



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Producción de hidrógeno vía electrolítica
para su uso en automoción**

Autor:

Romero Polanco, Jorge

Tutores:

**Cartón López, Ángel María
Lucas Yagüe, Susana
Dpto. Ingeniería Química y
Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, Julio 2018.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Procesos de producción de hidrógeno.....	7
1.2 Antecedentes y fundamento del proceso de electrolisis	11
1.3 Electrolisis del agua para producción de H ₂	13
1.3.1 Potencial estándar y ecuación de Nernst	15
1.3.2 Consideraciones termodinámicas	16
1.3.3 Diagrama de Pourbaix	18
1.4 Datos de producción de hidrógeno	20
1.5 Hidrógeno en automoción	25
1.5.1 H ₂ en pilas de combustible	26
1.5.3 Tipos de pilas electrolíticas en motores actuales	28
1.5.3 H ₂ en motores de combustión	32
1.5.4 Especificaciones del H ₂ para su uso en automoción	33
1.6 Celdas combustibles	35
1.6.1 Tipos de reactores	35
1.6.2 Membranas	36
1.6.3 Electrodo.....	38
1.7 Tipos de celdas electrolíticas.....	40
1.7.1 Alcalina	41
1.7.2 PEM.....	44
1.7.3 AEM.....	48
1.7.4 Óxido sólido (SOWE)	50
2. OBJETIVOS.....	55
3. SELECCIÓN Y DISEÑO DE LA CELDA ELECTROLÍTICA.....	57
3.1 Electrolisis del agua en la práctica.....	57
3.1.1 Temperatura de operación.....	57
3.1.2 Potencial de descomposición estándar y sobrepotenciales.....	58
3.1.3 Cantidad de producto liberada en los electrodos: Ley de Faraday.....	59
3.1.4 Potencia teórica y potencia real para producir 1 kg de H ₂	61
3.1.5 Eficiencia de la celda.....	62
3.2 Preselección de la celda electrolítica	65

3.3 Selección de parámetros de operación y diseño de la celda AEM	70
3.3.1. Temperatura.....	70
3.3.2 Densidad de corriente	71
3.3.3 Presión.....	74
3.3.4 Irreversibilidades	75
3.3.5 Eficiencia	77
3.3.6 Consumo eléctrico	83
3.3.7 Calidad del agua	84
3.3.8 Resumen de características seleccionadas	86
3.4 Celda comercial seleccionada. Celda AES-1000.....	86
3.5 Configuración de la celda/stack.....	88
4. COSTE DE LA CELDA	97
4.1 Estimación de costes stack AEM.....	103
5. SEGURIDAD Y ASPECTOS AMBIENTALES	107
5.1 Seguridad	107
5.1.1 Seguridad del hidrógeno	107
5.1.2 Seguridad en automoción	111
5.2 Impacto ambiental.....	114
5.2.1 Legislación en materia de emisiones atmosféricas.....	116
6. CONCLUSIONES	119
7. BIBLIOGRAFÍA.....	121
8. ANEXOS.....	127
Anexo A – Potenciales estándar de reducción.....	127
Anexo B – Características de varios electrolizadores industriales	128
Anexo C – Límites de explosividad superiores e inferiores del hidrógeno	128
Anexo D – Localización de las refinerías españolas.....	129
Anexo E – Usos del hidrógeno según su nivel de pureza	130
Anexo F – Datos de materiales y condiciones de operación de diversos experimentos de electrolisis AEM	131
Anexo G – Propiedades físicas y químicas de varios combustibles	132
Anexo H – Propiedades del hidrógeno.....	132
Anexo I - Fichas Internacionales de Seguridad Química: Hidrógeno	132

Resumen

Este trabajo está centrado en el diseño de una celda electrolítica con una capacidad de producción de 1000 NL/h de hidrógeno destinado a su uso en automoción. La tecnología electrolítica AEM (Anion Exchange Membrane) utilizada es apta para este fin por cumplir el nivel de pureza de H₂ requerido con un diseño compacto y con coste competitivo. Se ha seleccionado un tipo de celda adecuada y se han realizado cálculos de los principales parámetros de operación y de diseño de la celda, que trabajará con agua desionizada, a 70°C y 30 bar, con una densidad de corriente de 3000 A/m², un voltaje real de celda de 1.97 V, una eficiencia del 64.2% y una potencia de 4.32 kWh/m³. La celda comercial seleccionada que cumple estos requerimientos es el modelo AES1000 del fabricante Acta. El estudio se ha completado con un análisis de costes, de seguridad y de impacto ambiental del sistema electrolítico propuesto.

Palabras clave: Celda electrolítica, hidrógeno, tecnología AEM, automoción.

Abstract

This work is focused on the design of an electrolytic cell with a production capacity of 1000 NL / h of hydrogen for use in the automotive industry. AEM electrolytic technology (Anion Exchange Membrane) is suitable for this purpose because of the purity level of H₂ required in a compact design and with competitive cost. A suitable cell type has been selected and calculations of the main operation and design parameters of the cell have been carried out, working with deionized water, at 70°C and 30 bar, with a current density of 3000 A / m², a real cell voltage 1.97 V, an efficiency of 64.2% and a power of 4.32 kWh / m³. The selected commercial cell that meets these requirements is the AES1000 model from the Acta manufacturer. The study has been completed with a cost, safety and environmental impact analysis of the proposed electrolytic system.

Keywords: Electrolytic cell, hydrogen, AEM technology, automotive.

1. INTRODUCCIÓN

En este primer apartado se mencionarán las diversas formas de producir hidrógeno mediante diferentes procesos. También se tratarán los orígenes de la electrolisis, hablando de los experimentos que se llevaron a cabo hasta que finalmente se pudo comprender el proceso y definirlo de manera concisa. Se dedicará un apartado a las bases teóricas y las fórmulas que explican la electrolisis y sus parámetros, centrándose en la electrolisis del agua. Además, se proporcionan algunos datos respecto al hidrógeno que se produce a nivel internacional y de su posible aplicación al sector de la automoción.

1.1 Procesos de producción de hidrógeno

Los métodos de producción de hidrógeno incluyen una amplia variedad de técnicas. En el caso de la electrolisis, por ejemplo, se puede llevar a cabo a partir de energía eólica o nuclear, llegando al mismo resultado y con la misma técnica.

En la siguiente Figura aparecen los diferentes caminos que se pueden seguir para obtener hidrógeno (Turner, 1999) **Figura 1.1:**

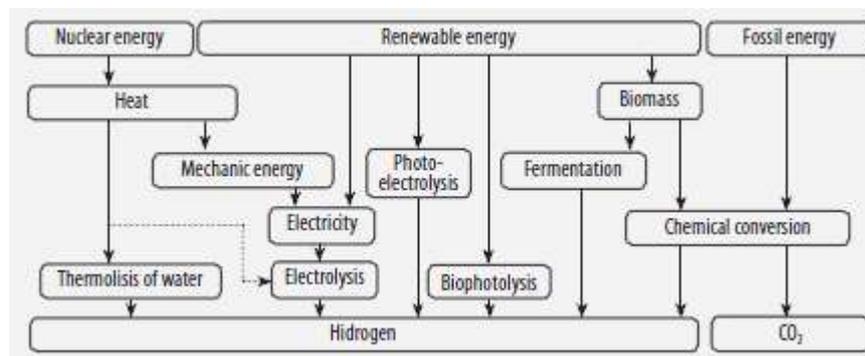


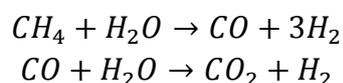
Figura 1.1: Métodos de producción de hidrógeno (Turner, 1999)

Se pueden clasificar los procesos de producción de la siguiente manera (Turner, 1999; Soria and Hurtado, 2007):

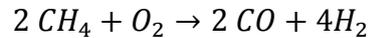
1.1.1 Conversión química

Incluye combustibles fósiles y fuentes renovables como la biomasa.

- Reformado
 - Reformado con vapor de agua (SMR, Steam Methane Reformer): Se aplica a hidrocarburos y alcoholes. El más utilizado es el gas natural debido a su disponibilidad y su fácil manejo.



- Oxidación parcial (POX, Partial Oxidation): Por medio de una oxidación incompleta conseguimos obtener hidrógeno libre a partir de un hidrocarburo por medio de la siguiente reacción:



- Reformado autotérmico (ATR, Auto-Thermal Reforming): Se aplica en el ámbito industrial en unidades centralizadas de grandes dimensiones. Combina el SMR (Stream Methane Reformer) y el POX (Partial Oxidation), aprovechando el calor liberado en la oxidación para el reformado con vapor
- Pirolisis: Es el proceso de descomposición de un combustible sólido aplicando elevadas temperaturas (450°C para la biomasa, 1200°C para el carbón), todo ello en ausencia de oxígeno. Se pueden obtener distintos productos variando las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo de residencia) y la naturaleza del combustible. Productos finales que podemos obtener:
 - Gases de hidrocarburos, H₂, CO y CO₂.
 - Líquidos hidrocarbonados
 - Coque
- Gasificación: Combustión en la que el oxígeno es tan solo un 10-50% del estequiométrico y a una temperatura de entre 700°C y 1000°C. Se aplica al carbón y a la biomasa y obtenemos CO, CO₂, H₂ y CH₄.

1.1.2 Termólisis

Obtención de hidrógeno por medio de calor proveniente de una fuente externa en lugar de mediante combustión.

