W = -W \quad \text{Ecuación 9.5}$$

La exergía asociada a las corrientes de materia que entran y salen, $Ex_{mass,in}$, $Ex_{mass,out}$, se puede dividir en cuatro componentes: exergía cinética, exergía potencial, exergía física y exergía química. La exergía cinética y la exergía potencial son energías convertibles completamente en trabajo, por lo que sus valores corresponden al de sus energías, respectivamente. Sin embargo, la energía no convertible completamente en trabajo, denominada exergía térmica, se puede dividir en [118], [119], [120] :

- La *exergía física (o termomecánica)*, EX_{ph} : es el trabajo máximo que se puede obtener sometiendo a la sustancia a procesos físicos reversibles, desde la temperatura y presión iniciales hasta el estado determinado por la presión y la temperatura del entorno. La exergía termomecánica específica de un estado dado puede ser descrita a través de su entropía y entalpía según la Ecuación 9.6:

$$EX_{ph} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad \text{Ecuación 9.6}$$

- La *exergía química*, EX_{ch} : es el trabajo que se puede obtener de una sustancia que se encuentra a la presión y temperatura del entorno, si alcanza un estado de equilibrio termodinámico mediante reacciones químicas. En base molar, la exergía química específica de una sustancia puede ser definida según la Ecuación 9.7:

$$EX_{qh} = \sum_i^n x_i (\mu_i^o - \mu_{io}) \quad \text{Ecuación 9.7}$$

Donde x_i es la fracción molar de cada especie i en el flujo, μ_i^o es el potencial químico evaluado a T_0 y p_0 ; y μ_{io} es el potencial químico evaluado en el estado muerto.

9.1.1. Entorno y condiciones de referencia

El concepto de entorno aparece como clave en la metodología. Un sistema contiene exergía porque al menos una de las variables termodinámicas que lo definen tiene valores diferentes de las del entorno, es decir, se encuentra en desequilibrio.

Como el valor de la exergía de un sistema o flujo depende del estado de ambos y del entorno, se debe especificar un ambiente de referencia. El ambiente de referencia está en equilibrio estable con todas las partes y actúa como un sistema infinito, es decir, como un sumidero y fuente de calor y materia [115]. Es importante distinguir entre condiciones ambientales y estado muerto. Un sistema está en condiciones ambientales cuanto tiene la misma temperatura y presión que el ambiente, un sistema está en estado muerto cuando además tiene el mismo potencial químico [120], [121]. Por lo general, se establecen unas condiciones ambientales de 298 K (25 °C) y 1 atm de presión. En la Tabla 10.2 se define las condiciones adicionales para definir el estado muerto.

Tabla 9.2. Composición del ambiente de referencia y exergía química de los diferentes componentes [121]

COMPUESTOS	FRACCIÓN MOLAR ESTADO MUERTO x_o	EXERGÍA QUÍMICA (kJ/mol), μ_{io}
N ₂	0,77251	0,639
O ₂	0,20555	3,921
CO ₂	0,00029	20,162
H ₂ O (g)	0,02165	9,501
H ₂ O (l)	-	0,921
H ₂ (g)	-	238,088

9.2. BALANCE EXERGÉTICO A UNA PLANTA DE ELECTROLIS

Aplicando la Ecuación 9.3 explicada en el anterior apartado y considerando el volumen de control del sistema de electrólisis alcalina, mostrado en la Figura 8.4, el balance de exergía se traduce en la Ecuación 9.8:

$$\begin{aligned}
 EX_D = W_{NET} + m_{H_2O_{IN}} EX_{H_2O_{IN}} - m_{H_2_{OUT}} EX_{H_2_{OUT}} - m_{O_2_{OUT}} EX_{O_2_{OUT}} \\
 - Q_{LOSS} \left(1 - \frac{T_0}{T_{STACK}}\right) - Q_{LOSS,FAN} \left(1 - \frac{T_0}{T_{COOL}}\right) \\
 - Q_{H_2} \left(1 - \frac{T_0}{T_{H_2}}\right) - Q_{O_2} \left(1 - \frac{T_0}{T_{O_2}}\right)
 \end{aligned}
 \quad \text{Ecuación 9.8}$$

Donde W_{NET} es la energía total consumida por el sistema, Q_{LOSS} , $Q_{LOSS,FAN}$, Q_{H_2} , Q_{O_2} , son las pérdidas de calor en el *stack*, en el ventilador y en las corrientes de hidrógeno y oxígeno al pasar por las trampas de condensados dispuestas a la salida respectivamente. T_0 es la temperatura de referencia, T_{STACK} la temperatura de operación del *stack*, T_{COOL} , la temperatura de la refrigeración y T_{H_2} y T_{O_2} las temperaturas de los gases que llegan a la trampa de condensados. Por su parte, los flujos exergéticos correspondientes a cada una de las líneas de materia, viene dada por m_i y EX_i . En este caso corresponden a la exergía que entra con el agua (H₂O) y a la exergía que sale con los gases producidos (H₂ y O₂).

9.3. EFICIENCIA DEL SISTEMA

Como se ha visto anteriormente, la eficiencia de un sistema de electrólisis debería estar basada en el poder calorífico superior (HHV, *high heating value*) ya que este valor

corresponde a la entalpía de reacción en condiciones estándar de hidrólisis del agua líquida para dar hidrógeno gas [25]. Sin embargo, para la evaluación y comparación energética de un proceso global, las eficiencias y los precios de los combustibles se refieren, habitualmente, al poder calorífico inferior (LHV, *low heating value*). En base a esto, la eficiencia energética del sistema, n_{SIS} , vendrá dada por la relación entre la cantidad de energía contenida en el hidrógeno producido por el sistema referida a LHV y la cantidad total de energía suministrada al sistema [122], según Ecuación 9.9:

$$n_e = \frac{\dot{n}_{H2,prod} \cdot LHV_{H2}}{W_{NET} + Q_{heat}} \quad \text{Ecuación 9.9}$$

Donde $\dot{n}_{H2,prod}$ es el flujo molar de hidrógeno final producido por la planta de electrólisis, W_{NET} la potencia eléctrica total consumida por la planta completa de electrólisis y Q_{heat} el calor necesario para llevar a cabo la reacción electroquímica en el *stack* (si fuera necesario). Sin embargo, la eficiencia energética presenta ciertas carencias, principalmente debidas a que no mide la degradación de la capacidad de producir trabajo útil.

Estas limitaciones han conducido a considerar la eficiencia de los procesos desde el punto de vista del Segundo Principio de la Termodinámica, utilizando la exergía en lugar de la energía total como variable a controlar. La eficiencia exergética, ϕ_{SIS} será la relación entre la exergía contenida en el hidrógeno (principalmente la exergía química del combustible, $EX_{H2,prod}$) y la exergía que ha sido aportada al sistema:, según Ecuación 9.10:

$$n_{ex} = \frac{n_{H2,prod} \cdot EX_{H2}}{EX_{W_{NET}} + EX_{Q_{HEAT}}} \quad \text{Ecuación 9.10}$$

En la Tabla 9.3, se muestra el poder calorífico del hidrógeno y la exergía química contenida, parámetros necesarios para llevar a cabo el análisis del sistema [123]:

Tabla 9.3. Valores de energía y exergía contenidas en el hidrógeno

PARAMETRO	VALOR
Exergía química estándar del hidrógeno, EX_{H2}	238490 kJ/kmol
Poder calorífico inferior del hidrógeno, LHV_{H2}	120000 kJ/kg
Poder calorífico superior del hidrógeno, HHV_{H2}	141800 kJ/kg

Capítulo 10

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones con el modelo desarrollado en *Aspen Plus*. En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad de cara a analizar el comportamiento electroquímico y termodinámico de las celdas de electrólisis frente a diferentes condiciones de operación. Posteriormente, se ha evaluado todo el sistema con el objetivo de analizar el balance de planta mediante un estudio energético y exergético que permite la optimización de la eficiencia global del proceso. Por último, se han realizado diferentes simulaciones para evaluar el funcionamiento de la planta integrada con energías renovables. En adición a lo anterior y como complemento, se ha llevado a cabo el cálculo del coste nivelizado de energía (LCOE) asociado al hidrógeno para analizar la viabilidad económica de esta tecnología.

10.1. COMPORTAMIENTO DEL *STACK* DE ELECTRÓLISIS ALCALINA: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

La herramienta *Aspen Plus* permite realizar análisis de sensibilidad para los parámetros que afectan al proceso de una manera sencilla y rápida. Este tipo de análisis suele realizarse ejecutando el modelo para diversos valores del parámetro cuya sensibilidad se quiere estudiar, mientras se mantienen fijos los demás. Los resultados permiten conocer la lógica interna del proceso, determinando cuáles son las variables que más influyen y, por lo tanto, aquellas sobre las que deben dirigirse los esfuerzos para optimizar el proceso [124].

En base a esto, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de los principales parámetros de funcionamiento sobre el *stack* de celdas de electrólisis modelizado (12 celdas y 1000 cm² de área activa). El objetivo ha sido determinar las condiciones óptimas de operación y definir las principales restricciones que el *stack* impone al sistema.

En la Figura 10.1 se muestra el voltaje del *stack* y la potencia requerida para llevar a cabo la electrólisis alcalina a diferentes temperaturas (izquierda) y presiones (derecha) en todo el rango de densidades de corriente estudiadas. Tal y como se obtiene experimentalmente, el voltaje del *stack* desciende notablemente con la temperatura y aumenta ligeramente con la presión. Como consecuencia de lo anterior, la potencia requerida para la electrólisis es menor cuanto mayor sea la temperatura.

Figura 10.1. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el voltaje del *stack* y potencia eléctrica requerida en la electrólisis

Más concretamente, en la Figura 10.2, se presentan el voltaje de celda y los sobrepotenciales con el fin de comprender mejor el comportamiento electroquímico del *stack* a diferentes temperaturas (izquierda) y presiones (derecha). Se observa que, al aumentar la densidad de corriente, tanto los sobrepotenciales de activación como los sobrepotenciales óhmicos aumentan significativamente, lo que hace que el potencial de celda también aumente.

Figura 10.2. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el voltaje de celda y los sobrepotenciales

Como puede verse en ambas figuras, son los sobrepotenciales de activación los que controlan las pérdidas en el sistema, ya que el sobrepotencial óhmico tiene un valor bastante menor debido a la alta conductividad del electrolito utilizado (KOH al 35 %) y al diseño del *stack* que hace que la resistencia óhmica se minimice.

En cuanto a la influencia de la temperatura (izquierda) sobre los sobrepotenciales puede comprobarse que, a mayor temperatura mayor velocidad de la reacción electroquímica y, por lo tanto, mayor corriente de intercambio, lo que conduce a un menor sobrepotencial de activación, mientras que el efecto es prácticamente despreciable en los sobrepotenciales óhmicos [105]. Por lo que se refiere a la influencia de la presión (derecha), es menor, y la principal variación ocurre en las resistencias óhmicas debido al tamaño de las burbujas de gas generado durante el proceso de electrólisis [97].

Con el objetivo de analizar los requerimientos de calor en el *stack* de electrólisis, en la Figura 10.3 se representa el calor producido en las celdas debido a las irreversibilidades del proceso y la demanda de energía térmica teórica necesaria para llevar a cabo la reacción de electrólisis en condiciones adiabáticas. Ambos parámetros aumentan, como es lógico, con la densidad de corriente.

En la Figura 10.3, también se ha representado el exceso de calor producido. Este exceso de calor aumenta con la densidad de corriente y descende al aumentar la temperatura y la presión. Se observa que, por lo general, el exceso de calor producido debido a los sobrepotenciales excede a la energía requerida, por lo que el sistema de electrólisis no necesita aporte de calor externo siempre que se trabaje a una densidad de corriente $> 0,17 \text{ A/cm}^2$. Para bajas densidades de corriente ($< 0,17 \text{ A/cm}^2$), se necesitaría aporte de calor si se quieren mantener temperaturas superiores a 50°C . Esto también se observaba durante los ensayos experimentales.

Figura 10.3. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el calor generado, energía térmica necesaria en el proceso de electrólisis y exceso de calor resultante

La Figura 10.4 presenta el caudal de hidrógeno y oxígeno producido y el contenido de hidrógeno en la corriente de oxígeno (HTO) a diferentes temperaturas (izquierda) y diferentes presiones (derecha). En lo que respecta al flujo de hidrógeno y oxígeno, ambos disminuyen ligeramente con la temperatura y se mantienen constantes con la presión, siendo el flujo volumétrico de oxígeno prácticamente la mitad debido a la estequiometría de la reacción de electrólisis.

Figura 10.4. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre el flujo de hidrógeno y contenido de hidrógeno en oxígeno (HTO)

Por su parte, el contenido de hidrógeno en la corriente de oxígeno (HTO) aumenta considerablemente al aumentar tanto la presión como la temperatura, tal y como se observaba en los ensayos experimentales.

Finalmente, en la Figura 10.5 se muestra la eficiencia del stack en función de la temperatura y la presión, analizando tanto la eficiencia faradaica como la eficiencia de voltaje. Ambas eficiencias tienen tendencias contrapuestas, mientras que la eficiencia de voltaje disminuye al aumentar la densidad de corriente debido al aumento del voltaje necesario, la eficiencia Faradaica disminuye drásticamente a bajas densidades de corriente debido al efecto de las corrientes parásitas, el cual se va amortiguando a medida que aumenta la producción de hidrógeno.

Figura 10.5. Resultados del modelo Aspen Plus para el análisis del efecto de la temperatura (izquierda) y de la presión (derecha) sobre la eficiencia de voltaje y eficiencia faradaica.

Se puede observar en la Figura 10.5 que la eficiencia de voltaje es mayor cuanto mayor es la temperatura y menor es la presión, debido a que el potencial necesario para llevar a cabo la reacción electroquímica disminuye (Figura 10.1). Por su parte, la eficiencia de Faraday no depende de la presión, únicamente de la temperatura, siendo menor cuanto mayor es la temperatura del ensayo, por las mismas razones expuestas anteriormente.

En base a todas las simulaciones realizadas, en la Figura 10.6 se muestra un análisis de sensibilidad que permite determinar, de una manera sencilla (y rápida), cómo influyen variaciones porcentuales de la temperatura y la presión en la tensión del *stack*.

Para realizar este análisis de sensibilidad se han tomado como punto central (punto 0,0) los resultados obtenidos para las condiciones de 75 °C, 7 bares y 0,5 A/cm². Como se observa, la variable más influyente es la temperatura, presentando una mayor pendiente, es decir, con un menor porcentaje de variación de esta variable, el voltaje varía un porcentaje mayor que con cualquier otra. En este contexto, se observa que para una variación del 7% de la temperatura, el voltaje varía un 1%. La misma variación para la presión de operación, se traduce en una variación del 0,117% en la tensión.

Figura 10.6. Análisis de sensibilidad del voltaje del *stack* llevado a cabo con el modelo Aspen Plus

En conjunto, como se había visto experimentalmente, se puede afirmar que la temperatura es la variable con la mayor influencia.

10.2. SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE ELECTRÓLISIS ALCALINA

A continuación, se analizan los resultados de las simulaciones de la planta de electrólisis realizadas con *Aspen Plus*. Se toman como datos de entrada de la simulación las condiciones de operación mostradas en la Tabla 10.1 y que se han denominado condiciones de referencia.

Tabla 10.1. Datos de entrada para la simulación en el estado de referencia

DATOS DE ENTRADA A LA SIMULACION	
Temperatura de operación del <i>stack</i> , °C	75
Presión de funcionamiento, bar	9
Concentración de electrolito, % KOH	35
Área activa del electrodo, cm ²	1000
Número de celdas	12

10.2.1. Balances de materia y energía

En esta sección se presentan los balances de materia y energía de cada componente y del sistema completo calculados con el modelo desarrollado en *Aspen Plus*.

En la Figura 10.7 se muestra el diagrama de flujo de la planta de electrólisis alcalina con los resultados obtenidos en la simulación llevada a cabo para las condiciones de operación mostradas en la Tabla 10.1, a una potencia eléctrica de entrada al proceso de electrólisis de 10 kW. Para cada corriente, las condiciones especificadas de presión y temperatura se muestran el flujo másico y la entalpía. También se representan la transferencia de calor que tiene lugar en los diferentes elementos y las corrientes de energía que entran y salen del sistema. Además, la Tabla 10.2 incluye la composición detallada de cada corriente.

Figura 10.7. Balances de materia y energía de la planta de electrólisis en el punto de funcionamiento 0,42 A/cm² a las condiciones de referencia (75°C, 7 bares, 35% KOH)

Los resultados muestran que el *stack* de electrólisis alcalino, trabajando a una densidad de corriente de 0,42 A/cm² (correspondiente a una potencia eléctrica necesaria para el proceso de electrólisis de 10 kW), es capaz de producir 1,93 Nm³/h de hidrógeno puro en el ánodo (H2-STACK) y 0,93 Nm³/h de oxígeno (con un porcentaje de 0,8 % vol. de hidrógeno debido a la difusión a través del diafragma) en el cátodo (O2-STACK). Estas corrientes gaseosas abandonan el *stack* sumergidas en la corriente de electrolito líquido (disolución de KOH al 35% en peso) a la temperatura de funcionamiento de las celdas, 75°C, y son dirigidas a los depósitos que separan la corriente bifásica, de manera que el electrolito líquido es recirculado de nuevo al *stack*. El caudal de electrolito es un parámetro fijo que se ha establecido en 15 l/min a través de las bombas de recirculación (PUMP-R1, PUMP-R2). Finalmente, los gases son obtenidos al final del proceso a 1 bar y 25 °C (H2-OUT, O2-OUT) con el mismo caudal volumétrico (considerando que las pérdidas en los depósitos son despreciables). Para mantener el proceso se realiza un aporte de agua desionizada (H2-FEED) de 1,73 kg/h a 1 bar y 25 °C.

En cuanto al balance de energía, se observa que el *stack* está perfectamente balanceado. El calor que se produce debido a las irreversibilidades de las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en el *stack* proporciona el aporte energético necesario para llevar a cabo la electrólisis manteniendo la temperatura. Además, teniendo en cuenta que se pierden 266 W a través de las paredes del propio *stack*, existe todavía un exceso de calor de 2392,8 W que es retirado indirectamente a través de los intercambiadores de calor situados en la recirculación de electrolito (IC-R1, IC-R2), bajando la temperatura del electrolito hasta 72,8 °C antes de volver a entrar al *stack* (R-INLET), y así poder mantener la temperatura de

funcionamiento de las celdas en la consigna establecida de 75 °C. Este enfriamiento se realiza en este caso con un aerotermo que suministra agua de refrigeración a 35 °C con un caudal de 6 l/min. El calor que es necesario disipar en cada intercambiador es de 1195,4 W.

Tabla 10.2. Flujo y composición de las diferentes corrientes materiales de la planta de electrólisis a 0,42 A/cm² en condiciones de referencia (75°C, 7 bares)

NOMBRE	Temperatura, °C	Presión, bar	Caudal vol. (*fase gas) Nm ³ /h	Flujo másico, kg/h	Composición, kg/h		
					H ₂	O ₂	H ₂ O/KOH*
H2O-IN	25	1,01	0,0017	1,730	-	-	1,730
H2O-FEED	25,49	7	0,0017	1,730	-	-	1,730
H2-STACK	75	7	1,93	447,650	0,178	-	447,472
O2-STACK	75	7	0,93	448,870	0,00013	1,404	447,472
R-H2-KOH	74,99	6,7	-	449,230	-	0,07506	449,150
R-O2-KOH	74,81	6,7	-	447,380	0,00408	-	447,370
R-INLET	72,75	7	-	896,610	0,00409	0,07507	896,530
H2-PROD	74,99	6,7	1,93	0,260	0,173	-	0,095
H2-OUT	25	1,01	1,93	0,220	0,173	-	0,050
PURG-01	25	1,01	-	0,044	-	-	0,044
O2-PROD	74,81	6,7	0,93	1,374	0,00012	1,329	0,045
O2-OUT	25	1,01	0,93	1,353	0,00012	1,329	0,024
PURG-02	25	1,01	-	0,021	-	-	0,021
COOL-IN	35	2	-	354,37	-	-	354,37
COOL-OUT	40,9	2,3	-	354,37	-	-	354,37

10.2.2. Análisis de los consumos de sistemas auxiliares: eficiencia energética

Con el objetivo de evaluar cómo el consumo de los componentes del balance de planta (BoP) y sistemas auxiliares impacta en la eficiencia del *stack*, en la Figura 10.8 (izquierda) se representa como varían con la densidad de corriente la potencia consumida por el *stack* (necesaria para llevar a cabo las reacciones electroquímicas) y la potencia total consumida por la planta de electrólisis. Los datos han sido obtenidos para las condiciones del estado de referencia, Tabla 10.1.

Figura 10.8. Análisis de los consumos auxiliares del sistema (izquierda) y su influencia en la eficiencia global (derecha) para el caso de referencia (7 bar, 75 °C, 35%KOH)

Se observa en la Figura 10.8 que, en el intervalo estudiado (0,1 a 0,5 A/cm²), la diferencia entre la potencia consumida por el *stack* y la potencia total aumenta al aumentar la densidad de corriente, debido a que aumentan las cargas parásitas (consumo de los componentes auxiliares). Como consecuencia de lo anterior, el consumo del balance de

planta reduce la eficiencia del *stack*, y esta reducción es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente a la que se trabaja, tal y como se puede ver en la Figura 10.8 (derecha). Las curvas de eficiencia muestran que para una densidad de corriente típica de $0,42 \text{ A/cm}^2$, en las condiciones de referencia, la eficiencia del *stack* sería 57,98 % y la eficiencia del sistema global 53,31 %. Por otro lado, el máximo de eficiencia del sistema corresponde a 55,45 %, cuando se trabaja a una densidad de corriente de $0,25 \text{ A/cm}^2$. Este funcionamiento de máxima eficiencia se refleja también en la curva del consumo específico, obteniéndose el valor mínimo de $5,41 \text{ kWh/Nm}^3$ de hidrógeno producido para esa densidad de corriente de $0,25 \text{ A/cm}^2$.

La Figura 10.9 (izquierda) muestra que para $0,42 \text{ A/cm}^2$, un 8 % del total de potencia consumida por el sistema de electrólisis es debida al balance de planta (BoP), principalmente al aerotermo y las bombas. Por otro lado, en la Figura 10.9 (derecha) se puede ver un análisis más detallado del consumo de estos sistemas auxiliares para ese mismo punto de funcionamiento, pero considerando diferentes presiones y temperaturas. Los resultados muestran que el consumo del balance de planta (BoP) está en torno a 850-1000 W dependiendo de las condiciones, aumentando dicho consumo cuanto mayor es la presión y menor es la temperatura de funcionamiento.

Figura 10.9. Análisis de consumos sistemas auxiliares para el punto de funcionamiento $0,42 \text{ A/cm}^2$; distribución del consumo eléctrico (izquierda) por componentes en las condiciones del estado de referencia (7 bar, 75 °C, 35 % KOH); influencia de la presión y la temperatura sobre los consumos de los sistemas auxiliares (derecha).

Finalmente, en la Figura 10.10 se representa la variación de la eficiencia global del sistema con la presión y la temperatura, en un mapa de operación, a la densidad de corriente de $0,25 \text{ A/cm}^2$ (identificada como punto de máxima eficiencia en la Figura 10.8) y a $0,42 \text{ A/cm}^2$ (densidad de corriente típica de funcionamiento). Estas densidades de corriente corresponden a una potencia eléctrica del proceso de electrólisis de 6 kW y 10 kW respectivamente. Como se puede ver en la Figura 10.10, cuando la temperatura aumenta y la presión disminuye, la eficiencia global del sistema mejora. De esta manera, en sintonía con todo lo comentado anteriormente, si la temperatura de operación es 60 °C, se obtiene una eficiencia similar trabajando a 5 bares y $0,42 \text{ A/cm}^2$ y a 9 bares y $0,26 \text{ A/cm}^2$. Por otro lado, cuando la presión es 8 bares, la eficiencia es aproximadamente la misma a 75 °C en el caso de $0,42 \text{ A/cm}^2$ que en el punto de 60 °C y $0,26 \text{ A/cm}^2$.

Figura 10.10. Mapa de operación de la eficiencia global a diferentes temperaturas y presiones: en el punto de funcionamiento 0,25 A/cm² (izquierda) y en el punto de funcionamiento 0,42 A/cm² (derecha)

10.2.3. Balance de exergía: Cálculo de la destrucción de exergía

En esta sección se presentan los balances exergéticos de la planta de electrólisis alcalina con el objetivo de determinar la destrucción de exergía de cada componente y del sistema completo. Como se ha comentado previamente, el análisis de exergía es complementario al de energía y permite identificar y cuantificar los diferentes tipos y fuentes de pérdidas de energía (ineficiencias) en el sistema.

El modelo desarrollado en *Aspen Plus* en el marco de este trabajo permite llevar a cabo este tipo de estudios exergéticos de una manera sencilla, ya que los flujos de entalpía y entropía son parte de los resultados facilitados por *Aspen Plus*. A partir de estos valores, *Aspen Plus* es capaz de dar como resultado la exergía física de cada corriente material como combinación de la entalpía y entropía. Desafortunadamente, el software no calcula la exergía química asociada a dichas corrientes de materia ni la exergía de las corrientes de calor y trabajo. Por lo tanto, estos valores han sido calculados externamente a través de una hoja Excel. En las Tabla 10.3 y Tabla 10.4 se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la planta de electrólisis en el punto 0,42 A/cm² en las condiciones de la Tabla 10.1.

Tabla 10.3. Energía, entropía y exergía de las corrientes materiales en condiciones de referencia (10 kW, 75°C, 7 bares)

CORRIENTE MATERIAL	Flujo molar, kmol/h	Entalpía, kJ/mol	Exergía térmica, kW	Exergía química, kW	Exergía corriente, kW
H2O-IN	0,096	-285,800	0	0,024	0,024
H2O-FEED	0,096	-285,763	0,0018	0,024	0,024
H2-STACK	24,930	-280,974	2,210	12,194	14,407
O2-STACK	24,880	-281,482	2,148	6,406	8,554
R-H2-KOH	24,835	-282,139	2,087	6,487	8,574
R-O2-KOH	24,934	-281,975	2,080	6,381	8,461
R-INLET	49,770	-282,139	3,816	12,732	16,549
H2-PROD	0,091	-12,473	0,1224	5,707	5,829
H2-OUT	0,089	-7,599	0	5,705	5,705
PURG-01	0,002	-285,796	0	0,00063	0
O2-PROD	0,044	-12,346	0,059	0,0458	0,104
O2-OUT	0,043	-7,599	0	0,0452	0,0452
PURG-02	0,001	-285,794	0	0,00030	0
COOL-IN	19,67	-285,054	0,051	5,032	5,083
COOL-OUT	19,67	-284,613	0,174	5,032	5,206

Tabla 10.4. Energía y exergía para las corrientes de calor y trabajo en condiciones de referencia (10 kW, 75°C, 7 bares)

FLUJOS CALOR Y POTENCIA	Energía W	Exergía kW
W-STACK	10000	10000
WP-H2O	1,40	1,40
WP-R1	38,16	38,16
WP- R2	38,30	38,30
WP-COOL	28,99	28,99
WP-FAN	769,61	769,61
Q-LOSS	-265,868	-38,12
Q-H2	-67,362	-9,66
Q-O2	-32,486	-4,66
Q-LOSSF	-717,843	-55,34

Las columnas sin sombreado corresponden a los resultados facilitados directamente por *Aspen Plus*, mientras que las columnas sombreadas son los cálculos de exergía realizados de manera externa.

En la Figura 10.11 se muestra el diagrama con los balances de exergía de la planta de electrólisis alcalina en el punto de funcionamiento de $0,42 \text{ A/cm}^2$ para las condiciones de referencia (Tabla 10.1). Para un fácil entendimiento, los flujos de exergía total calculados a partir de los datos facilitados en *Aspen Plus* se muestran en el propio diagrama con un recuadro gris y resaltado en negrita sobre la corriente de materia/calor/trabajo correspondiente. Las irreversibilidades (destrucción de exergía) de cada subsistema se muestra en vatios, junto a cada elemento en negrita y subrayado.

Figura 10.11. Balances de exergía de la planta de electrólisis alcalina en condiciones de referencia (7 bares, 75°C, 35% KOH) para el punto de funcionamiento $0,42 \text{ A/cm}^2$

Tomando como referencia los resultados obtenidos, en la Figura 10.12 se muestra la distribución porcentual de la destrucción de exergía y de las pérdidas de energía por componente. Esto permite priorizar de una manera intuitiva cuales son los principales puntos de mejora (e ineficiencias) en el sistema.

