

## Modelado de sistemas de electrolisis alcalina para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables

### Modelling of alkaline electrolysis systems for hydrogen production by renewable energies

María del Carmen Clemente Jul<sup>1</sup>, Mónica Sánchez Delgado<sup>2</sup>, Lourdes Rodríguez<sup>3</sup>

An. Real. Acad. Doct. Vol 3, (2018) pp. 19-36.

RESUMEN	ABSTRACT
<p>En este trabajo se ha llevado a cabo el desarrollo y validación experimental de un modelo matemático para predecir el comportamiento electroquímico de un sistema de electrólisis alcalina, bajo diferentes condiciones de operación como son temperatura de funcionamiento, presión y concentración de electrolito. El modelo propuesto es un modelo semi-empírico que permite calcular el voltaje total de un electrolizador en función de la intensidad de corriente, empleando tanto principios físicos relacionados con el proceso de electrólisis, como métodos de ajuste estadístico. Los diferentes parámetros definidos para el modelo han sido calculados por medio de una regresión no lineal, utilizando MATLAB, a partir de los datos experimentales obtenidos en los diferentes ensayos realizados en un banco de ensayos de celdas de electrolisis alcalina. El modelo ha sido validado frente a los resultados experimentales, cuantificando las</p>	<p>In the frame of this work, a mathematical model is developed and experimentally validated for predicting the electrochemical behavior of an alkaline water electrolysis system under different operating conditions, such as, temperature, pressure and electrolyte concentration. The proposed model is a semi-empirical model that allows determining the total voltage of an electrolyzer as a function of the current, using both physical principles related to the electrolysis process and statistical methods. The different parameters defined in the model have been calculated by MATLAB, using a non-linear regression, on the basis of experimental data from different experiments obtained of an alkaline test bench. The simulated and measured values for the model have been compared to validate that the proposed model reproduces the behavior of the alkaline electrolysis stack adequately. In order to ensure the</p>

<sup>1</sup> Académica Correspondiente de la Sección de Ciencias Experimentales de la Real Academia de Doctores de España. Departamento de Energía y Combustibles, ETSI Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid. [carmen.clemente@upm.es](mailto:carmen.clemente@upm.es)

<sup>2</sup> Unidad de Ingeniería Aplicada. Centro Nacional del Hidrógeno. Puertollano. [monica.sanchez@cnh2.es](mailto:monica.sanchez@cnh2.es)

<sup>3</sup> Escuela de Arquitectura, Ingeniería y Diseño, Universidad Europea de Madrid. Tajo, s/n. 28670 Villaviciosa de Odón. Madrid. [marialourdes.rodriguez@universidadeuropea.es](mailto:marialourdes.rodriguez@universidadeuropea.es)

<p>desviaciones que se producen y el error cometido.</p> <p>Se ha alcanzado una correlación muy buena entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático propuesto, pudiendo éste constituir una herramienta de apoyo para el diseño, mejora y optimización de electrolizadores alcalinos, especialmente cuando son alimentados mediante energías renovables. Además, los resultados obtenidos permiten determinar cuáles son las variables que más influyen en el proceso y, por lo tanto, aquellas sobre las que deben dirigirse los esfuerzos de mejora para optimizar el funcionamiento de un electrolizador.</p>	<p>accuracy and validity of the proposed model, the error and deviations has been evaluated.</p> <p>The results show an excellent correlation between the experimental and calculated results by the proposed model, providing a useful design and optimization tool for alkaline electrolyzers, especially for those powered by renewable energies. Also, the obtained results allow to determine which process variables are the most influential and hence, should be optimized in order to improve the performance and operation of an alkaline electrolyzer.</p>
<p><b>Palabras clave</b> Electrolisis alcalina, energías renovables, hidrógeno, modelado matemático</p>	<p><b>Keywords:</b> Alkaline water electrolysis; Renewable energies; Hydrogen; Modelling.</p>

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Las energías renovables, y la eólica en particular, 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. Prueba de ello son los compromisos alcanzados por España en el seno de la Unión Europea dentro de la iniciativa 20-20-20, cuyo objetivo para 2020 es lograr una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 20% y reducir el consumo de energía primaria en un 20% mediante una mayor eficiencia energética.

En concreto, España tiene un gran potencial para las energías renovables debido a su situación geográfica privilegiada respecto a otros países de la Unión Europea y a un avanzado desarrollo de estas tecnologías, especialmente en el sector de la energía solar y eólica. En los últimos años, la evolución de las energías renovables ha sido ascendente, duplicando su producción hasta representar más del 30% de la producción energética nacional (1).

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, requiriendo el empleo de sistemas de almacenamiento

energético potentes y flexibles, de manera que se hace cada vez más necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que garanticen el suministro y aumenten la fiabilidad.

Como puede observarse en la Figura 1, solamente la utilización de vectores energéticos químicos, como el hidrógeno, se presenta como una alternativa viable para el almacenamiento a largo plazo y el balance estacional de las fuentes de energías renovables. Las capacidades de almacenamiento químico en hidrógeno, teniendo en cuenta la conversión del mismo en electricidad, pueden alcanzar rangos de 10 GW con ciclos de descarga de días a meses, lo que supone una capacidad energética del orden de TWh (2).

