

## Modelado y simulación de sistemas de producción de hidrógeno vía electrolisis alcalina a partir de energías renovables

M. Sánchez<sup>1</sup>, E. Amores<sup>1</sup>, L. Rodríguez<sup>2</sup>, C. Clemente-Jul<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional del Hidrógeno, Prolongación Fernando el Santo s/n, 13500 Puertollano, Ciudad Real, España

<sup>2</sup>Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Urb. El bosque, 28670 Villaviciosa de Odón, Madrid, España

<sup>3</sup>Dpto. Energía y Combustibles, ETSI Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Ríos Rosas 21, 28003 Madrid

**RESUMEN:** Este trabajo presenta un modelo para la simulación de sistemas de electrolisis alcalina, que permitirá evaluar su comportamiento termodinámico mediante un análisis energético y exergético. Este tipo de análisis, que incluye todo el balance de planta, tiene como objetivo identificar las fuentes de pérdida de energía y la detección de posibles mejoras, para la optimización del proceso. El modelo ha sido implementado utilizando el simulador de procesos HYSYS ASPENTECH. No obstante, dado que en este programa no existe una unidad de operación específica con la que poder realizar la simulación de las celdas de electrolisis, se ha desarrollado además un modelo matemático mediante MATLAB, integrado en HYSYS como una subrutina, que permite describir el comportamiento electroquímico de las celdas. El modelo ha sido validado experimentalmente y constituye una herramienta de apoyo para la optimización y escalado de sistemas de electrolisis alcalina.

**ABSTRACT:** This research work shows a model to simulate alkaline electrolysis systems with the objective of evaluating the thermodynamic performance of the system through a detailed energy and exergy analysis. This analysis includes the operation of all components in the system and has as aim to identify the sources of energy losses and find the key points to optimize the process. The model has been implemented in a process simulator, namely HYSYS ASPENTECH. As this type of simulators are not able to simulate the electrolysis cells, a mathematical model of the curve polarization has been developed using MATLAB and integrated in HYSYS, as a submodel, in order to describe the electrochemical performance of the cells. The completed model has been validated experimentally. The results of the present study can further be applied to perform process optimization to maximize the cost-effectiveness of alkaline electrolysis system for hydrogen production.

**Palabras clave:** electrolisis, simulación, eficiencia, exergía, energías renovables

**Keywords:** electrolysis, simulation, efficiency, exergy, renewable energy

### 1. INTRODUCCIÓN

La electrolisis alcalina es la tecnología más madura y desarrollada hasta la fecha de todas las tecnologías de producción de hidrógeno vía electrolítica. Este tipo de sistemas usan catalizadores basados normalmente en Ni, Co o Ru, lo que hace que los costes sean relativamente bajos, razón por la cual ha sido la tecnología de electrolisis más empleada en las últimas décadas a gran escala [1].

Diferentes fabricantes de electrolizadores alcalinos han comercializado sus equipos durante años con capacidades de producción de hasta 760 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> (escala de MW). Estos sistemas comerciales utilizan, generalmente, una disolución acuosa de KOH al 25-30% wt como electrolito y un diafragma poroso (Zirfon, es el más utilizado) como separador entre cámara anódica y catódica. En cuanto a las condiciones de operación, suelen trabajar a temperaturas entre 65-100 °C y presiones típicas

alrededor de 25-35 bar. Las eficiencias globales de los sistemas están en el orden de 47-82 % respecto al HHV (High Heating Value) del hidrógeno, trabajando a densidades de corriente de 0.2-0.4 A/cm<sup>2</sup>. El funcionamiento está limitado en la práctica a un rango de operación del 20-100% 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/cm<sup>2</sup>) [2].

A nivel experimental, son muchos los proyectos demostrativos de electrolizadores alcalinos que han sido desarrollados hasta la fecha. Estos proyectos a escala real revelan la necesidad de mejorar la eficiencia, la durabilidad y la fiabilidad de los electrolizadores para poder trabajar con energías renovables [3]. Las cargas variables junto con apagados y encendidos frecuentes, reducen la durabilidad de los mismos, disminuyendo la calidad del gas obtenido y alcanzando menores eficiencias.

Con el objetivo de solventar las desventajas de la electrolisis alcalina, en los últimos años los esfuerzos en I+D se han centrado principalmente en [1]:

- Desarrollo de materiales avanzados para mejorar la actividad catalítica en los electrodos, reduciendo los sobrevoltajes tanto para la reacción catódica como para la anódica.

- Minimización del espacio entre los electrodos y mejores configuraciones de celda para reducir las pérdidas óhmicas y trabajar a altas densidades de corriente. Actualmente, esta distancia suele ser inferior a 1 mm, y el objetivo es celdas “zero-gap”.