Figura 10.12. Distribución porcentual de destrucción de exergía (izquierda) y pérdidas de energía (derecha) por componente en el estado de referencia (7 bar, 75°C) para el punto de funcionamiento 0,42 A/cm²

Los resultados muestran que mientras un análisis energético indica que las principales pérdidas de la planta de electrólisis vienen representadas por las ineficiencias del sistema de refrigeración, con un 66,25 %, el análisis complementario de la exergía revela que la destrucción de ésta ocurre principalmente en el *stack*, debido a las irreversibilidades del proceso electroquímico. Por su parte, la energía del *stack* se equilibra perfectamente, existiendo un pequeño porcentaje de calor que se pierde a través de las paredes del *stack*, siendo la destrucción de exergía del 77,4 %.

10.2.4. Eficiencia exergética

En la Figura 10.13 se representa la variación de la eficiencia energética y exergética con la densidad de corriente en las condiciones de referencia (Tabla 10.1). Se observa que ambas eficiencias tienen valores muy similares.

Figura 10.13. Análisis de la eficiencia energética y exergética del sistema (izquierda) y la energía y exergía contenida en el hidrógeno producido (derecha) frente a densidad de corriente en las condiciones de referencia (7 bar, 75°C, 35% KOH)

El hecho de que las eficiencias energéticas y exergéticas sean tan similares es debido a que el sistema solo tiene como input energético la electricidad, ya que como se ha

comentado, el sistema no necesita aporte térmico. De esta manera, el input de energía y exergía es el mismo, ya que la electricidad conserva su 100 % de exergía. Además, el contenido de energía en el hidrógeno de salida está muy cerca del contenido en exergía (la relación entre ambos es de 0,95 [120]). El valor de eficiencia exergética correspondiente al punto 0,42 A/cm² es de 52,05 % frente a 53,09 % de eficiencia energética.

En la Figura 10.14 (izquierda) se muestra la eficiencia exergética a diferentes temperaturas. Al igual que pasaba con la eficiencia energética, la eficiencia exergética aumenta con el aumento de la temperatura y este efecto es mayor a bajas densidades de corriente. Por otro lado, en la Figura 10.14 (derecha) se muestra la evolución de la destrucción de exergía de la planta con la densidad de corriente a diferentes temperaturas. Como era de esperar, se observa que la destrucción de exergía total aumenta con la densidad de corriente y disminuye con la temperatura, alcanzando valores cercanos a 7 kW para altas densidades de corriente y bajas temperaturas.

Figura 10.14. Análisis de la eficiencia exergética (izquierda) y la destrucción de exergía (derecha) de la planta de electrólisis a diferentes densidades de corriente y diferentes temperaturas (7 bares, 35 %KOH)

10.3. INTEGRACIÓN CON ENERGÍAS RENOVABLES

En este apartado se describe el uso del modelo desarrollado en *Aspen Plus* para realizar simulaciones de la planta de electrólisis integrada con energías renovables, de manera que la entrada de potencia eléctrica no se considera constante, sino que se establece un perfil dinámico de potencia de entrada. El objetivo es caracterizar el comportamiento del sistema de electrólisis alimentado con energías renovables, tanto energía eólica como energía fotovoltaica, en función de la potencia impuesta según unos perfiles de carga fluctuantes que simulan dichas energías renovables. Se estudia la evolución de la tensión y de otras variables tales como potencia, rendimiento y caudal-composición de los gases generados a lo largo de un determinado tiempo de funcionamiento.

Para poder analizar el comportamiento del sistema se ha establecido un perfil de alimentación estándar (PAE), detallando un perfil de potencia-tiempo con el que poder alimentar cualquier sistema y estudiar (y comparar) los resultados de las principales variables de interés. En la Tabla 10.5 se pueden ver los Perfiles de Alimentación estándar planteados para la caracterización de sistemas de electrólisis. Como estos perfiles deben ser

independientes del electrolizador o planta de electrólisis utilizado, el perfil no está escrito en unidades absolutas sino como porcentajes de la potencia de funcionamiento nominal del electrolizador. Cada uno de estos perfiles transcurre a lo largo de 48 horas, no obstante, puede ser repetido varias veces con el fin de obtener un perfil con una duración total de varias semanas. Su realización se ha basado en datos reales de radiación solar y velocidad de viento en Puertollano de diferentes años y días, traducidos a la curva de potencia correspondiente.

Tabla 10.5. Perfil de Alimentación Estándar utilizado en las simulaciones de energías renovables para modelar el comportamiento de un panel FV y una turbina eólica

HORA	PERFIL FV		PERFIL EÓLICO	
	DIA 1	DIA 2	DIA 1	DIA 2
6:00	20,0%	0,0%	10,0%	80,0%
7:00	30,0%	0,0%	20,0%	80,0%
8:00	40,0%	0,0%	30,0%	80,0%
9:00	50,0%	10,0%	40,0%	40,0%
10:00	60,0%	20,0%	50,0%	70,0%
11:00	70,0%	30,0%	60,0%	40,0%
12:00	80,0%	40,0%	70,0%	70,0%
13:00	90,0%	50,0%	80,0%	40,0%
14:00	90,0%	50,0%	80,0%	80,0%
15:00	90,0%	50,0%	80,0%	80,0%
16:00	90,0%	60,0%	80,0%	80,0%
17:00	90,0%	70,0%	80,0%	80,0%
18:00	90,0%	80,0%	90,0%	100,0%
19:00	90,0%	80,0%	90,0%	100,0%
20:00	90,0%	90,0%	50,0%	100,0%
21:00	80,0%	90,0%	50,0%	30,0%
22:00	70,0%	40,0%	90,0%	30,0%
23:00	60,0%	40,0%	90,0%	30,0%
24:00	50,0%	40,0%	50,0%	0,0%
01:00	40,0%	60,0%	50,0%	0,0%
02:00	30,0%	60,0%	90,0%	30,0%
03:00	20,0%	20,0%	90,0%	30,0%
04:00	10,0%	0,0%	80,0%	30,0%
05:00	0,0%	0,0%	80,0%	0,0%

La Figura 10.15 muestra los perfiles de potencia específicos aplicados en la simulación de la planta de electrólisis de 15 kW.

Figura 10.15. Perfil de potencia correspondiente a una instalación fotovoltaica solar (izquierda) y a una instalación eólica (derecha). Ambas de 15 kW eléctricos de potencia pico.

En el perfil fotovoltaico puede verse que durante el primer día las condiciones son soleadas y la curva describe una campana con un máximo al mediodía solar y un mínimo al amanecer y al atardecer. Sin embargo, la curva correspondiente al día nublado presenta mayor intermitencia, con grandes fluctuaciones propias de momentos de gran nubosidad. El perfil eólico, al tener un carácter menos predecible que el solar, muestra gran cantidad de fluctuaciones en general, con zonas de rápida subida y/o bajada para emular este comportamiento.

Los resultados obtenidos con el modelo de *Aspen Plus* se muestran en las Figura 10.15 y Figura 10.16. En dichas graficas se presenta, la repuesta de voltaje del *stack*, la eficiencia global del proceso, el caudal de hidrógeno producido en cada momento, el volumen de hidrógeno total acumulado y el HTO en cada punto de funcionamiento. Este tipo de simulaciones es muy útil para determinar cuándo el sistema va a tener que ser apagado por seguridad debido a bajas densidades de corriente (elevado HTO) pudiendo desarrollar estrategias de control optimizadas para ello, calcular el volumen aproximado de hidrógeno que se va a producir para determinados perfiles de energía de cara a diseñar sistemas de almacenamiento o hacer previsiones de suministro de hidrógeno. Además, se puede evaluar la eficiencia del sistema y del proceso en general dependiendo de la tipología de funcionamiento.

Figura 10.16. Resultados obtenidos en Aspen Plus para el perfil fotovoltaico a) voltaje del *stack*; b) eficiencia del sistema; c) volumen de hidrógeno total producido; d) flujo de hidrógeno y HTO

Figura 10.17. Resultados obtenidos en Aspen Plus para el perfil eólico a) voltaje del stack; b) eficiencia del sistema; c) volumen de hidrógeno total producido; d) flujo de hidrógeno y HTO

10.4. ESTUDIO ECONOMICO

En el marco de este trabajo, se ha llevado a cabo el cálculo del coste de producción de hidrógeno con sistemas de electrólisis alcalina mediante el **cálculo del coste nivelizado de la energía (LCOE) en términos €/kg de hidrógeno**. Este indicador es muy útil para comparar el coste asociado a instalaciones de producción de energía de diferentes tecnologías, permitiendo tener en cuenta todo el ciclo de vida de la instalación.

El LCOE (*Levelized Cost Of Energy*) o *coste nivelizado* de la energía, expresado en €/kg de H₂ viene dado por la Ecuación 10.1:

$$LCOE = \frac{CAPEX_o + \sum_t^n \frac{OPEX_t}{(1+i)^t} + \sum_t^z \frac{R \cdot I_o}{(1+i)^t}}{\sum_t^n \frac{H_G}{(1+i)^t}} + \frac{\sum_t^n \frac{C_t}{(1+i)^t} + \sum_t^n \frac{W_t}{(1+i)^t}}{\sum_t^n \frac{H_G}{(1+i)^t}} \quad \text{Ecuación 10.1}$$

Donde,

CAPEX_o = Inversión inicial del sistema de electrólisis, [€/kW]

OPEX_t = Coste de mantenimiento de la instalación en el año t, [€/kW]

n = Vida útil estimada de la instalación, [años]

E_G = Coste de la energía generada en el año t, [kg de H₂/ kW]

z = Número máximo de reemplazos del stack

R = Coste de remplazo del stack, [€/kW]

i = tasa de descuento de la inversión inicial [%]

C_W = Coste del consumo eléctrico de la instalación [€/kW]

C_{H_2O} = Coste del consumo de agua de la instalación [€/kW]

10.4.1. Escenario base

Los estudios del caso base se han centrado en tres tamaños de planta de producción diferentes, 10 kW, 250 kW y 1 MW con la finalidad de comprobar la influencia del factor escala en el coste del hidrógeno producido. El tamaño de la planta se refiere a la potencia necesaria para el electrolizador.

Para la estimación de costes, CAPEX y OPEX de los equipos de electrólisis se ha tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- El **capital inicial (CAPEX)** viene dado por los costes €/kW en función de la escala de la planta. La Figura 10.18 muestra la evolución del CAPEX en función de la capacidad instalada de sistema de electrólisis alcalina. Los datos han sido recopilados en el marco de un estudio realizado en el CNH2 basado en consultas directas a fabricantes y distribuidores y validado con otros estudios de referencia [125].

Figura 10.18. Evolución del CAPEX de un sistema de electrólisis alcalino en función de la capacidad de producción (datos recopilados en 2018)

- El **coste de operación y mantenimiento (OPEX)** se ha tomado como un porcentaje en función del CAPEX. Este valor suele estar entre un 2-6 % del CAPEX en función de la capacidad instalada [14]. Para el escenario base se ha asumido un 5% del CAPEX.

Por otro lado, las principales premisas asumidas en el escenario base para llevar a cabo el cálculo del LCOE son:

- El electrolizador integrado con energías renovables funcionará el tiempo máximo de excedentes de energía disponible, evitando continuas paradas y arranques, la mayoría

del tiempo a potencia nominal. Por lo tanto, las **horas de funcionamiento anuales** consideradas para el escenario de referencia han sido 5.500 horas.

- La **vida útil** para este tipo de instalaciones se considera de 20 años [114]. Sin embargo, hay que tener en cuenta la **degradación y vida útil del stack**. Los electrolizadores alcalinos suelen asegurar un rango de 65.000 a 90000 h [14] de vida útil en el stack. El valor final dependerá del tipo de uso que vaya a tener el equipo de electrólisis [125], por lo que durante toda la vida del sistema habrá que remplazar dicho stack un determinado número de veces. Para el escenario base se asume que el stack tiene una vida útil de 80.000 h.
- El **coste del stack** reemplazado se ha asumido como un 30% del CAPEX [14], [126].
- La **tasa de descuento** de la inversión inicial se ha supuesto en un valor de 8 %.
- El **coste de agua** para el estudio es de 2,5 €/m³ y un **coste de electricidad** medio de 5c€/kWh.
- Los **balances de planta** necesarios para el cálculo de potencia eléctrica total consumida, caudal de hidrógeno producido, consumo energético específico y eficiencia del sistema han sido realizados con el modelo Aspen Plus desarrollado.

10.4.2. Resultados del LCOE

En la Tabla 10.6 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las plantas de electrólisis alcalina objeto de estudio teniendo en cuenta las premisas del escenario base:

Tabla 10.6. Cálculo del LCOE de hidrógeno para planta de electrólisis de 10 kW, 250 kW y 1 MW

CALCULO DEL LCOE			
Potencia de electrólisis, kW	10	250	1000
Temperatura de operación del stack, °C	75		
Presión de funcionamiento, bar	7		
Concentración de electrolito, % KOH	35		
Área activa del electrodo, cm ²	1000		
Número de celdas	12	200	800
Potencia total instalada, kW	16,7	270	1080
Caudal de producción de hidrógeno, Nm ³ /h	1,93	48,25	193
Consumo energético, kWh/Nm ³	5,53	5,35	5,25
Eficiencia global, %	53,31	53,91	54,85
CAPEX, €/kW	4000	2200	1000
OPEX, €/kW	200	110	50
LCOE (€/kg)	9,63	5,93	3,60

10.4.3. Análisis de sensibilidad

En la Figura 10.19 se evalúa el coste de la producción de hidrógeno (LCOE) de las diferentes plantas de electrólisis alcalina, 10 kW, 250 kW y 1 MW, en función del coste de la electricidad en un rango de 0-0,15 €/kW.

Figura 10.19. Coste del hidrógeno (LCOE, €/kg) en función del coste de la electricidad para planta de electrólisis alcalina de 10 kW, 250 kW y 1 MW

Se observa en la Figura 10.19 que el coste de hidrógeno aumenta linealmente con el coste de la electricidad. En el caso de las plantas de electrólisis de muy baja potencia, solamente serían viables económicamente si la fuente de electricidad fuera a coste 0 y no existiera ninguna otra alternativa de producción de hidrógeno para esa determinada aplicación que pudiera competir con esta tecnología. Sin embargo, cuando se habla de sistemas a gran escala > 1 MW, la integración de sistemas de electrólisis con energías renovables comienza a ser rentable para los costes actuales si el precio de la energía utilizada estuviese por debajo de los 7c€/kW. Siempre y cuando se cumplan todos los criterios fijados en el escenario base.

En la Figura 10.20 se evalúa el coste de la producción de hidrógeno para las diferentes plantas de electrólisis alcalina en función de las horas de operación al año. El rango estudiado ha sido entre el 20% y el 98% de disponibilidad.

Figura 10.20. Coste del hidrógeno (LCOE, €/kg) en función de las horas de operación al año para planta de electrólisis alcalina 10 kW, 250 kW y 1 MW

Se observa en la Figura 10.20 que el coste de hidrógeno disminuye exponencialmente con las horas de operación, llegando a un valor a partir del cual, el coste ya no se reduce prácticamente. Por ejemplo, en el caso de plantas de electrólisis alcalina a partir de 1 MW el coste de hidrógeno ya sería competitivo a partir de un 30% de disponibilidad (con las premisas del escenario base). El coste de hidrógeno se mantendría en torno a 3,2 €/kg a partir de 6000 horas de funcionamiento (>70 % de disponibilidad).

Capítulo 11

CONCLUSIONES. TRABAJOS FUTUROS

Las principales conclusiones que se pueden extraer del trabajo realizado son las siguientes:

- Se ha desarrollado un **modelo en *Aspen Plus* de una planta de electrólisis alcalina, capaz de evaluar el funcionamiento, incluyendo tanto el *stack* de celdas de electrólisis como el balance de planta**. A diferencia de otros modelos de electrólisis llevados a cabo con Aspen Plus, el modelo propuesto integra un modelo matemático propio para simular el comportamiento electroquímico y termodinámico del *stack*.
- Se ha desarrollado un modelo 0D para simular el *stack* basado en ecuaciones semi-empíricas que describen el voltaje de celda, la eficiencia de Faraday y la pureza de los gases en función de la densidad de corriente, para diferentes presiones y temperaturas.
- Se ha validado experimentalmente el modelo final para asegurar su precisión y validez. Los resultados obtenidos muestran que hay una excelente correlación entre los valores experimentales y los valores obtenidos con el modelo en Aspen Plus. En este sentido, **el error calculado (RMS) es aproximadamente 5 mV para el voltaje de celda y menor del 1% para el caudal de hidrógeno producido y el contenido de hidrógeno en la corriente de oxígeno (HTO)**.
- Se ha demostrado que el modelo reproduce adecuadamente el comportamiento del *stack* de electrólisis a diferentes temperaturas, presión y densidades de corriente, pudiéndose afirmar que:
 - A medida que **aumenta la temperatura de operación, disminuye el potencial necesario para llevar a cabo la electrólisis**. Se recomienda trabajar a la mayor temperatura posible, pero sin superar los 80 °C ya que se reduce la conductividad de los electrodos, empeora la pureza de los gases, y afecta negativamente a la eficiencia Faradaica (lo que dirige a una menor producción de hidrógeno).

- La **presión tiene menor efecto que la temperatura sobre el funcionamiento del sistema**, observándose que un **aumento de la presión de operación, incrementa ligeramente el voltaje necesario para el proceso en el rango considerado en el estudio (5-9 bar)**, sobre todo a bajas densidades de corriente. Por otro lado, un aumento de presión incide considerablemente en un aumento de las impurezas en los gases producidos.
- Una evaluación del consumo de los sistemas auxiliares y de la incidencia de estos en la eficiencia global del sistema permite afirmar que:
 - **Un 8% de la potencia necesaria en la planta de electrólisis alcalina es debida al consumo de los diferentes componentes del balance de planta.**
 - El consumo total del balance de planta reduce el rendimiento del *stack* aproximadamente en un 5%, siendo esta reducción más significativa cuando se trabaja a mayor densidad de corriente, debido a que aumentan las cargas parásitas. **Para las condiciones de referencia (7 bares, 75 °C) y una densidad de corriente típica de 0,42 A/cm², la eficiencia del *stack* sería 57,98 % y la eficiencia del sistema global 53,31 %.**
- El modelo *Aspen Plus* presentado permite obtener los balances de materia y energía de cada componente y del sistema completo de una manera rápida y precisa. En base a esto, se ha evaluado el comportamiento termodinámico del sistema a través de un análisis energético y exergético con el objetivo de identificar y cuantificar las ineficiencias del sistema, observándose que:
 - Las eficiencias energéticas y exergéticas del sistema son muy similares, siendo el valor de la **eficiencia exergéticos 52,05 % en el punto de funcionamiento de 0,42 A/cm², en las condiciones de referencia (7 bares, 75 °C) frente a 53,31 % de eficiencia energética**. Esto es debido a que el sistema solo tiene como input energético la electricidad, ya que se ha comprobado que no necesita aporte térmico en todo el rango estudiado.
 - Ambas eficiencias aumentan con el aumento de la temperatura y este efecto es mayor a bajas densidades de corriente.
 - La destrucción de exergía del sistema aumenta con la densidad de corriente y disminuye cuando aumenta la temperatura del sistema. **La destrucción de exergía a 0,42 A/cm² en las condiciones de referencia (7 bares, 75 °C) tiene un valor de 4,5 kW. Correspondiendo un 77% al *stack*, un 17 % al aerotermo y el resto a los demás sistemas auxiliares.**

- Aunque el balance energético al *stack* esté perfectamente equilibrado (solo existen pequeñas pérdidas a través de las paredes del *stack*), los balances exergéticos muestran que la mayor destrucción de exergía se presenta en las celdas de electrólisis (debido a las irreversibilidades del proceso electroquímico derivadas del sobrevoltaje de activación).
- Se ha demostrado que el modelo propuesto permite evaluar el funcionamiento de la planta integrada con energías renovables, comprobándose la utilidad del modelo para optimizar el diseño de los sistemas y desarrollar estrategias de control adecuadas.
- Por último, un estudio económico basado en el coste nivelizado de energía de hidrógeno (LCOE) confirma que la tecnología es **ya viable económicamente a día de hoy en potencias a partir de 1 MW**, siempre y cuando sean sistemas integrados con energías renovables, donde el coste eléctrico esté por debajo de 7c€/kW y el equipo funcione al menos un 30% de horas al año.
- **En resumen, el modelo en *Aspen Plus* propuesto constituye una herramienta de diseño muy útil que puede ser utilizada para maximizar la eficiencia y reducir el coste de un sistema de electrólisis alcalina operado con energías renovables para la producción de hidrógeno. Los resultados obtenidos mediante esta herramienta de simulación permiten de una manera rápida y precisa, identificar cuáles son las variables que más influyen en el proceso y, por lo tanto, aquellas sobre las que deben dirigirse los esfuerzos de mejora, así como el desarrollo de estudios de viabilidad técnico-económica, integrando sistema de electrólisis alcalina con otros procesos.**

En base a los resultados obtenidos en la tesis se plantean como posibles líneas de trabajo futuras las siguientes actuaciones:

- ✓ **Ampliar el modelo 0D del stack** incluyendo la influencia del caudal del electrolito en el voltaje de celda, eficiencia de Faraday y HTO. En el modelo actual, el caudal de recirculación de electrolito se considera una variable constante, sin efectos en el comportamiento de las celdas de electrólisis. Sin embargo, hay estudios que demuestran que este caudal de recirculación podría tener un efecto en los parámetros electroquímicos del stack. Se analizará experimentalmente este hecho, y en base a los resultados obtenidos, se modificará el actual modelo 0D del stack incluyendo también este parámetro.
- ✓ **Desarrollar** a partir de este modelo estacionario, **un modelo dinámico**, usando *Aspen Dynamics*, de manera que la integración de la planta con perfiles renovables

se pueda llevar a cabo de una manera más adecuado, evaluando el funcionamiento de la planta de electrólisis teniendo en cuenta los transitorios.

- ✓ **Dimensionar los diferentes equipos del balance de planta.** En el modelo actual, las dimensiones de los equipos del balance de planta no están incluidas, ya que queda fuera del objetivo planteado. Se propone mejorar el modelo incluyendo el dimensionamiento de los diferentes equipos. En base a esto, se podrán llevar a cabo también optimizaciones económicas usando Aspen Cost Estimator.
- ✓ Aplicación de la metodología empleada para **desarrollar modelos en Aspen Plus de otras tecnologías de electrólisis**, en concreto muy interesante su aplicación para electrólisis de alta temperatura: Tecnología SOEC (tecnología de óxidos sólidos).
- ✓ **Desarrollar modelo ampliado** incluyendo con sistemas de compresión y almacenamiento para el **diseño de hidrogeneras**.

Anexo 1

CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES Y TEST ANOVA

Cuando se da a conocer el resultado de la medición de una cierta cantidad física, es necesario dar una indicación cuantitativa de la calidad del resultado para asegurar su fiabilidad. Sin esto, es imposible hacer comparaciones de dichos resultados, ya sea entre ellos mismos, o con valores de referencia, para poder tomar las decisiones adecuadas. Dicha fiabilidad se demuestra verificando la trazabilidad del método analítico y, además, mediante un parámetro conocido como incertidumbre asociada que proporcione una idea del grado de confianza de los resultados, es decir, que refleje lo que puede alejarse el resultado analítico del valor considerado verdadero [127], [128]. La trazabilidad y la incertidumbre son conceptos muy relacionados entre sí. Por un lado, la trazabilidad no puede establecerse si no se conoce la incertidumbre asociada a cada uno de los pasos de la cadena ininterrumpida de comparaciones. Asimismo, tampoco tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no se ha verificado la trazabilidad del método analítico [129].

Además, para estudiar completamente la fidelidad de los resultados, se deben tener en cuenta dos parámetros más, que son la precisión y el error, ambos conceptos relacionados igualmente con la incertidumbre. La precisión se define como el “grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas”. Estas condiciones dependen de los factores que se varíen entre cada uno de los ensayos. Las dos medidas de precisión son la reproducibilidad (que proporciona la mayor variabilidad: los ensayos pueden realizarse en diferentes laboratorios) y la repetibilidad (que proporciona la menor variabilidad: los ensayos se obtienen en intervalos cortos de tiempo sin variar ningún factor). El error, se puede definir como la “diferencia entre el resultado obtenido y el valor verdadero del mensurando”. La incertidumbre y el error están relacionados entre sí ya que la incertidumbre debe considerar todas las posibles fuentes de error del proceso de medida.

A1.1. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADA

Se define el concepto de incertidumbre $U(s)$ asociada a la medida s , como una estimación unida al resultado de un ensayo, que caracteriza el intervalo de valores dentro del cual se afirma que está el valor considerado como verdadero, dándonos una idea de la calidad de

nuestros resultados. Se debe tener en cuenta que la incertidumbre de la medición es el resultado de la combinación de una incertidumbre Tipo A ($U_A(s)$) asociada a la calibración de los elementos de medida y una incertidumbre Tipo B ($U_B(s)$), que representa la fluctuación durante la muestra de datos [91], [130]:

- Incertidumbre de tipo A o Error estándar (asociado a los datos experimentales obtenidos): se determina por medios estadísticos. Es la incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetitividad. Se estima con base a la dispersión de los resultados individuales.
- Incertidumbre de tipo B o Incertidumbre de la medida (asociada a la metodología y herramientas experimentales utilizadas): Procede de una combinación de las incertidumbres sobre todo el rango de medida, teniendo en cuenta incertidumbres del sensor, incertidumbres del sistema de adquisición de datos, etc. Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia, las cuales pueden ser: certificados de calibración, manuales de instrumento de medición o especificaciones del instrumento.

Finalmente podemos obtener la Incertidumbre de la Medición o Incertidumbre Combinada, según la ley general de combinación de incertidumbres, la incertidumbre $U(s)$ vendría dada por la siguiente expresión:

$$U_T(s) = \sqrt{U_A(s)^2 + U_B(s)^2_{\text{precisión sensor}} + U_B(s)^2_{\text{precisión Data}} + U_B(s)^2_{\text{cableado}}} \quad \text{Ecuación A.1.1}$$

Sin embargo, el término, entre los que contribuyen a la incertidumbre de tipo B, que más influye a la hora de obtener la incertidumbre combinada, es, por regla general, aquel relacionado con la precisión del sensor de medida.

A1.1.1. Cálculo de la incertidumbre de Tipo (A): Tratamiento estadístico

Para poder obtener la incertidumbre tipo A, $U_A(s)$, de las medidas de este método analítico, se calculan [128], [129] en primer lugar:

- Media aritmética o promedio, es la mejor estimación del valor esperado de una cantidad para la cual se han hecho n repeticiones. Se define como la suma de todos los valores observados, dividido por el número total de observaciones.

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i)}{n} \quad \text{Ecuación A.1.2}$$

- Desviación típica, caracteriza la variabilidad de los valores observados de cada uno de los parámetros, para cada escalón de intensidad, permitiendo determinar el promedio aritmético de fluctuación respecto a la media:

$$\sigma = U_A(s) = \frac{1}{(n-1)} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{Ecuación A.1.3}$$

Siendo n, el número de muestras tomadas en cada escalón.

Asociado a cada medida también se calcularán la varianza y el error estándar.

- Varianza, que consiste en una medida vinculada a su dispersión. Se trata de la suma del cuadrado de la desviación de la variable estudiada considerada frente a su media:

$$\sigma^2 = \frac{1}{(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad \text{Ecuación A.1.4}$$

- Error estándar, se define como la desviación estándar estimada de un estadístico muestral, es decir, de todas las posibles muestras de una población. Proporciona una primera idea de la precisión de la media:

$$E. S. = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación A.1.5}$$

A1.1.2. Cálculo de la incertidumbre de Tipo (B)

En concreto, la incertidumbre asociada a la precisión de una medida s se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$U_B(s) = \sqrt{\frac{a^2}{3}} \quad \text{Ecuación A.1.6}$$

A1.2. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

Como se ha comentado en el apartado anterior, la incertidumbre de una medición es un parámetro asociado al resultado de la medición y que caracteriza la dispersión de valores. Sin embargo, cuando esta medición no es directa, sino que se obtiene de los valores de otras cantidades, se debe realizar el cálculo de la incertidumbre combinada, que se basa en la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas y covarianzas de las medidas directas, s_1, s_2, s_j . Esta incertidumbre viene dada por la ley de propagación del error:

$$U(s) = \left[\sum_{i=1}^J \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 [U(X_i)]^2 + 2 \sum_{i=1}^{J-1} \sum_{j=i+1}^J \frac{\partial f}{\partial X_i} \frac{\partial f}{\partial X_j} U(X_i, X_j) \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación A.1.7}$$

Donde $U(X_i, X_j)$ es la covarianza de X_i, X_j .