- Procesos clase I: Ciclos termoquímicos desarrollados a temperatura moderada.
 - Familia del azufre: Ciclo que utiliza dos niveles térmicos, uno a 850°C para descomponer H₂SO₄ y otro a 360°C para descomponer HI **Figura 1.2**.

1.1.5 Procesos fotobiológicos

Se llevan a cabo con organismos como algas verdes y bacterias fotosintéticas, que actúan como catalizadores biológicos para producir hidrógeno a partir del agua.

1.1.6 Procesos fotoelectroquímicos

Con semiconductores específicos y con la luz solar como fuente de energía se produce la electrolisis.

1.1.7 Electrolisis

La electrolisis del agua está definida como la descomposición de agua en los gases oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) por medio de una corriente eléctrica continua conectada al agua por medio de electrodos. En el apartado [1.3 Electrolisis del agua para producción de H_2] se estudiará con detalle.

Actualmente, casi todo el hidrógeno producido a escala global tiene como origen el reformado de gas natural, situación que se mantendrá mientras los precios del gas no cambien de manera drástica. Es el método que permite obtener hidrógeno a un menor coste económico. A largo plazo las reservas de gas natural se terminarán agotando, por ello se están investigando nuevos procesos como los fotobiológicos, fotoelectroquímicos y biológicos, que aunque todavía no resultan competitivos, deben seguir desarrollándose para cubrir la demanda de hidrógeno cuando se agoten los combustibles fósiles. En la **Figura 1.3** aparece un gráfico con los rangos de coste de producir hidrógeno mediante diferentes procesos. Los procesos que incluyen energías renovables no pueden competir desde el punto de vista económico con el reformado de gas natural, no obstante, a largo plazo pasarán a ser la alternativa viable.

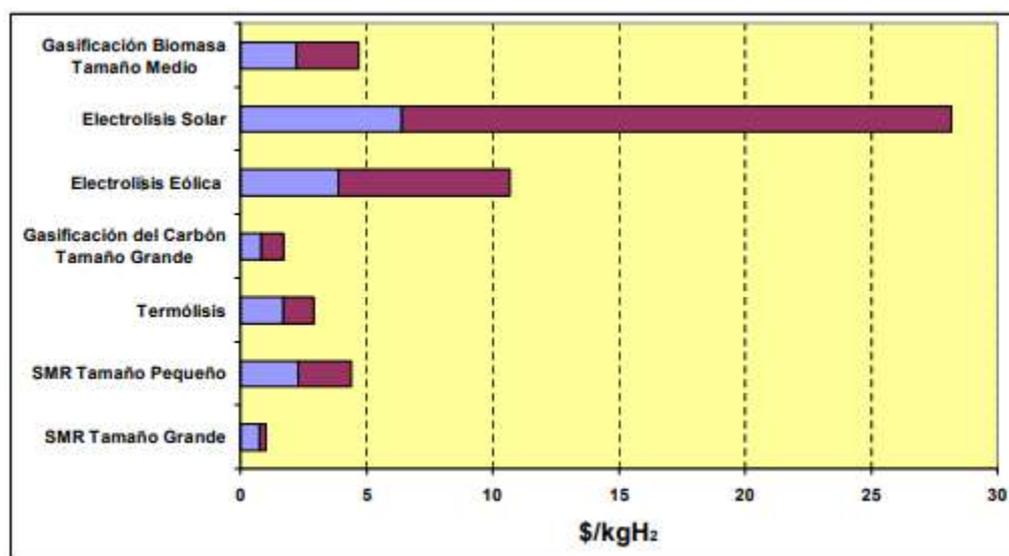


Figura 1.3: Rango de costes de las tecnologías de producción de hidrógeno (Bossel and Eliasson, no date)

1.2 Antecedentes y fundamento del proceso de electrolisis

La historia de la electrolisis comienza con Alessandro Volta, físico italiano que además de dar nombre a la unidad de fuerza electromotriz del Sistema Internacional (Voltio) desarrolló la pila eléctrica en el año 1800. Esta pila era capaz de convertir energía química en energía eléctrica a través de un proceso químico transitorio y estaba compuesta por una serie de discos apilados de zinc y cobre, separados entre ellos por trozos de cartón e impregnados en salmuera.

En ese mismo año, tan solo unas semanas después del desarrollo de la pila voltaica, un experimento llevado a cabo por los ingleses William Nicholson y Anthony Carlisle desembocó en el descubrimiento del proceso conocido como electrolisis. Construyendo una pila con las características propuestas por Alejandro Volta quisieron mejorar la conexión eléctrica, conectando los electrodos a un recipiente con agua. Se produjo una reacción que ya se había visto once años antes, de la mano de J.R.Deiman y A.Paets van Troostwijk. No obstante, Deiman y Troostwijk no fueron capaces de interpretar la reacción que consiguieron por medio de una máquina electrostática y una botella de Leyden **Figura 1.4**.

Carlisle y Nicholson observaron que uno de los electrodos se formaba oxígeno, mientras que en el otro aparecía hidrógeno, llegando a la conclusión de que provenían de la descomposición de las moléculas de agua.

Denominaron al proceso electrolisis, cuya definición sería:

“Fenómeno que permite separar los elementos que forman un compuesto utilizando para ello una corriente eléctrica”.

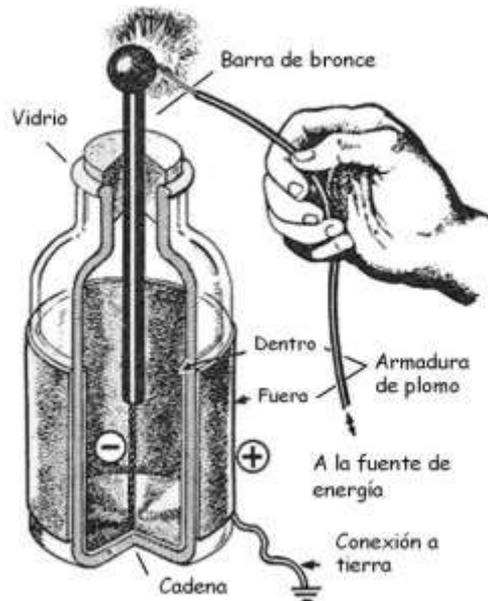


Figura 1.4: Botella de Leyden (Botella de Leyden. | Elena Moro, no date)

A partir de este momento, surgió un gran interés por la electrolisis entre gente de campos como física, química, biología, anatomía, medicina... Podemos destacar al químico Elmer Humphry Davy como uno de los primeros expertos de la electrolisis, entre sus logros podemos señalar:

1807: Aísla el primer elemento metálico por electrolisis, el potasio. En el mismo año consigue aislar el sodio aplicando electrolisis a una muestra de sosa cáustica.

1808: Aunque no lo reconoce como elemento, consigue aislar boro con una pureza del 50%. Primero en producir magnesio puro, a partir de magnesia y óxido de mercurio (II). Descubre el calcio electrolizando una mezcla de mercurio y cal. Aísla el estroncio a partir de estronciana (óxido de estroncio).

1810: Da nombre al cloro tras demostrar que es un elemento, y no un compuesto como había formulado Carl Wilhelm Scheele en 1774.

Como vemos, la comprensión del fenómeno de la electrolisis llevó al descubrimiento de varios elementos de la tabla periódica que hasta el momento se desconocían, muchos de ellos gracias a Humphry Davy.

A pesar de estos logros, lo que Davy consideraba su mayor descubrimiento no fue un elemento, sino la persona que acabó sucediéndolo en la Royal Society (sociedad científica de Reino Unido), Michael Faraday.

Su relación comenzó cuando Faraday asistió a una conferencia de Humphry Davy en 1812 y comenzó a trabajar como ayudante de laboratorio de éste.

Los experimentos de Faraday realizaron aportes a diversos campos de la ciencia, el más importante: estableció las leyes de la electrolisis en 1833.

Enunciado de las leyes de Faraday de la electrolisis (Ehl, Ihde and Ihde, 1954):

“1° ley de Faraday de la electrolisis: La masa de una sustancia depositada en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida a este electrodo. La cantidad de electricidad se refiere a la cantidad de carga eléctrica, que en general se mide en coulomb.” En la **Tabla 1.1** aparecen los balances de algunos procesos de electrolisis, incluyendo la cantidad de materia que entra en juego (mol) y la carga necesaria para llevar a cabo la reacción medida en Coulomb.

<i>Proceso</i>	<i>Cantidad depositada</i>	<i>moles e⁻ necesarios</i>	<i>Carga electrica</i>
$Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$	1mol Na	1mol e ⁻	96500C = 1F
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	1mol Mg	2mol e ⁻	2 · 96500C = 2F
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	1mol Al	3mol e ⁻	3 · 96500C = 3F

Tabla 1.1: Ejemplo de un proceso de electrolisis (*Electrólisis - Wikipedia, la enciclopedia libre, no date*)

“2° ley de Faraday de la electrolisis: Para una determinada cantidad de electricidad (carga eléctrica), la masa depositada de una especie química en un electrodo es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es su masa molar dividido por un entero que depende de la reacción que tiene lugar en el material.”