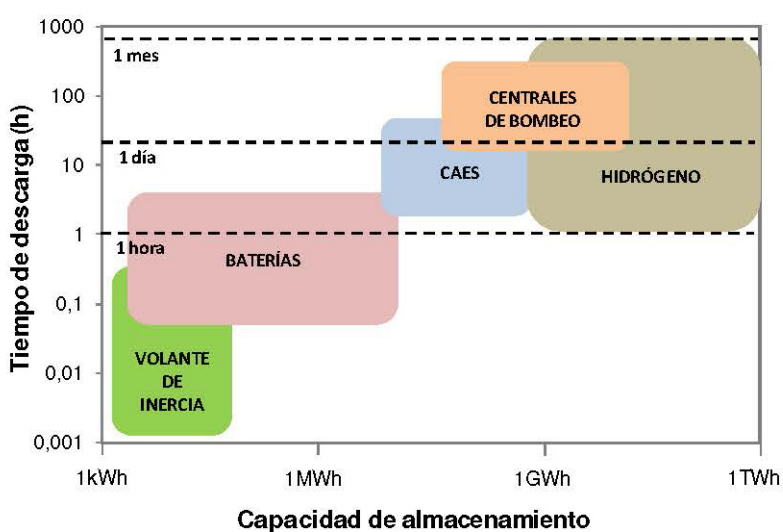


Figura 1. Sistemas de almacenamiento de energía según capacidad y tiempo de descarga

El hidrógeno, por lo tanto, puede jugar un papel muy importante como almacenamiento de grandes capacidades excedentarias de energía y tiene su ventaja, en que no es un recurso natural o una fuente de energía primaria, como puede serlo el petróleo o el carbón, sino un portador de energía, un vector energético, que debe producirse a través de otras materias primas como agua, biomasa o recursos fósiles (3).

La producción limpia de hidrógeno a partir de fuentes renovables mediante la electrólisis del agua, se presenta como la tecnología más prometedora para facilitar la integración de las energías renovables y concebir el hidrógeno como almacenamiento de energía. En términos generales, la electrólisis del agua consiste en provocar una reacción de reducción-oxidación mediante la aplicación de una corriente eléctrica continua tal que suministre la energía necesaria para que ocurra la separación de la molécula de agua en los elementos que la conforman: hidrógeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>). Este proceso tiene lugar dentro de

celdas de electrólisis, que están constituidas por dos electrodos (ánodo y cátodo), una membrana que los separa y un medio conductor de iones (electrolito).

A día de hoy existen dos formas a nivel comercial de producir hidrógeno vía electrolítica a baja temperatura, que son la electrolisis alcalina basada en el uso de un electrolito líquido, que generalmente suele ser una disolución acuosa alcalina como hidróxido potásico (KOH) o hidróxido sódico (NaOH), y la electrolisis PEM (*Proton Exchange Membrane*) que utiliza una membrana de intercambio protónico como electrolito sólido (4).

La electrolisis alcalina es la tecnología más madura y más 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, Ru o Mo, ya que cuando la electrolisis es desarrollada a pH altos, no se necesitan materiales basados en metales nobles. Esto hace que los costes de estos sistemas sean relativamente bajos, razón por la cual ha sido la tecnología de electrolisis más empleada en las últimas décadas para la producción de hidrógeno a gran escala (5-7).

Diferentes fabricantes de electrolizadores alcalinos han comercializado sus equipos durante estos años, existiendo equipos disponibles comercialmente que ofrecen capacidades de producción de hidrógeno con rangos hasta 760 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> (6). Esos sistemas comerciales generalmente utilizan una disolución acuosa de KOH al 25-30% en peso 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 y 100<sup>o</sup> 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, esto es debido a que los gases generados en el ánodo (oxígeno) y en el cátodo (hidrógeno) pueden sufrir fácilmente difusión a través del diafragma poroso utilizado como separador. Normalmente se trabaja en condiciones nominales entre 0,2-0,3 A/cm<sup>2</sup>, siendo las máximas densidades de trabajo permisibles de 0,5 A/cm<sup>2</sup>. La producción de hidrógeno se limita en la práctica a un rango de operación del 25-100% de 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/cm<sup>2</sup>). Las eficiencias globales de los sistemas están en el orden de 47-82 % respecto al PCI (Poder Calorífico Inferior) del hidrógeno producido, lo que se encuentra en un consumo específico en torno a 4,5-5,0 kWh<sub>e</sub>/Nm<sup>3</sup> de hidrógeno (4), (7).