En el caso particular de las variables potencia eléctrica consumida y eficiencia eléctrica global, al tratarse de variables calculadas a partir de otras variables de medida, el cálculo de la incertidumbre combinada para cada escalón k de 30 minutos de la curva V-i se realiza mediante las siguientes ecuaciones:

- Potencia consumida: es función del voltaje y la intensidad ($P = V \cdot I$), la incertidumbre se calcula:

$$U_T(P) = \sqrt{(X_I^2 \cdot U_T(V)^2) + (X_V^2 \cdot U_T(I)^2) + (2 \cdot \text{Covarianza}(V, I))} \quad \text{Ecuación A.1.8}$$

- Eficiencia eléctrica: cuya incertidumbre combinada se calcula en función de la intensidad, el voltaje y el caudal de hidrógeno producido, según la expresión:

$$U_T(\eta_e) = \left(\sqrt{\left(\left(\frac{2996}{(X_I \cdot X_V)} \right)^2 \cdot U_T(Q_{H_2})^2 \right) + \left(\left(\frac{-2996 \cdot X_{QH_2}}{(X_I \cdot X_V^2)} \right)^2 \cdot U_T(V)^2 \right) + \left(\left(\frac{-2996 \cdot X_{QH_2}}{(X_I^2 \cdot X_V)} \right)^2 \cdot U_T(I)^2 \right)} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación A.1.9}$$

A1.3. CONTRASTE DE RESULTADOS: TEST ANOVA UN FACTOR

La herramienta que se emplea para contrastar datos obtenidos en diferentes repeticiones de ensayo es el Test ANOVA de un factor, es conocido también como análisis de varianza y se considera el método más exacto para calcular la variabilidad de un sistema de medición. El Test ANOVA (*Analysis of Variance*), como su nombre indica, compara varianzas, aunque lo que contrastamos realmente sean medias. Se basa, por lo tanto, en la comparación de la variabilidad media que hay entre los grupos con la que hay dentro de los grupos. Se estudian dos tipos de variabilidad: la variabilidad entre los grupos (debida al factor α_i) y la variabilidad dentro de los grupos (debida a la aleatoriedad). La variabilidad total será la suma de ambas. Para poder afirmar que el factor (α_i) produce efectos, la variabilidad entre los grupos ha de ser significativamente grande respecto a la que hay dentro de los grupos.

Sea Y una variable aleatoria sobre la que se toman N muestras, de manera que se obtienen n muestras correspondientes a las k categorías (niveles) del factor. Si el tamaño de la muestra para cada categoría es el mismo (n) para todas, nos encontramos ante un modelo BALANCEADO, en el que $N = nk$. Y sigue una N (Y_i, σ) para cada $i=1,2,3\dots k$.

Tabla A. 2. 1. Niveles del factor

NIVELES DEL FACTOR				
	1	2		k
1	$Y_{1,1}$	$Y_{2,1}$		$Y_{k,1}$
2	$Y_{1,2}$	$Y_{2,2}$		$Y_{k,2}$
j	$Y_{1,j}$	$Y_{2,j}$	 $Y_{i,j}$	$Y_{k,j}$
n	$Y_{1,n}$	$Y_{2,n}$		$Y_{k,n}$

De esta forma, se obtendría una media muestral correspondiente al nivel i del factor y una media general:

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n Y_{ij} \quad \text{Ecuación A.1.10}$$

$$Y_T = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n Y_{ij} \quad \text{Ecuación A.1.11}$$

La descomposición de la variabilidad total quedaría establecida entonces de la siguiente forma:

Tabla A.2.2. Estudio de la variabilidad test ANOVA

	GRADOS LIBERTAD	VARIABILIDAD	S.C.	RATIO DE PROBABILIDAD
Entre- grupos	$k - 1$	$V. E. = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_T)^2$	$S. C. E. = \frac{V. E.}{G. L. E.}$	$F = \frac{S. C. I.}{S. C. E.}$
Intra- grupos	$(NT - k)$	$V. I. = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	$S. C. I. = \frac{V. I.}{G. L. I.}$	
Total		$V. T. = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_T)^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$		

- S.C.I. suma de cuadrados intra-grupos: la variabilidad dentro de los grupos dividido por los grados de libertad correspondientes. La variabilidad intra-grupos, como se puede observar en la tabla, es la variación total de las observaciones (Y_{ij}), alrededor de cada una de las medias muestrales ($\bar{Y}_i$). Además, en este caso, los grados de libertad serían el número de muestras totales, expresado como la suma de las n muestras de un escalón en cada repetición menos el número de repeticiones.
- S.C.E. suma de cuadrados entre-grupos: la variabilidad entre los grupos dividido por los grados de libertad correspondientes. La variabilidad entre-grupos, será la variación de las medias muestrales de cada grupo ($\bar{Y}_i$) alrededor de la media general (Y_T). Los grados de libertad serían el número de repeticiones menos uno.
- S.C.T. suma de la variabilidad entre-grupos e intra-grupos y representa la suma de las desviaciones de cada observación (Y_{ij}) respecto a la media general (Y_T).

Bajo la hipótesis nula H_0 , la variabilidad entre los grupos no deberá superar significativamente a la variabilidad dentro de los grupos, luego el ratio de probabilidad (F) no deberá ser significativamente grande, y deberá ser menor que el teórico $F_{\alpha, (k-1), (N-k)}$, de manera que se pueda descartar que el nivel del factor produzca algún efecto [131].

Anexo 2

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO	PARAMETROS OPERACIÓN			NIVEL LÍQUIDO DEPÓSITO	DESCRIPCIÓN ENSAYOS	PROTOCOLO ENSAYOS
	PRESIÓN	TEMPERATURA	CONC. KOH			
E00	7 bar	75°C	35%	180 mm	Ensayo de referencia	Curva V-i
E00	7 bar	75°C	35%	180 mm	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes presiones de funcionamiento	Curva V-i
E01	5 bar					
E02	9 bar					
E03	7 bar	75°C	35%	180 mm	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes temperaturas de funcionamiento	Curva V-i
E04		65°C				
E05		55°C				
E05	7 bar	75°C	35%	180 mm	Ensayo evaluación comportamiento a diferentes temperaturas de funcionamiento	Curva V-i
E06			42%			
E07			28%			
E08	7 bar	75°C	35%	180 mm	Ensayo de referencia	Curva V-i

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E00. ENSAYO DE REFERENICA						VARIABLES DE ENSAYO								
CONDICIONES NOMINALES														
Repetición 1														
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO														
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)											
400			500											
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)											
7			10											
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)											
75			35											
VARIABLES CALCULADAS														
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	56,76	0,60	Voltaje (V)	0	30	0,50	24,99	0,04	3,003E-03	0,052	0,066
	1	30	0,45	62,81	0,53		1	30	0,45	24,60	0,05	3,705E-03	0,052	0,072
	2	30	0,40	68,69	1,11		2	30	0,40	24,08	0,07	4,959E-03	0,052	0,084
	3	30	0,35	69,91	3,09		3	30	0,35	23,54	0,07	5,538E-03	0,052	0,091
	4	30	0,30	69,92	2,64		4	30	0,30	22,96	0,08	5,684E-03	0,052	0,092
	5	30	0,25	68,99	3,12		5	30	0,25	22,46	0,05	3,845E-03	0,052	0,073
	6	30	0,20	67,02	3,21		6	30	0,20	21,79	0,02	1,739E-03	0,052	0,057
	7	30	0,15	62,61	4,03		7	30	0,15	21,20	0,05	3,815E-03	0,052	0,073
	8	30	0,10	55,63	3,87		8	30	0,10	20,56	0,06	4,749E-03	0,052	0,082
Potencia eléctrica (W)	9	30	0,00	0,00	0,00	9	30	0,00	0,00	1,96	1,462E-01	0,052	1,957	
	Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,00	0,024	0	30	0,50	2,00	0,024	1,794E-03	0,003	0,024
		1	30	0,45	1,96	0,018	1	30	0,45	1,96	0,018	1,332E-03	0,003	0,018
		2	30	0,40	1,86	0,035	2	30	0,40	1,86	0,035	2,589E-03	0,003	0,035
		3	30	0,35	1,62	0,084	3	30	0,35	1,62	0,084	6,306E-03	0,003	0,084
		4	30	0,30	1,36	0,060	4	30	0,30	1,36	0,060	4,492E-03	0,003	0,060
		5	30	0,25	1,09	0,058	5	30	0,25	1,09	0,058	4,341E-03	0,003	0,058
		6	30	0,20	0,82	0,046	6	30	0,20	0,82	0,046	3,456E-03	0,003	0,046
		7	30	0,15	0,56	0,042	7	30	0,15	0,56	0,042	3,162E-03	0,003	0,042
8		30	0,10	0,32	0,026	8	30	0,10	0,32	0,026	1,949E-03	0,003	0,026	
HTO (%)	9	30	0,00	0,00	0,000	9	30	0,00	0,00	0,000	0	0,003	0,003	
	0	30	0,50	0,68	0,018	0	30	0,50	0,68	0,018	1,343E-03	0,058	0,060	
	1	30	0,45	0,70	0,010	1	30	0,45	0,70	0,010	7,346E-04	0,058	0,059	
	2	30	0,40	0,76	0,018	2	30	0,40	0,76	0,018	1,364E-03	0,058	0,061	
	3	30	0,35	0,81	0,020	3	30	0,35	0,81	0,020	1,530E-03	0,058	0,061	
	4	30	0,30	0,88	0,020	4	30	0,30	0,88	0,020	1,506E-03	0,058	0,061	
	5	30	0,25	0,96	0,024	5	30	0,25	0,96	0,024	1,798E-03	0,058	0,063	
	6	30	0,20	1,09	0,037	6	30	0,20	1,09	0,037	2,790E-03	0,058	0,069	
	7	30	0,15	1,24	0,048	7	30	0,15	1,24	0,048	3,586E-03	0,058	0,075	
OTH (%)	8	30	0,10	1,46	0,081	8	30	0,10	1,46	0,081	6,034E-03	0,058	0,099	
	9	30	0,00	0,00	1,732	9	30	0,00	0,00	1,732	1,295E-01	0,058	1,733	
	0	30	0,50	0,00	0,003	0	30	0,50	0,00	0,003	1,999E-04	0,058	0,058	
	1	30	0,45	0,00	0,001	1	30	0,45	0,00	0,001	9,622E-05	0,058	0,058	
	2	30	0,40	0,00	0,004	2	30	0,40	0,00	0,004	2,647E-04	0,058	0,058	
	3	30	0,35	0,00	0,001	3	30	0,35	0,00	0,001	9,622E-05	0,058	0,058	
	4	30	0,30	0,00	0,000	4	30	0,30	0,00	0,000	0	0,058	0,058	
	5	30	0,25	0,00	0,002	5	30	0,25	0,00	0,002	1,246E-04	0,058	0,058	
	6	30	0,20	0,00	0,001	6	30	0,20	0,00	0,001	5,587E-05	0,058	0,058	
	7	30	0,15	0,00	0,003	7	30	0,15	0,00	0,003	2,279E-04	0,058	0,058	
	8	30	0,10	0,00	0,002	8	30	0,10	0,00	0,002	1,235E-04	0,058	0,058	
9	30	0,00	0,00	0,031	9	30	0,00	0,00	0,031	2,321E-03	0,058	0,066		

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E00. ENSAYO DE REFERENICA						DATOS OBTENIDOS ENSAYO							
CONDICIONES NOMINALES													
Repetición 2													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12479,10	50,12								
	1	30	0,45	11088,36	43,64								
	2	30	0,40	9619,82	39,34								
	3	30	0,35	8224,99	46,35								
	4	30	0,30	6873,17	36,93								
	5	30	0,25	5609,64	29,96								
	6	30	0,20	4369,53	28,22								
	7	30	0,15	3197,70	27,48								
	8	30	0,10	2070,51	25,52								
9	30	0,00	0,00	4,86									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	62,13	0,64								
	1	30	0,45	68,17	0,63								
	2	30	0,40	74,79	0,69								
	3	30	0,35	77,89	2,75								
	4	30	0,30	78,09	2,68								
	5	30	0,25	78,00	3,35								
	6	30	0,20	75,83	2,64								
	7	30	0,15	70,92	4,22								
	8	30	0,10	63,50	3,90								
9	30	0,00	0,00	0,00									
Voltaje (V)	0	30	0,50	24,98	0,06	0,004732901	0,051961524	0,082					
	1	30	0,45	24,66	0,05	0,003889539	0,051961524	0,074					
	2	30	0,40	24,07	0,05	0,003458071	0,051961524	0,070					
	3	30	0,35	23,52	0,09	0,007006026	0,051961524	0,107					
	4	30	0,30	22,94	0,07	0,005094771	0,051961524	0,086					
	5	30	0,25	22,47	0,03	0,002237143	0,051961524	0,060					
	6	30	0,20	21,88	0,04	0,002645856	0,051961524	0,063					
	7	30	0,15	21,36	0,06	0,004647817	0,051961524	0,081					
	8	30	0,10	20,75	0,07	0,005285848	0,051961524	0,088					
9	30	0,00	4,21	2,60	0,237105708	0,051961524	2,598						
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,19	0,025	0,001877352	0,002886751	0,025					
	1	30	0,45	2,13	0,022	0,001616807	0,002886751	0,022					
	2	30	0,40	2,03	0,020	0,001527164	0,002886751	0,021					
	3	30	0,35	1,81	0,075	0,005566239	0,002886751	0,075					
	4	30	0,30	1,51	0,061	0,004548512	0,002886751	0,061					
	5	30	0,25	1,24	0,062	0,004639386	0,002886751	0,062					
	6	30	0,20	0,93	0,038	0,002827903	0,002886751	0,038					
	7	30	0,15	0,64	0,045	0,003334638	0,002886751	0,045					
	8	30	0,10	0,37	0,026	0,001968346	0,002886751	0,027					
9	30	0,00	0,005	0,019	0,001698505	0,002886751	0,019						
HTO (%)	0	30	0,50	0,64	0,019	0,00143712	0,057735027	0,061					
	1	30	0,45	0,66	0,010	0,000731861	0,057735027	0,059					
	2	30	0,40	0,70	0,012	0,000881203	0,057735027	0,059					
	3	30	0,35	0,76	0,023	0,001692491	0,057735027	0,062					
	4	30	0,30	0,83	0,023	0,001738291	0,057735027	0,062					
	5	30	0,25	0,92	0,022	0,0016427	0,057735027	0,062					
	6	30	0,20	1,04	0,033	0,002485214	0,057735027	0,067					
	7	30	0,15	1,18	0,045	0,003388172	0,057735027	0,073					
	8	30	0,10	1,38	0,079	0,005879746	0,057735027	0,098					
9	30	0,00	1,49	0,071	0,006493546	0,057735027	0,092						
OTH (%)	0	30	0,50	0,013	0,026	0,001962807	0,057735027	0,063					
	1	30	0,45	0,005	0,013	0,00099373	0,057735027	0,059					
	2	30	0,40	0,004	0,013	0,00095455	0,057735027	0,059					
	3	30	0,35	0,002	0,008	0,000609204	0,057735027	0,058					
	4	30	0,30	0,000	0,003	0,000206955	0,057735027	0,058					
	5	30	0,25	0,000	0,002	0,000123948	0,057735027	0,058					
	6	30	0,20	0,001	0,004	0,000301043	0,057735027	0,058					
	7	30	0,15	0,001	0,007	0,000507445	0,057735027	0,058					
	8	30	0,10	0,002	0,005	0,000384542	0,057735027	0,058					
9	30	0,00	0,009	0,020	0,001836958	0,057735027	0,061						

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E00. ENSAYO DE REFERENICA						DATOS OBTENIDOS ENSAYO							
CONDICIONES NOMINALES													
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0.50	12465.97	42.32								
	1	30	0.45	11048.32	45.43								
	2	30	0.40	9618.51	44.80								
	3	30	0.35	8217.49	38.85								
	4	30	0.30	6881.57	36.87								
	5	30	0.25	5587.49	31.11								
	6	30	0.20	4359.77	28.39								
	7	30	0.15	3191.45	27.38								
	8	30	0.10	2067.01	25.45								
9	30	0.00	0.00	6.69									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0.50	67.58	0.70								
	1	30	0.45	73.79	0.80								
	2	30	0.40	78.87	2.05								
	3	30	0.35	79.04	3.23								
	4	30	0.30	79.25	2.65								
	5	30	0.25	79.06	3.40								
	6	30	0.20	76.48	2.42								
	7	30	0.15	72.78	4.09								
	8	30	0.10	67.12	4.00								
9	30	0.00	0.00	0.00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medición
Voltaje (V)	0	30	0.50	24.96	0.03	2.527E-03	0.052	0.062
	1	30	0.45	24.58	0.06	4.427E-03	0.052	0.079
	2	30	0.40	24.07	0.07	5.287E-03	0.052	0.088
	3	30	0.35	23.50	0.06	4.485E-03	0.052	0.080
	4	30	0.30	22.97	0.07	5.060E-03	0.052	0.085
	5	30	0.25	22.38	0.05	3.432E-03	0.052	0.069
	6	30	0.20	21.83	0.04	2.952E-03	0.052	0.065
	7	30	0.15	21.32	0.06	4.545E-03	0.052	0.080
	8	30	0.10	20.72	0.07	5.213E-03	0.052	0.087
9	30	0.00	5.79	2.75	3.545E-01	0.052	2.746	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0.50	2.38	0.028	2.059E-03	0.003	0.028
	1	30	0.45	2.30	0.028	2.068E-03	0.003	0.028
	2	30	0.40	2.14	0.065	4.835E-03	0.003	0.065
	3	30	0.35	1.83	0.088	6.565E-03	0.003	0.088
	4	30	0.30	1.54	0.060	4.484E-03	0.003	0.060
	5	30	0.25	1.25	0.063	4.704E-03	0.003	0.063
	6	30	0.20	0.94	0.035	2.574E-03	0.003	0.035
	7	30	0.15	0.66	0.043	3.210E-03	0.003	0.043
	8	30	0.10	0.39	0.027	2.015E-03	0.003	0.027
HTO (%)	9	30	0.00	0.012	0.028	3.658E-03	0.003	0.028
	0	30	0.50	0.65	0.017	1.251E-03	0.058	0.060
	1	30	0.45	0.67	0.012	8.603E-04	0.058	0.059
	2	30	0.40	0.71	0.014	1.007E-03	0.058	0.059
	3	30	0.35	0.77	0.020	1.480E-03	0.058	0.061
	4	30	0.30	0.84	0.021	1.555E-03	0.058	0.061
	5	30	0.25	0.94	0.026	1.944E-03	0.058	0.063
	6	30	0.20	1.04	0.034	2.522E-03	0.058	0.067
	7	30	0.15	1.18	0.048	3.584E-03	0.058	0.075
OTH (%)	8	30	0.10	1.39	0.085	6.363E-03	0.058	0.103
	9	30	0.00	1.47	0.017	2.215E-03	0.058	0.060
	0	30	0.50	0.011	0.020	1.471E-03	0.058	0.061
	1	30	0.45	0.009	0.022	1.630E-03	0.058	0.062
	2	30	0.40	0.003	0.012	8.576E-04	0.058	0.059
	3	30	0.35	0.001	0.004	2.852E-04	0.058	0.058
	4	30	0.30	0.002	0.004	3.327E-04	0.058	0.058
	5	30	0.25	0.001	0.004	2.704E-04	0.058	0.058
	6	30	0.20	0.002	0.006	4.375E-04	0.058	0.058
7	30	0.15	0.003	0.009	6.502E-04	0.058	0.058	
8	30	0.10	0.005	0.014	1.010E-03	0.058	0.059	
9	30	0.00	0.015	0.030	3.887E-03	0.058	0.065	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E01. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (5 BARES)						DATOS OBTENIDOS ENSAYO								
Repetición 1														
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO														
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)											
400			500											
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)			Voltaje (V)								
5			10											
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)											
75			35											
VARIABLES CALCULADAS														
Variable														
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12376,39	39,36									
	1	30	0,45	10978,29	43,70									
	2	30	0,40	9574,19	44,90									
	3	30	0,35	8188,57	43,12									
	4	30	0,30	6846,64	37,09									
	5	30	0,25	5580,55	30,73									
	6	30	0,20	4346,63	28,03									
	7	30	0,15	3180,55	27,24									
	8	30	0,10	2059,61	25,51									
9	30	0,00	0,00	9,09										
Variable														
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	68,45	1,62									
	1	30	0,45	74,10	1,84									
	2	30	0,40	75,99	3,47									
	3	30	0,35	75,74	1,45									
	4	30	0,30	75,53	2,16									
	5	30	0,25	74,74	3,12									
	6	30	0,20	72,54	2,27									
	7	30	0,15	68,38	2,01									
	8	30	0,10	61,24	2,36									
9	30	0,00	0,00	0,00										

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	24,77	0,02	1,127E-03	0,052	0,054
	1	30	0,45	24,41	0,05	3,952E-03	0,052	0,074
	2	30	0,40	23,95	0,07	5,354E-03	0,052	0,088
	3	30	0,35	23,41	0,08	6,037E-03	0,052	0,096
	4	30	0,30	22,84	0,07	5,202E-03	0,052	0,087
	5	30	0,25	22,34	0,04	3,135E-03	0,052	0,067
	6	30	0,20	21,76	0,03	2,556E-03	0,052	0,062
	7	30	0,15	21,23	0,06	4,469E-03	0,052	0,079
	8	30	0,10	20,63	0,08	5,601E-03	0,052	0,091
9	30	0,00	7,87	1,90	3,466E-01	0,052	1,899	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,39	0,066	4,937E-03	0,003	0,066
	1	30	0,45	2,30	0,067	4,974E-03	0,003	0,067
	2	30	0,40	2,05	0,110	8,247E-03	0,003	0,110
	3	30	0,35	1,75	0,038	2,874E-03	0,003	0,039
	4	30	0,30	1,46	0,049	3,632E-03	0,003	0,049
	5	30	0,25	1,18	0,058	4,297E-03	0,003	0,058
	6	30	0,20	0,89	0,032	2,403E-03	0,003	0,032
	7	30	0,15	0,61	0,020	1,530E-03	0,003	0,021
	8	30	0,10	0,36	0,015	1,144E-03	0,003	0,016
9	30	0,00	0,010	0,017	3,013E-03	0,003	0,017	
HTO (%)	0	30	0,50	0,68	0,012	9,223E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,70	0,005	3,596E-04	0,058	0,058
	2	30	0,40	0,74	0,013	9,599E-04	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,80	0,021	1,543E-03	0,058	0,061
	4	30	0,30	0,86	0,022	1,651E-03	0,058	0,062
	5	30	0,25	0,94	0,018	1,345E-03	0,058	0,060
	6	30	0,20	1,07	0,030	2,202E-03	0,058	0,065
	7	30	0,15	1,23	0,042	3,172E-03	0,058	0,072
	8	30	0,10	1,44	0,069	5,179E-03	0,058	0,090
9	30	0,00	1,49	0,011	1,939E-03	0,058	0,059	
OTH (%)	0	30	0,50	0,007	0,021	1,578E-03	0,058	0,061
	1	30	0,45	0,009	0,021	1,532E-03	0,058	0,061
	2	30	0,40	0,008	0,018	1,359E-03	0,058	0,061
	3	30	0,35	0,001	0,005	3,494E-04	0,058	0,058
	4	30	0,30	0,000	0,002	1,354E-04	0,058	0,058
	5	30	0,25	0,000	0,001	7,835E-05	0,058	0,058
	6	30	0,20	0,001	0,004	3,305E-04	0,058	0,058
	7	30	0,15	0,000	0,001	9,622E-05	0,058	0,058
	8	30	0,10	0,001	0,004	2,748E-04	0,058	0,058
9	30	0,00	0,007	0,015	2,676E-03	0,058	0,060	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E01. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (5 BARES)						VARIABLES DE ENSAYO								
Repetición 2														
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO														
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)											
400			500											
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)											
5			10											
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)											
75			35											
VARIABLES CALCULADAS														
Variable						K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion				
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12363,02	41,00									
	1	30	0,45	10940,01	41,80									
	2	30	0,40	9603,28	43,17									
	3	30	0,35	8219,00	35,78									
	4	30	0,30	6866,49	31,97									
	5	30	0,25	5585,46	29,25									
	6	30	0,20	4352,07	28,30									
	7	30	0,15	3185,91	27,32									
	8	30	0,10	2063,61	25,54									
9	30	0,00	0,00	8,88										
Variable						K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion				
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	64,56	1,65									
	1	30	0,45	73,87	1,07									
	2	30	0,40	79,95	1,09									
	3	30	0,35	88,89	0,54									
	4	30	0,30	98,70	3,42									
	5	30	0,25	91,60	4,37									
	6	30	0,20	83,17	3,35									
	7	30	0,15	75,47	2,42									
	8	30	0,10	67,96	2,91									
9	30	0,00	0,00	0,00										