La primera ley es fácil de comprender, cuanto mayor sea la intensidad y el tiempo que circule esa intensidad por el electrolito, mayor será la masa de sustancia depositada. En la segunda ley entra el peso equivalente, dato que hará variar la sustancia depositada para corrientes que circulen durante el mismo tiempo y con la misma intensidad. Se puede poner como ejemplo el agua (H₂O): Cuando separamos un mol de agua, obtenemos 2 g de hidrógeno y 16 g de oxígeno. En este caso el peso equivalente del oxígeno sería 8, es decir, el número de unidades de peso de un elemento que se combina con una unidad de peso de hidrógeno.

1.3 Electrolisis del agua para producción de H₂

La electrolisis del agua será el método de obtención de hidrógeno que tomaremos como objetivo de estudio. En la **Figura 1.5** aparece un esquema gráfico del funcionamiento de un proceso de electrolisis general.

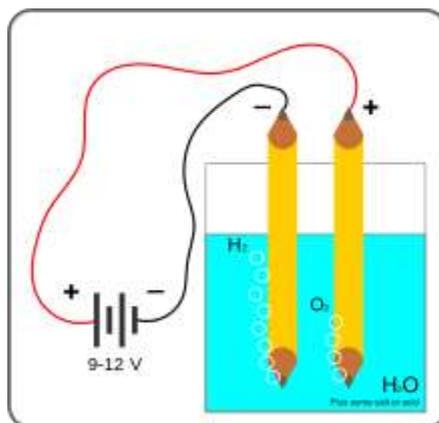


Figura 1.5: Esquema electrólisis del agua (File:Electrolysis.svg - Wikimedia Commons, no date)

Normalmente, se añade un electrolito fuerte (por ejemplo hidróxido de sodio NaOH), para aumentar la conductividad del agua mejorando de esta forma la transmisión de corriente. Se conecta la fuente de energía a los dos electrodos, fabricados normalmente con metales inertes para que no intervengan en la reacción (acero inoxidable y platino los más usuales) que estarán en contacto con el agua. Aparecerá una carga en cada uno de los electrodos, por lo que pasarán a diferenciarse a partir de ahora como cátodo (cargado negativamente, electrodo en el que se producirá la reacción de reducción) y ánodo (cargado positivamente, en este electrodo se produce la reacción de oxidación).

En resumen, se pueden considerar varias fases en el proceso completo de electrólisis:

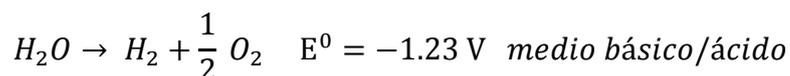
- Ionización: Fase previa de disolución del compuesto antes de que entre en contacto con la corriente eléctrica.
- Orientación: Con la corriente eléctrica activa, los iones, según su carga positiva o negativa, se dirigen hacia cátodo y ánodo.
- Descarga: Los aniones, ya situados en el ánodo, ceden electrones, mientras que los cationes, localizados en el cátodo, adquieren electrones.

Se pueden distinguir dos casos para las reacciones implicadas:

- Medio básico:
 - Ánodo $4 \text{OH}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^-$
 $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0.4 \text{ V}$
 - Cátodo $4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}_{(\text{aq})}^-$
 $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.83 \text{ V}$
- Medio ácido:

- Ánodo: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^-$
 $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$
- Cátodo: $4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{aq})$
 $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$

La reacción global en ambos casos es la suma de las semireacciones:



1.3.1 Potencial estándar y ecuación de Nernst

El potencial estándar para la electrolisis del agua lo obtenemos de los potenciales estándar de las semireacciones (Kelly, 2014). Estos voltajes se dan en condiciones estándar, es decir, 298 K y 1 bar.

El potencial estándar E^0 representa el voltaje mínimo para que comience la reacción (en condiciones de presión y temperatura constantes). Se relaciona con la energía libre de Gibbs mediante la ecuación:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} \quad [1]$$

La ecuación que relaciona el potencial de reducción en un electrodo cuando las condiciones no son estándar (descubierta en 1889 por Walther Nernst) es la siguiente:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad [2]$$

Siendo:

E: Potencial del electrodo corregido.

E^0 : Potencial en condiciones estándar (se encuentran tabulados en una tabla **Anexo A**).

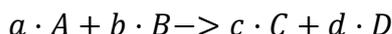
R: Constante de los gases.

T: Temperatura de operación (Kelvin).

n: mol de electrones que intervienen en la reacción por mol de compuesto disociado.

F: Constante de Faraday (96500 C/mol).

Q: Constante de equilibrio termodinámico. Ejemplo: Para la reacción



la constante sería: $Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

[A] y [B] indicarían la presión parcial o la concentración molar de los reactivos, [C] y [D] corresponderían a los productos. Al ser una reacción, las concentraciones cambiarán a medida que avanza la misma, por lo que Q tenderá hacia el valor de la constante de equilibrio, K.

$$K = \frac{[a_C]^c \cdot [a_D]^d}{[a_A]^a \cdot [a_B]^b} \quad [a_j: \text{coeficiente de actividad del compuesto } j]$$

1.3.2 Consideraciones termodinámicas

El sentido de la evolución de una reacción estará dado por la variación de alguna de las funciones termodinámicas de estado como es el caso de la energía libre de Gibbs (ΔG) o de la energía libre de Helmholtz (ΔA). Estas funciones de estado indican, para una reacción química, su condición de equilibrio y espontaneidad utilizando unidades de energía. Se utiliza ΔG para sistemas abiertos (P, T constantes) y ΔA para celdas electrolíticas cerradas (V, T constantes). En ambos casos, lo que se mide normalmente es la energía libre de reacción o cambio de energía que sufre una reacción en condiciones estándares, es decir, ΔG^0 o ΔA^0 .

Entre estas funciones se establecen las siguientes relaciones termodinámicas:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad [3]$$

$$\Delta G_{\text{reacción}} = -R \cdot T \cdot \ln K \quad [4]$$

$$\Delta G_{H_2O}^0 = 237.75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad [5]$$

Donde ΔH es la entalpía, ΔS es la entropía, K la constante de equilibrio previamente mencionada, n es el número de electrones en la semireacción por mol de agua dividido (n=2), F es la constante de Faraday (F=96500 C/mol) y E^0 el potencial estándar en voltios. Como ya se ha indicado, existe una tabla con potenciales estándar de semireacciones tabulados para condiciones estándar y tomando un electrodo de hidrógeno como referencia (**Anexo A**).

$$\Delta A = \Delta H - T \cdot R \cdot \Delta n - T \cdot \Delta S \quad [6]$$

Para la electrolisis del agua (Zoulias and Varkaraki, 2004) se tienen los siguientes valores:

$$\Delta H^0 = 285.8 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta n = 1.5$$

$$\Delta S^0(H_2) = 130.6$$

$$\Delta S^0(O_2) = 205.1$$

$$\Delta S^0(H_2O)(l) = 70 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S^0(total) = 130.6 + \frac{1}{2} \cdot 205.1 - 70 = 163.14 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta A^0 = 233.1 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta G^0 = 237.2 \frac{kJ}{mol}$$

A partir del valor de la energía libre puede calcularse teóricamente el valor del voltaje mínimo necesario de la celda. El resultado es:

$$E^0 = 1.23 V \text{ celda abierta} \quad E^0 = 1.21 V \text{ celda cerrada}$$

Y con ello puede calcularse la eficiencia máxima posible de la celda electroquímica (eficiencia ideal), definida como (Zoulias and Varkaraki, 2004):

$$\varepsilon_{max} = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{-\Delta H}{n \cdot F \cdot E^0} \text{ (open)} \quad \varepsilon_{max} = \frac{\Delta H}{\Delta A} = \frac{-\Delta H}{n \cdot F \cdot E^0} \text{ (closed)}$$

En la realidad, la eficiencia de la celda se calcula como:

$$\varepsilon_{real} = \frac{-\Delta H}{n \cdot \Delta E_{celda}} \quad [7]$$

$$\Delta E_{celda} = \Delta G(\Delta A) + I \cdot R + \sum n \quad [8]$$

Donde ΔE_{celda} es el voltaje real aplicado, R es la resistencia óhmica total (teniendo en cuenta el electrolito, los electrodos, la membrana y la resistencia del circuito externo) y $\sum n$ es la suma de sobrepotenciales.

La expresión de la eficacia real tiene en cuenta que para que comience la electrolisis hace falta vencer varias barreras extra como son las resistencias eléctricas y los denominados sobrepotenciales, que incluyen la energía de activación (como cualquier reacción química) y el sobrepotencial de concentración para el transporte de materia desde la superficie de los electrodos hacia el exterior de los gases formados en los electrodos.

En la **Figura 1.6** puede apreciarse el esquema del balance de energías durante la electrolisis del agua.