La electrolisis PEM, por su parte, presenta ciertas ventajas sobre la electrolisis alcalina convencional como son la posibilidad de trabajar a mayor densidad de

corriente (en torno a 1-2 A/cm<sup>2</sup>), mayor pureza del hidrógeno producido y mayor eficiencia energética. Estas ventajas vienen derivadas del uso de una 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. Sin embargo, los sistemas de electrolisis PEM presentan varios inconvenientes como son, la necesidad del uso de catalizadores basados en metales nobles y sus óxidos (Pt, Ir, Ru, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>) tanto para la reacción catódica como la anódica, debido al ambiente altamente ácido de las celdas lo cual incrementa el coste de los electrodos; y que la membrana usada, basada en Nafion, es muy cara y tiene limitaciones que impiden optimizar su funcionamiento. Esto hace que el coste capital de un electrolizador PEM sea bastante más alto que los electrolizadores alcalinos, lo que impide una comercialización plena, siendo a día de hoy la tecnología de electrolisis alcalina la que mayor potencial presenta para la producción de hidrógeno a gran escala, debido a su madurez, su disponibilidad y sus bajos costes específicos (4), (7-9).

Aunque, como se ha comentado, los sistemas de electrolisis alcalinos son una tecnología bien conocida en el sector industrial y ha sido utilizada durante décadas en grandes instalaciones de fertilizantes o en industrias petroquímicas para la producción de hidrógeno, la utilización de dicha tecnología en aplicaciones renovables requiere un desarrollo tecnológico que permita que los electrolizadores, normalmente diseñados para trabajar en regímenes de potencia continuos, puedan operar de forma eficiente, económica y segura en entornos de potencia variable, propios de fuentes de energía renovables, complementando a grandes parques eólicos o plantas de generación fotovoltaica. Actualmente, los sistemas comerciales ofrecen 10.000 horas de operación, con ratios de degradación típicos de 1-3 uV/h (7), lo que satisface los requerimientos industriales bastante bien (10 años de funcionamiento). Sin embargo, estos sistemas se ven altamente influenciados por el trabajo con cargas variables, que junto con apagados y encendidos frecuentes, reducen la durabilidad de los mismos, disminuyendo la calidad del gas obtenido y alcanzando menores eficiencias. Es necesario, desarrollar sistemas con una operación más flexible frente a cargas variables, que puedan operar con una dinámica muy rápida, lo que se traduce en rápidos apagados y cortos tiempos de arranque, cubriendo todo el rango de funcionamiento de 0-100%.

Son muchos los proyectos demostrativos de electrolizadores alcalinos desarrollados hasta la fecha y que revelan la necesidad de mejorar la eficiencia, la durabilidad y la fiabilidad de los electrolizadores para poder trabajar con energías renovables (10). En base a esto, en los últimos años, ha habido un gran esfuerzo en modelar, caracterizar y analizar el funcionamiento de los electrolizadores

alcalinos (11-13) con el fin de optimizar su operación integrada con energías renovables.

En concreto, en este trabajo, se ha llevado a cabo el desarrollo y validación experimental de un modelo matemático semi-empírico cuyo objetivo es **predecir el comportamiento electroquímico de un stack de electrólisis alcalina, bajo diferentes condiciones de operación como son temperatura de funcionamiento, presión y concentración de electrolito.**

Los modelos semi-empíricos se basan 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. Este es precisamente el tipo de modelo que se ha desarrollado en este proyecto para describir el comportamiento del electrolizador, ya que se han empleado tanto principios físicos relacionados con la electrólisis, como métodos de ajuste estadístico a partir de los datos experimentales.

## 2. MATERIAL Y METODOLOGÍA

---

### 2.1. Modelo matemático propuesto

El comportamiento electroquímico de un electrolizador puede ser descrito utilizando un modelo de corriente-tensión o curva de polarización. El voltaje o tensión necesario para llevar a cabo un proceso electrolítico será la suma del voltaje reversible,  $V_{rev}$ , el cual representa la barrera energética mínima teórica que se debe superar para que tenga lugar el proceso, y una serie de sobrepotenciales, debidos a las irreversibilidades que tienen lugar en el proceso real de electrólisis,  $V_{irr}$ , que hacen que la tensión en la celda sea siempre mayor que el voltaje mínimo reversible ( $V_{rev}$ ), según la Ecuación 1.

$$V_{cell} = V_{rev} + \sum V_{irr} \quad \text{Ecuación 1}$$

Los sobrepotenciales causados por las irreversibilidades del proceso pueden ser debidos a la energía de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos (sobrevoltajes de activación), debidos a la resistencia iónica en el electrolito y a la resistencia eléctrica entre celdas (sobrevoltajes óhmicos), o debidos a las limitaciones en el transporte de masa que ocurren especialmente a altas densidades de corriente (sobrevoltajes de concentración).

Entre los diferentes modelos matemáticos reportados en bibliografía sobre el comportamiento de un electrolizador alcalino, destaca el modelo propuesto por Ø.