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	24,74	0,03	2,068E-03	0,052	0,059
	1	30	0,45	24,33	0,05	3,384E-03	0,052	0,069
	2	30	0,40	24,02	0,06	4,827E-03	0,052	0,083
	3	30	0,35	23,50	0,04	3,131E-03	0,052	0,067
	4	30	0,30	22,91	0,03	2,229E-03	0,052	0,060
	5	30	0,25	22,37	0,02	1,343E-03	0,052	0,055
	6	30	0,20	21,79	0,04	2,918E-03	0,052	0,065
	7	30	0,15	21,27	0,06	4,548E-03	0,052	0,080
	8	30	0,10	20,67	0,07	5,605E-03	0,052	0,091
9	30	0,00	7,69	1,22	2,271E-01	0,052	1,224	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,25	0,068	5,072E-03	0,003	0,068
	1	30	0,45	2,28	0,038	2,840E-03	0,003	0,038
	2	30	0,40	2,17	0,033	2,504E-03	0,003	0,034
	3	30	0,35	2,06	0,011	8,561E-04	0,003	0,012
	4	30	0,30	1,91	0,078	5,829E-03	0,003	0,078
	5	30	0,25	1,44	0,081	6,078E-03	0,003	0,081
	6	30	0,20	1,02	0,048	3,611E-03	0,003	0,048
	7	30	0,15	0,68	0,025	1,864E-03	0,003	0,025
	8	30	0,10	0,40	0,019	1,442E-03	0,003	0,019
9	30	0,00	0,016	0,024	4,510E-03	0,003	0,024	
HTO (%)	0	30	0,50	0,67	0,009	6,520E-04	0,058	0,058
	1	30	0,45	0,70	0,013	9,411E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,73	0,008	5,882E-04	0,058	0,058
	3	30	0,35	0,78	0,012	8,966E-04	0,058	0,059
	4	30	0,30	0,84	0,016	1,229E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	0,93	0,025	1,864E-03	0,058	0,063
	6	30	0,20	1,05	0,029	2,183E-03	0,058	0,065
	7	30	0,15	1,21	0,043	3,236E-03	0,058	0,072
	8	30	0,10	1,44	0,073	5,436E-03	0,058	0,093
9	30	0,00	1,50	0,009	1,620E-03	0,058	0,058	
OTH (%)	0	30	0,50	0,004	0,011	8,348E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,001	0,005	3,745E-04	0,058	0,058
	2	30	0,40	0,001	0,003	1,905E-04	0,058	0,058
	3	30	0,35	0,000	0,001	9,675E-05	0,058	0,058
	4	30	0,30	0,000	0,001	5,618E-05	0,058	0,058
	5	30	0,25	0,002	0,008	5,970E-04	0,058	0,058
	6	30	0,20	0,002	0,005	3,995E-04	0,058	0,058
	7	30	0,15	0,007	0,018	1,343E-03	0,058	0,060
	8	30	0,10	0,014	0,027	2,038E-03	0,058	0,064
9	30	0,00	0,010	0,022	4,038E-03	0,058	0,062	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E01. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (5 BARES)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
5			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12372,04	41,42								
	1	30	0,45	10944,07	41,09								
	2	30	0,40	9598,43	40,68								
	3	30	0,35	8213,33	39,81								
	4	30	0,30	6868,89	38,66								
	5	30	0,25	5597,22	30,88								
	6	30	0,20	4346,18	27,52								
	7	30	0,15	3173,35	26,65								
	8	30	0,10	2051,13	25,15								
9	30	0,00	0,00	9,14									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	74,05	3,15								
	1	30	0,45	77,29	3,82								
	2	30	0,40	72,66	3,28								
	3	30	0,35	72,17	1,96								
	4	30	0,30	72,27	1,83								
	5	30	0,25	71,54	2,86								
	6	30	0,20	70,76	2,52								
	7	30	0,15	68,14	1,98								
	8	30	0,10	62,55	2,47								
9	30	0,00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medición
Voltaje (V)	0	30	0,50	24,76	0,03	2,230E-03	0,052	0,060
	1	30	0,45	24,33	0,04	3,122E-03	0,052	0,067
	2	30	0,40	24,01	0,05	3,976E-03	0,052	0,074
	3	30	0,35	23,48	0,07	4,855E-03	0,052	0,083
	4	30	0,30	22,91	0,08	5,840E-03	0,052	0,094
	5	30	0,25	22,41	0,04	3,207E-03	0,052	0,067
	6	30	0,20	21,75	0,02	1,596E-03	0,052	0,056
	7	30	0,15	21,18	0,05	3,560E-03	0,052	0,071
	8	30	0,10	20,55	0,07	4,887E-03	0,052	0,084
9	30	0,00	7,91	0,54	1,000E-01	0,052	0,541	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,59	0,130	9,681E-03	0,003	0,130
	1	30	0,45	2,39	0,139	1,041E-02	0,003	0,139
	2	30	0,40	1,97	0,105	7,793E-03	0,003	0,105
	3	30	0,35	1,67	0,053	3,964E-03	0,003	0,053
	4	30	0,30	1,40	0,041	3,065E-03	0,003	0,041
	5	30	0,25	1,13	0,053	3,945E-03	0,003	0,053
	6	30	0,20	0,87	0,036	2,684E-03	0,003	0,036
	7	30	0,15	0,61	0,020	1,502E-03	0,003	0,020
	8	30	0,10	0,36	0,016	1,199E-03	0,003	0,016
9	30	0,00	0,010	0,016	3,059E-03	0,003	0,017	
HTO (%)	0	30	0,50	0,68	0,012	9,294E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,70	0,012	8,920E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,73	0,011	8,412E-04	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,79	0,017	1,302E-03	0,058	0,060
	4	30	0,30	0,85	0,023	1,686E-03	0,058	0,062
	5	30	0,25	0,93	0,026	1,970E-03	0,058	0,063
	6	30	0,20	1,06	0,035	2,642E-03	0,058	0,068
	7	30	0,15	1,24	0,052	3,890E-03	0,058	0,078
	8	30	0,10	1,49	0,086	6,391E-03	0,058	0,103
9	30	0,00	1,55	0,007	1,267E-03	0,058	0,058	
OTH (%)	0	30	0,50	0,003	0,011	8,194E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,001	0,004	2,842E-04	0,058	0,058
	2	30	0,40	0,001	0,004	3,154E-04	0,058	0,058
	3	30	0,35	0,001	0,003	2,024E-04	0,058	0,058
	4	30	0,30	0,000	0,001	1,102E-04	0,058	0,058
	5	30	0,25	0,001	0,004	2,919E-04	0,058	0,058
	6	30	0,20	0,001	0,004	2,748E-04	0,058	0,058
	7	30	0,15	0,001	0,004	2,977E-04	0,058	0,058
	8	30	0,10	0,001	0,005	3,388E-04	0,058	0,058
9	30	0,00	0,000	0,000	0,000E+00	0,058	0,058	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E02. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (9 BARES)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 1													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
9			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12469,23	59,71								
	1	30	0,45	10965,26	38,25								
	2	30	0,40	9603,01	42,12								
	3	30	0,35	8276,80	38,49								
	4	30	0,30	6930,05	35,66								
	5	30	0,25	5636,35	31,23								
	6	30	0,20	4398,86	28,61								
	7	30	0,15	3220,59	27,86								
	8	30	0,10	2085,93	25,68								
9	30	0,00	0,00	8,86									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	75,54	0,94								
	1	30	0,45	82,11	1,38								
	2	30	0,40	82,21	1,74								
	3	30	0,35	79,77	2,09								
	4	30	0,30	79,37	1,69								
	5	30	0,25	79,31	2,31								
	6	30	0,20	79,08	2,29								
	7	30	0,15	76,40	3,44								
	8	30	0,10	70,15	3,51								
9	30	0,00	0,00	0,00									

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E02. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (9 BARES)						VARIABLES DE ENSAYO									
Repetición 2															
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO															
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)												
400			500												
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)			Variable		K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medición
9			10												
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)												
75			35												
VARIABLES CALCULADAS															
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion										
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12439,75	65,02	Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	24,89	0,10	7,810E-03	0,052	0,117	
	1	30	0,45	10911,43	37,33		1	30	0,45	24,26	0,02	1,309E-03	0,052	0,055	
	2	30	0,40	9544,63	41,02		2	30	0,40	23,88	0,06	4,130E-03	0,052	0,076	
	3	30	0,35	8249,11	41,28		3	30	0,35	23,58	0,07	5,358E-03	0,052	0,089	
	4	30	0,30	6928,02	37,31		4	30	0,30	23,11	0,07	5,200E-03	0,052	0,087	
	5	30	0,25	5637,74	31,81		5	30	0,25	22,58	0,05	3,824E-03	0,052	0,073	
	6	30	0,20	4397,75	28,55		6	30	0,20	22,02	0,04	2,921E-03	0,052	0,065	
	7	30	0,15	3219,31	27,68		7	30	0,15	21,49	0,06	4,711E-03	0,052	0,082	
	8	30	0,10	2084,49	25,70		8	30	0,10	20,88	0,07	5,394E-03	0,052	0,089	
9	30	0,00	0,00	10,12	9	30	0,00	8,77	1,15	2,098E-01	0,052	1,150			
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	77,61	1,37	HTO (%)	0	30	0,50	2,72	0,055	4,097E-03	0,003	0,055	
	1	30	0,45	85,02	1,45		1	30	0,45	2,62	0,052	3,876E-03	0,003	0,052	
	2	30	0,40	84,31	2,47		2	30	0,40	2,27	0,078	5,807E-03	0,003	0,078	
	3	30	0,35	81,17	2,19		3	30	0,35	1,89	0,060	4,442E-03	0,003	0,060	
	4	30	0,30	80,26	1,98		4	30	0,30	1,57	0,045	3,353E-03	0,003	0,045	
	5	30	0,25	80,02	3,03		5	30	0,25	1,27	0,057	4,212E-03	0,003	0,057	
	6	30	0,20	79,30	2,64		6	30	0,20	0,98	0,038	2,851E-03	0,003	0,038	
	7	30	0,15	76,40	4,61		7	30	0,15	0,69	0,049	3,657E-03	0,003	0,049	
	8	30	0,10	70,07	5,25		8	30	0,10	0,41	0,036	2,689E-03	0,003	0,036	
9	30	0,00	0,00	0,00	9	30	0,00	0,031	0,049	8,866E-03	0,003	0,049			
	0	30	0,50	77,61	1,37	OTH (%)	0	30	0,50	0,001	0,003	2,201E-04	0,058	0,058	
	1	30	0,45	85,02	1,45		1	30	0,45	0,003	0,011	8,243E-04	0,058	0,059	
	2	30	0,40	84,31	2,47		2	30	0,40	0,006	0,017	1,252E-03	0,058	0,060	
	3	30	0,35	81,17	2,19		3	30	0,35	0,013	0,026	1,957E-03	0,058	0,063	
	4	30	0,30	80,26	1,98		4	30	0,30	0,009	0,022	1,661E-03	0,058	0,062	
	5	30	0,25	80,02	3,03		5	30	0,25	0,008	0,021	1,572E-03	0,058	0,061	
	6	30	0,20	79,30	2,64		6	30	0,20	0,006	0,017	1,286E-03	0,058	0,060	
	7	30	0,15	76,40	4,61		7	30	0,15	0,001	0,007	4,905E-04	0,058	0,058	
	8	30	0,10	70,07	5,25		8	30	0,10	0,000	0,002	1,540E-04	0,058	0,058	
9	30	0,00	0,00	0,00	9	30	0,00	0,000	0,000	0,000E+00	0,058	0,058			

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E02. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES PRESIONES (9 BARES) Repetición 3						VARIABLES DE ENSAYO									
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion	
Intensidad nominal (A)		Intensidad máx. (A)				Voltaje (V)	0	30	0,50	24,76	0,11	8,040E-03	0,052	0,120	
400		500					1	30	0,45	24,12	0,02	1,293E-03	0,052	0,055	
Presión ensayo (bar)		Presión máx. (bar)					2	30	0,40	23,72	0,05	4,019E-03	0,052	0,075	
9		10					3	30	0,35	23,42	0,08	5,997E-03	0,052	0,096	
Temperatura ensayo (°C)		Concentración KOH (%)					4	30	0,30	23,07	0,05	3,887E-03	0,052	0,074	
75		35					5	30	0,25	22,53	0,04	2,869E-03	0,052	0,065	
							6	30	0,20	21,91	0,02	1,687E-03	0,052	0,057	
							7	30	0,15	21,34	0,05	3,789E-03	0,052	0,073	
							8	30	0,10	20,69	0,06	4,476E-03	0,052	0,079	
							9	30	0,00	9,56	1,16	2,112E-01	0,052	1,158	
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm ³ /h)	0	30	0,50	2,71	0,054	4,054E-03	0,003	0,054	
Variable		K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion	1	30	0,45	2,61	0,052	3,880E-03	0,003	0,052	
Potencia eléctrica (W)		0	30	0,50	12373,71	66,31	2	30	0,40	2,25	0,086	6,453E-03	0,003	0,086	
		1	30	0,45	10847,79	37,19	3	30	0,35	1,86	0,059	4,365E-03	0,003	0,059	
		2	30	0,40	9481,40	40,54	4	30	0,30	1,55	0,043	3,213E-03	0,003	0,043	
		3	30	0,35	8192,24	43,06	5	30	0,25	1,27	0,053	3,990E-03	0,003	0,053	
		4	30	0,30	6915,18	34,59	6	30	0,20	0,98	0,044	3,280E-03	0,003	0,044	
		5	30	0,25	5627,91	30,62	7	30	0,15	0,69	0,052	3,839E-03	0,003	0,052	
		6	30	0,20	4376,40	27,71	8	30	0,10	0,41	0,035	2,610E-03	0,003	0,035	
		7	30	0,15	3196,77	26,94	9	30	0,00	0,019	0,034	6,239E-03	0,003	0,034	
		8	30	0,10	2065,67	25,17	0	30	0,50	0,78	0,016	1,159E-03	0,058	0,060	
		K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion	HTO (%)	1	30	0,45	0,81	0,012	9,231E-04	0,058	0,059
Eficiencia eléctrica (%)		0	30	0,50	77,73	1,36		2	30	0,40	0,86	0,014	1,015E-03	0,058	0,059
		1	30	0,45	85,43	1,46		3	30	0,35	0,91	0,017	1,272E-03	0,058	0,060
		2	30	0,40	84,00	2,75		4	30	0,30	0,96	0,022	1,625E-03	0,058	0,062
		3	30	0,35	80,67	2,17		5	30	0,25	1,05	0,022	1,670E-03	0,058	0,062
		4	30	0,30	79,60	1,90		6	30	0,20	1,16	0,033	2,451E-03	0,058	0,066
		5	30	0,25	79,81	2,87		7	30	0,15	1,30	0,055	4,126E-03	0,058	0,080
		6	30	0,20	79,04	3,04		8	30	0,10	1,54	0,094	7,024E-03	0,058	0,111
		7	30	0,15	76,58	4,86		9	30	0,00	1,63	0,003	5,571E-04	0,058	0,058
		8	30	0,10	71,08	5,15		0	30	0,50	0,001	0,006	4,293E-04	0,058	0,058
		K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion	OTH (%)	1	30	0,45	0,004	0,013	1,000E-03	0,058	0,059
		0	30	0,50	77,73	1,36		2	30	0,40	0,004	0,014	1,030E-03	0,058	0,059
		1	30	0,45	85,43	1,46		3	30	0,35	0,000	0,001	5,556E-05	0,058	0,058
		2	30	0,40	84,00	2,75		4	30	0,30	0,001	0,004	2,977E-04	0,058	0,058
		3	30	0,35	80,67	2,17		5	30	0,25	0,000	0,001	5,587E-05	0,058	0,058
		4	30	0,30	79,60	1,90		6	30	0,20	0,000	0,002	1,246E-04	0,058	0,058
		5	30	0,25	79,81	2,87		7	30	0,15	0,000	0,003	2,592E-04	0,058	0,058
		6	30	0,20	79,04	3,04		8	30	0,10	0,004	0,012	9,137E-04	0,058	0,059
		7	30	0,15	76,58	4,86		9	30	0,00	0,003	0,010	1,751E-03	0,058	0,059

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E03. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (55 °C)						VARIABLES DE ENSAYO								
Repetición 1														
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO														
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)											
400			500											
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)											
7			10											
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)											
55			35											
VARIABLES CALCULADAS														
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	13082,32	71,92									
	1	30	0,45	11537,80	43,78									
	2	30	0,40	10138,45	49,47									
	3	30	0,35	8708,59	50,21									
	4	30	0,30	7283,05	44,50									
	5	30	0,25	5887,85	32,69									
	6	30	0,20	4569,99	29,71									
	7	30	0,15	3319,14	27,10									
	8	30	0,10	2126,25	25,43									
9	30	0,00	0,00	10,80										
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	65,68	2,19									
	1	30	0,45	67,06	1,88									
	2	30	0,40	66,45	1,25									
	3	30	0,35	66,98	2,45									
	4	30	0,30	68,16	2,55									
	5	30	0,25	69,16	3,32									
	6	30	0,20	68,72	2,47									
	7	30	0,15	67,20	3,42									
	8	30	0,10	62,91	3,35									
9	30	0,00	0,00	0,00										
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion									
Voltaje (V)	0	30	0,50	26,19	0,12	8,934E-03	0,052	0,131						
	1	30	0,45	25,67	0,05	3,679E-03	0,052	0,072						
	2	30	0,40	25,37	0,09	6,365E-03	0,052	0,100						
	3	30	0,35	24,91	0,11	7,873E-03	0,052	0,118						
	4	30	0,30	24,30	0,10	7,666E-03	0,052	0,115						
	5	30	0,25	23,59	0,05	3,762E-03	0,052	0,072						
	6	30	0,20	22,89	0,04	3,262E-03	0,052	0,068						
	7	30	0,15	22,17	0,03	2,143E-03	0,052	0,059						
	8	30	0,10	21,31	0,04	2,826E-03	0,052	0,064						
9	30	0,00	9,35	1,35	2,460E-01	0,052	1,348							
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,42	0,095	7,055E-03	0,003	0,095						
	1	30	0,45	2,18	0,072	5,351E-03	0,003	0,072						
	2	30	0,40	1,90	0,041	3,073E-03	0,003	0,041						
	3	30	0,35	1,65	0,071	5,262E-03	0,003	0,071						
	4	30	0,30	1,40	0,061	4,568E-03	0,003	0,061						
	5	30	0,25	1,15	0,065	4,833E-03	0,003	0,065						
	6	30	0,20	0,89	0,037	2,766E-03	0,003	0,037						
	7	30	0,15	0,63	0,037	2,795E-03	0,003	0,038						
	8	30	0,10	0,38	0,023	1,734E-03	0,003	0,023						
HTO (%)	0	30	0,50	0,67	0,012	8,605E-04	0,058	0,059						
	1	30	0,45	0,68	0,008	6,134E-04	0,058	0,058						
	2	30	0,40	0,70	0,010	7,570E-04	0,058	0,059						
	3	30	0,35	0,72	0,015	1,105E-03	0,058	0,060						
	4	30	0,30	0,79	0,023	1,747E-03	0,058	0,062						
	5	30	0,25	0,88	0,031	2,275E-03	0,058	0,065						
	6	30	0,20	0,97	0,028	2,114E-03	0,058	0,064						
	7	30	0,15	1,11	0,047	3,530E-03	0,058	0,075						
	8	30	0,10	1,34	0,079	5,902E-03	0,058	0,098						
OTH (%)	9	30	0,00	1,41	0,007	1,350E-03	0,058	0,058						
	0	30	0,50	0,017	0,022	1,613E-03	0,058	0,062						
	1	30	0,45	0,027	0,033	2,494E-03	0,058	0,067						
	2	30	0,40	0,025	0,019	1,400E-03	0,058	0,061						
	3	30	0,35	0,034	0,017	1,269E-03	0,058	0,060						
	4	30	0,30	0,042	0,014	1,054E-03	0,058	0,059						
	5	30	0,25	0,062	0,011	8,014E-04	0,058	0,059						
	6	30	0,20	0,089	0,018	1,351E-03	0,058	0,061						
	7	30	0,15	0,130	0,049	3,635E-03	0,058	0,075						
	8	30	0,10	0,194	0,020	1,508E-03	0,058	0,061						
	9	30	0,00	0,203	0,008	1,528E-03	0,058	0,058						

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E03. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (55 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 2													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
55			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0.50	13078,66	74,20								
	1	30	0.45	11530,33	44,15								
	2	30	0.40	10134,05	49,44								
	3	30	0.35	8706,13	47,70								
	4	30	0.30	7287,26	40,66								
	5	30	0.25	5901,24	32,63								
	6	30	0.20	4583,80	29,65								
	7	30	0.15	3325,03	27,20								
	8	30	0.10	2130,28	25,41								
9	30	0.00	0,00	9,16									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0.50	67,35	2,57								
	1	30	0.45	69,44	2,67								
	2	30	0.40	68,23	1,77								
	3	30	0.35	67,97	2,38								
	4	30	0.30	68,58	3,47								
	5	30	0.25	69,22	3,72								
	6	30	0.20	69,61	2,56								
	7	30	0.15	69,46	3,71								
	8	30	0.10	67,16	3,32								
9	30	0.00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medición
Voltaje (V)	0	30	0.50	26,18	0,13	9.366E-03	0,052	0,136
	1	30	0.45	25,65	0,05	3.805E-03	0,052	0,073
	2	30	0.40	25,36	0,09	6.340E-03	0,052	0,100
	3	30	0.35	24,90	0,10	7.131E-03	0,052	0,109
	4	30	0.30	24,32	0,08	6.223E-03	0,052	0,098
	5	30	0.25	23,64	0,05	3.674E-03	0,052	0,072
	6	30	0.20	22,96	0,04	3.095E-03	0,052	0,067
	7	30	0.15	22,21	0,03	2.308E-03	0,052	0,060
	8	30	0.10	21,35	0,03	2.448E-03	0,052	0,061
9	30	0.00	7,94	0,72	1.310E-01	0,052	0,719	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0.50	2,49	0,111	8.301E-03	0,003	0,111
	1	30	0.45	2,26	0,102	7.635E-03	0,003	0,102
	2	30	0.40	1,95	0,059	4.388E-03	0,003	0,059
	3	30	0.35	1,67	0,068	5.102E-03	0,003	0,069
	4	30	0.30	1,41	0,084	6.279E-03	0,003	0,084
	5	30	0.25	1,15	0,073	5.430E-03	0,003	0,073
	6	30	0.20	0,90	0,039	2.877E-03	0,003	0,039
	7	30	0.15	0,65	0,041	3.046E-03	0,003	0,041
	8	30	0.10	0,40	0,023	1.714E-03	0,003	0,023
HTO (%)	9	30	0.00	0,025	0,040	7.283E-03	0,003	0,040
	0	30	0.50	0,68	0,010	7.571E-04	0,058	0,059
	1	30	0.45	0,69	0,006	4.760E-04	0,058	0,058
	2	30	0.40	0,70	0,011	8.434E-04	0,058	0,059
	3	30	0.35	0,73	0,014	1.029E-03	0,058	0,059
	4	30	0.30	0,79	0,018	1.369E-03	0,058	0,061
	5	30	0.25	0,87	0,029	2.147E-03	0,058	0,065
	6	30	0.20	0,97	0,031	2.281E-03	0,058	0,065
	7	30	0.15	1,11	0,054	4.067E-03	0,058	0,079
OTH (%)	8	30	0.10	1,35	0,092	6.885E-03	0,058	0,109
	9	30	0.00	1,43	0,021	3.780E-03	0,058	0,061
	0	30	0.50	0,017	0,016	1.189E-03	0,058	0,060
	1	30	0.45	0,026	0,034	2.525E-03	0,058	0,067
	2	30	0.40	0,032	0,030	2.224E-03	0,058	0,065
	3	30	0.35	0,034	0,029	2.136E-03	0,058	0,064
	4	30	0.30	0,046	0,027	1.988E-03	0,058	0,064
	5	30	0.25	0,066	0,014	1.058E-03	0,058	0,059
	6	30	0.20	0,086	0,017	1.262E-03	0,058	0,060
7	30	0.15	0,122	0,018	1.348E-03	0,058	0,060	
8	30	0.10	0,177	0,026	1.967E-03	0,058	0,063	
9	30	0.00	0,196	0,047	8.610E-03	0,058	0,075	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E03. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (55 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
55			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	13078,66	74,20								
	1	30	0,45	11530,33	44,15								
	2	30	0,40	10134,05	49,44								
	3	30	0,35	8706,13	47,70								
	4	30	0,30	7287,26	40,66								
	5	30	0,25	5901,24	32,63								
	6	30	0,20	4583,80	29,65								
	7	30	0,15	3325,03	27,20								
	8	30	0,10	2130,28	25,41								
9	30	0,00	0,00	9,16									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	67,35	2,57								
	1	30	0,45	69,44	2,67								
	2	30	0,40	68,23	1,77								
	3	30	0,35	67,97	2,38								
	4	30	0,30	68,58	3,47								
	5	30	0,25	69,22	3,72								
	6	30	0,20	69,61	2,56								
	7	30	0,15	69,46	3,71								
	8	30	0,10	67,16	3,32								
	9	30	0,00	0,00	0,00								

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	26,18	0,13	9,366E-03	0,052	0,136
	1	30	0,45	25,65	0,05	3,805E-03	0,052	0,073
	2	30	0,40	25,36	0,09	6,340E-03	0,052	0,100
	3	30	0,35	24,90	0,10	7,131E-03	0,052	0,109
	4	30	0,30	24,32	0,08	6,223E-03	0,052	0,098
	5	30	0,25	23,64	0,05	3,674E-03	0,052	0,072
	6	30	0,20	22,96	0,04	3,095E-03	0,052	0,067
	7	30	0,15	22,21	0,03	2,308E-03	0,052	0,060
	8	30	0,10	21,35	0,03	2,448E-03	0,052	0,061
	9	30	0,00	7,94	0,72	1,310E-01	0,052	0,719
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,49	0,111	8,301E-03	0,003	0,111
	1	30	0,45	2,26	0,102	7,635E-03	0,003	0,102
	2	30	0,40	1,95	0,059	4,388E-03	0,003	0,059
	3	30	0,35	1,67	0,068	5,102E-03	0,003	0,069
	4	30	0,30	1,41	0,084	6,279E-03	0,003	0,084
	5	30	0,25	1,15	0,073	5,430E-03	0,003	0,073
	6	30	0,20	0,90	0,039	2,877E-03	0,003	0,039
	7	30	0,15	0,65	0,041	3,046E-03	0,003	0,041
	8	30	0,10	0,40	0,023	1,714E-03	0,003	0,023
HTO (%)	9	30	0,00	0,025	0,040	7,283E-03	0,003	0,040
	0	30	0,50	0,68	0,010	7,571E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,69	0,006	4,760E-04	0,058	0,058
	2	30	0,40	0,70	0,011	8,434E-04	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,73	0,014	1,029E-03	0,058	0,059
	4	30	0,30	0,79	0,018	1,369E-03	0,058	0,061
	5	30	0,25	0,87	0,029	2,147E-03	0,058	0,065
	6	30	0,20	0,97	0,031	2,281E-03	0,058	0,065
	7	30	0,15	1,11	0,054	4,067E-03	0,058	0,079
	8	30	0,10	1,35	0,092	6,885E-03	0,058	0,109
OTH (%)	9	30	0,00	1,43	0,021	3,780E-03	0,058	0,061
	0	30	0,50	0,017	0,016	1,189E-03	0,058	0,060
	1	30	0,45	0,026	0,034	2,525E-03	0,058	0,067
	2	30	0,40	0,032	0,030	2,224E-03	0,058	0,065
	3	30	0,35	0,034	0,029	2,136E-03	0,058	0,064
	4	30	0,30	0,046	0,027	1,988E-03	0,058	0,064
	5	30	0,25	0,066	0,014	1,058E-03	0,058	0,059
	6	30	0,20	0,086	0,017	1,262E-03	0,058	0,060
	7	30	0,15	0,122	0,018	1,348E-03	0,058	0,060
	8	30	0,10	0,177	0,026	1,967E-03	0,058	0,063
9	30	0,00	0,196	0,047	8,610E-03	0,058	0,075	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E04. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (65 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 1													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
65			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12605,67	67,95								
	1	30	0,45	11079,31	38,94								
	2	30	0,40	9713,45	43,69								
	3	30	0,35	8402,57	44,46								
	4	30	0,30	7117,46	41,69								
	5	30	0,25	5782,65	32,24								
	6	30	0,20	4517,11	28,70								
	7	30	0,15	3281,41	26,93								
	8	30	0,10	2116,04	25,62								
9	30	0,00	0,00	8,58									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	74,48	1,43								
	1	30	0,45	77,75	2,03								
	2	30	0,40	76,08	1,74								
	3	30	0,35	72,57	2,06								
	4	30	0,30	70,75	1,89								
	5	30	0,25	70,29	2,37								
	6	30	0,20	68,58	2,01								
	7	30	0,15	64,73	2,82								
	8	30	0,10	56,07	3,35								
9	30	0,00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	25,23	0,11	8,297E-03	0,052	0,123
	1	30	0,45	24,63	0,03	2,103E-03	0,052	0,059
	2	30	0,40	24,30	0,07	4,898E-03	0,052	0,084
	3	30	0,35	24,02	0,08	6,310E-03	0,052	0,099
	4	30	0,30	23,74	0,09	6,780E-03	0,052	0,105
	5	30	0,25	23,15	0,05	3,726E-03	0,052	0,072
	6	30	0,20	22,61	0,03	2,190E-03	0,052	0,060
	7	30	0,15	21,90	0,03	2,491E-03	0,052	0,062
	8	30	0,10	21,20	0,06	4,124E-03	0,052	0,076
9	30	0,00	7,43	2,23	4,080E-01	0,052	2,235	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,65	0,058	4,354E-03	0,003	0,058
	1	30	0,45	2,43	0,074	5,552E-03	0,003	0,075
	2	30	0,40	2,09	0,056	4,145E-03	0,003	0,056
	3	30	0,35	1,72	0,057	4,251E-03	0,003	0,057
	4	30	0,30	1,42	0,044	3,275E-03	0,003	0,044
	5	30	0,25	1,15	0,045	3,372E-03	0,003	0,045
	6	30	0,20	0,87	0,030	2,206E-03	0,003	0,030
	7	30	0,15	0,60	0,030	2,264E-03	0,003	0,031
	8	30	0,10	0,33	0,023	1,723E-03	0,003	0,023
9	30	0,00	0,004	0,009	1,708E-03	0,003	0,010	
HTO (%)	0	30	0,50	0,64	0,012	8,746E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,67	0,011	8,080E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,70	0,009	6,646E-04	0,058	0,058
	3	30	0,35	0,74	0,012	8,991E-04	0,058	0,059
	4	30	0,30	0,79	0,015	1,117E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	0,87	0,027	2,042E-03	0,058	0,064
	6	30	0,20	0,97	0,036	2,669E-03	0,058	0,068
	7	30	0,15	1,12	0,045	3,363E-03	0,058	0,073
	8	30	0,10	1,35	0,087	6,520E-03	0,058	0,105
9	30	0,00	1,44	0,005	9,285E-04	0,058	0,058	
OTH (%)	0	30	0,50	0,001	0,003	2,323E-04	0,058	0,058
	1	30	0,45	0,000	0,002	1,540E-04	0,058	0,058
	2	30	0,40	0,002	0,009	6,689E-04	0,058	0,058
	3	30	0,35	0,013	0,026	1,920E-03	0,058	0,063
	4	30	0,30	0,014	0,026	1,955E-03	0,058	0,063
	5	30	0,25	0,007	0,017	1,272E-03	0,058	0,060
	6	30	0,20	0,002	0,008	5,672E-04	0,058	0,058
	7	30	0,15	0,001	0,004	2,827E-04	0,058	0,058
	8	30	0,10	0,001	0,004	2,872E-04	0,058	0,058
9	30	0,00	0,000	0,000	0,000E+00	0,058	0,058	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E04. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (65 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 2													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
65			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0.50	12640,75	72,18								
	1	30	0.45	11056,36	37,19								
	2	30	0.40	9664,50	40,68								
	3	30	0.35	8337,37	41,40								
	4	30	0.30	7057,64	41,55								
	5	30	0.25	5753,67	34,34								
	6	30	0.20	4484,70	30,13								
	7	30	0.15	3263,97	27,00								
	8	30	0.10	2104,34	25,51								
9	30	0.00	0,00	9,24									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0.50	75,99	1,58								
	1	30	0.45	86,26	0,98								
	2	30	0.40	89,82	2,34								
	3	30	0.35	85,54	2,83								
	4	30	0.30	83,45	2,21								
	5	30	0.25	81,87	2,72								
	6	30	0.20	80,97	2,82								
	7	30	0.15	78,61	3,91								
	8	30	0.10	72,76	3,54								
9	30	0.00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0.50	25,30	0.12	9,052E-03	0,052	0,132
	1	30	0.45	24,58	0.01	9,248E-04	0,052	0,053
	2	30	0.40	24,18	0.05	3,930E-03	0,052	0,074
	3	30	0.35	23,84	0.07	5,333E-03	0,052	0,088
	4	30	0.30	23,54	0.09	6,783E-03	0,052	0,105
	5	30	0.25	23,04	0.07	5,212E-03	0,052	0,087
	6	30	0.20	22,45	0.06	4,220E-03	0,052	0,077
	7	30	0.15	21,79	0.04	2,969E-03	0,052	0,065
	8	30	0.10	21,08	0.06	4,162E-03	0,052	0,076
9	30	0.00	8,01	1.32	9,856E-02	0,052	1,323	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0.50	2,71	0.065	4,843E-03	0,003	0,065
	1	30	0.45	2,69	0.035	2,606E-03	0,003	0,035
	2	30	0.40	2,45	0.075	5,565E-03	0,003	0,075
	3	30	0.35	2,01	0.078	5,827E-03	0,003	0,078
	4	30	0.30	1,66	0.051	3,796E-03	0,003	0,051
	5	30	0.25	1,33	0.052	3,860E-03	0,003	0,052
	6	30	0.20	1,02	0.042	3,102E-03	0,003	0,042
	7	30	0.15	0,72	0.042	3,133E-03	0,003	0,042
	8	30	0.10	0,43	0.024	1,799E-03	0,003	0,024
9	30	0.00	0,018	0.032	2,387E-03	0,003	0,032	
HTO (%)	0	30	0.50	0.63	0.017	1,274E-03	0,058	0,060
	1	30	0.45	0.67	0.014	1,075E-03	0,058	0,060
	2	30	0.40	0.70	0.010	7,082E-04	0,058	0,059
	3	30	0.35	0.75	0.013	9,877E-04	0,058	0,059
	4	30	0.30	0.80	0.015	1,089E-03	0,058	0,060
	5	30	0.25	0.88	0.030	2,276E-03	0,058	0,065
	6	30	0.20	0.98	0.023	1,678E-03	0,058	0,062
	7	30	0.15	1,12	0.047	3,477E-03	0,058	0,074
	8	30	0.10	1,33	0.081	6,057E-03	0,058	0,100
9	30	0.00	1,41	0.002	1,361E-04	0,058	0,058	
OTH (%)	0	30	0.50	0.006	0.014	1,012E-03	0,058	0,059
	1	30	0.45	0.012	0.024	1,769E-03	0,058	0,062
	2	30	0.40	0.002	0.007	5,285E-04	0,058	0,058
	3	30	0.35	0.001	0.003	2,441E-04	0,058	0,058
	4	30	0.30	0.001	0.005	3,512E-04	0,058	0,058
	5	30	0.25	0.000	0.001	9,622E-05	0,058	0,058
	6	30	0.20	0.000	0.001	7,835E-05	0,058	0,058
	7	30	0.15	0.001	0.004	3,000E-04	0,058	0,058
	8	30	0.10	0.000	0.002	1,556E-04	0,058	0,058
9	30	0.00	0.000	0.000	0,000E+00	0,058	0,058	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E04. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (65 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
65			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12804,77	55,86								
	1	30	0,45	11338,17	53,32								
	2	30	0,40	9881,91	47,80								
	3	30	0,35	8438,33	35,90								
	4	30	0,30	7063,26	33,70								
	5	30	0,25	5732,39	31,14								
	6	30	0,20	4456,79	28,37								
	7	30	0,15	3243,54	26,44								
	8	30	0,10	2086,98	25,16								
	9	30	0,00	0,00	10,00								
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	70,99	2,92								
	1	30	0,45	74,28	2,99								
	2	30	0,40	74,10	1,61								
	3	30	0,35	73,79	2,60								
	4	30	0,30	73,76	3,87								
	5	30	0,25	73,10	4,29								
	6	30	0,20	72,88	3,05								
	7	30	0,15	71,78	3,90								
	8	30	0,10	68,79	3,79								
	9	30	0,00	0,00	0,00								
						</							