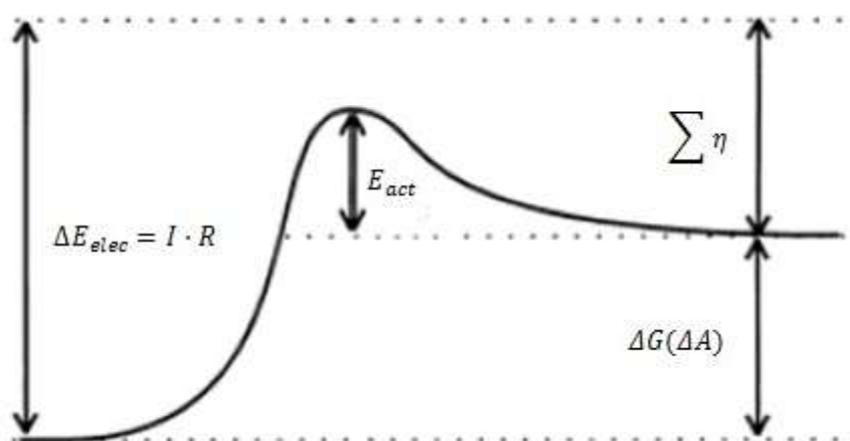


Figura 1.6: Energías involucradas en la reacción (Zoulias and Varkaraki, 2004)

Como es lógico, el término $\sum \eta$ interesa mantenerlo lo más bajo posible, lo que aconsejaría operar con baja densidad de corriente (i). Sin embargo i baja disminuiría la productividad. Si se analiza la fórmula de la eficiencia, valores bajos de $\sum \eta$ maximizan la eficiencia pero, a su vez, reducen la velocidad de reacción. En consecuencia, hay que llegar a una solución de compromiso.

1.3.3 Diagrama de Pourbaix

Dependiendo del medio en el que se produzca la electrolisis, las semireacciones en los electrodos varían, aunque el potencial estándar será el mismo, -1.23 V, es decir, una diferencia de potencial de 1.23 V. El signo negativo indica la no espontaneidad de la reacción y la necesidad de aportar energía para provocar dicha reacción. En general, un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar, y traza el equilibrio de fases en el sistema electroquímico acuoso. En la **Figura 1.7** aparece el diagrama de Pourbaix para el caso del agua, indicando las reacciones y los potenciales que tienen lugar según el pH en el que se encuentre la disolución.

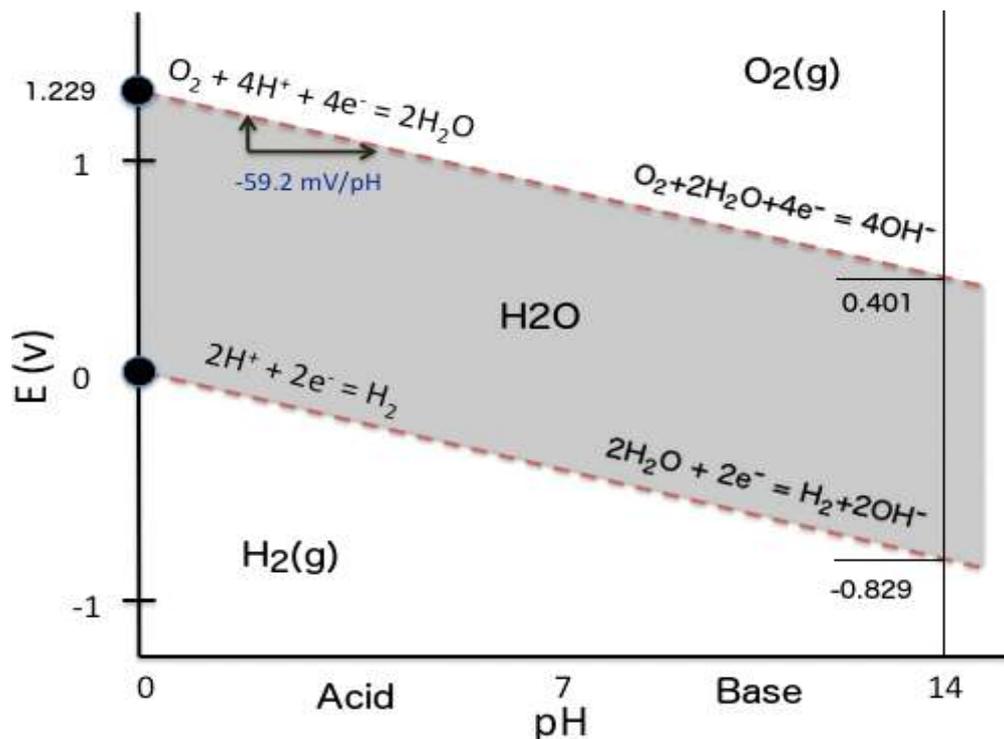


Figura 1.7: Diagrama de Pourbaix para el agua (File:PourbaixWater.png - Wikipedia, no date)

Las dos líneas discontinuas que aparecen en el diagrama representan el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. La región entre las dos líneas representa la zona donde el agua es estable con respecto al oxígeno y al hidrógeno. Por encima de la línea discontinua superior (condiciones oxidantes), el agua se descompone por desprenderse oxígeno en forma de gas. Por debajo de la línea discontinua inferior (condiciones reductoras), el agua se descompone por desaparecer los protones en forma de hidrógeno gaseoso. Aplicando la ecuación de Nernst para el desprendimiento de hidrógeno se obtiene para la línea inferior la expresión $E = -0,0591 \text{ pH}$. De manera similar, para la reducción de oxígeno resulta la ecuación $E = 1,23 - 0,0591 \text{ pH}$

En el momento que a una disolución de agua líquida, a 298 K y 1 bar de presión se le aplican 1.23 V, se cumple el requisito energético y el agua comienza a descomponerse en los elementos que lo forman por medio de las semireacciones de formación de hidrógeno y oxígeno. El sistema reacciona de manera que tiende al equilibrio, partiendo de agua y energía eléctrica obtenemos como productos hidrógeno y oxígeno en forma de gas. No obstante, la formación de estos gases será próxima a cero para estas condiciones (condiciones estándar y 1.23V), ya que son las mínimas que deben darse para que se dé la reacción.

Para conseguir una reacción continuada se aplica un sobrepotencial, elevando el voltaje por encima de 1.23V. Esto cubre cualquier tipo de

pérdidas y factores en contra de la idealidad de la reacción. El mayor sobrepotencial para celdas sin pérdidas excesivas es el sobrepotencial de reacción, que correspondería a un potencial de activación que precede a la transferencia de electrones. Los electrocatalizadores pueden contribuir a mejorar el rendimiento, dando la posibilidad de trabajar con voltajes menores. Actualmente conseguir un electrocatalizador barato y efectivo para la electrolisis del agua sería un gran avance, se está investigando en los siguientes campos (González, 2010):

- Sulfuro de molibdeno.
- Puntos cuánticos de grafeno.
- Nanotubos de carbono.
- Perovskita.
- Níquel / Óxido de níquel.

1.4 Datos de producción de hidrógeno

Hay diversos métodos para obtener hidrógeno a partir de compuestos que lo contengan. La principal fuente de hidrógeno son los combustibles fósiles, destacando entre ellos el gas natural que supone casi la mitad de producción actual. La electrolisis tan solo suponía un 4% de la producción de hidrógeno mundial de 2007, lo cual resultará un problema en el futuro, cuando los combustibles fósiles se agoten.

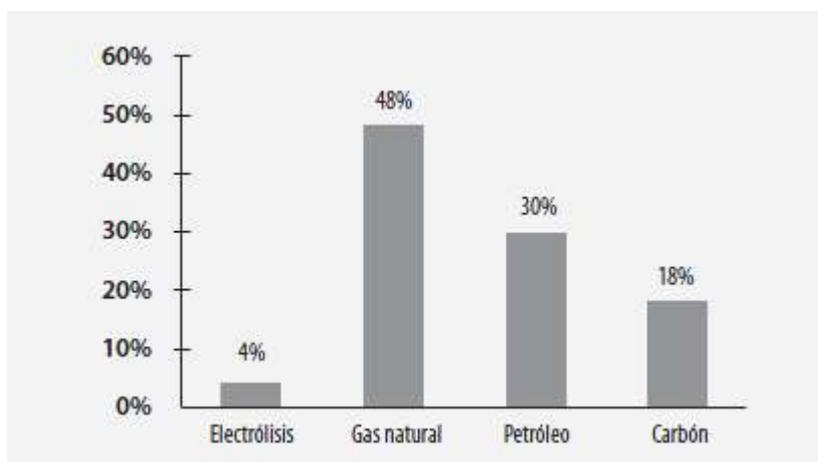


Figura 1.8: Origen del hidrógeno producido a escala global en 2007 (Soria and Hurtado, 2007)

En la **Figura 1.8** aparecen los distintos orígenes del hidrógeno producido en 2007. Aunque es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza, no es una fuente de energía primaria, sino un vector energético. Como hemos visto en el apartado anterior se utilizan otras materias primas para llevar a cabo procesos de transformación.

El hidrógeno es utilizado en distintos campos de la industria como:

- Refinerías. Reacciones de desulfuración, hidrogenación y rotura de enlaces en moléculas pesadas.
- Producción de amoníaco para fabricación de fertilizantes. Supone la mitad del consumo mundial de hidrógeno.
- La industria alimentaria.

Fuera de la industria, su uso en automoción y transportes está experimentando un “gran” crecimiento.

El hidrógeno se puede clasificar de dos formas según su destino:

- Hidrógeno cautivo. Se genera en el mismo lugar de su consumo. Se calcula que en 2007 un 95% del hidrógeno producido era para el consumo propio de la industria (Soria and Hurtado, 2007) .
- Hidrógeno de mercado. Destinado a la venta. Podemos destacar algunas compañías productoras como Air Liquide, Praxair, Linde y Air Products.

El HyARC (Centro de Recursos de Análisis de Hidrógeno) (*Welcome to the Hydrogen Analysis Resource Center | Hydrogen Tools*, no date) proporciona datos relacionados con las tecnologías del hidrógeno contrastados con los datos de las grandes empresas productoras de hidrógeno.