Ulleberg (14). Dado que el voltaje total de celda será la suma del voltaje reversible y las irreversibilidades del proceso, la ecuación planteada por Ulleberg para modelar la tensión necesaria para que tenga lugar la electrólisis en función de la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ), se basa en definir los parámetros "s" (V) y "t" ( $m^2/A$ ) relacionados con los sobrepotenciales de activación de los electrodos y "r" ( $\Omega \cdot m^2$ ) para los sobrepotenciales óhmicos (los sobrepotenciales de concentración se desprecian), según Ecuación 2:

$$V = V_{rev} + r \cdot i + s \log(t \cdot i + 1) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$r = r_1 + r_2 \cdot T \quad \text{Ecuación 3}$$

$$t = t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

No obstante, el modelo original desarrollado por Ulleberg (14) 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, en este trabajo la Ecuación 2 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" ( $\Omega \cdot m^2$ ) y "d" ( $\Omega \cdot m^2$ ), que representan respectivamente, la variación de los sobrepotenciales óhmicos en función de la concentración y presión del electrolito:

$$d = d_1 + d_2 \cdot p \quad \text{Ecuación 5}$$

$$j = j_1 + j_2 \cdot M + j_3 \cdot M^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

Experimentalmente, se ha comprobado que la conductividad varía de forma cuadrática con la concentración de electrolito (Ecuación 6), para un rango definido de concentraciones, ya que existe un valor de conductividad máxima. Respecto a la presión del sistema, se ha obtenido que la resistencia aumenta de forma lineal con el aumento de la presión (Ecuación 5).

En base a esto se propone la siguiente expresión para el cálculo de la tensión:

$$V = V_{rev} + (r + j + d) \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1) \quad \text{Ecuación 7}$$

## 2.2. Validación experimental

Un *stack* (apilamiento de celdas) de electrólisis alcalina ha sido caracterizado en un banco de ensayos (Figura 2) a diferentes condiciones de operación para llevar a cabo este estudio.





Figura 2. Stack de electrolisis alcalino de 15 kWe integrado en el banco de ensayos de electrolisis

El *stack* está compuesto por 12 celdas bipolares de 1000 cm<sup>2</sup> de área de superficie conectadas eléctricamente en serie. Cada celda contiene los electrodos (ánodo y cátodo) separados por un diafragma poroso y ensamblados con una configuración “*zero-gap-cell*”, lo que significa que la distancia entre los elementos de la celda es del orden de pocos milímetros. El electrolito utilizado es una disolución acuosa de hidróxido potásico (KOH) en el rango de concentración 28-42 % p/p. La producción de hidrógeno nominal es de 2 Nm<sup>3</sup>/h a una corriente continua de 400 A. El *stack* puede operar hasta una presión máxima de 10 bares y temperaturas entre 50 y 80° C.

El banco de ensayos utilizado para la experimentación, ha sido desarrollado por el Centro Nacional del Hidrógeno, CNH2 y se encuentra ubicado en el Laboratorio de Electrolisis Alcalina (15). Este banco se compone de los siguientes sistemas principales:

- *Balance de planta* ① que comprende todo el equipamiento e Instrumentación necesaria para operar y testear el *stack* de electrolisis 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 según la corriente demandada por el sistema.
- *Campana extractora* ③ que asegura la dilución de cualquier fuga de hidrógeno y, por lo tanto, posible formación de 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.

Los ensayos han sido llevados a cabo a diferentes temperaturas (55, 65 y 75 °C), presiones (5, 7 y 9 bar) y concentraciones de electrolito (28, 35 y 42% p/p KOH), siguiendo un protocolo de ensayo totalmente estandarizado para asegurar la fiabilidad y reproducibilidad de los resultados.

### 2.3. Metodología para la resolución del modelo

Las diferentes constantes del modelo han sido calculadas por medio de una regresión no lineal, utilizando MATLAB, que permite realizar un ajuste de los parámetros a partir de los datos experimentales de tensión obtenidos en el banco de ensayos (Figura 3).

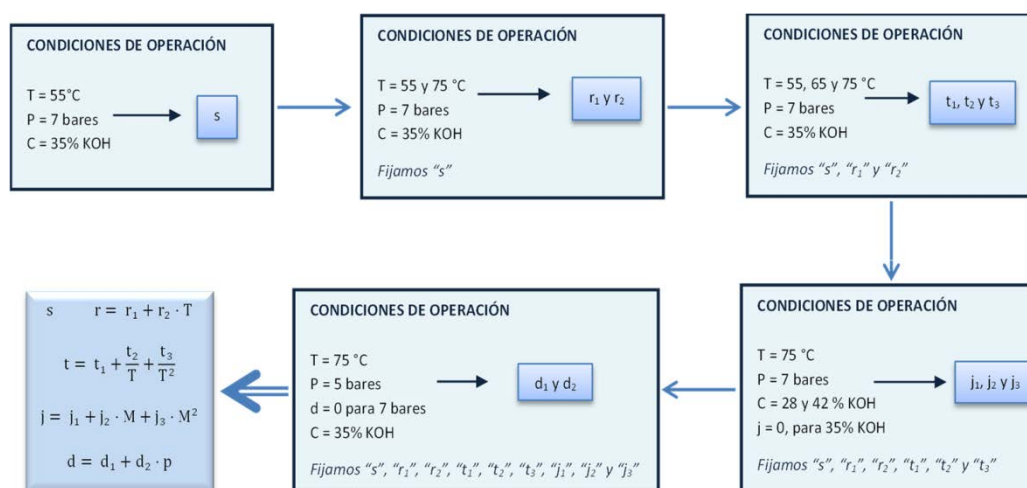


Figura 3. Procedimiento seguido para el cálculo del modelo matemático de la curva de polarización

Para el cálculo de los parámetros del modelo, es decir, “r”, “s”, “t”, “j”, y “d” (Ecuación 7), se parte de los datos de tensión (V) y corriente (A) correspondientes a cada experimento, según el siguiente procedimiento, representado en la Figura 3:

1. En primer lugar, se determina el parámetro “s”, con los datos de voltaje (V) y corriente (A) correspondientes al ensayo a 55°C, 35% de 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 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, del que se obtienen “r<sub>1</sub>” y “r<sub>2</sub>”.