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E05. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (75 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 1													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12555,17	59,67								
	1	30	0,45	11077,89	46,28								
	2	30	0,40	9663,59	39,40								
	3	30	0,35	8264,49	35,06								
	4	30	0,30	6907,20	31,96								
	5	30	0,25	5620,40	29,39								
	6	30	0,20	4392,40	29,28								
	7	30	0,15	3220,61	27,97								
	8	30	0,10	2089,08	26,02								
	9	30	0,00	0,00	10,59								
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	72,79	2,95								
	1	30	0,45	79,10	2,63								
	2	30	0,40	78,98	2,86								
	3	30	0,35	76,27	1,96								
	4	30	0,30	73,23	2,19								
	5	30	0,25	69,33	2,75								
	6	30	0,20	67,29	2,18								
	7	30	0,15	64,19	3,34								
	8	30	0,10	56,58	3,10								
	9	30	0,00	0,00	0,00								

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	25,13	0,09	6,746E-03	0,052	0,104
	1	30	0,45	24,64	0,06	4,648E-03	0,052	0,081
	2	30	0,40	24,18	0,05	3,448E-03	0,052	0,070
	3	30	0,35	23,64	0,04	2,647E-03	0,052	0,063
	4	30	0,30	23,05	0,03	2,086E-03	0,052	0,059
	5	30	0,25	22,52	0,02	1,329E-03	0,052	0,055
	6	30	0,20	22,00	0,05	3,828E-03	0,052	0,073
	7	30	0,15	21,51	0,07	5,095E-03	0,052	0,086
	8	30	0,10	20,94	0,08	6,052E-03	0,052	0,096
	9	30	0,00	9,17	0,61	1,106E-01	0,052	0,608
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,58	0,123	9,176E-03	0,003	0,123
	1	30	0,45	2,47	0,097	7,211E-03	0,003	0,097
	2	30	0,40	2,15	0,092	6,832E-03	0,003	0,092
	3	30	0,35	1,78	0,054	3,989E-03	0,003	0,054
	4	30	0,30	1,43	0,050	3,733E-03	0,003	0,050
	5	30	0,25	1,10	0,051	3,821E-03	0,003	0,051
	6	30	0,20	0,83	0,031	2,348E-03	0,003	0,032
	7	30	0,15	0,58	0,035	2,637E-03	0,003	0,036
	8	30	0,10	0,33	0,021	1,568E-03	0,003	0,021
	9	30	0,00	0,004	0,010	1,761E-03	0,003	0,010
HTO (%)	0	30	0,50	0,76	0,019	1,386E-03	0,058	0,061
	1	30	0,45	0,78	0,012	8,975E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,82	0,013	9,433E-04	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,88	0,015	1,137E-03	0,058	0,060
	4	30	0,30	0,96	0,017	1,260E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	1,05	0,025	1,863E-03	0,058	0,063
	6	30	0,20	1,16	0,029	2,168E-03	0,058	0,065
	7	30	0,15	1,29	0,035	2,615E-03	0,058	0,068
	8	30	0,10	1,50	0,074	5,534E-03	0,058	0,094
	9	30	0,00	1,55	0,004	6,667E-04	0,058	0,058
OTH (%)	0	30	0,50	0,031	0,012	8,657E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,037	0,014	1,022E-03	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,046	0,014	1,041E-03	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,058	0,016	1,157E-03	0,058	0,060
	4	30	0,30	0,076	0,034	2,515E-03	0,058	0,067
	5	30	0,25	0,094	0,031	2,346E-03	0,058	0,066
	6	30	0,20	0,125	0,040	3,011E-03	0,058	0,070
	7	30	0,15	0,163	0,021	1,532E-03	0,058	0,061
	8	30	0,10	0,227	0,019	1,394E-03	0,058	0,061
	9	30	0,00	0,234	0,009	1,694E-03	0,058	0,058

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E05. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (75 °C)						VARIABLES DE ENSAYO								
Repetición 2						Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medición
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	0	30	0,50	25,15	0,12	9,244E-03	0,052	0,134
Intensidad nominal (A)		Intensidad máx. (A)					1	30	0,45	24,69	0,08	5,790E-03	0,052	0,093
400		500					2	30	0,40	24,18	0,07	5,549E-03	0,052	0,091
Presión ensayo (bar)		Presión máx. (bar)					3	30	0,35	23,61	0,05	3,517E-03	0,052	0,070
7		10					4	30	0,30	23,01	0,03	2,426E-03	0,052	0,061
Temperatura ensayo (°C)		Concentración KOH (%)					5	30	0,25	22,43	0,02	1,470E-03	0,052	0,056
75		35					6	30	0,20	21,88	0,04	3,218E-03	0,052	0,068
							7	30	0,15	21,36	0,06	4,598E-03	0,052	0,081
							8	30	0,10	20,76	0,07	5,284E-03	0,052	0,088
							9	30	0,00	8,95	1,11	2,022E-01	0,052	1,109
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,95	0,142	1,058E-02	0,003	0,142
							1	30	0,45	2,96	0,130	9,702E-03	0,003	0,130
							2	30	0,40	2,63	0,107	7,956E-03	0,003	0,107
							3	30	0,35	2,15	0,068	5,035E-03	0,003	0,068
							4	30	0,30	1,72	0,062	4,625E-03	0,003	0,062
							5	30	0,25	1,31	0,071	5,273E-03	0,003	0,071
							6	30	0,20	0,97	0,032	2,402E-03	0,003	0,032
							7	30	0,15	0,68	0,039	2,940E-03	0,003	0,040
							8	30	0,10	0,40	0,024	1,775E-03	0,003	0,024
							9	30	0,00	0,006	0,011	2,016E-03	0,003	0,011
						HTO (%)	0	30	0,50	0,80	0,018	1,344E-03	0,058	0,060
							1	30	0,45	0,82	0,012	9,016E-04	0,058	0,059
							2	30	0,40	0,86	0,014	1,043E-03	0,058	0,059
							3	30	0,35	0,92	0,014	1,056E-03	0,058	0,059
							4	30	0,30	1,00	0,019	1,397E-03	0,058	0,061
							5	30	0,25	1,10	0,029	2,191E-03	0,058	0,065
							6	30	0,20	1,21	0,030	2,246E-03	0,058	0,065
							7	30	0,15	1,34	0,038	2,852E-03	0,058	0,069
							8	30	0,10	1,56	0,085	6,379E-03	0,058	0,103
							9	30	0,00	1,64	0,012	2,245E-03	0,058	0,059
						OTH (%)	0	30	0,50	0,028	0,027	2,006E-03	0,058	0,064
							1	30	0,45	0,037	0,033	2,449E-03	0,058	0,066
							2	30	0,40	0,042	0,025	1,878E-03	0,058	0,063
							3	30	0,35	0,053	0,020	1,518E-03	0,058	0,061
							4	30	0,30	0,064	0,014	1,022E-03	0,058	0,059
							5	30	0,25	0,087	0,012	9,137E-04	0,058	0,059
							6	30	0,20	0,116	0,024	1,755E-03	0,058	0,062
							7	30	0,15	0,153	0,045	3,346E-03	0,058	0,073
							8	30	0,10	0,214	0,040	3,001E-03	0,058	0,070
							9	30	0,00	0,212	0,035	6,440E-03	0,058	0,068
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición									
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12562,67	73,18									
	1	30	0,45	11099,72	50,78									
	2	30	0,40	9661,58	45,78									
	3	30	0,35	8256,35	36,69									
	4	30	0,30	6895,44	32,30									
	5	30	0,25	5599,89	29,38									
	6	30	0,20	4368,32	28,64									
	7	30	0,15	3198,61	27,46									
	8	30	0,10	2071,50	25,52									
	9	30	0,00	0,00	10,34									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medición									
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	83,17	3,41									
	1	30	0,45	94,51	3,53									
	2	30	0,40	96,41	3,33									
	3	30	0,35	92,35	2,48									
	4	30	0,30	88,51	2,71									
	5	30	0,25	83,05	3,81									
	6	30	0,20	78,79	2,26									
	7	30	0,15	75,25	3,74									
	8	30	0,10	67,71	3,53									
	9	30	0,00	0,00	0,00									

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E05. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES TEMPERATURAS (75 °C)						VARIABLES DE ENSAYO							
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12555,17	59,67								
	1	30	0,45	11077,89	46,28								
	2	30	0,40	9663,59	39,40								
	3	30	0,35	8264,49	35,06								
	4	30	0,30	6907,20	31,96								
	5	30	0,25	5620,40	29,39								
	6	30	0,20	4392,40	29,28								
	7	30	0,15	3220,61	27,97								
	8	30	0,10	2089,08	26,02								
9	30	0,00	0,00	10,59									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	72,79	2,95								
	1	30	0,45	79,10	2,63								
	2	30	0,40	78,98	2,86								
	3	30	0,35	76,27	1,96								
	4	30	0,30	73,23	2,19								
	5	30	0,25	69,33	2,75								
	6	30	0,20	67,29	2,18								
	7	30	0,15	64,19	3,34								
	8	30	0,10	56,58	3,10								
9	30	0,00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	25,13	0,09	6,746E-03	0,052	0,104
	1	30	0,45	24,64	0,06	4,648E-03	0,052	0,081
	2	30	0,40	24,18	0,05	3,448E-03	0,052	0,070
	3	30	0,35	23,64	0,04	2,647E-03	0,052	0,063
	4	30	0,30	23,05	0,03	2,086E-03	0,052	0,059
	5	30	0,25	22,52	0,02	1,329E-03	0,052	0,055
	6	30	0,20	22,00	0,05	3,828E-03	0,052	0,073
	7	30	0,15	21,51	0,07	5,095E-03	0,052	0,086
	8	30	0,10	20,94	0,08	6,052E-03	0,052	0,096
9	30	0,00	9,17	0,61	1,106E-01	0,052	0,608	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,58	0,123	9,176E-03	0,003	0,123
	1	30	0,45	2,47	0,097	7,211E-03	0,003	0,097
	2	30	0,40	2,15	0,092	6,832E-03	0,003	0,092
	3	30	0,35	1,78	0,054	3,989E-03	0,003	0,054
	4	30	0,30	1,43	0,050	3,733E-03	0,003	0,050
	5	30	0,25	1,10	0,051	3,821E-03	0,003	0,051
	6	30	0,20	0,83	0,031	2,348E-03	0,003	0,032
	7	30	0,15	0,58	0,035	2,637E-03	0,003	0,036
	8	30	0,10	0,33	0,021	1,568E-03	0,003	0,021
9	30	0,00	0,004	0,010	1,761E-03	0,003	0,010	
HTO (%)	0	30	0,50	0,76	0,019	1,386E-03	0,058	0,061
	1	30	0,45	0,78	0,012	8,975E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,82	0,013	9,433E-04	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,88	0,015	1,137E-03	0,058	0,060
	4	30	0,30	0,96	0,017	1,260E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	1,05	0,025	1,863E-03	0,058	0,063
	6	30	0,20	1,16	0,029	2,168E-03	0,058	0,065
	7	30	0,15	1,29	0,035	2,615E-03	0,058	0,068
	8	30	0,10	1,50	0,074	5,534E-03	0,058	0,094
9	30	0,00	1,55	0,004	6,667E-04	0,058	0,058	
OTH (%)	0	30	0,50	0,031	0,012	8,657E-04	0,058	0,059
	1	30	0,45	0,037	0,014	1,022E-03	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,046	0,014	1,041E-03	0,058	0,059
	3	30	0,35	0,058	0,016	1,157E-03	0,058	0,060
	4	30	0,30	0,076	0,034	2,515E-03	0,058	0,067
	5	30	0,25	0,094	0,031	2,346E-03	0,058	0,066
	6	30	0,20	0,125	0,040	3,011E-03	0,058	0,070
	7	30	0,15	0,163	0,021	1,532E-03	0,058	0,061
	8	30	0,10	0,227	0,019	1,394E-03	0,058	0,061
9	30	0,00	0,234	0,009	1,694E-03	0,058	0,058	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E06. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (42 %wt) Repetición 1						VARIABLES DE ENSAYO												
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion			
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)				0	30	0,50	25,39	0,06	4,710E-03	0,052	0,082				
400			500				1	30	0,45	24,72	0,05	3,469E-03	0,052	0,070				
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)				2	30	0,40	24,14	0,03	2,292E-03	0,052	0,060				
7			10				3	30	0,35	23,76	0,15	1,097E-02	0,052	0,156				
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)				4	30	0,30	23,26	0,04	3,107E-03	0,052	0,067				
75			42				5	30	0,25	22,68	0,02	1,739E-03	0,052	0,057				
							6	30	0,20	22,16	0,06	4,354E-03	0,052	0,078				
							7	30	0,15	21,67	0,07	5,491E-03	0,052	0,090				
							8	30	0,10	21,08	0,08	5,599E-03	0,052	0,091				
						9	30	0,00	8,83	0,30	5,450E-02	0,052	0,303					
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,40	0,076	5,671E-03	0,003	0,076				
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12679,77	50,29		1	30	0,45	2,15	0,067	4,971E-03	0,003	0,067				
	1	30	0,45	11112,34	42,41		2	30	0,40	1,90	0,059	4,424E-03	0,003	0,059				
	2	30	0,40	9647,61	36,87		3	30	0,35	1,64	0,076	5,642E-03	0,003	0,076				
	3	30	0,35	8306,75	61,09		4	30	0,30	1,39	0,041	3,079E-03	0,003	0,041				
	4	30	0,30	6969,20	33,45		5	30	0,25	1,13	0,050	3,713E-03	0,003	0,050				
	5	30	0,25	5659,82	29,79		6	30	0,20	0,88	0,039	2,891E-03	0,003	0,039				
	6	30	0,20	4423,42	29,97		7	30	0,15	0,64	0,037	2,731E-03	0,003	0,037				
	7	30	0,15	3243,73	28,43		8	30	0,10	0,40	0,018	1,315E-03	0,003	0,018				
	8	30	0,10	2102,68	25,99		9	30	0,00	0,018	0,023	4,171E-03	0,003	0,023				
9	30	0,00	0,00	10,20	HTO (%)						0	30	0,50	0,78	0,019	1,451E-03	0,058	0,061
Eficiencia eléctrica (%)	1	30	0,45	68,71	1,81	1	30	0,45	0,81	0,012	8,778E-04	0,058	0,059					
	2	30	0,40	69,71	1,86	2	30	0,40	0,86	0,011	8,547E-04	0,058	0,059					
	3	30	0,35	69,82	2,77	3	30	0,35	0,90	0,017	1,237E-03	0,058	0,060					
	4	30	0,30	70,45	1,80	4	30	0,30	0,94	0,015	1,107E-03	0,058	0,060					
	5	30	0,25	70,45	2,66	5	30	0,25	1,01	0,019	1,385E-03	0,058	0,061					
	6	30	0,20	70,32	2,66	6	30	0,20	1,07	0,022	1,637E-03	0,058	0,062					
	7	30	0,15	69,62	3,43	7	30	0,15	1,19	0,038	2,800E-03	0,058	0,069					
	8	30	0,10	67,26	2,64	8	30	0,10	1,36	0,067	5,009E-03	0,058	0,089					
	9	30	0,00	0,00	0,00	9	30	0,00	1,41	0,005	8,510E-04	0,058	0,058					
							0	30	0,50	0,021	0,020	1,471E-03	0,058	0,061				
							1	30	0,45	0,026	0,012	8,698E-04	0,058	0,059				
							2	30	0,40	0,034	0,014	1,024E-03	0,058	0,059				
						3	30	0,35	0,046	0,013	9,613E-04	0,058	0,059					
						4	30	0,30	0,062	0,031	2,309E-03	0,058	0,065					
						5	30	0,25	0,083	0,015	1,093E-03	0,058	0,060					
						6	30	0,20	0,110	0,017	1,244E-03	0,058	0,060					
						7	30	0,15	0,143	0,024	1,819E-03	0,058	0,063					
						8	30	0,10	0,202	0,040	3,004E-03	0,058	0,070					
						9	30	0,00	0,204	0,037	6,671E-03	0,058	0,068					

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E06. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (42 %wt) Repetición 2						VARIABLES DE ENSAYO									
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)				0	30	0,50	25,31	0,07	4,905E-03	0,052	0,084	
400			500				1	30	0,45	24,86	0,12	8,817E-03	0,052	0,129	
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)				2	30	0,40	24,41	0,11	7,861E-03	0,052	0,118	
7			10				3	30	0,35	23,84	0,11	7,905E-03	0,052	0,118	
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)				4	30	0,30	23,28	0,07	5,204E-03	0,052	0,087	
75			42				5	30	0,25	22,69	0,03	2,010E-03	0,052	0,059	
							6	30	0,20	22,11	0,04	2,943E-03	0,052	0,065	
							7	30	0,15	21,60	0,07	5,037E-03	0,052	0,085	
							8	30	0,10	21,04	0,08	5,976E-03	0,052	0,095	
						9	30	0,00	8,83	1,18	2,145E-01	0,052	1,176		
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,32	0,235	1,754E-02	0,003	0,235	
							1	30	0,45	2,11	0,157	1,167E-02	0,003	0,157	
							2	30	0,40	1,92	0,055	4,118E-03	0,003	0,055	
							3	30	0,35	1,66	0,061	4,533E-03	0,003	0,061	
							4	30	0,30	1,41	0,039	2,931E-03	0,003	0,039	
							5	30	0,25	1,15	0,051	3,821E-03	0,003	0,051	
							6	30	0,20	0,90	0,048	3,608E-03	0,003	0,048	
							7	30	0,15	0,51	0,118	8,787E-03	0,003	0,118	
							8	30	0,10	0,39	0,021	1,567E-03	0,003	0,021	
							9	30	0,00	0,022	0,024	4,370E-03	0,003	0,024	
						HTO (%)	0	30	0,50	0,75	0,025	1,878E-03	0,058	0,063	
							1	30	0,45	0,77	0,015	1,105E-03	0,058	0,060	
							2	30	0,40	0,82	0,013	9,852E-04	0,058	0,059	
							3	30	0,35	0,87	0,016	1,184E-03	0,058	0,060	
							4	30	0,30	0,92	0,020	1,525E-03	0,058	0,061	
							5	30	0,25	1,00	0,025	1,862E-03	0,058	0,063	
							6	30	0,20	1,11	0,033	2,437E-03	0,058	0,066	
							7	30	0,15	1,24	0,040	3,004E-03	0,058	0,070	
							8	30	0,10	1,45	0,075	5,630E-03	0,058	0,095	
							9	30	0,00	1,51	0,021	3,816E-03	0,058	0,061	
						OTH (%)	0	30	0,50	0,022	0,020	1,457E-03	0,058	0,061	
							1	30	0,45	0,027	0,013	1,003E-03	0,058	0,059	
							2	30	0,40	0,033	0,012	9,162E-04	0,058	0,059	
							3	30	0,35	0,045	0,011	8,435E-04	0,058	0,059	
							4	30	0,30	0,058	0,013	9,820E-04	0,058	0,059	
							5	30	0,25	0,079	0,014	1,014E-03	0,058	0,059	
							6	30	0,20	0,105	0,013	9,822E-04	0,058	0,059	
							7	30	0,15	0,141	0,015	1,117E-03	0,058	0,060	
							8	30	0,10	0,183	0,040	2,962E-03	0,058	0,070	
							9	30	0,00	0,182	0,020	3,695E-03	0,058	0,061	
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion										
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12641,24	51,07										
	1	30	0,45	11175,48	64,79										
	2	30	0,40	9755,13	54,79										
	3	30	0,35	8336,67	49,55										
	4	30	0,30	6974,95	37,45										
	5	30	0,25	5663,13	30,00										
	6	30	0,20	4414,83	28,66										
	7	30	0,15	3233,74	28,02										
	8	30	0,10	2099,16	26,09										
	9	30	0,00	0,00	10,19										
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	65,07	5,58										
	1	30	0,45	66,83	4,21										
	2	30	0,40	69,67	1,73										
	3	30	0,35	70,46	2,21										
	4	30	0,30	71,51	1,72										
	5	30	0,25	71,86	2,74										
	6	30	0,20	71,88	3,31										
	7	30	0,15	56,00	10,93										
	8	30	0,10	66,19	3,10										
	9	30	0,00	0,00	0,00										

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E06. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (42 %wt) Repetición 3						VARIABLES DE ENSAYO													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion				
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)				0	30	0,50	25,48	0,11	7,918E-03	0,052	0,118					
400			500				1	30	0,45	24,95	0,12	8,694E-03	0,052	0,127					
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)				2	30	0,40	24,43	0,11	7,839E-03	0,052	0,117					
7			10				3	30	0,35	23,83	0,09	6,840E-03	0,052	0,105					
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)				4	30	0,30	23,29	0,09	6,365E-03	0,052	0,100					
75			42				5	30	0,25	22,75	0,05	3,479E-03	0,052	0,070					
							6	30	0,20	22,14	0,04	2,828E-03	0,052	0,064					
							7	30	0,15	21,61	0,06	4,567E-03	0,052	0,080					
							8	30	0,10	21,00	0,07	5,120E-03	0,052	0,086					
						9	30	0,00	8,57	1,24	2,256E-01	0,052	1,237						
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,33	0,222	1,657E-02	0,003	0,222					
							1	30	0,45	2,16	0,100	7,488E-03	0,003	0,100					
							2	30	0,40	1,92	0,056	4,209E-03	0,003	0,057					
							3	30	0,35	1,66	0,087	6,488E-03	0,003	0,087					
							4	30	0,30	1,41	0,047	3,469E-03	0,003	0,047					
							5	30	0,25	1,14	0,065	4,845E-03	0,003	0,065					
							6	30	0,20	0,90	0,048	3,578E-03	0,003	0,048					
							7	30	0,15	0,65	0,046	3,453E-03	0,003	0,046					
							8	30	0,10	0,41	0,019	1,441E-03	0,003	0,020					
							9	30	0,00	0,020	0,017	3,088E-03	0,003	0,017					
						HTO (%)						0	30	0,50	0,71	0,023	1,700E-03	0,058	0,062
												1	30	0,45	0,74	0,012	8,913E-04	0,058	0,059
												2	30	0,40	0,78	0,013	1,004E-03	0,058	0,059
												3	30	0,35	0,83	0,014	1,032E-03	0,058	0,059
												4	30	0,30	0,90	0,023	1,719E-03	0,058	0,062
												5	30	0,25	0,97	0,022	1,667E-03	0,058	0,062
												6	30	0,20	1,07	0,028	2,057E-03	0,058	0,064
												7	30	0,15	1,20	0,040	2,945E-03	0,058	0,070
												8	30	0,10	1,44	0,087	6,449E-03	0,058	0,104
												9	30	0,00	1,50	0,004	7,927E-04	0,058	0,058
						OTH (%)						0	30	0,50	0,022	0,016	1,188E-03	0,058	0,060
												1	30	0,45	0,026	0,014	1,051E-03	0,058	0,059
												2	30	0,40	0,034	0,014	1,044E-03	0,058	0,059
												3	30	0,35	0,047	0,019	1,440E-03	0,058	0,061
												4	30	0,30	0,059	0,032	2,364E-03	0,058	0,066
												5	30	0,25	0,080	0,036	2,663E-03	0,058	0,068
												6	30	0,20	0,111	0,031	2,289E-03	0,058	0,065
												7	30	0,15	0,138	0,030	2,249E-03	0,058	0,065
												8	30	0,10	0,182	0,017	1,294E-03	0,058	0,060
												9	30	0,00	0,181	0,045	8,248E-03	0,058	0,073
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion														
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12724,58	65,99														
	1	30	0,45	11215,74	64,11														
	2	30	0,40	9760,06	54,71														
	3	30	0,35	8332,01	46,01														
	4	30	0,30	6978,20	40,26														
	5	30	0,25	5679,96	31,53														
	6	30	0,20	4421,47	28,61														
	7	30	0,15	3236,38	27,71														
	8	30	0,10	2095,72	25,73														
	9	30	0,00	0,00	9,90														
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion														
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	64,97	5,24														
	1	30	0,45	68,12	2,70														
	2	30	0,40	69,82	1,77														
	3	30	0,35	70,74	3,15														
	4	30	0,30	71,44	2,03														
	5	30	0,25	71,27	3,45														
	6	30	0,20	71,89	3,27														
	7	30	0,15	71,32	4,33														
	8	30	0,10	68,87	2,88														
	9	30	0,00	0,00	0,00														