Analizando la información del HyARC se puede tener una idea aproximada de la cantidad de hidrógeno producido a escala global. Si tomamos como referencia el continente europeo vemos que la producción de hidrógeno destinado al mercado experimentó un leve crecimiento en los años precedentes: En 2010 hubo una producción de 1.76 millones de toneladas, unos años más tarde, en 2014, la producción de hidrógeno destinado al mercado fue de 1.85 millones de toneladas.

Haciendo un estudio por regiones, en 2016, América del Norte se mantuvo líder en la capacidad de producción de hidrógeno. La capacidad total de las plantas de la región norteamericana durante ese año fue de 15.118 toneladas/día. En segundo lugar, con una capacidad de producción notablemente inferior estuvo situada la región europea con una cifra de 3.794 toneladas/día. En tercer lugar, con unos datos similares, el continente asiático con 3.744 toneladas/día. El resto de regiones (África, Sudamérica y Australia) conseguían una suma conjunta de 992 toneladas/día **Figura 1.9**. Hay que mencionar que estos datos comprenden el hidrógeno gaseoso y el licuado, aunque el 98% corresponde al primero.

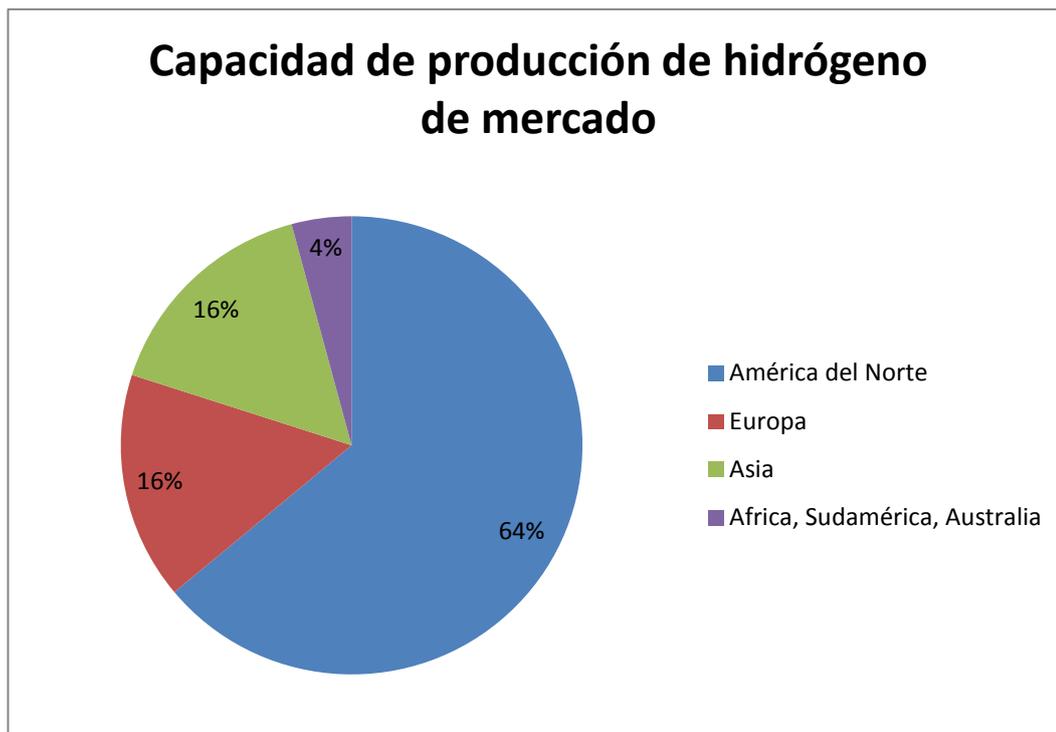


Figura 1.9: Diagrama de sectores de la producción de hidrógeno por regiones

Como se ha señalado previamente, la mayor parte de hidrógeno se produce in situ, es decir, en el lugar en el que se necesita. Las refinerías constituyen el principal punto de consumo y producción de hidrógeno. Se utiliza en procesos como (*Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías - Aplicaciones > Procesamiento petroquímico y refinación > Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías | Linde Gases Industriales, no date*):

- Hidrodesulfuración: se hidrogenan compuestos de azufre hasta que se forma el ácido sulfhídrico (H₂S).
- Hidroisomerización: transformación de parafinas normales en isoparafinas para conseguir mejores propiedades.
- Desaromatización: compuestos aromáticos hidrogenados hasta alcanos o cicloparafinas.
- Hidrodesintegración: para conseguir cadenas de hidrocarburos en el rango de la gasolina se desintegran cadenas largas formando cadenas más cortas.

Está comenzando a ser habitual que dentro de las propias refinerías se consuma más hidrogeno del que se produce, siendo necesario un aporte de hidrógeno externo. Los procesos para suministrar hidrógeno in situ en la refinería son:

- Reformación de vapor de metano (SMR).
- Recuperación desde gases de salida de la refinería y desde syngas.

- Gasificación de residuos de refinado de petróleo.

La **Figura 1.10** es un diagrama de bloques que muestra el funcionamiento de una refinería, resaltando los procesos de los que estamos hablando en los que interviene el hidrógeno como reactivo y como producto.

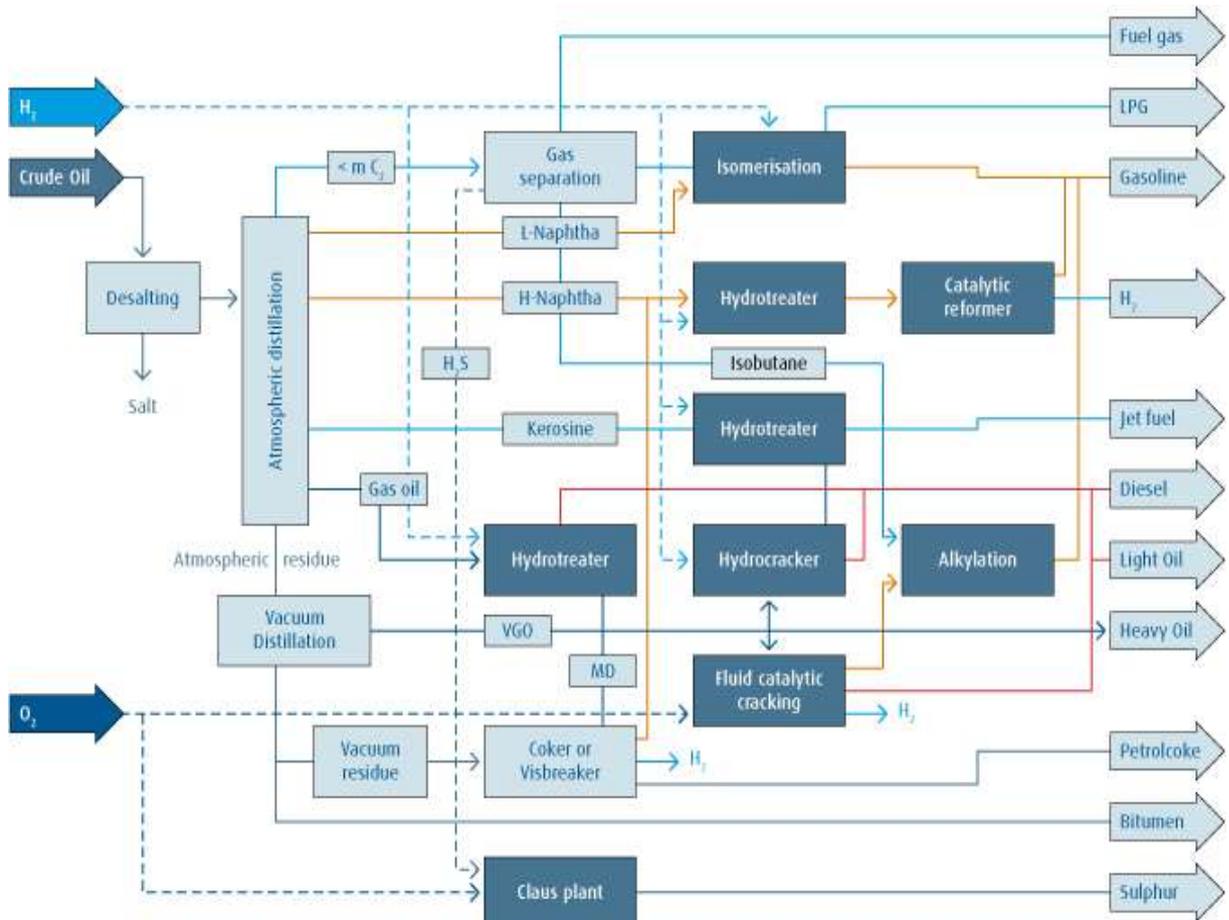


Figura 1.10: Origen y destino del hidrógeno en refinерías (*Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías - Aplicaciones > Procesamiento petroquímico y refinación > Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías | Linde Gases Industriales, no date*)

El HyARC nos ofrece también los datos de capacidad de producción de hidrógeno cautivo de las refinерías agrupado en países. En la **Figura 1.11** vemos la capacidad global de producción de hidrógeno por día desde 2007. Aunque la capacidad actual es aproximadamente un 15% mayor que en 2007, la tendencia en los últimos años está siendo a mantenerse.