3. El siguiente paso es hallar el parámetro “t”, para lo cual se fijan los valores “s”, “r<sub>1</sub>” y “r<sub>2</sub>” y se usan los valores de tensión y 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 y se obtienen los coeficientes “t<sub>1</sub>”, “t<sub>2</sub>” y “t<sub>3</sub>”.
4. Se determina el parámetro “j”, fijando todos los parámetros obtenidos con anterioridad, y utilizando los datos de voltaje y corriente para las concentraciones de electrolito al 28% y al 42% (ambas a 75°C y 7 bares). De esta manera, se obtienen dos valores de “j”. Imponiendo además que “j” debe ser cero para el 35% de KOH, se llega a un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas del que se obtienen los coeficientes “j<sub>1</sub>”, “j<sub>2</sub>” y “j<sub>3</sub>”.
5. Por último, se determina el parámetro “d”, fijando todos los coeficientes anteriores, y empleando los datos de voltaje y corriente para la presión de 5 bares, a 75°C y con una concentración del 35% de KOH. Con el valor de “d”, obtenido para esta presión de 5 bares, y fijando que “d” debe ser nulo para 7 bares, se define un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, de manera que finalmente se determinan los coeficientes “d<sub>1</sub>” y “d<sub>2</sub>”.

Todos los ajustes llevados a cabo con MATLAB, sólo se han dado por válidos cuando su valor de  $R^2 > 0,9$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras realizar el ajuste del modelo matemático, siguiendo la metodología anteriormente comentada, se han obtenido los parámetros indicados en Tabla 1.

Tabla 1. Coeficientes obtenidos para el modelo matemático de la curva de polarización

COEFICIENTE	VALOR	UNIDADES
s	0,338242335018428	V
r <sub>1</sub>	4,45153181441 · 10 <sup>-5</sup>	Ωm <sup>2</sup>
r <sub>2</sub>	6,88873922 · 10 <sup>-9</sup>	Ωm <sup>2</sup> /°C
t <sub>1</sub>	-1,53933355588 · 10 <sup>-2</sup>	m <sup>2</sup> /A
t <sub>2</sub>	2,00180112171	m <sup>2</sup> °C/A
t <sub>3</sub>	15,2417849654	m <sup>2</sup> °C <sup>2</sup> /A
j <sub>1</sub>	4,16338920245 · 10 <sup>-5</sup>	Ωm <sup>2</sup>
j <sub>2</sub>	-1,08260057566 · 10 <sup>-5</sup>	Ωm <sup>2</sup> /M
j <sub>3</sub>	7,00873474477 · 10 <sup>-7</sup>	Ωm <sup>2</sup> /M <sup>2</sup>
d <sub>1</sub>	-3,12995926063 · 10 <sup>-6</sup>	Ωm <sup>2</sup>
d <sub>2</sub>	4,47137037234 · 10 <sup>-7</sup>	Ωm <sup>2</sup> /bar

Reemplazando estos parámetros en la Ecuación 7, se obtienen las gráficas 3D que se muestran en las Figura 4 a 6:

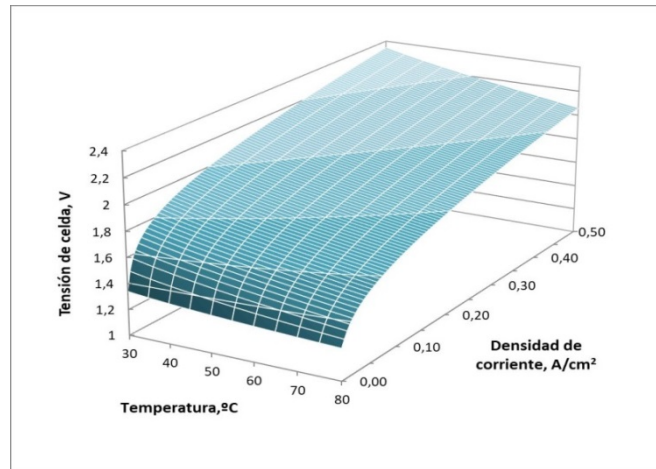


Figura 4. Simulación de la curva de polarización en función de la temperatura (7 bar y 35% KOH)