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E07. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (28 %wt) Repetición 1						VARIABLES DE ENSAYO									
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)									
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)												
400			500												
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)												
7			10												
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)												
75			28												
VARIABLES CALCULADAS															
Potencia eléctrica (W)							Caudal Hidrógeno (Nm³/h)								
	0	30	0,50	12508,56	47,21			0	30	0,50	2,43	0,099	7,356E-03	0,003	0,099
	1	30	0,45	11032,06	57,83	1		30	0,45	2,17	0,063	4,732E-03	0,003	0,064	
	2	30	0,40	9623,02	54,39	2		30	0,40	1,93	0,070	5,218E-03	0,003	0,070	
	3	30	0,35	8216,17	44,85	3		30	0,35	1,66	0,053	3,964E-03	0,003	0,053	
	4	30	0,30	6858,88	34,55	4		30	0,30	1,39	0,042	3,106E-03	0,003	0,042	
	5	30	0,25	5572,41	29,19	5		30	0,25	1,12	0,056	4,170E-03	0,003	0,056	
	6	30	0,20	4356,15	29,25	6		30	0,20	0,87	0,036	2,695E-03	0,003	0,036	
	7	30	0,15	3193,58	28,03	7		30	0,15	0,62	0,038	2,832E-03	0,003	0,038	
	8	30	0,10	2069,73	25,64	8		30	0,10	0,38	0,023	1,722E-03	0,003	0,023	
9	30	0,00	0,00	10,45	9	30	0,00	0,011	0,003	6,312E-04	0,003	0,005			
Eficiencia eléctrica (%)						HTO (%)									
	0	30	0,50	68,88	2,37		0	30	0,50	0,74	0,022	1,628E-03	0,058	0,062	
	1	30	0,45	69,68	1,75		1	30	0,45	0,77	0,015	1,092E-03	0,058	0,060	
	2	30	0,40	70,93	2,21		2	30	0,40	0,81	0,015	1,100E-03	0,058	0,060	
	3	30	0,35	71,51	1,97		3	30	0,35	0,87	0,018	1,327E-03	0,058	0,060	
	4	30	0,30	71,81	1,85		4	30	0,30	0,94	0,019	1,434E-03	0,058	0,061	
	5	30	0,25	71,10	3,02		5	30	0,25	1,02	0,021	1,548E-03	0,058	0,061	
	6	30	0,20	70,90	2,53		6	30	0,20	1,11	0,026	1,916E-03	0,058	0,063	
	7	30	0,15	69,15	3,61		7	30	0,15	1,25	0,044	3,304E-03	0,058	0,073	
	8	30	0,10	65,56	3,44		8	30	0,10	1,45	0,070	5,223E-03	0,058	0,091	
9	30	0,00	0,00	0,00	9	30	0,00	1,50	0,004	7,927E-04	0,058	0,058			
VARIABLES DE ENSAYO															
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion							
	0	30	0,50	25,04	0,05	3,999E-03	0,052	0,075							
	1	30	0,45	24,54	0,10	7,406E-03	0,052	0,112							
	2	30	0,40	24,08	0,10	7,812E-03	0,052	0,117							
	3	30	0,35	23,50	0,09	6,555E-03	0,052	0,102							
	4	30	0,30	22,89	0,05	3,955E-03	0,052	0,074							
	5	30	0,25	22,32	0,02	1,308E-03	0,052	0,055							
	6	30	0,20	21,82	0,05	3,973E-03	0,052	0,074							
	7	30	0,15	21,33	0,07	5,415E-03	0,052	0,089							
	8	30	0,10	20,74	0,08	5,624E-03	0,052	0,092							
	9	30	0,00	9,05	1,16	2,122E-01	0,052	1,163							
	0	30	0,50	2,43	0,099	7,356E-03	0,003	0,099							
	1	30	0,45	2,17	0,063	4,732E-03	0,003	0,064							
	2	30	0,40	1,93	0,070	5,218E-03	0,003	0,070							
	3	30	0,35	1,66	0,053	3,964E-03	0,003	0,053							
	4	30	0,30	1,39	0,042	3,106E-03	0,003	0,042							
	5	30	0,25	1,12	0,056	4,170E-03	0,003	0,056							
	6	30	0,20	0,87	0,036	2,695E-03	0,003	0,036							
	7	30	0,15	0,62	0,038	2,832E-03	0,003	0,038							
	8	30	0,10	0,38	0,023	1,722E-03	0,003	0,023							
	9	30	0,00	0,011	0,003	6,312E-04	0,003	0,005							
	0	30	0,50	0,74	0,022	1,628E-03	0,058	0,062							
	1	30	0,45	0,77	0,015	1,092E-03	0,058	0,060							
	2	30	0,40	0,81	0,015	1,100E-03	0,058	0,060							
	3	30	0,35	0,87	0,018	1,327E-03	0,058	0,060							
	4	30	0,30	0,94	0,019	1,434E-03	0,058	0,061							
	5	30	0,25	1,02	0,021	1,548E-03	0,058	0,061							
	6	30	0,20	1,11	0,026	1,916E-03	0,058	0,063							
	7	30	0,15	1,25	0,044	3,304E-03	0,058	0,073							
	8	30	0,10	1,45	0,070	5,223E-03	0,058	0,091							
	9	30	0,00	1,50	0,004	7,927E-04	0,058	0,058							
	0	30	0,50	0,037	0,040	3,017E-03	0,058	0,071							
	1	30	0,45	0,037	0,032	2,357E-03	0,058	0,066							
	2	30	0,40	0,047	0,031	2,288E-03	0,058	0,065							
	3	30	0,35	0,055	0,027	2,022E-03	0,058	0,064							
	4	30	0,30	0,079	0,041	3,086E-03	0,058	0,071							
	5	30	0,25	0,094	0,016	1,230E-03	0,058	0,060							
	6	30	0,20	0,114	0,011	7,859E-04	0,058	0,059							
	7	30	0,15	0,155	0,017	1,269E-03	0,058	0,060							
	8	30	0,10	0,215	0,040	2,996E-03	0,058	0,070							
	9	30	0,00	0,212	0,058	1,060E-02	0,058	0,082							

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E07. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (28 %wt) Repetición 2						VARIABLES DE ENSAYO														
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion					
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)				0	30	0,50	25,13	0,10	7,762E-03	0,052	0,116						
400			500				1	30	0,45	24,64	0,12	8,934E-03	0,052	0,130						
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)				2	30	0,40	24,13	0,10	7,475E-03	0,052	0,113						
7			10				3	30	0,35	23,54	0,08	5,820E-03	0,052	0,094						
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)				4	30	0,30	22,90	0,05	3,955E-03	0,052	0,074						
75			28				5	30	0,25	22,40	0,04	3,129E-03	0,052	0,067						
							6	30	0,20	21,79	0,04	3,015E-03	0,052	0,066						
							7	30	0,15	21,30	0,07	5,425E-03	0,052	0,089						
							8	30	0,10	20,70	0,06	4,727E-03	0,052	0,082						
						9	30	0,00	8,39	0,34	6,208E-02	0,052	0,344							
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,43	0,089	6,611E-03	0,003	0,089						
							1	30	0,45	2,18	0,062	4,640E-03	0,003	0,062						
							2	30	0,40	1,94	0,067	5,015E-03	0,003	0,067						
							3	30	0,35	1,68	0,074	5,540E-03	0,003	0,074						
							4	30	0,30	1,42	0,046	3,443E-03	0,003	0,046						
							5	30	0,25	1,16	0,055	4,065E-03	0,003	0,055						
							6	30	0,20	0,91	0,042	3,117E-03	0,003	0,042						
							7	30	0,15	0,66	0,039	2,910E-03	0,003	0,039						
							8	30	0,10	0,42	0,022	1,668E-03	0,003	0,023						
							9	30	0,00	0,010	0,000	6,443E-19	0,003	0,003						
												HTO (%)	0	30	0,50	0,73	0,021	1,550E-03	0,058	0,061
													1	30	0,45	0,76	0,021	1,536E-03	0,058	0,061
													2	30	0,40	0,81	0,017	1,247E-03	0,058	0,060
													3	30	0,35	0,86	0,018	1,329E-03	0,058	0,060
													4	30	0,30	0,94	0,019	1,399E-03	0,058	0,061
													5	30	0,25	1,02	0,022	1,664E-03	0,058	0,062
													6	30	0,20	1,13	0,031	2,349E-03	0,058	0,066
													7	30	0,15	1,26	0,046	3,411E-03	0,058	0,074
													8	30	0,10	1,47	0,078	5,844E-03	0,058	0,097
													9	30	0,00	1,55	0,006	1,174E-03	0,058	0,058
												OTH (%)	0	30	0,50	0,034	0,025	1,893E-03	0,058	0,063
													1	30	0,45	0,041	0,038	2,825E-03	0,058	0,069
													2	30	0,40	0,046	0,026	1,945E-03	0,058	0,063
													3	30	0,35	0,063	0,022	1,651E-03	0,058	0,062
													4	30	0,30	0,075	0,015	1,115E-03	0,058	0,060
													5	30	0,25	0,094	0,012	9,004E-04	0,058	0,059
													6	30	0,20	0,118	0,014	1,030E-03	0,058	0,059
													7	30	0,15	0,153	0,017	1,288E-03	0,058	0,060
													8	30	0,10	0,204	0,021	1,551E-03	0,058	0,061
													9	30	0,00	0,223	0,010	1,815E-03	0,058	0,059
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion															
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12553,87	64,98															
	1	30	0,45	11078,64	65,14															
	2	30	0,40	9643,00	53,05															
	3	30	0,35	8229,45	42,59															
	4	30	0,30	6863,57	34,57															
	5	30	0,25	5590,83	30,77															
	6	30	0,20	4350,50	28,38															
	7	30	0,15	3189,86	28,01															
	8	30	0,10	2065,14	25,26															
9	30	0,00	0,00	9,69																
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion															
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	68,71	2,14															
	1	30	0,45	69,70	1,72															
	2	30	0,40	71,39	2,12															
	3	30	0,35	72,39	2,73															
	4	30	0,30	73,52	2,04															
	5	30	0,25	73,65	2,95															
	6	30	0,20	74,15	2,91															
	7	30	0,15	73,21	3,72															
	8	30	0,10	71,35	3,36															
9	30	0,00	0,00	0,00																

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E07. ENSAYO EVALUACION DIFERENTES CONCENTRACIONES KOH (28 %wt) Repetición 3						VARIABLES DE ENSAYO									
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO						Voltaje (V)	Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)				0	30	0,50	25,12	0,08	5,609E-03	0,052	0,091	
400			500				1	30	0,45	24,60	0,09	6,936E-03	0,052	0,107	
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)				2	30	0,40	24,06	0,09	6,384E-03	0,052	0,100	
7			10				3	30	0,35	23,47	0,05	3,770E-03	0,052	0,072	
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)				4	30	0,30	22,87	0,04	3,286E-03	0,052	0,068	
75			28				5	30	0,25	22,31	0,02	1,568E-03	0,052	0,056	
							6	30	0,20	21,76	0,04	3,141E-03	0,052	0,067	
							7	30	0,15	21,25	0,07	4,935E-03	0,052	0,084	
							8	30	0,10	20,66	0,07	5,396E-03	0,052	0,089	
						9	30	0,00	8,49	0,40	7,390E-02	0,052	0,408		
VARIABLES CALCULADAS						Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,44	0,087	6,490E-03	0,003	0,087	
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12547,76	54,11		1	30	0,45	2,18	0,072	5,340E-03	0,003	0,072	
	1	30	0,45	11061,59	55,71		2	30	0,40	1,94	0,055	4,110E-03	0,003	0,055	
	2	30	0,40	9613,81	48,73		3	30	0,35	1,68	0,061	4,581E-03	0,003	0,061	
	3	30	0,35	8205,45	37,09		4	30	0,30	1,42	0,039	2,919E-03	0,003	0,039	
	4	30	0,30	6853,72	33,38		5	30	0,25	1,16	0,048	3,564E-03	0,003	0,048	
	5	30	0,25	5570,44	29,32		6	30	0,20	0,91	0,034	2,520E-03	0,003	0,034	
	6	30	0,20	4344,49	28,45		7	30	0,15	0,65	0,034	2,516E-03	0,003	0,034	
	7	30	0,15	3182,33	27,58		8	30	0,10	0,41	0,018	1,368E-03	0,003	0,019	
	8	30	0,10	2061,77	25,46		9	30	0,00	0,039	0,041	7,470E-03	0,003	0,041	
	9	30	0,00	0,00	9,80	0	30	0,50	0,76	0,022	1,625E-03	0,058	0,062		
						HTO (%)	1	30	0,45	0,79	0,011	8,289E-04	0,058	0,059	
Eficiencia eléctrica (%)	2	30	0,40	71,41	1,75		2	30	0,40	0,83	0,011	7,858E-04	0,058	0,059	
	3	30	0,35	72,38	2,26		3	30	0,35	0,89	0,017	1,295E-03	0,058	0,060	
	4	30	0,30	73,37	1,74		4	30	0,30	0,96	0,021	1,564E-03	0,058	0,061	
	5	30	0,25	73,81	2,60		5	30	0,25	1,05	0,026	1,925E-03	0,058	0,063	
	6	30	0,20	74,22	2,38		6	30	0,20	1,15	0,028	2,121E-03	0,058	0,064	
	7	30	0,15	72,92	3,23		7	30	0,15	1,28	0,041	3,082E-03	0,058	0,071	
	8	30	0,10	69,71	2,80		8	30	0,10	1,48	0,079	5,876E-03	0,058	0,098	
	9	30	0,00	0,00	0,00		9	30	0,00	1,53	0,003	4,795E-04	0,058	0,058	
	0	30	0,50	0,036	0,036		2,654E-03	0,058	0,068						
							OTH (%)	1	30	0,45	0,036	0,013	9,434E-04	0,058	0,059
	2	30	0,40	0,046	0,015	1,117E-03		0,058	0,060						
	3	30	0,35	0,055	0,016	1,187E-03		0,058	0,060						
	4	30	0,30	0,072	0,011	8,294E-04		0,058	0,059						
	5	30	0,25	0,091	0,012	8,971E-04		0,058	0,059						
	6	30	0,20	0,115	0,013	9,855E-04		0,058	0,059						
	7	30	0,15	0,155	0,014	1,064E-03		0,058	0,059						
	8	30	0,10	0,218	0,040	3,011E-03		0,058	0,070						
	9	30	0,00	0,213	0,036	6,492E-03		0,058	0,068						

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E08. ENSAYO DE REFERENCIA						VARIABLES DE ENSAYO							
CONDICIONES NOMINALES													
Repetición 1													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12541,42	67,51								
	1	30	0,45	11071,01	58,13								
	2	30	0,40	9640,32	54,24								
	3	30	0,35	8240,02	44,12								
	4	30	0,30	6872,95	35,56								
	5	30	0,25	5593,56	30,36								
	6	30	0,20	4354,47	28,07								
	7	30	0,15	3184,40	27,06								
	8	30	0,10	2060,60	25,27								
9	30	0,00	0,00	9,32									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	67,76	3,41								
	1	30	0,45	67,77	1,84								
	2	30	0,40	69,39	1,98								
	3	30	0,35	71,09	3,13								
	4	30	0,30	72,30	3,74								
	5	30	0,25	72,39	4,48								
	6	30	0,20	72,48	3,59								
	7	30	0,15	71,15	3,90								
	8	30	0,10	68,14	2,99								
9	30	0,00	0,00	0,00									

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	25,11	0,11	8,232E-03	0,052	0,122
	1	30	0,45	24,63	0,10	7,459E-03	0,052	0,113
	2	30	0,40	24,12	0,10	7,768E-03	0,052	0,116
	3	30	0,35	23,57	0,08	6,309E-03	0,052	0,099
	4	30	0,30	22,94	0,06	4,456E-03	0,052	0,079
	5	30	0,25	22,41	0,04	2,744E-03	0,052	0,064
	6	30	0,20	21,81	0,03	2,535E-03	0,052	0,062
	7	30	0,15	21,27	0,06	4,122E-03	0,052	0,076
	8	30	0,10	20,65	0,07	4,897E-03	0,052	0,084
9	30	0,00	8,07	0,69	1,254E-01	0,052	0,689	
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,40	0,142	1,061E-02	0,003	0,142
	1	30	0,45	2,12	0,067	5,003E-03	0,003	0,067
	2	30	0,40	1,89	0,063	4,668E-03	0,003	0,063
	3	30	0,35	1,66	0,086	6,385E-03	0,003	0,086
	4	30	0,30	1,40	0,086	6,375E-03	0,003	0,086
	5	30	0,25	1,14	0,083	6,235E-03	0,003	0,083
	6	30	0,20	0,89	0,052	3,858E-03	0,003	0,052
	7	30	0,15	0,64	0,041	3,059E-03	0,003	0,041
	8	30	0,10	0,40	0,020	1,472E-03	0,003	0,020
HTO (%)	0	30	0,50	0,70	0,018	1,372E-03	0,058	0,061
	1	30	0,45	0,72	0,017	1,252E-03	0,058	0,060
	2	30	0,40	0,77	0,018	1,330E-03	0,058	0,060
	3	30	0,35	0,82	0,013	1,000E-03	0,058	0,059
	4	30	0,30	0,89	0,018	1,318E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	0,96	0,019	1,425E-03	0,058	0,061
	6	30	0,20	1,05	0,022	1,664E-03	0,058	0,062
	7	30	0,15	1,19	0,042	3,142E-03	0,058	0,071
	8	30	0,10	1,40	0,072	5,396E-03	0,058	0,093
OTH (%)	0	30	0,50	0,032	0,030	2,215E-03	0,058	0,065
	1	30	0,45	0,031	0,017	1,301E-03	0,058	0,060
	2	30	0,40	0,040	0,015	1,081E-03	0,058	0,060
	3	30	0,35	0,050	0,013	9,727E-04	0,058	0,059
	4	30	0,30	0,065	0,016	1,203E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	0,090	0,046	3,421E-03	0,058	0,074
	6	30	0,20	0,120	0,042	3,156E-03	0,058	0,072
	7	30	0,15	0,153	0,023	1,720E-03	0,058	0,062
	8	30	0,10	0,218	0,020	1,488E-03	0,058	0,061
9	30	0,00	0,227	0,010	1,790E-03	0,058	0,059	

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E08. ENSAYO DE REFERENCIA						VARIABLES DE ENSAYO							
CONDICIONES NOMINALES													
Repetición 2													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12526,96	72,01								
	1	30	0,45	11049,44	53,68								
	2	30	0,40	9617,45	50,36								
	3	30	0,35	8226,93	43,26								
	4	30	0,30	6865,59	32,49								
	5	30	0,25	5586,36	29,72								
	6	30	0,20	4366,60	28,96								
	7	30	0,15	3198,98	27,75								
	8	30	0,10	2071,08	25,52								
9	30	0,00	0,00	9,78									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	67,95	2,31								
	1	30	0,45	68,37	1,93								
	2	30	0,40	70,12	2,46								
	3	30	0,35	71,45	2,37								
	4	30	0,30	72,05	2,40								
	5	30	0,25	72,43	3,39								
	6	30	0,20	72,78	3,24								
	7	30	0,15	72,17	3,73								
	8	30	0,10	70,43	3,04								
9	30	0,00	0,00	0,00									
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion					
	Voltaje (V)	0	30	0,50	25,08	0,12	9,069E-03	0,052	0,132				
		1	30	0,45	24,58	0,09	6,486E-03	0,052	0,101				
		2	30	0,40	24,07	0,09	6,810E-03	0,052	0,105				
		3	30	0,35	23,53	0,08	6,041E-03	0,052	0,096				
		4	30	0,30	22,91	0,04	2,643E-03	0,052	0,063				
		5	30	0,25	22,38	0,03	2,055E-03	0,052	0,059				
		6	30	0,20	21,87	0,05	3,616E-03	0,052	0,071				
		7	30	0,15	21,37	0,07	4,998E-03	0,052	0,085				
8		30	0,10	20,76	0,07	5,273E-03	0,052	0,088					
9	30	0,00	8,47	1,61	2,946E-01	0,052	1,615						
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,40	0,095	7,138E-03	0,003	0,096					
	1	30	0,45	2,13	0,070	5,248E-03	0,003	0,070					
	2	30	0,40	1,90	0,078	5,832E-03	0,003	0,078					
	3	30	0,35	1,66	0,064	4,807E-03	0,003	0,065					
	4	30	0,30	1,40	0,055	4,071E-03	0,003	0,055					
	5	30	0,25	1,14	0,063	4,684E-03	0,003	0,063					
	6	30	0,20	0,90	0,047	3,498E-03	0,003	0,047					
	7	30	0,15	0,65	0,039	2,930E-03	0,003	0,039					
	8	30	0,10	0,41	0,020	1,505E-03	0,003	0,020					
9	30	0,00	0,018	0,016	2,959E-03	0,003	0,016						
HTO (%)	0	30	0,50	0,74	0,022	1,624E-03	0,058	0,062					
	1	30	0,45	0,76	0,018	1,348E-03	0,058	0,061					
	2	30	0,40	0,80	0,020	1,498E-03	0,058	0,061					
	3	30	0,35	0,85	0,022	1,651E-03	0,058	0,062					
	4	30	0,30	0,92	0,020	1,497E-03	0,058	0,061					
	5	30	0,25	1,00	0,022	1,603E-03	0,058	0,062					
	6	30	0,20	1,10	0,028	2,059E-03	0,058	0,064					
	7	30	0,15	1,23	0,044	3,245E-03	0,058	0,072					
	8	30	0,10	1,43	0,072	5,377E-03	0,058	0,092					
9	30	0,00	1,49	0,017	3,073E-03	0,058	0,060						
OTH (%)	0	30	0,50	0,031	0,020	1,468E-03	0,058	0,061					
	1	30	0,45	0,036	0,017	1,232E-03	0,058	0,060					
	2	30	0,40	0,045	0,016	1,219E-03	0,058	0,060					
	3	30	0,35	0,059	0,020	1,506E-03	0,058	0,061					
	4	30	0,30	0,074	0,015	1,104E-03	0,058	0,060					
	5	30	0,25	0,093	0,014	1,016E-03	0,058	0,059					
	6	30	0,20	0,113	0,013	9,808E-04	0,058	0,059					
	7	30	0,15	0,155	0,016	1,193E-03	0,058	0,060					
	8	30	0,10	0,212	0,023	1,731E-03	0,058	0,062					
9	30	0,00	0,212	0,011	1,982E-03	0,058	0,059						

ANEXO 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

ENSAYO E08. ENSAYO DE REFERENCIA						VARIABLES DE ENSAYO							
CONDICIONES NOMINALES													
Repetición 3													
DATOS PRINCIPALES DEL ENSAYO													
Intensidad nominal (A)			Intensidad máx. (A)										
400			500										
Presión ensayo (bar)			Presión máx. (bar)										
7			10										
Temperatura ensayo (°C)			Concentración KOH (%)										
75			35										
VARIABLES CALCULADAS													
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Potencia eléctrica (W)	0	30	0,50	12526,96	72,01								
	1	30	0,45	11049,44	53,68								
	2	30	0,40	9617,45	50,36								
	3	30	0,35	8226,93	43,26								
	4	30	0,30	6865,59	32,49								
	5	30	0,25	5586,36	29,72								
	6	30	0,20	4366,60	28,96								
	7	30	0,15	3198,98	27,75								
	8	30	0,10	2071,08	25,52								
	9	30	0,00	0,00	9,78								
Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Incertidumbre de la medicion								
Eficiencia eléctrica (%)	0	30	0,50	67,95	2,31								
	1	30	0,45	68,37	1,93								
	2	30	0,40	70,12	2,46								
	3	30	0,35	71,45	2,37								
	4	30	0,30	72,05	2,40								
	5	30	0,25	72,43	3,39								
	6	30	0,20	72,78	3,24								
	7	30	0,15	72,17	3,73								
	8	30	0,10	70,43	3,04								
	9	30	0,00	0,00	0,00								

Variable	K	tiempo (min)	Densidad de corriente A/cm2	Media	Desviación típica	Error estándar media	Incertidumbre de la medida	Incertidumbre de la medicion
Voltaje (V)	0	30	0,50	25,08	0,12	9,069E-03	0,052	0,132
	1	30	0,45	24,58	0,09	6,486E-03	0,052	0,101
	2	30	0,40	24,07	0,09	6,810E-03	0,052	0,105
	3	30	0,35	23,53	0,08	6,041E-03	0,052	0,096
	4	30	0,30	22,91	0,04	2,643E-03	0,052	0,063
	5	30	0,25	22,38	0,03	2,055E-03	0,052	0,059
	6	30	0,20	21,87	0,05	3,616E-03	0,052	0,071
	7	30	0,15	21,37	0,07	4,998E-03	0,052	0,085
	8	30	0,10	20,76	0,07	5,273E-03	0,052	0,088
	9	30	0,00	8,47	1,61	2,946E-01	0,052	1,615
Caudal Hidrógeno (Nm³/h)	0	30	0,50	2,40	0,095	7,138E-03	0,003	0,096
	1	30	0,45	2,13	0,070	5,248E-03	0,003	0,070
	2	30	0,40	1,90	0,078	5,832E-03	0,003	0,078
	3	30	0,35	1,66	0,064	4,807E-03	0,003	0,065
	4	30	0,30	1,40	0,055	4,071E-03	0,003	0,055
	5	30	0,25	1,14	0,063	4,684E-03	0,003	0,063
	6	30	0,20	0,90	0,047	3,498E-03	0,003	0,047
	7	30	0,15	0,65	0,039	2,930E-03	0,003	0,039
	8	30	0,10	0,41	0,020	1,505E-03	0,003	0,020
	9	30	0,00	0,018	0,016	2,959E-03	0,003	0,016
HTO (%)	0	30	0,50	0,74	0,022	1,624E-03	0,058	0,062
	1	30	0,45	0,76	0,018	1,348E-03	0,058	0,061
	2	30	0,40	0,80	0,020	1,498E-03	0,058	0,061
	3	30	0,35	0,85	0,022	1,651E-03	0,058	0,062
	4	30	0,30	0,92	0,020	1,497E-03	0,058	0,061
	5	30	0,25	1,00	0,022	1,603E-03	0,058	0,062
	6	30	0,20	1,10	0,028	2,059E-03	0,058	0,064
	7	30	0,15	1,23	0,044	3,245E-03	0,058	0,072
	8	30	0,10	1,43	0,072	5,377E-03	0,058	0,092
	9	30	0,00	1,49	0,017	3,073E-03	0,058	0,060
OTH (%)	0	30	0,50	0,031	0,020	1,468E-03	0,058	0,061
	1	30	0,45	0,036	0,017	1,232E-03	0,058	0,060
	2	30	0,40	0,045	0,016	1,219E-03	0,058	0,060
	3	30	0,35	0,059	0,020	1,506E-03	0,058	0,061
	4	30	0,30	0,074	0,015	1,104E-03	0,058	0,060
	5	30	0,25	0,093	0,014	1,016E-03	0,058	0,059
	6	30	0,20	0,113	0,013	9,808E-04	0,058	0,059
	7	30	0,15	0,155	0,016	1,193E-03	0,058	0,060
	8	30	0,10	0,212	0,023	1,731E-03	0,058	0,062
	9	30	0,00	0,212	0,011	1,982E-03	0,058	0,059

Anexo 3

CÁLCULO DE COEFICIENTES DEL MODELO 0D

Para determinar los coeficientes característicos del modelo 0D del *stack* de electrólisis alcalina, se ha utilizado la herramienta “*NonLinearModel*” de MATLAB [108], que permite realizar un ajuste de los parámetros mediante una regresión no lineal. Para ello, se parte de los datos obtenidos en los experimentos llevados a cabo. Todos los ajustes llevados a cabo con MATLAB sólo se han dado por válidos cuando su valor de $R^2 > 0,9$.