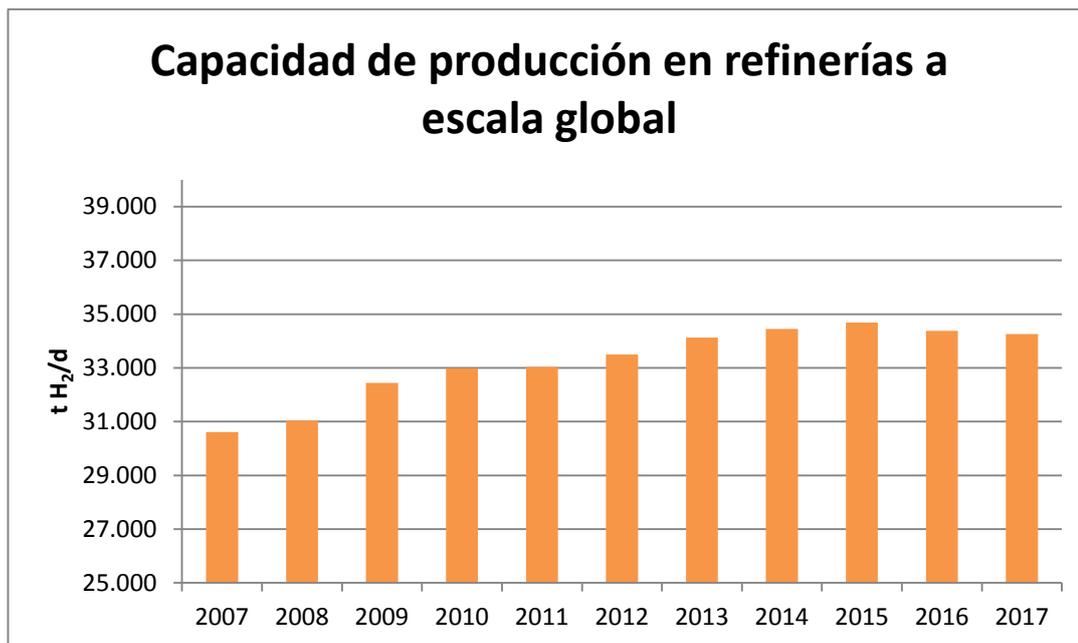


Figura 1.11: Capacidad de producción de hidrógeno en refinerías a escala global (Welcome to the Hydrogen Analysis Resource Center | Hydrogen Tools, no date)

En cuanto a la situación en España, el país cuenta con varias refinerías repartidas por toda su geografía. En el **Anexo D** podemos ver su distribución. La **Figura 1.12** muestra capacidad de producción de hidrógeno de las refinerías españolas.

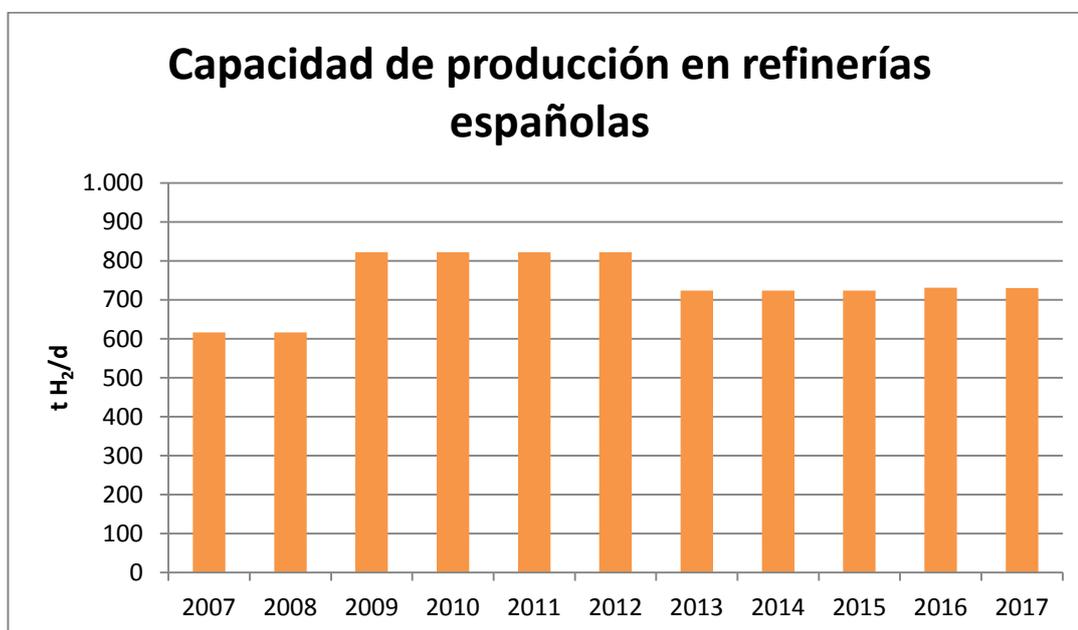


Figura 1.12: Capacidad de producción de hidrógeno en refinerías españolas (Welcome to the Hydrogen Analysis Resource Center | Hydrogen Tools, no date)

1.5 Hidrógeno en automoción

Los motivos para tratar el hidrógeno como combustible en automoción son mayoritariamente ambientales y de tipo previsorio ante el agotamiento de los combustibles fósiles.

En su combustión se produce agua, lo cual constituye una ventaja debido a la ausencia de emisiones de gases de efecto invernadero. Por otro lado, su principal inconveniente radica en que no es un combustible primario, hay que producirlo partiendo de otro combustible **Figura 1.1**.

Entre sus propiedades destaca su energía específica de combustión (120 MJ/kg), un valor muy por encima del de otras fuentes de energía como el gas natural (50 MJ/kg) o el petróleo (44.6 MJ/kg). Su baja densidad hace que tengamos que trabajar con grandes volúmenes, aunque la masa con la se trabaje no sea elevada, lo cual supone un problema. (Gutiérrez Jodra, 2005)

Se puede utilizar el hidrogeno mediante dos métodos distintos: combustión y pila de combustible. Para conocer su viabilidad en la industria del transporte hay que hacer un análisis desde la producción (teniendo en cuenta la energía y las emisiones que supondrá) hasta el depósito del vehículo, y de aquí a su transformación en energía mecánica. Estos estudios se denominan “Análisis de ciclo de vida”.

El grupo TES (Transport Energy Strategy) y la empresa automovilística Daimler Chrysler realizaron un estudio sobre la introducción del hidrógeno en el transporte con el objetivo de analizar las emisiones de CO₂ (Soria and Hurtado, 2007). En él, se llega a la conclusión de que el hidrógeno reduce estas emisiones de tres maneras:

- Cuando el origen del hidrógeno es de combustibles fósiles, se reducen las emisiones debido a que la eficiencia de la pila es mayor que la del motor alternativo.
- En el caso de que provenga de fuentes renovables y se utilice para motores alternativos se consiguen reducciones muy significativas.
- Si su origen es de fuentes renovables y su uso es en pilas de combustible la reducción es del 50% con respecto a su uso en motores alternativos.

De un estudio de General Motors en Europa se obtienen resultados que sitúan el consumo energético del motor de combustión interna por encima de un motor de pila de combustible de hidrógeno obtenido de gas natural. Un factor de gran importancia que contribuye al consumo energético es el estado en el que se utiliza el hidrógeno. Si empleamos el hidrógeno en estado

líquido, tanto emisiones como consumo energético serán máximos debido a los requerimientos que supone el proceso de licuefacción.

1.5.1 H₂ en pilas de combustible

Las celdas electro químicas se dividen en celdas electrolíticas y en celdas galvánicas. Hasta ahora se ha venido hablando del primer tipo, en el cual se utiliza una corriente eléctrica para llevar a cabo una reacción química obteniendo unos productos. En el segundo tipo, las celdas galvánicas, el funcionamiento es el inverso, se utiliza una reacción química espontánea para producir electricidad, como en pilas y baterías.

En este y el siguiente apartado recogeremos información del uso del hidrógeno para automoción, bien en forma de pila combustible, bien mediante su combustión directa. El rendimiento teórico obtenido usando el hidrogeno en pila de combustible (95%) es mayor que el rendimiento en combustión (33-38%, ciclo de Carnot).

Por lo que se refiere a su uso en automoción en forma de pila de combustible, recogemos en las siguientes tablas datos sobre los distintos tipos de pilas y sus características para la industria del transporte (Gutiérrez Jodra, 2005).

La **Tabla 1.2** muestra valores típicos de pilas de combustible con características apropiadas para uso en automoción, requisitos de potencia, rendimientos y recorrido que puede realizarse sin repostar. Al comparar los valores se puede ver que las pilas ofrecen unos valores que compiten con los motores de combustión y los eléctricos, con rangos de potencia y rendimiento similares y en algunos casos superiores.

Medio	Potencia, kW	Recorrido sin repostar, km	Rendimiento %
De membrana de cambio de protón (PEM)	10-200	500	45-55
Con metanol (DM) y membrana	20-30	500	30
De ácido fosfórico (PA)	20-200	300	40
Motor de gasolina	10-100	600	25-30
Motor Diesel	10-200	800	30-35
Turbina de gas	10-200	600	35-40
Acumulador eléctrico	10-100	100-300	65
Vehículo híbrido motor-eléctrico comb.int.	10-100	500	40-50

Tabla 1.2: Pilas de combustible y otros medios de transporte (Gutiérrez Jodra, 2005)

Junto a la aplicación en el sector de transporte, otra gran aplicación que puede darse a la pila de combustible es la de producir electricidad. En este caso, si se realiza la comparación con los sistemas convencionales **Tabla 1.3**, se ve que presenta diferencias notables en cuanto a la vida útil y la potencia, aunque si se habla de rendimiento, pueden llegar a cifras equivalentes a las de una central hidroeléctrica.