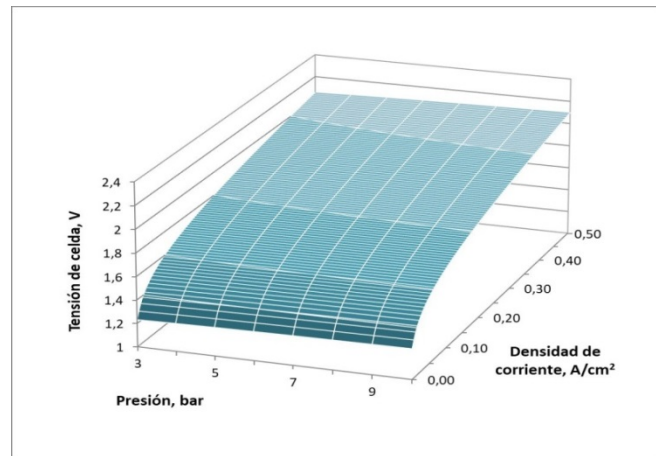


Figura 5. Simulación de la curva de polarización en función de la concentración de KOH (7 bar y 75°C)

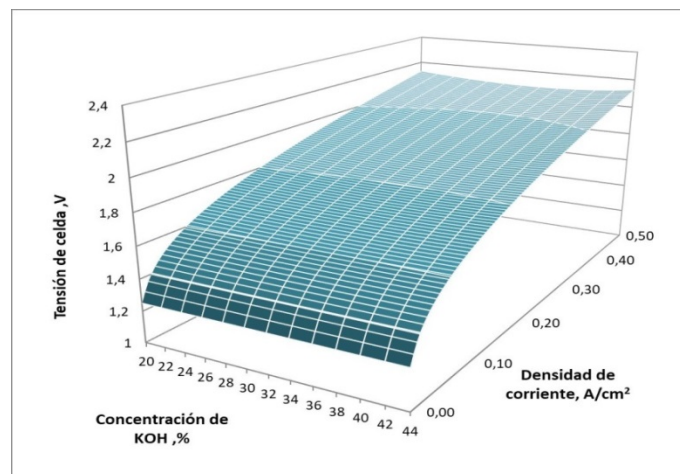


Figura 6. Simulación de la curva de polarización en función de la presión (35% KOH y 75°C)

En estas gráficas 3D, se ha modelizado la curva de polarización de las celdas de electrolisis, observándose que:

- A medida que aumenta la temperatura, es necesario menor voltaje eléctrico, ya que aumenta la conductividad del electrolito, el voltaje reversible disminuye y se favorece la electrólisis. En conjunto, se puede afirmar que es mejor trabajar a la mayor temperatura posible sin dañar el sistema, ya que una temperatura demasiado elevada reduce la conductividad de los electrodos, empeora la pureza de los gases, y afecta negativamente a la resistencia a la corrosión (15).
- Aunque la influencia de la presión sobre el voltaje no es tan pronunciada como la de la temperatura, se observa que un aumento de esta variable de operación en el rango hasta 10 bares, hace que el voltaje necesario para llevar a cabo el proceso de electrólisis sea superior, tendencia que se aprecia de manera más clara a bajas densidades de corriente, ya que a altas densidades ese comportamiento no es tan claro, debido también a la influencia de la temperatura en el sistema que puede enmascarar el efecto de la presión. Este comportamiento coincide con el estudiado en bibliografía (16-17), donde se indica que un incremento de la presión hace que el voltaje necesario a aplicar sea mayor, tendencia que cambia, a partir de 10 bares, ya que, en este caso, a medida que aumenta dicha variable, el voltaje disminuye debido a que se reducen las pérdidas óhmicas.
- En líneas generales, se observa que a concentraciones de electrolito elevadas (mayores del 35%) aumenta la tensión necesaria para el proceso. Sin embargo, los voltajes obtenidos para las concentraciones del 28% y el 35% de KOH están muy próximos, e incluso a bajas densidades de corriente, son menores los valores correspondientes al ensayo del 28%, debido a que se alcanzó mayor temperatura. Teóricamente, y en función de la curva de conductividad, el voltaje para el ensayo al 35% KOH debería ser el menor (18), ya que es la concentración a la que se obtiene mayor conductividad, aunque no resulta incorrecto, de cualquier modo, la similitud con los valores del 28%.

Para comprobar que el modelo ha sido realizado satisfactoriamente, en las Figuras 7 a 9 se muestran los resultados experimentales obtenidos, así como el ajuste realizado con el modelo 0D de la curva de polarización.

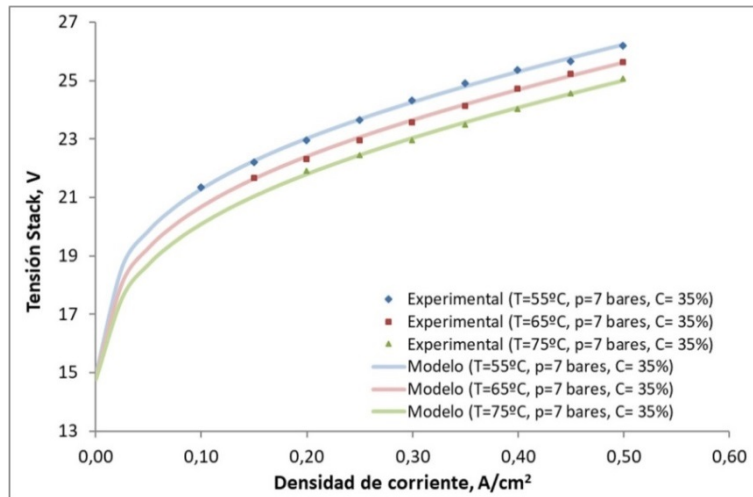


Figura 7. Comparación de resultados variando la temperatura de operación (°C)