A3.1. AJUSTE DEL MODELO DE LA CURVA DE POLARIZACION

El modelo propuesto se define según la Ecuación A.3.1:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T + d_2 \cdot p] \cdot i + s \cdot \log \left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right) \cdot i + 1 \right] \quad \text{Ecuación A.3.1}$$

En primer lugar, se introduce el código de MATLAB para definir el voltaje reversible:

```
p = 7; %bares
Vrev = @(t) (1.5184-
(0.0015421*(t+273))+(0.00009523*(t+273)*log(t+273))+(0.0000000984*((t+273)^2))+(0.0000646
29*(t+273)*log(p))+(0.000021946*p)-(0.0055433*(p/(t+273)))-
(0.0000095196*((p^2)/(t+273)))+(0.00013914*((p^2)/((t+273)^(3/2))))+(0.0026144*((p^2)/((t
+273)^2)))-(0.4953*((p^2)/((t+273)^3)))); %V
A = 0.1; %m^2
```

Posteriormente, se ha modelizado la influencia de la temperatura sobre el voltaje del *stack*, siguiendo el procedimiento que fue explicado en el apartado 7.5. 1. *Procedimiento de resolución para el modelo de la curva de polarización*.

Se determina el parámetro “s”, con los datos de voltaje (V) y densidad de corriente (i) correspondientes al ensayo E00 (55°C, 35% de KOH y 7 bares). Para ello se han incorporado en MATLAB los datos experimentales de tensión y corriente a una presión determinada, definiéndolos en forma de vector. A continuación se introduce la temperatura

de operación, en este primer caso de 55°C, y se establecen los parámetros a ajustar como $b(1)$, $b(2)$ y $b(3)$, correspondientes a “r”, “s” y “t” respectivamente. El parámetro β_0 especifica en MATLAB los valores iniciales que se van a utilizar en el proceso iterativo de resolución del modelo, y es igual al número de parámetros mediante los cuales queremos llevar a cabo el ajuste, por lo que en este caso es 3, ya que queremos obtener “r”, “s” y “t”. Puede adquirir cualquier valor hasta lograr una buena aproximación.

```
% Primer modelado. Obtenemos "s" con T = 55°C, C = 35% y p = 7 bares
A = 0.1; %m^2

data55 = [I1, V1; I2, V2; I3, V3; I4, V4; I5, V5; I6, V6; I7, V7; I8, V8]; % Datos
        experimentales de la curva de polarización

x55 = data55(:,1); % Vector con los datos de corriente (A)
y55 = data55(:,2); % Vector con los datos de tensión (V)

modelfun = @(b,x) Vrev(T) + b(1)*x(:)./A + b(2)*log10(b(3)*x(:)./A + 1);
beta0 = [0, 0, 0.1];

mdl = NonLinearModel.fit(x55, y55, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Mediante estos códigos se puede conocer el valor de los tres parámetros en estudio, de manera que se obtiene el siguiente ajuste según Figura A.3.1:

Figura A.3.1. Determinación del parámetro “s” con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

Como el parámetro s puede considerarse constante para cualquiera de las condiciones, ya se puede obtener su valor directamente de este primer ajuste:

$$s = 0,33824234 \text{ V}$$

Obtenido el parámetro “s” se fija este valor en las siguientes modelizaciones, con objeto de poder determinar en este caso el parámetro “r”, primero para la temperatura de 55°C y luego para 75°C, con sus respectivos datos de tensión y corriente obtenidos experimentalmente en el proyecto. Mediante estos dos valores para el parámetro “r”, se podrá resolver un sistema de ecuaciones mediante el cual se obtendrán los parámetros “ r_1 ” y “ r_2 ”.

```

%% Segundo modelado. Obtenemos "r" con T = 55°C, C = 35% y p = 7 bares

A = 0.1; %m^2

Data55 = [I1, V1; I2, V2; I3, V3; I4, V4; I5, V5; I6, V6; I7, V7; I8, V8]; % Datos
experimentales de la curva de polarización

X55 = data55(:,1); % Vector con los datos de corriente (A)
Y55 = data55(:,2); % Vector con los datos de tensión (V)

T = 55; %%Fijamos temperatura "T"
s = 0.338242335018428; %%Fijamos parámetro "s"

modelfun = @(b,x) Vrev(T) + b(1)*x(:)./A + s*log10(b(2)*x(:)./A + 1);
beta0 = [0, 0];

mdl = NonLinearModel.fit(x55, y55, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)

```

Figura A.3.2. Primera parte para obtener el parámetro "r" con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

```

%% Tercer modelado. Obtenemos "r" con T = 75°C, C = 35% y p = 7 bares

A = 0.1; %m^2

Data75 = [I1, V1; I2, V2; I3, V3; I4, V4; I5, V5; I6, V6; I7, V7; I8, V8]; % Datos
experimentales de la curva de polarización

X75 = data75(:,1); % Vector con los datos de corriente (A)
Y75 = data75(:,2); % Vector con los datos de tensión (V)

T = 75; %%Fijamos temperatura "T"
s = 0.338242335018428; %%Fijamos parámetro "s"

modelfun = @(b,x) Vrev(T) + b(1)*x(:)./A + s*log10(b(2)*x(:)./A + 1);
beta0 = [0, 0];

mdl = NonLinearModel.fit(x75, y75, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)

```

Figura A.3.3. Segunda parte para obtener el parámetro "r" con MATLAB (7 bar, 75°C, 35% KOH)

Una vez obtenidos los dos valores correspondientes a “r” para cada temperatura, se resuelve el sistema anteriormente mencionado, según Ecuación A.3.2:

$$4,48941988 \cdot 10^{-5} = r_1 + r_2 \cdot 55$$

$$4,50319736 \cdot 10^{-5} = r_1 + r_2 \cdot 75$$

Ecuación A.3.2

$$r_1 = 4,45153181441 \cdot 10^{-5} (\Omega m^2) \quad r_2 = 6,88873922 \cdot 10^{-9} (\Omega m^2/^{\circ}C)$$

Obtenidos estos coeficientes, el siguiente paso es determinar el parámetro “t”, fijando los otros tres parámetros obtenidos anteriormente (“s”, “r₁” y “r₂”). Para ello, se utilizan los datos experimentales correspondientes a las temperaturas de 55, 65 y 75 °C.

```
% Cuarto modelado. Obtenemos "t" con T = 55°C, C = 35% y p = 7 bares

A = 0.1; %m^2

Data55 = [I1, V1; I2, V2; I3, V3; I4, V4; I5, V5; I6, V6; I7, V7; I8, V8]; % Datos
experimentales de la curva de polarización

X55 = data55(:,1); % Vector con los datos de corriente (A)
Y55 = data55(:,2); % Vector con los datos de tensión (V)

T = 55;
s = 0.338242335018428; %%Fijamos parámetro "s"

modelfun = @(b,x) Vrev(T) + (4.45153181441E-5 + 6.88873922E-9*T)*x(:)./A +
s*log10(b(1)*x(:)./A + 1); %%Fijamos r1 y r2
beta0 = 0;

mdl = NonLinearModel.fit(x55, y55, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.4. Primera parte para obtener el parámetro “t” con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

```
% Quinto modelado. Obtenemos "t" para T = 65°C, C = 35% y p = 7 bares

T = 65;
s = 0.338242335018428; %%Fijamos parámetro "s"

modelfun = @(b,x) Vrev(T) + (4.45153181441E-5 + 6.88873922E-9*T)*x(:)./A +
s*log10(b(1)*x(:)./A + 1); %%Fijamos r1 y r2
beta0 = 0;

mdl = NonLinearModel.fit(x65, y65, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.5. Segunda parte para obtener el parámetro “t” con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

```
% Sexto modelado. Obtenemos "t" para T = 75°C, C = 35%, p = 7 bares
T = 75;
s = 0.338242335018428; %%Fijamos parámetro "s"
modelfun = @(b,x) Vrev(T) + (4.45153181441E-5 + 6.88873922E-9*T)*x(:) ./A +
s*log10(b(1)*x(:) ./A + 1); %%Fijamos r1 y r2
beta0 = 0;
mdl = NonLinearModel.fit(x75, y75, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.6. Tercera parte para obtener el parámetro “t” con MATLAB (7 bar, 75°C, 35% KOH)

Incorporando los 3 valores de “t” obtenidos, a un sistema de ecuaciones es posible determinar “t₁”, “t₂” y “t₃”, según Ecuación A.3.3:

$$\begin{aligned}
 0,02604166 &= t_1 + \frac{t_2}{55} + \frac{t_3}{55^2} \\
 0,01901113 &= t_1 + \frac{t_2}{65} + \frac{t_3}{65^2} \\
 0,01400699 &= t_1 + \frac{t_2}{75} + \frac{t_3}{75^2}
 \end{aligned}
 \tag{Ecuación A.3.3}$$

$$\begin{aligned}
 t_1 &= -1,53933355588 \cdot 10^{-2} \text{ (m}^2\text{/A)} \\
 t_2 &= 2,00180112171 \text{ (m}^2 \text{ °C/A)} \\
 t_3 &= 15,2417849654 \text{ (m}^2 \text{ °C/A)}
 \end{aligned}$$

Por último, se determina la influencia de la presión, que viene dada por el parámetro “d”. Se fijan todos los coeficientes obtenidos anteriormente y se emplean ahora los datos de

tensión y corriente para el ensayo a 5 y 9 bares. Además, se impone que el parámetro “d” sea nulo para la presión de 7 bares.

```
% Noveno modelado. Obtenemos "d" para T = 75°C, C = 35%, p = 5 bares

T = 75;
s = 0.338242335018428; %Fijamos "s", "r", "t", y "j" para las condiciones del experimento
r = 0.0000450319735856;
t = 0.0140069967245156;
j = -5.29646313786325E-16;
modelfun = @(b,x) Vrev(T) + (r + j + b(1))*x(:)./A + s*log10(t*x(:)./A + 1);
beta0 = 0;

mdl = NonLinearModel.fit(x5, y5, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.7. Primera parte para obtener el parámetro “d” con MATLAB (5 bar, 75°C, 35% KOH)

Con el valor obtenido del parámetro “d” y la imposición anteriormente comentada, se resuelve un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas mediante el cual se obtienen los coeficientes “d₁” y “d₂” según Ecuación A.3.4.

$$\begin{aligned} -8,94274074 \cdot 10^{-7} &= d_1 + d_2 \cdot 5 \\ 0 &= d_1 + d_2 \cdot 7 \end{aligned} \quad \text{Ecuación A.3.4}$$

$$\begin{aligned} d_1 &= -3,12995926063 \cdot 10^{-6} \text{ (}\Omega\text{m}^2\text{)} \\ d_2 &= 4,47137037234 \cdot 10^{-7} \text{ (}\Omega\text{m}^2\text{/bar)} \end{aligned}$$

A3.2. AJUSTE DEL MODELO DE LA EFICIENCIA DE FARADAY

Para modelizar la influencia de la temperatura sobre la eficiencia faradaica del sistema, se obtendrán los parámetros “f₁” y “f₂” según la Ecuación A.3.5.

$$\eta_F = \left(\frac{i^2}{f_{11} + f_{12} \cdot T + i^2} \right) (f_{21} + f_{22} \cdot T) \quad \text{Ecuación A.3.5}$$

En primer lugar, se define el área de electrodo y se introducen los datos experimentales, en forma de vector, de eficiencia faradaica y corriente, a una presión y temperatura determinadas. A continuación se establecen los parámetros a determinar, en este caso b(1) y b(2), que se corresponderán a “f₁” y “f₂” respectivamente. El procedimiento es

el mismo para cada temperatura estudiada. En primer lugar, se modela la temperatura de 75°C y posteriormente la temperatura de 55°C.

```
%% Primer modelado. Obtenemos "f1" y "f2" para la temperatura de 75°C
```

```
A = 0.1; %m^2
```

```
Data75 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I7, N7; I8, N8];
```

```
x75 = data75(:,1);
```

```
y75 = data75(:,2);
```

```
modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
```

```
beta0 = [0,0];
```

```
mdl = NonLinearModel.fit(x75, y75, modelfun, beta0)
```

```
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.8. Primera parte para obtener los parámetros “f1” y “f2” con MATLAB (7 bar, 75°C, 35% KOH)

```
%% Segundo modelado. Obtenemos "f1" y "f2" para la temperatura de 55°C
```

```
A = 0.1; %m^2
```

```
Data55 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8];
```

```
X55 = data55(:,1);
```

```
Y55 = data55(:,2);
```

```
modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
```

```
beta0 = [0,0];
```

```
mdl = NonLinearModel.fit(x55, y55, modelfun, beta0)
```

```
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.9. Segunda parte para obtener los parámetros “f1” y “f2” con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

Conocidos estos valores, se puede resolver dos sistemas de dos ecuaciones con dos incógnitas cada uno, de manera que se obtienen los coeficientes “ f_{11} ”, “ f_{12} ”, “ f_{21} ” y “ f_{22} ”, según sistema Ecuación A.3.6 y Ecuación A.3.7.

$$\begin{aligned} 257158,787496612 &= f_{11} + f_{12} \cdot 75 \\ 316221973714785 &= f_{11} + f_{12} \cdot 55 \end{aligned} \quad \text{Ecuación A.3.6}$$

$$\begin{aligned} f_{11} &= 478645,74 \text{ (A}^2/\text{cm}^4\text{)} \\ f_{12} &= -2953,15 \text{ (A}^2/\text{cm}^4\text{ }^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,961088299918475 &= f_{21} + f_{22} \cdot 75 \\ 0,982025065448159 &= f_{21} + f_{22} \cdot 55 \end{aligned} \quad \text{Ecuación A.3.7}$$

$$\begin{aligned} f_{21} &= 1,03960 \text{ (-)} \\ f_{22} &= -0,00104 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

A3.3. AJUSTE DEL MODELO DEL HTO

Para modelizar la influencia de la temperatura sobre el HTO se calculan en primer lugar las constantes C_1 a C_6 a una presión constante, por lo que se tienen en cuenta únicamente la primera parte del modelo (Ecuación A.3.8), la cual se expresa de manera simplificada en los términos “ λ ”, “ μ ” y “ α ”.

$$\begin{aligned} \text{HTO} &= C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp\left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i}\right) \\ \text{HTO} &= \lambda + \mu \cdot \exp\left(\frac{\alpha}{i}\right) \\ \lambda &= C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 \\ \mu &= C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2 \\ \alpha &= C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2 \end{aligned} \quad \text{Ecuación A.3.8}$$

Se comienza el modelado en MATLAB con el ensayo de referencia a 75 °C, para determinar “ λ ”, “ μ ” y “ α ” y posteriormente a 65 °C y 55 °C, de manera que finalmente se obtiene un sistema de 9 ecuaciones con 9 incógnitas.

```
%% Primer modelado. Obtenemos "λ", "μ" y "α" para la temperatura de 75°C

data75 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8; I9, N9];

x75 = data75(:,1);
y75 = data75(:,2);

modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];

mdl = NonLinearModel.fit(x75, y75, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.10. Segunda parte para obtener los parámetros “ λ ”, “ μ ” y “ α ” (influencia de temperatura en el HTO) con MATLAB (7 bar, 75°C, 35% KOH)

```
%% Segundo modelado. Obtenemos “λ”, “μ” y “α” para la temperatura de 65°C

Data65 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8; I9, N9];

x65 = data65(:,1);
y65 = data65(:,2);

modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];

mdl = NonLinearModel.fit(x65, y65, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.11. Segunda parte para obtener los parámetros “ λ ”, “ μ ” y “ α ” (influencia de temperatura en el HTO) con MATLAB (7 bar, 65°C, 35% KOH)

```
%% Tercer modelado. Obtenemos “λ”, “μ” y “α” para la temperatura de 55°C

Data55 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8];

x55 = data55(:,1);
y55 = data55(:,2);

modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];

mdl = NonLinearModel.fit(x55, y55, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.12. Tercera parte para obtener los parámetros “ λ ”, “ μ ” y “ α ” (influencia de temperatura en el HTO) con MATLAB (7 bar, 55°C, 35% KOH)

Incorporando los 3 valores de “ λ ”, “ μ ” y “ α ” obtenidos para cada una de las temperaturas se obtienen un sistema de 9 ecuaciones con 9 incógnitas, con lo que es posible determinar de “ C_1 ” a “ C_6 ”.

$$C_1 = 0,09901 \text{ (-)}$$

$$C_2 = -0,002071 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$C_3 = 1,31064 \cdot 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C}^{-2}\text{)}$$

$$C_4 = -0,08483 \text{ (-)}$$

$$C_5 = 0,00179 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$C_6 = -1,13390 \cdot 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C}^{-2}\text{)}$$

$$C_7 = 1481,45 \text{ (A m}^{-2}\text{)}$$

$$C_8 = -23,60345 \text{ (Am}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$C_9 = -0,25774 \text{ (Am}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}\text{)}$$

Para modelizar la presión incorporamos la segunda parte del modelo según Ecuación A.3.9, con el objetivo de calcular las constantes E_1 a E_9 . Para simplificar dicha ecuación, se establecen los términos “ θ ”, “ σ ” y “ β ” según Ecuación A.3.9.

$$HTO = \lambda + \mu \cdot \exp\left(\frac{\alpha}{i}\right) + \left[\theta + \sigma \cdot \exp\left(\frac{\beta}{i}\right)\right] \quad \text{Ecuación A.3.9}$$

$$\theta = E_1 + E_2 \cdot p + E_3 \cdot p^2$$

$$\sigma = E_4 + E_5 \cdot p + E_6 \cdot p^2$$

$$\beta = E_7 + E_8 \cdot p + E_9 \cdot p^2$$

Se comienza el modelado en MATLAB con el ensayo de referencia a 75 °C, y 7 bares para determinar “ θ ”, “ σ ” y “ β ” y, posteriormente, manteniendo la temperatura constante se realiza el ajuste para 5 bares y 9 bares, de manera que finalmente se obtiene un sistema de 9 ecuaciones con 9 incógnitas.

En el caso del ensayo de referencia, 75°C y 7 bares, los resultados obtenidos para el ajuste de la Ecuación A.3.9, deben coincidir con los resultados obtenidos en el primer modelo ejecutado para la Ecuación A.3.8, por lo que se debe verificar la siguiente condición de continuidad, según Ecuación A.3.10:

$$\frac{E_1 + E_2 \cdot p + E_3 \cdot p^2}{E_4 + E_5 \cdot p + E_6 \cdot p^2} = -\exp\left(\frac{E_7 + E_8 \cdot p + E_9 \cdot p^2}{I}\right) \quad \text{Ecuación A.3.10}$$

$$\left[\theta + \sigma \cdot \exp\left(\frac{\beta}{i}\right)\right] = 0; \text{cuando } i \rightarrow \infty; \theta = -\sigma$$

```
%% Quinto modelado. Obtenemos "θ", "σ" y "β" para la presión de 7 bar y 75 °C

data75 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8];

x75 = data75(:,1);
y75 = data75(:,2);

modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];

mdl = NonLinearModel.fit(x75, y75, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.13. Quinta parte para obtener los parámetros "θ", "σ" y "β" con MATLAB (7 bar, 75°C, 35% KOH)

Se observa que se cumple la ecuación de continuidad, por lo que se continua con las siguientes presión, 5 bares y 9 bares.

```
%% Sexto modelado. Obtenemos "θ", "σ" y "β" para la presión de 5 bar

data5 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8];

x5 = data5(:,1);
y5 = data5(:,2);

modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];

mdl = NonLinearModel.fit(x5, y5, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.14. Sexta parte para obtener los parámetros “ θ ”, “ σ ” y “ β ” con MATLAB (5 bar, 75°C, 35% KOH)

```
%% Sexto modelado. Obtenemos “ $\theta$ ”, “ $\sigma$ ” y “ $\beta$ ” para la temperatura de 9 bar
Data9 = [I1, N1; I2, N2; I3, N3; I4, N4; I5, N5; I6, N6; I7, N7; I8, N8];
X9 = data9(:,1);
Y9 = data9(:,2);
modelfun = @(b,x) (((x(:)./A).^2)./(b(1)+(x(:)./A).^2)).*b(2);
beta0 = [0.1,0];
mdl = NonLinearModel.fit(x9, y9, modelfun, beta0)
plotSlice(mdl)
```

Figura A.3.15. Sexta parte para obtener los parámetros “ θ ”, “ σ ” y “ β ” con MATLAB (9 bar, 75°C, 35% KOH)

Incorporando los 3 valores de “ θ ”, “ σ ” y “ β ” obtenidos para cada una de las presiones se obtienen 9 ecuaciones con 9 incógnitas, con lo que es posible determinar “ E_1 ” a “ E_9 ”.

$$\begin{aligned} E_1 &= 3,71417 \text{ (-)} \\ E_2 &= -0,93063 \text{ (bar}^{-1}\text{)} \\ E_3 &= 0,05817 \text{ (bar}^{-2}\text{)} \\ E_4 &= -3,72068 \text{ (-)} \\ E_5 &= 0,93219 \text{ (bar}^{-1}\text{)} \\ E_6 &= -0,05826 \text{ (bar}^{-2}\text{)} \\ E_7 &= -18,38215 \text{ (-)} \\ E_8 &= 5,87316 \text{ (bar}^{-1}\text{)} \\ E_9 &= -0,46425 \text{ (bar}^{-2}\text{)} \end{aligned}$$

Anexo 4

MODELIZACIÓN EN ASPEN CUSTOM MODELER

Aspen Custom Modeler (ACM) es una herramienta dentro del módulo *Aspen Plus* que es capaz de crear, editar y reutilizar modelos de unidades de proceso usando un código propio. ACM utiliza un lenguaje de modelado propio y fácil de redactar con ecuaciones de ingeniería y editores para íconos. Además, tiene amplias funciones de automatización, lo que simplifica la combinación con otros productos como Microsoft Excel y Visual Basic. En este apartado se presenta el código implementado en *Aspen Custom Modeler* [110].

A4.1. DESARROLLO DE UN MODELO EN *ASPEN CUSTOM MODELLER*

Los pasos a seguir han sido los siguientes:

1. Definición de propiedades y modelos termodinámicos: *Aspen Custom Modeler* comparte una base de datos de propiedades y modelos termodinámicos comunes con *Aspen Plus/Hysys* a través de *Aspen Properties*. Esto proporciona una gran ventaja para los modelos, al garantizar una base consistente para todos los cálculos de propiedad y elimina gran parte del trabajo requerido para configurar los modelos.
2. Definición de la lista de componentes a tener en cuenta en el modelo: Se introduce la lista de componentes que se incluirán en el modelo. Esta lista debe incluir todos los componentes que pueden aparecer en cualquier parte del diagrama de flujo (advertencia, si en el modelo de *Aspen Plus* se añade algún componente más a posteriori puede ocasionar conflictos).
3. Definición de los parámetro y variables fijas: En La Tabla A.4.1 se presenta los parámetros definidos como variables fijas en el modelo, que son parámetros constantes para la simulación y que solo se pueden variar dentro del modelo en ACM.

Tabla A. 4. 1. Variables libres del modelo stack

Parámetros del stack	Valor	unidades	Descripción
Ncell	12	-	Número de celdas del stack
A	0,1	m ²	Área de celda
CpH2O	75	kJ/kmol*k	Calor específico del agua
T	75	°C	Temperatura de funcionamiento del stack
P	7	Bar	Presión de funcionamiento del stack

4. Definición de los parámetro y variables libres: Por su parte en la Tabla A.4.2. se presentan las variables libres del modelo.

Tabla A. 4. 2. Variables libres del modelo stack

Parámetros del stack	Unidades	Descripción
Potencia	W	Potencia suministrada
I	Densidad de corriente	A/m2
Vrev	V	Voltaje reversible
Vcell	V	Voltaje de celda
Intensidad	A	Intensidad de corriente
Caudalnominal_H2	Nm3/h	Caudal nominal de salida de H2
Caudalnominal_O2	Nm3/h	Caudal nominal de salida de O2
Vstack	Voltaje	Voltaje en el stack
Qgen	W	Calor generado
Caudal_HTO	m3/h	Difusión de H2 en corriente de O2
Caudal_electrolito_H2	M3/h	Caudal de electrolito lado H2
Caudal_electrolito_O2	M3/h	Caudal de electrolito lado O2
FH2O	Kmol/h	Flujo molar de entrada de electrolito
Tin	°C	Temperatura de entrada al stack
Pin	Bar	Presión de entrada al stack
Caudal_H2	M3/h	Caudal real de H2
Caudal_O2	M3/h	Caudal real de O2
Rendf	%	Rendimiento faradaico
RendV	%	Rendimiento de voltaje
RendG	%	Rendimiento global
Consumo_Energ	kWh/Nm3	Consumo energético
HTO	%	Porcentaje H2 en la corriente de O2
Agua_consumida	M3/h	Agua consumida en el stack
RhoO	Kmol/m3	Densidad molar en la corriente de O2
RhoH	Kmol/m3	Densidad molar en la corriente de H2
RhoH2O	Kg/m3	Densidad del agua
Top	°C	Temperatura de operación
Qperdidas	W	Perdidas de calor totales

5. Definición de los puertos: Como es necesario para el modelo tener un input en forma de corriente, es necesario vincular las corrientes de las entradas a la entrada del modelo y las corrientes de salida a la salida de modelo. Para hacer esto, los inputs y outputs son definidos como *ports* (puertos). Estos puertos tienen unidades y propiedades definidas, tales como temperatura, presión o composición. Es muy importante definir las constantes del modelo en las mismas unidades de los puertos,

pues todos los cálculos se realizan en esas unidades. Los puertos se definen en la Tabla A.4.3.

Tabla A. 4. 3. Puertos de entrada y salida del modelo stack

Ports	Tipo	Unidades
Inlet	Molefractionport	Kmol/h, °C, bar
Work	Workport	kW
Out_O2	Molefractionport	Kmol/h, °C, bar
Out_H2	Molefractionport	Kmol/h. °C, bar
Qgenout	Heatport	kW
Qper	heatport	kW

Las corrientes de trabajo y calor tienen que estar conexas directamente con sus valores de energía en W y las corrientes de materia tienen que estar definidas en Flujo molar, composición molar, temperatura, presión entalpía molar y flujo volumétrico molar para estar completas para su conexión.

6. Definición de las ecuaciones: Después de definir las variables y los puertos, el corazón del modelo está formado por todas las ecuaciones que predicen el comportamiento del stack traducidas en el código correspondiente. Al final el código es compilado y los grados de libertad (DOF) calculados.