Medio	Potencia, MW	Vida útil, años	Rendimiento, %
De ácido fosfórico (PA)	0,2-10	5	40-45
De carbonato fundido (MC)	1-100	5	50-55
De óxido sólido (SO)	1-100	5	50-60
Central térmica (carbón, fueloil, gas)	≈1000	>30	25-35
Turbina de gas	100-1000	>20	25-60
Hidroelectricidad	0,1-1000	>40	65
Central nuclear	≈1000	>40	35
Energía eólica	0,1-1	>10	75
Fotovoltaica	01-1	>10	10

Tabla 1.3: Pilas de combustible y otros medios de producción de electricidad (Gutiérrez Jodra, 2005)

Año	Empresas	Combustible y almacenamiento	Potencia kW	Energía auxiliar	Tipo de vehículo	Recorrido sin repostar, km
1993	Bollord	H ₂ a presión	120	No	Autobús	160
1994	Daimler-Chrysler	H ₂ a presión	54 netos	No	Furgoneta	130
1996	Toyota	H ₂ a presión	50 netos	No	Furgoneta	250
1996	Ballard	Hidruro metálico	20	Acumulador de plomo	Automóvil	250
1997	Daimler-Chrysler	H ₂ a presión	205 netos	No	Autobús	400
1997	Daimler-Chrysler	Metanol con reformado	50	No	Automóvil	>400
1997	Mazda	Hidruro metálico	20	Supercondensador	Automóvil	170
1997	DC	H ₂ a presión	190 neto	No	Autobús	250
1998	Renault	H ₂ líquido	30	Acumulador de Ni	Todo terreno	400
1998	Opel	Metanol con reformado	50	Acumulador de Ni	Mini	-
1999	Daimler-Chrysler	H ₂ líquido	70	No	Automóvil	400
1999	Ford	H ₂ a presión	75	No	Automóvil	96
1999	Nissan	Metanol con reformado	10	Acumulador de LI	Todo terreno	-
1999	Honda	Hidruro metálico	60	Acumulador de Ni	Automóvil	-
1999	Honda	Metanol con reformado	60	Acumulador de Ni	Todo terreno	-
2000	General Motors	Hidruro	75	Acumulador de Ni	Todo terreno	800

Tabla 1.4: Vehículos con pila de combustible (Gutiérrez Jodra, 2005)

Por último, la **Tabla 1.4** muestra el estado de la investigación de las empresas de automóviles hasta el año 2005, con los distintos ensayos realizados para conseguir la implantación del hidrógeno como combustible de manera eficiente y tener una alternativa a los combustibles fósiles. Muchos de los modelos requerían de una fuente de energía auxiliar para satisfacer los picos de demanda o para el arranque. Aunque el combustible más común era el hidrógeno gaseoso, se probaron también otros combustibles como el reformado de metanol, el hidrógeno líquido y diversos hidruros. El rango de potencias manejado era 10-75 kW (13-100 CV) para automóviles, intervalo que se ampliaba hasta 205 kW (275 CV) si incluimos autobuses. La autonomía rondaba los 200 km a principio de la década de los 90, a finales de década aparecieron modelos que podían recorrer 400 km sin repostar.

Para tener una idea de la evolución de los datos desde 2005 y comparar con la situación actual se indican seguidamente los valores de uno de los últimos automóviles de pila de hidrógeno que han salido al mercado, el Hyundai Nexó. Este modelo presenta las siguientes características:

- Potencia: 133 kW (181 CV).
- Distancia sin repostar: 600 km.
- Combustible: Hidrógeno gaseoso

El problema relativo al volumen previamente mencionado es lo que limita la distancia sin repostar. Sería necesaria una red de estaciones de suministro de hidrógeno para implantar la pila de combustible como una alternativa sólida. Por el momento ya existen transportes públicos (autobuses) con pila de hidrógeno, ya que por la labor que desempeñan pueden repostar en una misma instalación central de almacenamiento/producción.

1.5.3 Tipos de pilas electrolíticas en motores actuales

Una pila electrolítica, al igual que una celda electrolítica, está formada por ánodo, cátodo y electrolito. Las pilas de combustible son la alternativa a los motores de combustión, debido a sus bajas emisiones y a su alta eficiencia, que puede alcanzar valores del 60-70 % (Sinigaglia *et al.*, 2017). Otra de las ventajas es el silencio y la ausencia de vibraciones con las que operan las celdas de combustible, por lo que además de reducir la contaminación ambiental, también pueden reducir la contaminación acústica.

Dentro de las celdas de combustible se pueden distinguir varios tipos:

- PEMFC: Celdas de combustible con membrana de intercambio protónico.
- AFC: Celdas de combustible alcalinas.
- DMFC: Celdas de combustible de metanol directo.

- PAFC: Celdas de combustible de ácido fosfórico.
- SOFC: Celdas de combustible de óxidos sólidos.
- MCFC: Celdas de combustible de carbonato fundido.

La más utilizada en el sector del transporte es la PEM. Tiene una temperatura de operación de 80°C y los tamaños del stack van de 1 a 100 kW (Sinigaglia *et al.*, 2017). Aunque las PEMFC presenta diversas ventajas (alta densidad de potencia, eficiencia elevada, baja temperatura de operación, etc...) su comercialización se ha visto retrasada debido a los altos costes de las placas bipolares, que suponen más de un 38 % del coste de la celda (Lim and Lee, 2013).

En la reacción que se da en la celda de combustible las moléculas de hidrógeno son separadas en protón y electrón en presencia de un catalizador como el platino **Figura 1.13**. Los protones (H⁺) se mueven a través del electrolito hasta el lado opuesto, mientras se genera corriente entre los electrodos por las reacciones electroquímicas.

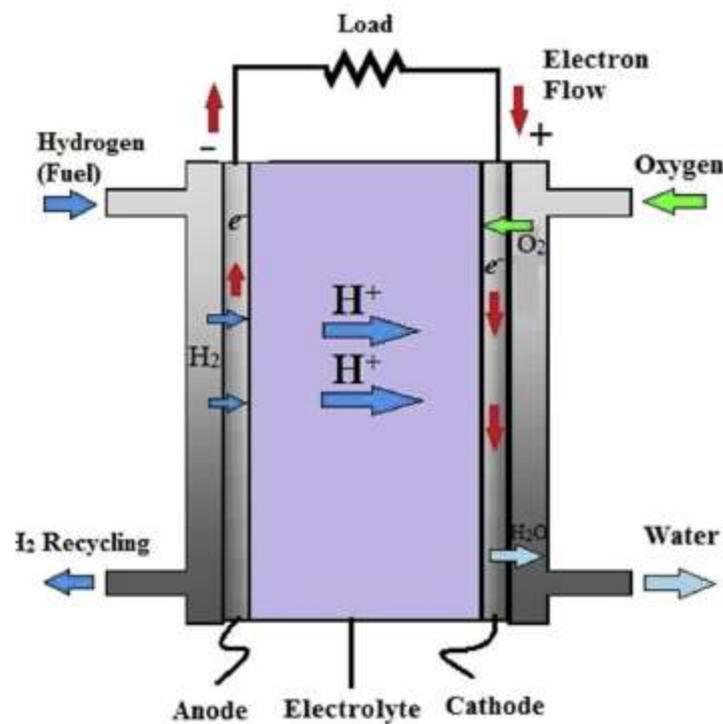


Figura 1.13: Principio de operación de una celda PEMFC (Gurz *et al.*, 2017)

Las reacciones que se dan son las siguientes (Gurz *et al.*, 2017):

- Ánodo (oxidación): $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
- Cátodo (reducción): $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$
- Total: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Electricidad + Calor$

En la **Tabla 1.5** aparecen los datos de algunos de los últimos automóviles en el mercado. Se está logrando una mejora de la autonomía por medio de la reducción del coste de hidrógeno por kilómetro y consiguiendo depósitos más grandes. Actualmente, un vehículo propulsado con hidrógeno puede competir, en términos de autonomía, con un vehículo de motor de combustión

	Año	Capacidad del depósito (kg)	Mol H ₂	Autonomía (km)	Mol H ₂ /km	Tiempo de recarga (h)
Toyota Mirai	2016	5	2500	502	4,98	55,96
Hyundai Tucson	2017	5,6	2800	426	6,57	62,68
Toyota Nexa	2018	6,3	3150	800	3,93	70,51

Tabla 1.5: Consumos y capacidad de algunos vehículos de pila de hidrógeno actuales

*El tiempo de recarga es lo que tardaría un electrolizador AES1000 en producir el hidrógeno necesario para llenar el depósito.

Aunque hemos hablado de las ventajas de las celdas de combustible, también tienen sus inconvenientes:

- Según el periódico Nature Chemistry en 2017, el precio del hidrógeno en estaciones de repostaje era de ~10 €/kg. Haciendo la estimación de que el gasto por cada 100 km es de aproximadamente 1 kg, nos da un precio 10€/100 km, bastante superior al coste de los combustibles fósiles.
- Las celdas de combustible suponen cierto tiempo de arrancado, dan poca potencia a velocidades bajas y son lentas cuando la demanda instantánea aumenta (Gurz *et al.*, 2017).