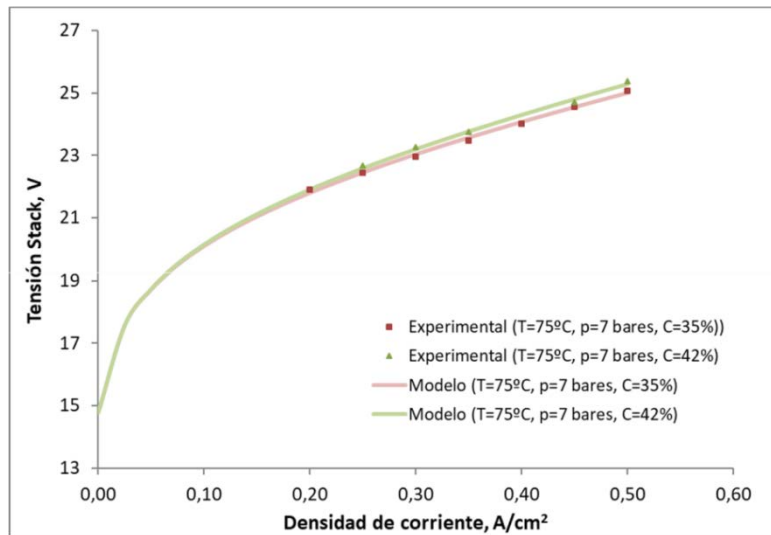


Figura 8. Comparación de resultados variando la concentración de electrolito (%KOH)

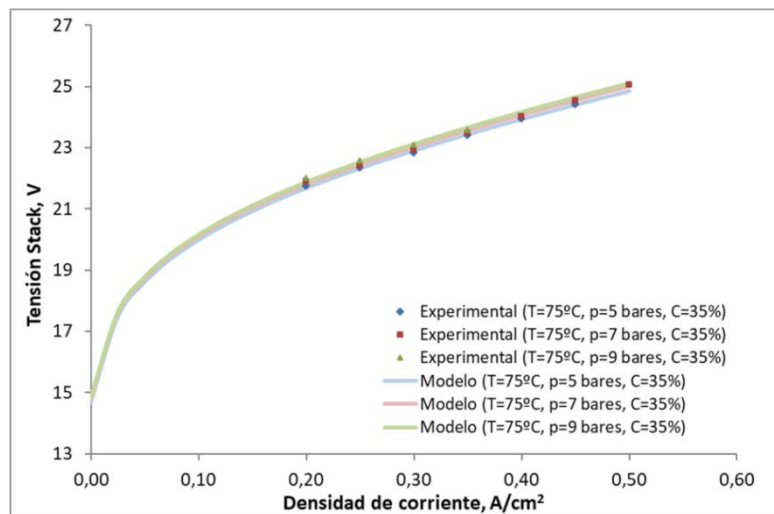


Figura 9. Comparación de resultados variando la presión de operación (bar)

Las gráficas anteriores muestran que existe una excelente correlación entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo propuesto. No obstante, para determinar la precisión del modelo propuesto se ha evaluado el error promedio y el error RMSe que existe entre los datos experimentales y los obtenidos por el modelo, según las siguientes ecuaciones:

$$\%error = \frac{|V_{mod}-V_{real}|}{V_{real}} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$RMSe \text{ (mV)} = 1000 \cdot \sqrt{\frac{\sum(V_{mod}-V_{real})^2}{(n-1)}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Se obtienen valores aceptables para ambos errores: el modelo lleva asociado un error RMSe de 6,12 mV y un error máximo de 0,30%. Estos valores sugieren que el modelo matemático desarrollado se ajusta de manera precisa a los resultados experimentales.

Por último, se ha realizado un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia, en los resultados del modelo, de pequeñas variaciones en los valores de los parámetros en estudio. De esta manera, es posible conocer la lógica interna del modelo y comprender su funcionamiento y sus posibles errores. Además, al definir la importancia de cada parámetro dentro del modelo, este análisis es capaz de determinar el grado de esfuerzo que debe prestarse a la medición o muestreo de cada uno de ellos.

En la Figura 10, se muestra el análisis de sensibilidad para la tensión del stack, según cambios en la temperatura, presión y concentración de electrolito. Para realizar este análisis se ha escogido una densidad de corriente de 0,50 A/cm<sup>2</sup>. Para ello se toma como punto central el ensayo a 65°C, 33% KOH y 7 bares (punto 0,0) de manera que aumentando o disminuyendo porcentualmente cada una de las variables en estudio, se obtendrá como influyen en la tensión del stack.