- Desarrollo de membranas de intercambio aniónico (AEM), eliminando de este modo el uso de electrolito líquido, reduciendo los sobrevoltajes óhmicos y disminuyendo la difusión (crossover).

Aunque el stack (celdas) de electrolisis es el corazón del sistema, hay que tener en cuenta que el diseño, configuración y control de los diferentes elementos del balance de planta (BoP) van a influir en el comportamiento de las celdas de electrolisis, así como en el coste, eficiencia y vida útil del sistema global de manera significativa.

Este trabajo presenta un modelo para la simulación de sistemas de electrolisis alcalina que permitirá evaluar el comportamiento termodinámico del sistema, identificando las fuentes de pérdida y las posibles mejoras para la optimización del proceso, con el objeto de obtener una alta eficiencia técnica al coste más bajo posible.

## 2. MODELADO DE UN ELECTROLIZADOR

Para la implementación de este modelo se ha utilizado uno de los simuladores de flujo más potentes existentes hoy en día, HYSYS ASPENTECH. En el caso de HYSYS, como de otros simuladores químicos, no existe una unidad de operación específica con la que poder realizar la simulación de las celdas de electrolisis. Por lo tanto, ha sido necesario desarrollar un modelo matemático mediante MATLAB, que permita simular el comportamiento electroquímico de las celdas e integrarlo en HYSYS como una subrutina.

### 2.1. Modelo electroquímico

El comportamiento electroquímico de un electrolizador puede ser descrito utilizando un modelo semi-empírico de corriente-tensión. Entre los diferentes modelos matemáticos reportados en bibliografía sobre la curva de polarización de un electrolizador alcalino, destaca el modelo propuesto por Ulleberg [3], que permite calcular el voltaje total de un electrolizador de acuerdo con los parámetros "s" (V) y "t" (m<sup>2</sup>/A) relacionados con los

sobrepotenciales de activación y "r" (Ω·m<sup>2</sup>) para los sobrevoltajes óhmicos:

$$r = r_1 + r_2 \cdot T \quad (1)$$

$$t = t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \quad (2)$$

No obstante, el modelo original desarrollado por Ulleberg [3] sólo considera como parámetro de operación la temperatura (T), manteniendo como constantes otras variables de interés. Con el objetivo de obtener un modelo más amplio, la ecuación se ha modificado para incluir la presión (p) y la concentración de electrolito (M). Para ello se han incorporado dos parámetros adicionales sobre el modelo original: "j" (Ω·m<sup>2</sup>) y "d" (Ω·m<sup>2</sup>), que representan respectivamente, la variación de los sobrevoltajes óhmicos en función de la concentración y presión del electrolito:

$$j = j_1 + j_2 \cdot M + j_3 \cdot M^2 \quad (3)$$

$$d = d_1 + d_2 \cdot p \quad (4)$$

Incorporando los diferentes parámetros sobre el modelo original, la tensión resultante será la suma del voltaje reversible, calculado para cada presión y temperatura según las variaciones que se producen en la energía libre de Gibbs, y las diferentes irreversibilidades del proceso:

$$V = V_{rev} + (r + j + d) \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1) \quad (5)$$

Las diferentes constantes del modelo han sido calculadas por medio de una regresión no lineal, utilizando MATLAB, a partir de los datos experimentales obtenidos para la curva de polarización [4]. Para confirmar la precisión del modelo, el error RMS también ha sido calculado, con un resultado de 6.18 mV/celda.

### 2.2. Modelo del balance de planta

En la Figura 1, se muestra el esquema empleado para la simulación del proceso objeto de estudio.