A4.2. CODIGO EN *ASPEN CUSTOM MODELLER*

```

Model ELZPF

Parameter Comp Uses StringParameter
Valid As StringSet;
End

// Allow for mapping of names used in simulator to those in the model
CompH2 As Comp (Description:"Component name for hydrogen");
CompO2 As Comp (Description:"Component name for oxygen");
CompH2O As Comp (Description:"Component name for water");
CompH2.Valid : ComponentList;
CompO2.Valid : ComponentList;
CompH2O.Valid : ComponentList;
CompH2 : "H2";
CompO2 : "O2";
CompH2O : "H2O";

// Parametros//

Ncell as Notype (description:"numero de celdas del stack",Fixed,12);//-
A as area (description:"area de celda",Fixed,0.1);//m2

// variables fijas //

T as temperature (description:"temperatura del ELZ",value:75,spec:fixed);//°C
P as pressure (description:"Presión en el electrolizador",value:7, spec:fixed);//bar
P2 as pressure (description:"Presión en el electrolizador", spec:free);//bar
Tin as temperature (description:"temperatura de entrada", free);
Tin2 as temperature (description:"temperatura de entrada", free);
Top as temperature (description:"temperatura de operación",free);
FH2O as flow_mol (description:"flujo molar de entrada",spec:free);

```



```
// variables libres//

Potencia as power_electric (description:"potencia suministrada",free);// kW
i as Notype(description:"densidad de corriente", spec:free);//A/m2
dens_corriente as Notype (description:"densidad de corriente", spec:free);//A/cm2
Vrev as voltage (description:" voltaje reversible",spec:free);//V
Vcell as voltage (description:"voltaje",spec:Free);//V
Vohmico as voltage (description:"voltage ohmico",spec:Free);//V
Vactivacion as voltage (description:"voltage activacion",spec:Free);//V
Intensidad as hidden current(description:"intensidad",spec:Free);//A
Caudalnominal_H2 as Notype (description:"caudal nominal de H2",spec:Free);//Nm3/h
Caudalnominal_O2 as Notype(description:"Caudal nominal de O2", spec:Free);//Nm3/h
Caudal_H2 as flow_vol (description:"Caudal de H2", spec:Free);//m3/h
Caudal_O2 as flow_vol (description:"Caudal de O2", spec:Free);//m3/h
RendF as percent (description:"rendimiento faradaico",spec:Free);//%
RendV as percent (description:"Rendimiento de voltaje",spec:Free);//%
RendG as percent (description:"Rendimiento de global",spec:Free);//%
Consumo_Energ as Notype (description:" consumo energético", spec:Free);//kWh/Nm3
HTO as percent (description: "Hydrogeno en corriente de O2",spec:free);//%
Vstack as voltage (description: "voltage del stack",spec:free);//v
Qgen as enthflow_small (description:"Calor generado",spec:free);//-
Caudal_HTO as flow_vol (description: "Caudal de H2 en la corriente de O2",spec:Free);//m3/h
Agua_consumida as flow_vol (description: "agua consumida en el electrolizador", spec:free);//m3/h
CpH2O as cp_mol(description:"cp del agua",value:75, spec:fixed);
RhoO as hidden Dens_Mol; // O2 stream molar density (kmol/m3)
RhoH as hidden Dens_Mol; // H2 stream molar density (kmol/m3)
Caudal_electrolito_H2 as flow_mol (description: "caudal molar de electrolito de H2 a la salida",spec:free);//kmol/h
Caudal_electrolito_O2 as flow_mol (description: "caudal molar de electrolito de H2 a la salida",spec:free);//kmol/h
RhoH2O as Dens_mass (description:" densidad del agua", spec:free); //kg/m3
Qperdidas as enthflow_small (description:"Qloss",spec:free);

//Port
Inlet as input molefractionport;
Work as input workport;
Out_O2 as output molefractionport;
Out_H2 as output molefractionport;
Qgenout as output heatport;
Qper as output heatport;

//Work conection//
Potencia = Work.W;

//condiciones de entrada
FH2O = Inlet.F;

//balance de electrolito
Inlet.z (CompH2O)*Inlet.F - Caudalnominal_H2*0.04495 = Caudal_electrolito_H2 + Caudal_electrolito_O2;
Caudal_electrolito_H2 = Caudal_electrolito_O2;

// Ecuaciones//

EqnVoltaje_rever: Vrev=1.5184-1.5421E-3*(T+273.15)+9.523E-5*(T+273.15)*Loge(T+273.15)+9.84E-8*(T+273.15)*(T+273.15)
+0.64629E-5*(T+273.15)*Loge(P*0.99)+2.1946E-5*(P*0.99)-5.5433E-3*((P*0.99)/(T+273.15))-9.5156E-6*((P*0.99)^2/(T+273.15))
+1.3914E-4*((P*0.99)^2/(T+273.15)^3/2)+2.6144E-3*((P*0.99)^2/(T+273.15)^2)-0.4953*((P*0.99)^2/(T+273.15)^3);

EqnVoltaje: Vcell=Vrev+(4.1385E-5+6.88874E-9*T+4.47137E-7*P)*i+0.33824*LOG10((-0.01539+2.00181/T+15.24178/(T)^2)*i+1);

Eqn_Energia: Potencia*1000=Vstack*i*A;

Eqn_Vstack: Vstack=Vcell*Ncell;

Eqn_intensidad: Intensidad= i*A;

Eqn_densidad_corriente: dens_corriente= i /10000;

EqnRendimiento_faradaico: RendF=((i)^2/(478645.74-2953.15*T+i*i))*(1.0396-0.00104*T)*100;

EqnCaudalnominal_H2: Caudalnominal_H2=(RendF/100)*Ncell*((i*A)*0.0000051821)*80.73;

EqnRend_voltaje: RendV=(1.48/Vcell)*100;
|
EqnRend_global: RendG=(RendV*RendF)/100;

Eqn_ConsumoEnergético: Consumo_Energ=(Potencia)/(Caudalnominal_H2);

EqnCaudalnominal_O2: Caudalnominal_O2=Caudalnominal_H2*0.5;

EqnCaudal_H2: Caudal_H2=Caudalnominal_H2*((273.15+T)/273.15)*(1/P);

EqnCaudal_O2: Caudal_O2=Caudalnominal_O2*((273.15+T)/273.15)*(1/P);

Eqn_HTO: HTO=((((0.09901-0.00207*T+1.31064E-5*T^2+(-0.08483+0.00179*T-1.1339E-5*T^2)*EXP((1481.45-23.60345*T
-0.25774*T^2)/i))+ (3.71417-0.93063*P+0.05817*(P)^2+(-3.72068+0.93219*P-0.05826*(P)^2)*EXP((-18.38215+5.87316*P
-0.46425*(P)^2)/i)))*100)*Ncell)/12;
```

```

Eqn_Qgen: Qgen = ((Vcell-1.48)*i*Ncell*A);

Eqn_Caudal_HTO: Caudal_HTO = (HTO/100)*(Caudal_HTO + Caudal_O2);

Eqn_Consumo_agua: Agua_consumida*997.13 = (Caudalnominal_H2*0.0899)/2*18;

Eqn_Tin: (Tin+273) = (T+273) - ((Qgen - Qperdidas)/1000)/(CpH2O*(FH2O/3600));

Eqn_Top: Top = (Tin+T)/2;

Eqn_Vohm: Vohmico = (4.1385E-5+6.88874E-9*T+4.47137E-7*P)*i;

Eqn_Vact: Vactivacion = 0.33824*LOG10((-0.01539+2.00181/T+15.24178/(T^2)*i+1);

Eqn_densidad_agua: RhoH2O = -0.5911*T+1018.6 ;

// Pérdidas de calor

Eqn: Qperdidas = 0.1*Qgen;

// condiciones de salida O2

Out_O2.F = Caudalnominal_O2*0.04465 + Caudal_electrolito_O2 + Caudal_HTO*0.04495;
Out_O2.z (CompO2) = 1-(Caudal_HTO*0.04495/(Caudalnominal_O2*0.04465 + Caudal_electrolito_O2 +Caudal_HTO*0.04495 ))
- (Caudal_electrolito_O2 / (Caudalnominal_O2*0.04465 + Caudal_electrolito_O2 +Caudal_HTO*0.04495)) ;
Out_O2.z (CompH2) = Caudal_HTO*0.04495/(Caudalnominal_O2*0.04465 + Caudal_electrolito_O2 +Caudal_HTO*0.04495 );
Out_O2.z (CompH2O) = Caudal_electrolito_O2 / (Caudalnominal_O2*0.04465 + Caudal_electrolito_O2 +Caudal_HTO*0.04495 ); //

Out_O2.T=T;
Out_O2.P=P;
Call(Out_O2.h) = pEnth_Mol(T,P,Out_O2.z);

//condiciones de salida Qgenout

(Qgen - Qperdidas)/277778 = Qgenout.Q;

//condiciones de salida Qperdidas

(Qperdidas)/277778 = Qper.Q;

// Densidades

Call(RhoO) = pDens_Mol_Vap(T,P,Out_O2.z);
Call(RhoH) = pDens_Mol_Vap(T,P,Out_H2.z);
Out_O2.v = (Caudal_O2+Caudal_HTO+((Caudal_electrolito_O2*18)/RhoH2O))/Out_O2.F;
Out_H2.v = (Caudal_H2-Caudal_HTO+((Caudal_electrolito_H2*18)/RhoH2O))/Out_H2.F;

End

```


BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Alcalde, C. Funez, G. Manjavacas, J. Martín, B. Nieto, F. Romero-Nieva, M. Sanchez y G. Urbano, «El futuro de los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible,» de *I Congreso de Eficiencia Energética Electrica E3PLUS*, Madrid, 2010.
- [2] D. M. Pasquevich, La creciente demanda mundial de energía frente a los riesgos ambientales, Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable (Comisión Nacional de Energía Atómica), 2012.
- [3] J. I. Linares Hurtado y B. Y. Moratilla Soria, El hidrógeno y la energía. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI (Universidad Pontífica Comillas), 2007.
- [4] Asociación para el estudio del Pico del Petróleo y el Gas (ASPO), «El pico de la Extracción,» ASPO, 2007. [En línea]. Available: <http://www.peakoil.net/publications>. [Último acceso: Octubre 2014].
- [5] J. Laherrere, «Shortened world oil & gas production forecasts,» ASPO France, 2013.
- [6] Asociación de empresas de energías renovables (APPA), «Estudio del impacto macroeconómico de las energías renovables en España,» 2017.
- [7] R. A. Bradley, «U.S. Energy and Climate Policy,» Office of Policy & International Affairs. U.S. Department of Energy, 2011. [En línea]. Available: <http://www.oecd.org/env/cc/22476364.pdf>. [Último acceso: Junio 2019].
- [8] T. Khokhar, «Grafica: las emisiones de CO2 aumentaron 60% entre 1990 y 2013,» Banco Mundial, 2017. [En línea]. Available: <https://blogs.worldbank.org/es/opendata/>. [Último acceso: Junio 2019].
- [9] Red Electrica Española, «www.ree.es/es/red21/un-papel-protagonista-en-la-transicion-energetica,» Red Electrica Española, REE. [En línea]. [Último acceso: Junio 2019].

- [10] International Renewable Energy Agency, «Hydrogen from renewable power: technology outlook for the energy transition,» IRENA, Abu Dhabi, 2018.
- [11] M. Sánchez y E. Amores, «Producción de Hidrógeno para el Almacenamiento de Energía Solar Fotovoltaica. ERA SOLAR Fototérmica & Fotovoltaica,» *SAPT Publicaciones Técnicas S.L.*, vol. 181, pp. 28 - 38 , 2014 .
- [12] Hydrogen Council, «How hydrogen empowers the energy transition,» 2017.
- [13] M. Ball y M. Wietschel, «The future of hydrogen-opportunities and challenges,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 615-627, 2009.
- [14] L. Bertuccioli, Chan A, D. Hart, F. Lehner y E. Madden, «Study on development of water electrolysis in the European Union,» Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, 2014.
- [15] Fundación del Hidrógeno de Aragón, Tecnologías de hidrógeno y pilas de combustible, SEAS, 2009.
- [16] R. Vásquez y F. Salinas, «Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile,» Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Santiago de Chile, 2018.
- [17] J. J. Troya Calatayud, L. Carral Couce, C. Álvarez Feal y M. J. Rodríguez Guerreiro, *Estudio comparativo del uso del hidrogeno frente a combustibles fósiles en motores de combustion interna en buques (Tesis Doctoral)*, Universidad de Coruña: Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica, 2015.
- [18] G. San Miguel, J. Dufour, J. A. Calles y J. A. Botas, «La economía del hidrogeno 2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible,» Asociación Española de Científicos, 2006.
- [19] J. Otero de Becerra y B. Yolanda Moratilla Soria, Hidrógeno y pilas de combustible: estado actual y perspectiva inmediata, Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI : Universidad Pontificia Comillas, Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI), D.L., 2010.
- [20] W. Ruettinger, O. Ilinich y R. Farrauto, «A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications,» *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 61-65, 2003.

- [21] W.-Y. Chen, J. Seiner, T. Suzuki y M. Lackner, Handbook of climate change mitigation., Springer-Verlag, 2012.
- [22] J. Holladay, J. Hu, D. King y Y. Wang, «An overview of hydrogen production technologies,» *Catalysis Today*, vol. 139, pp. 244-260, 2009.
- [23] A. Ghimire, L. Frunzo, F. Pirozzi, E. Trably, R. Escudie, P. N. Lens y G. Esposito, «A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: process parameters and use of by-products,» *Applied Energy* , vol. 144, pp. 73-95, 2015.
- [24] Z. Houcheng, L. Gouxing y C. Jincan, «Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 10852-858, 2010.
- [25] A. Buttler y H. Spliethoff, «Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquid: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2440-54, 2018.
- [26] A. Ursúa, L. Gandía y P. Sanchis, «Hydrogen production from water electrolysis: Current Status and Future Trends,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, nº 2, pp. 410-426, 2011.
- [27] A. Roy, S. Watson y D. Infield, «Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 31, p. 1964 – 1979, 2006.
- [28] M. Mori, T. Mrzljak, B. Drobnic y M. Sekavcnik, «Integral characteristics of hydrogen production in alkaline electrolyzers,» *Journal of Mechanical Engineering*, vol. 59, nº 10, pp. 585-94, 2013.
- [29] G. Saur, «Wind-to-Hydrogen Project: Electrolyzer Capital Cost Study,» NREL National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [30] C. Bourasseau, P. Bouamama y O. Pierre, «Low-temperature electrolysis system modelling: A review,» *Renew Sust Energ Rev*, vol. 78, pp. 280-300, 2017.
- [31] E. Michael y J. Hanyack, *Chemical process simulation and the Aspen HYSYS v8.3. software*, Department of Chemical Engineering Bucknell University Lewisburg PA, 2013.

- [32] L. Gandia, G. Arzamendi y P. Dieguez, *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Oxford: Elsevier, 2013.
- [33] M. Rosa Iglesias, *Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica*, E. S. d. I. d. Sevilla, Ed., Universidad de Sevilla, 2003.
- [34] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes y K. Scott, «Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: review,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 37, nº 4, pp. 3358-72, 2012.
- [35] A. Ursua, L. Marroyo, E. Gubía, L. Gandía, P. Diéguez y P. Sanchis, «Influence on the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser,» *Int J Hydrogen energy*, vol. 34, pp. 3221-33, 2009.
- [36] C. Coutanceau, S. Baranton y T. Audicho, *Hydrogen electrochemical production- A volume in hydrogen energy and fuel cells primers*, Academic Press, 2018.
- [37] P. Diéguez, A. Ursúa, P. Sanchis, C. Sopena, E. Guelbenzu y L. Gandía, «Thermal performance of a comercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 33, nº 24, pp. 7338-7354, 2008.
- [38] E. Amores, J. Rodríguez y C. Carreras, «Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 13063-078, 2014.
- [39] K. Zeng y D. Zhang, «Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, pp. 307-26, 2010.
- [40] M. Pourbaix, J. Van Muylder y N. Zoubov, «Electrochemical proprieties of the platinum metal: a new approach to studies of corrosion resistance and cathodic protection,» *Platinum Metals Rev*, vol. 2, nº 3, pp. 47-53, 1959.
- [41] A. Smith y M. Newborough, «Low-cost polymer electrolysers and electrolyser implementation scenarios for carbon abatement,» Heriot-Watt University, Edimburgo, 2004.

- [42] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller y M. Koppe, *Power-to-Gas: Technology and Business Models*, Springer, 2014.
- [43] P. Moseley y J. Garche, *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Elsevier, 2014.
- [44] P. K. Shen, C. Y. Wang, S. P. Jiang, X. Sun y J. Zhang, *Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies*, Boca Raton, EEUU: CRC Press, 2015.
- [45] F. Marangio, M. Santarelli y M. Cali, «Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1143-58, 2009.
- [46] M. D. Mat, K. Aldas y O. J. Ilegbusi, «A two-phase flow model for hydrogen evolution in an electrochemical cell,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 1015-1023, 2004.
- [47] P. Mandin, A. A. Aissa, H. Roustan, J. Hamburguer y G. Picard, «Two-phase electrolysis process: From the bubble to the electrochemical cell properties,» *Chemical Engineering and Processing -Process intensification*, vol. 47, pp. 1926-1932, 2008.
- [48] N. Nagai, M. Takeuchi y M. Nakao, «Influences of Bubbles between Electrodes onto Efficiency of Alkaline Water Electrolysis,» *Proceedings of PSFVIP (Flow Visualization and Image Processing)*, 2003.
- [49] A. Godula-Jopek, *Hydrogen production by electrolysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015.
- [50] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari y Y. Kiros, «Advanced alkaline water electrolysis,» *Electrochimica Acta*, vol. 82, nº 1, pp. 384-91., 2012.
- [51] J. R. López Ramírez, *Modelo dinámico de un electrolizador alcalino*, Sevilla: Universidad de Sevilla, 2008.
- [52] D. Hall, «Alkaline water electrolysis anode materials,» *J Electrochem Soc*, vol. 132, pp. 41-48, 1985.
- [53] Y. Leng, G. Chen, A. J. Mendoza, T. B. Tighe, M. A. Hickner y C.-Y. Wang, «Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 9054-9057, 2012.

-
- [54] [En línea]. Available: <https://www.preciooro.com/precio-niquel.html>. [Último acceso: Agosto 2019].
- [55] «Gráficos de precios de platino gramo,» [En línea]. Available: <https://www.coininvest.com/es/graficos/precio-del-platino/gramo/>. [Último acceso: Agosto 2018].
- [56] R. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk y S. J. Thorpe, «A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures.,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 359-64, 2007.
- [57] D. Pletcher y X. Li, «Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 37, nº 9, pp. 15089-104, 2011.
- [58] L. Xiao, S. Zhang, J. Pan, C. Yang, M. He, L. Zhuang y J. Lu, «First implementation of alkaline polymer electrolyte water electrolysis working only with pure water,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 7869-71, 2012.
- [59] M. Paidar, V. Fateev y K. Bouzek, «Membrane electrolysis - History, current status and perspective,» *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 737-756, 2016.
- [60] J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, J. Žitka y K. Bouzek, «Polymer anion selective membranes for electrolytic splitting of water. Part I: stability of ion-exchange groups and impact of the polymer binder,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, pp. 1043-52, 2011.
- [61] Al Noor Est., «Hydrogen Gas Generation Plant,» [En línea]. Available: <http://www.alnooroils.com/en/post.php?id=26>. [Último acceso: 10 Mayo 2015].
- [62] M. A. Laborde y F. Rubiera González, *La energía del hidrógeno*, Madrid: CYTED, 2010.
- [63] «Proyecto Hydrogen from RES: pressurised alkaline electrolyser with high efficiency (RESelyser),» [En línea]. Available: <http://www.reselyser.eu/>. [Último acceso: Enero 2019].
- [64] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou y G. N. Karagiorgis, «A review on water electrolysis,» Centre for Renewable Energy Sources (CRES), 2004.
- [65] Hydrogenics, «<http://www.hydrogenics.com>,» [En línea].
-

-
- [66] Erredue, «<http://www.erreduegas.it>,» [En línea].
- [67] ELT, «<http://www.elektrolyse.de>,» [En línea].
- [68] L. Grond, S. P y J. Holstein, «System Analysis Power to Gas. Technology Review,» DNV KEMA Energy & Sustainability, Groningen, 2013.
- [69] X. Li, F. Walsh y D. Pletcher, «Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density alkaline water electrolyzers,» *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, pp. 1162-1167, 2011.
- [70] R. Singh, Mishra, D, A. Sinha y A. Singh, «Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis,» *Electrochem commun*, vol. 9, pp. 1369-1373, 2007.
- [71] D. Pletcher, X. Li y S. Wang, «A comparison of cathodes for zero gap alkaline water electrolyzers for hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 7429-7435, 2012.
- [72] M. Kaninski, V. Nikolic, G. Tasis y Z. Rakicevic, «Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species,» *International of Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 703-709, 2009.
- [73] J. Fischer, H. Hofmann, G. Luft y H. Wendt, «Fundamental investigations and electrochemical engineering aspects concerning an advance concept for alkaline water electrolysis,» *AIChE Journal*, vol. 28, pp. 21-23, 2003.
- [74] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura y I. Nagashima, «Basic study of alkaline water electrolysis,» *Electrochimica Acta*, vol. 100, pp. 249-256, 2013.
- [75] C. C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi y M. Comotti, «Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, nº 5, p. 1378–1381, 2014.
- [76] J. C. Ganley, «High temperature and pressure alkaline electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3604-3611, 2009.
- [77] M. Hammoudi, C. Henao, K. Agbossou, Y. Dubé y M. Doumbia, «New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13895-913, 2012.
-

- [78] C. Henao, K. Agbossou, M. Hammoudi y A. Cardenas, «Simulation tool based on a physics model and an electrical analogy,» *Journal of Power Sources*, vol. 250, pp. 58-67, 2014.
- [79] W. Hug, J. Divesek, J. Mergel, W. Seeger y H. Steeb, «Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 17, pp. 699-705, 1992.
- [80] O. Ulleberg, «Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 21-23, 2003.
- [81] S. Busquet, C. Hubert, J. Labbé, D. Mayer y R. Metkemeijer, «A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fue cell,» *J Power of Sources*, vol. 13, pp. 41-48, 2004.
- [82] T. Anderson, P. Vijai y M. Tade, «An adaptable steady state Aspen Hysys model for methane fueled oxide fuel cell,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, pp. 295-307, 2014.
- [83] M. Hauck, S. Herrmann y H. Spliethoff, «Simulation of a reversible SOFC with Aspen Plus,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 10329-40., 2017.
- [84] R. Rivera-Tinoco, M. Farran, C. Bouallou, F. Auprete, S. Valentin, P. Millet y J. Ngameri, «Investigation of power-to-methanol processes coupling electrolytic hydrogen production and catalytic CO2 reduction,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 4546-59, 2016.
- [85] K. JaeHwa, Y. DuckJoo y H. Chang, «Simple electrolyzer model development for high-temperature electrolysis system analysis using solid oxide electrolysis cell,» *J of Nuclear Science and Technology*, vol. 47, nº 7, pp. 590-607, 2010.
- [86] J. Vanhanen y P. Lund, «Computational approaches for improving seasonal storage systems based on hydrogen technologies,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 13, pp. 575-85, 1995.
- [87] W. Hug, H. Bussmann y A. Brinner, «Intermittent operation and operation modeling of alkaline electrolyzer,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 18, nº 12, pp. 973-7, 1993.
- [88] E. Cepeda, Desarrollo de una metodología de cálculo que permita diseñar o evaluar los separadores a ser instalados en las estaciones de flujo. PDVSA-

- ANACO, U. c. d. Venezuela, Ed., Caracas: Universidad Central de Venezuela, 2003.
- [89] P. & a. Buthod, Process Component Design. Capítulo 6: Process Vessels, U. d. Tulsa, Ed., Oklahoma.
- [90] EU FP5-EESD funded project ENG2-CT-2002-20657, «The fuel cell testing and standardization network,» FCTESTNET test procedures (draft v1.4), 2006.
- [91] J. R. Taylor, An Introduction to Error Analysis, 2ª Ed, U. S. Books, Ed., Sausalito, CA: University Science Books, 1997.
- [92] M. Sánchez, D. Hidalgo, R. Quintana y F. Saiz, «Influence of the design of liquid-gas separators in the operation of an alkaline water electrolysis system for hydrogen production: evaluation and optimization,» de *2nd ADEL International Workshop*, Ajaccio (France), 2013.
- [93] P. Haug, M. Koj y T. Turek, «Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 15, pp. 9406-18, 2017.
- [94] H. Janssen, J. Bringmann, B. Emonts y V. Schroeder, «Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers,» *Int of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 759-770, 2004.
- [95] S. Mazloomi y N. Sulaiman, «Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 4257–4263, 2011.
- [96] U. Fischer, A. Voigt, D. Tannert, C. Ziemis y H. Krautz, «Alkaline pressure electrolysis-advantages and disadvantages,» de *Proceedings of 21st World Hydrogen Energy Conference*, Zaragoza (Spain), 2012.
- [97] K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori y K. Ito, «Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis,» *Journal of Power Sources*, vol. 132, pp. 64-70, 2004.
- [98] M. Huete Guzmán y D. Guinea Díaz, Ensayo de un electrolizador, Madrid: Universidad Pontificia Comillas, 2012.
- [99] C. Carreras Martínez, E. Amores Vera y M. Á. Caminero Torija, Estudio del comportamiento de celdas de electrólisis alcalina para producción de hidrógeno

mediante el uso de fuentes renovables, Proyecto fin de carrera. Escuela técnica superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Castilla-La Mancha, 2013.

- [100] Universidad de Murcia, «Tema 4. Modelos y modelización,» de *Modelización de sistemas ambientales*, 2008.
- [101] W. Griesshaber y F. Sick, «Simulation des Wasserstoff-Sauerstoff-Systems mit PV-anlage für das energieautarke Solarhaus. Abteilung Systemtechnik/Simulation,» *Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme*, 1991.
- [102] S. Møner, «Seasonal storage of solar energy for self-sufficient buildings with focus on hydrogen systems [PhD dissertation],» *Norwegian Institute of Technology*, 1995.
- [103] A. Ursúa y P. Sanchis, «Static-dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced water electrolysis,» *Int J of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 12598-614, 2012.
- [104] P. Artuso, R. Gammon, O. F y S. Watson, «Alkaline electrolyzers: model and real data analysis,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 13, pp. 7956-62, 2011.
- [105] A. Salami Tijani, N. A. Binti Yusup y A. Abdol Rahim, Mathematical modeling and simulation analysis of advanced alkaline electrolyzer system for hydrogen production, vol. 15, Selangor: Elsevier, 2014, pp. 799-807.
- [106] R. L. LeRoy, C. T. Bowen y D. J. LeRoy, «The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis,» *J Electrochem Soc*, vol. 127, pp. 1954-1962, 1980.
- [107] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li y H. Wang, PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications, Boca Raton (EEUU): CRC Press, 2016.
- [108] I. The MathWorks, «www.mathworks.es,» [En línea]. [Último acceso: 8 Junio 2015].
- [109] Hyprotech ASPENTECH, HYSYS 3.2. User Guide, ASPENTECH, 2003.
- [110] Aspen Technology, Inc. , « Jump Start: Aspen Custom Modeler v8.0. A brief tutorial.,» 2015.
- [111] I. Aspen Technology, *Jump Start: Aspen Custom Modeler v8.0. A brief tutorial.*, 2015.

- [112] W. Hensen, «Embedding equation oriented models of process unit operations in a sequential modular flowsheet simulator,» Delft University of Technology, October 2005.
- [113] A. E. R. L. C.-J. C. Sánchez M, «Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15 kW alkaline water electrolyzer,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43(45), pp. 20332-45, 2018.
- [114] C. Romero y Y. Carranza, «Elementos de diseño de sistemas de enfriamiento de motores de combustión interna,» *Scientia et Technica Año XIII, Universidad Tecnológica de Pereira*, vol. 34, pp. 261-66, 2007.
- [115] I. Dincer y Y. Cengel, «Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering,» *Entropy*, vol. 3, pp. 116-149, 2001.
- [116] J. Stempien, O. Ding, Q. Sun y S. Chan, «Energy and exergy analysis of Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) working as a CO₂ mitigation device,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 14518-527, 2012.
- [117] M. Sánchez, J. L. Valverde y P. Sánchez, Análisis energético y exergético de un sistema de electrólisis de tecnología PEM para la producción de hidrógeno mediante fuentes de energías renovables, P. f. d. m. M. e. I. d. p. q. y. m. Universidad de Castilla La Mancha, Ed., Universidad de Castilla La Mancha, 2010-2011.
- [118] E. Martinez y R. J. Rivas, «Propuesta de un sistema dual de alimentacion con oxihidrogeno y gasolina en un MCI,» Universidad de El Salvador, Ciudad Universitaria, El Salvador, Septiembre 2010.
- [119] T. Kotas, The Exergy Method of thermal Plant Analysis, Tiptree, Exxex: Anchor Brendon Ltd, 1985.
- [120] A. Al-Ghandoor, P. Phelan, R. Villalobos y J. Jaber, «Energy and exergy utilizations of the U.S. manufacturing sector,» *Energy*, vol. 35, pp. 3048-65, 2010.
- [121] T. Leo, J. Durango y E. Navarro, «Exergy análisis of PEM fuel cells for marine applications,» *Energy*, vol. 35, pp. 1164-71., 2010.
- [122] M. Ni, M. Leung y D. Leung, «Energy and exergy analysis of production by solid oxide steam electrolyzer plant,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4648-60, 2007.

- [123] H. Caliskan, I. Dincer y A. Hepbasli, «Energy, exergy and sustainability analyses of hybrid renewable energy based hydrogen and electricity production and storage systems: Modelin and case study,» *Applied Thermal Engineering*, pp. 1-15, 2012.
- [124] C. Clemente-Jul, M. Sánchez y L. Rodríguez, «Modelado de sistemas de electrolisis alcalina para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables,» *Anales de la Real Academia de Doctores de España (RADE)*, vol. 3, pp. 19-36, 2018.
- [125] L. Grond, P. Schulze y J. Holstein, «System Analysis Power to Gas. Technology Review,» DNV KEMA Energy & Sustainability, Groningen, 2013.
- [126] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (FCH2 JU), «Development of Business Cases for Fuel Cells and Hydrogen Applications for Regions and Cities,» Roland Berger, Brussels, 2017.
- [127] U.-E. ISO/IEC, «Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración,» AENOR, Madrid, 2000.
- [128] International Organization for Standardization, *ISO 3534-1 Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general*, ISO, Ed., 2006.
- [129] Joint Committee for Guides in Metrology, *JCGM 200:2012. International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, ISO, Ed., 2012.
- [130] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), *JCGM 100:2008. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, I. O. o. Standardization, Ed., 2008.
- [131] J. Lejarza, «Análisis de la varianza: ANOVA (un factor),» Universitat de Valencia, 2011.