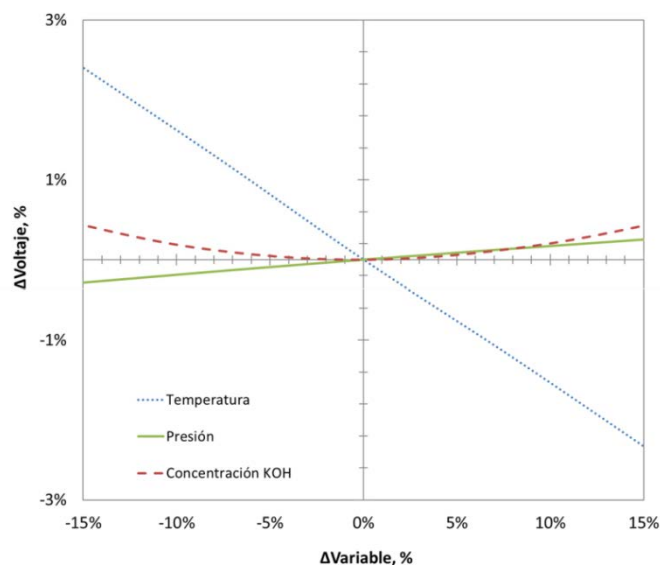


Figura 10. Análisis de sensibilidad de la curva de polarización a 0,5 A/cm<sup>2</sup>

Como se observa en la Figura 10, 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%, mientras que para una variación idéntica del 7% de la concentración de KOH, el voltaje sólo lo hace un 0,124%. La misma variación para la presión de operación, se traduce en una variación del 0,117% en la tensión.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se tienen las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado y validado experimentalmente un modelo matemático capaz de predecir el comportamiento de la curva de polarización del electrolizador en función de la temperatura, la presión de operación y la concentración de electrolito.
- El modelo permite determinar cuáles son las variables que más influyen en el proceso y, por lo tanto, aquellas sobre las que deben dirigirse los esfuerzos de mejora:
  - La temperatura es la variable con la influencia más predominante. A medida que aumenta la temperatura de operación, disminuye el potencial necesario para llevar a cabo la electrólisis y, por lo tanto, aumentará la eficiencia eléctrica del sistema.

- Para una concentración de electrolito entre el 28 y el 42% KOH, existe un óptimo en torno al 33%, correspondiente a la máxima conductividad del electrolito. En este rango, el modelo presenta un comportamiento cuadrático.
- Conforme aumenta la presión, hasta 10 bares, se observa un comportamiento creciente del potencial, por lo tanto, un aumento de la presión de operación, incrementa el voltaje necesario para el proceso (en el rango estudiado), sobre todo a bajas densidades de corriente.
- 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 y la concentración de electrolito, 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 establecida.
- A partir de este modelo, también pueden simularse otros aspectos claves, como potencia, consumo energético, eficiencia global o caudal total de hidrógeno producido, convirtiéndose en una herramienta muy útil para optimizar el funcionamiento de un electrolizador frente a energías renovables, ahorrando costes y tiempo.

## REFERENCIAS

---

1. Alcalde G., Funez C., Manjavacas G., *et al.* El futuro de los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible. Congreso de Eficiencia Energética Eléctrica E3PLUS; 2010; Madrid.
2. Specht M., Zuberbühler U., Baumgart F., *et al.* Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid. 2011. Disponible en: ([etogas.com/nc/en/information/publications](http://etogas.com/nc/en/information/publications)).
3. Ball M., Wietschel M. The future of hydrogen-opportunities and challenges. Int. Journal of Hydrogen Energy 2009; 34; 615-627.

4. Ursúa A., Gandía L.M., Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* 2011; 100 ; 410-426.
5. Bertuccioli L., *et al.* Study on development of water electrolysis in the European Union. s.l.: Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, 2014.
6. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010; 36; 307-326.
7. Lehner M., Tichler R., Steinmüller H., *et al.* *Power-to-Gas: Technology and Business Models.* Springer, 2014.
8. García-Valverde, R., Espinosa, N., Urbina, A. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37; 1927-1938.
9. Marangio, F., Santarelli, M., Calì, M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34; 1143-1158.
10. Gahleitner G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38; 2039-2061.
11. Hug W., Divesek J., Mergel J., *et al.* H. Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 1992; 17; 699-705.
12. Ulleberg O. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2003; 28; 21-23.
13. Roy A., Watson S., Infield D. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric an high-pressure electrolyzers. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 2006; 31; 1964-1974.
14. Laboratorio Electrolisis Alcalina. Centro Nacional del Hidrógeno. Disponible en: (<http://www.cnh2.es/servicios/laboratorios/i-laboratorio-de-electrolisis-alcalina/>).
15. López J. R.. Modelo dinámico de un electrolizador alcalino. Tesis doctoral Universidad de Sevilla. Sevilla; 2008.

16. Huete M. y Guinea D. Ensayo de un electrolizador. Tesis doctoral. Universidad Pontífica de Comillas. Madrid; 2012.
17. Mazloomi S. K., Sulaiman N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011; 16, 4257– 4263.
18. Gilliam R.J., Graydon J.W., Thorpe S.J. A review of specific conductivities of potassium solutions for various concentrations and temperatures. *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 2007; 32, 359