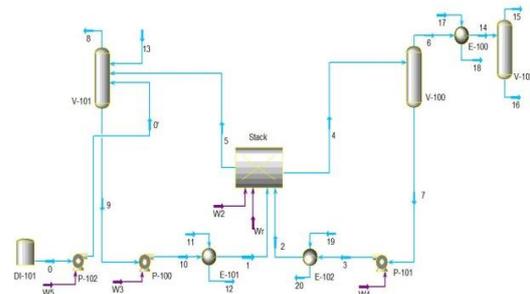


Fig. 1. Diagrama de flujo del electrolizador alcalino en HYSYS

El elemento principal en el que se basa todo el proceso, es el stack de electrólisis, donde se realiza la disociación del agua aportada al sistema en forma de un flujo continuo. La aplicación de una corriente eléctrica continua, provoca la ruptura de la molécula de agua y la consiguiente generación de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. Los gases generados abandonan el stack inmersos en el electrolito en forma de burbujas y son llevadas a unos depósitos-separadores, de manera que la corriente bifásica gas-electrolito, se separa en una corriente gaseosa por la parte de arriba, hidrógeno u oxígeno, dependiendo del depósito y por fondos se obtiene el electrolito, que es recirculado de nuevo a las celdas electroquímicas, mediante una bomba de recirculación. Antes de ser introducido de nuevo al stack pasa por un intercambiador de calor para su enfriamiento, de manera que se mantenga la temperatura de las celdas de electrólisis. Por su parte, el hidrógeno que abandona el depósito-separador pasa por un condensador para enfriar la corriente y condensar el máximo arrastre de agua que lleva la corriente, eliminándolo posteriormente en una trampa de condensados. El agua recuperada es desechada del proceso.

### 2.3. Eficiencias energéticas y exergéticas

El análisis exergético proporciona una medida de cómo el funcionamiento de un sistema se acerca a la idealidad. El balance de exergías es un método muy útil a la hora de valorar el rendimiento energético de una instalación, ya que da una visión más amplia que el simple balance energético, evaluando las pérdidas de energía en el proceso [5].

La eficiencia energética del sistema,  $\eta_{sis}$ , vendrá dada por la cantidad de energía contenida en el hidrógeno que es producido frente a la cantidad total de energía que es suministrada al sistema, según Ecuación (6). Por su parte, la eficiencia exergética,  $\Psi_{sis}$ , será la relación entre la exergía contenida en el hidrógeno y la exergía que ha sido aportada al sistema, según Ecuación (7).

$$n_{SIS} = \frac{n_{H_2,prod} \cdot LHV}{W_{elec} + Q_{heat} + W_p} \quad (6)$$

$$\Phi_{SIS} = \frac{n_{H_2,prod} \cdot EX_{H_2,prod}}{EX_{W_{elec}} + EX_{heat} + EX_{W_p}} \quad (7)$$

Donde  $n_{H_2}$  es el flujo de hidrógeno producido, LHV es el poder calorífico inferior del  $H_2$ ,  $W_{elec}$  es la energía eléctrica suministrada,  $Q_{heat}$  es la energía térmica y  $W_p$  el trabajo asociado a las bombas; E es la correspondiente exergía de las variables en el denominador de la Ecuación (6) y  $EX_{H_2}$  es la exergía contenida en el hidrógeno.

### 3. BANCO DE ENSAYOS DE ELECTROLISIS ALCALINA DE 15 kW

Para conseguir los objetivos propuestos en este estudio, se utilizará como herramienta experimental un banco de ensayos de celdas de electrólisis alcalina de 15 kW eléctricos, Figura 2.



Fig. 2. Banco de ensayos de electrólisis alcalina de 15 kW desarrollado por el CNH2

Dicho banco de ensayos, ha sido desarrollado por el CNH2 y se compone de los siguientes sistemas principales:

- Balance de planta ① que comprende todo el equipamiento e instrumentación necesaria para operar y testear los stacks de electrólisis alcalina. Incluye sistema de control para monitorizar y controlar las principales variables del proceso y garantizar la seguridad de la planta.
- Dos fuentes programables DC ② para suministrar la energía al stack, que pueden ser conectadas en serie o en paralelo.
- Campana extractora ③ que asegura la dilución de cualquier posible atmósfera explosiva.
- Sistemas auxiliares como la refrigeradora ④ para mantener la temperatura de operación del stack, suministro de nitrógeno ⑤ para purgado e inertización y sistema de agua desionizada ⑥ con conductividad de calidad tipo ASTM II.

Tabla 1. Principales características técnicas del banco de ensayos

Característica técnica	Valor
Capacidad de producción	2,5 Nm <sup>3</sup> /h
Máxima presión de operación	30 bar
Máxima temperatura de operación	80 ° C
Rango voltaje	0-120 V
Rango Intensidad	0-500 A
Potencia Máxima	15000 W

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Resultados y validación del modelo 0D

En la Figura 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de electrolito, así como

el ajuste realizado con el modelo 0D de la curva de polarización.

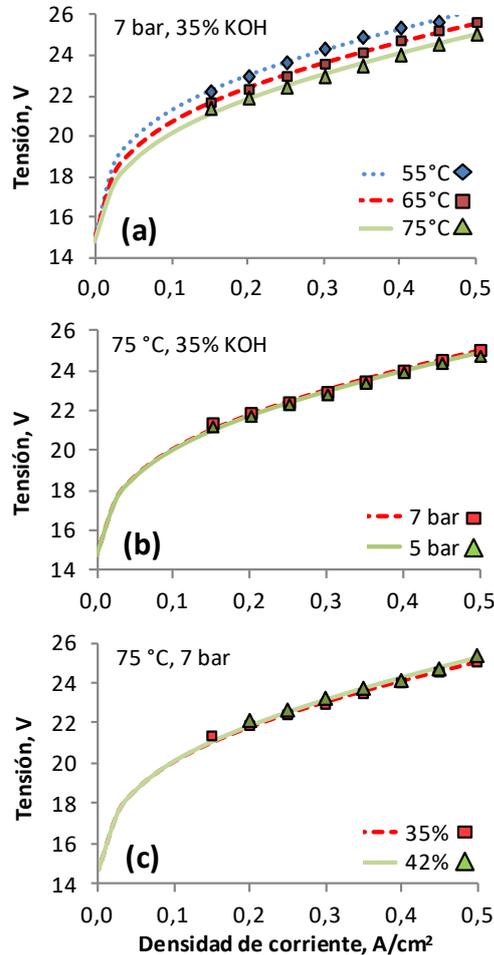


Fig. 3. Curvas de polarización obtenidas experimentalmente (puntos) y con el modelo (línea) a diferentes temperaturas (a), presiones (b) y concentraciones de electrolito (c)

#### 4.2. Análisis energético y exergético

En la Figura 4 se muestran las eficiencias energéticas y exergéticas obtenidas para el caso en el que el sistema funciona a 75 °C, 7 bar y 35 % KOH. Como puede observarse, las eficiencias obtenidas tienen valores muy parecidos, debido a que el principal componente de energía que entra al sistema es energía eléctrica, la cual conserva el 100% de su exergía. A una densidad de corriente de 0,3 A/cm², la eficiencia energética tiene un valor de un 67,3 % y la eficiencia exergética se encuentra en torno al 65,1 %.

El análisis exergético por componentes, mostrado en la Figura 5, demuestra que el proceso tiene una elevada destrucción de exergía debido a las irreversibilidades de las celdas de electrolisis, que se traducen en producción de calor que es necesario disipar. De esta manera, los componentes de mayor

destrucción de exergía son los intercambiadores de calor que enfrían el electrolito recirculado al stack, manteniendo de esta manera, una temperatura adecuada de funcionamiento. Por lo que especial atención, debería ser puesta en el diseño y optimización de estos equipos.

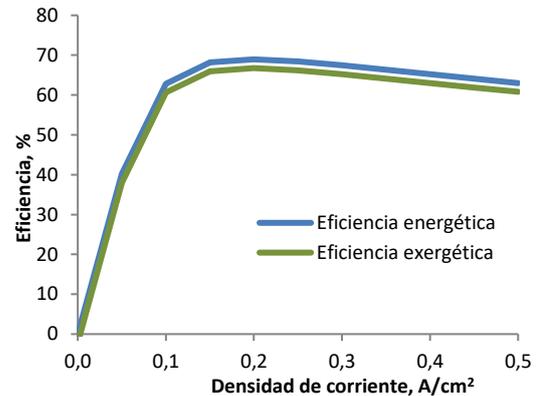


Fig. 4. Eficiencia energética y exergética en el punto nominal

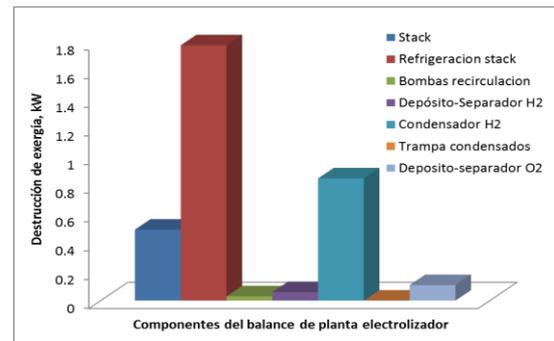


Fig. 5. Destrucción de exergía por componentes

#### Agradecimientos

El trabajo descrito ha sido realizado en el CNH2, cuya financiación procede del *Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO)*, *Junta de Comunidades Castilla-La Mancha (JCCM)* y *Fondos Europeos de Desarrollo Regional (FEDER)*.

#### Bibliografía

- [1] K. Zeng, D.Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 207-326
- [2] B. L, C. A, *Study on development of water electrolysis in the European Hydrogen Energy, Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking* 2014
- [3] Ø. Ulleberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 21-33
- [4] E. Amores, J. Rodríguez, C. Carreras, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 13063-13078
- [5] M. Ni, M. K.H. Leung, D. K.H Leung, *Int.J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4648-4660