La solución al segundo grupo de inconvenientes pasa por utilizar baterías, que aportan energía para la propulsión mientras las celdas de combustible cargan las baterías, con una estrategia de control que seguiría las siguientes pautas (Lesster, 2000; Bauman and Kazerani, 2008; Khaligh and Zhihao Li, 2010; García *et al.*, 2013; Longo *et al.*, 2018):

- El motor eléctrico debe satisfacer la demanda de potencia.
- La celda de combustible debe permanecer en los rangos de trabajo óptimos.
- La respuesta dinámica de la celda de combustible deberá limitarse por las restricciones físicas en los aumentos y descensos de demandas de potencia.
- La energía generada por la batería debe mantenerse entre los límites de carga y descarga de la misma.
- El nivel de carga de la batería debe permanecer siempre en rango óptimo.

- El uso de un supercapacitador en lugar de una batería elimina el límite de respuesta dinámico, ya que los supercapacitores tienen una respuesta dinámica rápida.

Este control se puede aplicar a dos configuraciones diferentes **Figura 1.14** **Figura 1.15**:

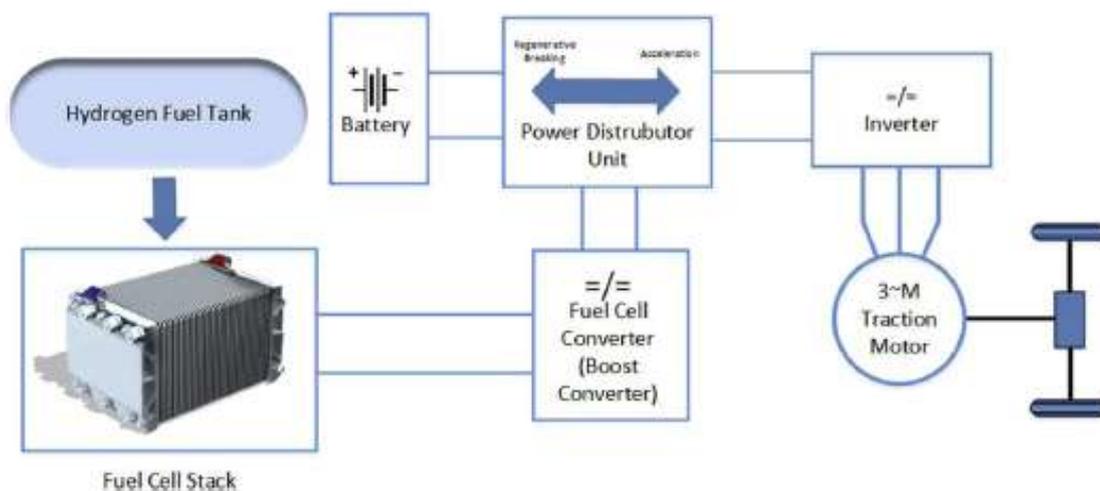


Figura 1.14: Esquema de un vehículo eléctrico de celda de combustible (Gurz et al., 2017)

En la **Figura 1.14** se muestra un esquema de funcionamiento en el que batería y celda de combustible proporcionan energía para mover el motor. La unidad de control de potencia se encarga de proveer al motor la energía de la batería o de la celda de combustible según la demanda instantánea. Además se aprovecha la energía de frenado para recargar la batería.

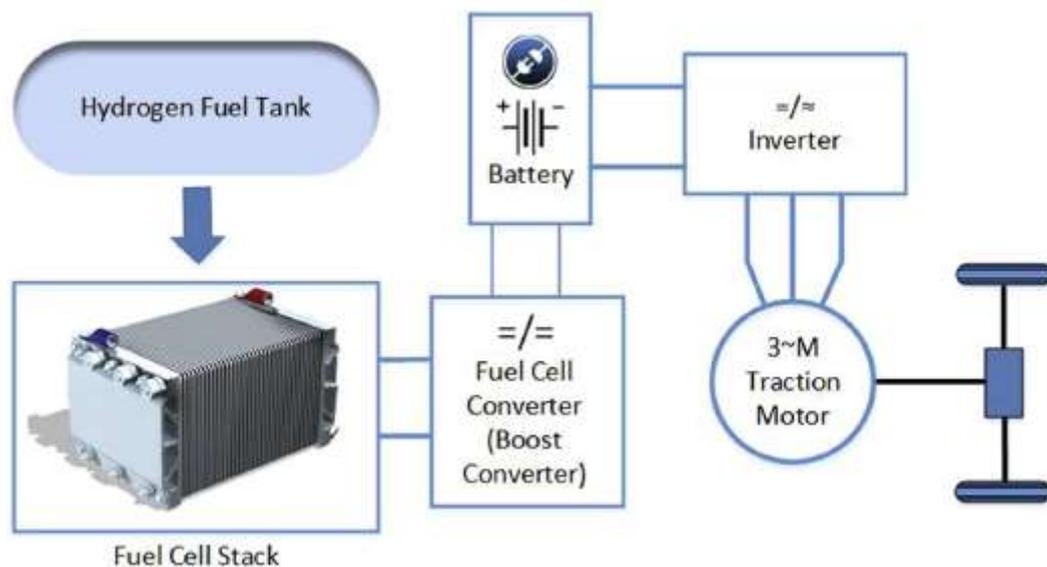


Figura 1.15: Esquema de un vehículo con celda de combustible como generador de eléctrico (Gurz *et al.*, 2017)

En la **Figura 1.15** únicamente la batería suministra energía al motor eléctrico. La utilidad de la celda reside en recargar la batería de manera que opere en su rango de carga óptimo.

1.5.3 H₂ en motores de combustión

En cuanto a la combustión de hidrógeno en motores alternativos, se presentan ciertos problemas en lo referido a las emisiones. Es cierto que la combustión del hidrógeno solo produce agua, aunque esto se cumple asumiendo que el comburente es oxígeno puro. Si utilizamos el oxígeno del aire aparecerán compuestos derivados del nitrógeno (NO_x). Este problema es conocido en motores de combustión alternativos, pero para el caso del hidrógeno el problema se agrava debido a que la temperatura de combustión adiabática aumenta respecto a la de los combustibles convencionales, factor que favorece la aparición de NO_x (Soria and Hurtado, 2007).

El comportamiento del hidrógeno en motores alternativos viene dado por sus siguientes características (Doyle, 1996):

- Amplios límites de inflamabilidad que hacen que casi cualquier proporción de aire y combustible produzca una buena combustión.
- Su temperatura de auto ignición elevada restringe el uso de motores diesel, se deben utilizar motores de encendido provocado.
- Elevada velocidad de llama que tiene desventajas (problemas de detonación en sistemas con baja presión de inyección) y ventajas (característica favorable en sistemas de inyección con presión elevada).

Por último, se puede diferenciar la combustión de hidrógeno en motores alternativos basándose en la formación de la mezcla(Doyle, 1996; Soria and Hurtado, 2007):

- Formación externa de la mezcla: Se realiza en el exterior del cilindro, a presión ambiente. Se puede llegar a perder hasta un 40% de potencia con respecto al motor con gasolina. Esto es debido a que la baja presión produce un efecto por el cual el elevado volumen de hidrógeno desplaza al aire. Al alterarse la concentración de volumen en una máquina volumétrica su potencia disminuye (Doyle, 1996).
- Formación interna de la mezcla: Se realiza en el interior del cilindro a una presión aproximada de 100 bares, lo cual hace que tengamos que trabajar con hidrógeno licuado, manteniendo los inyectores en condiciones criogénicas (Doyle, 1996), solo existen versiones experimentales de este tipo de mezcla. La alternativa es realizar la mezcla a presión intermedia, durante la fase de compresión y antes de que se llegue a los 10 bares en el cilindro. Mediante este método podemos llegar a valores de potencia similares a los logrados con gasolina.

1.5.4 Especificaciones del H₂ para su uso en automoción

Si se pretende implantar como alternativa sólida al hidrógeno como combustible, además de una red de estaciones de suministro (hidrogeneras) se tiene que asegurar que el combustible cumpla unas características en cuanto a pureza y concentraciones límite de algunos compuestos como helio, nitrógeno, argón... Por ello, en 2004, la CGA (Compressed Gas Association) propuso regular los estándares del hidrógeno partiendo de la norma CGA G-5.3 **Tabla 1.6:**

**Table 1—Directory of limiting characteristics
(Units in ppm [v/v] unless otherwise stated)**

Quality verification levels							
Limiting characteristics	Maxima for Type I (gaseous) hydrogen				Maxima for Type II (liquid) hydrogen		
	B ¹⁾	D	F ¹⁾	L	A	C	B
Hydrogen min. %	99.95	99.99	99.995	99.999	99.995 ²⁾	99.999	99.9997 ²⁾
Argon					1		1
Carbon dioxide	10	0.5		2	1	2	
Carbon monoxide	10	1					
Helium					39		
Nitrogen	400	25	2	2		2	2
Oxygen	10	5	1	1	1	1	1
Para content min. %					95		95
Permanent particulates				³⁾	Filtering req See 5.11	³⁾	
Total hydrocarbon content (as methane)	10	5	0.5	1	9 ⁴⁾	1	
Water	34	3.5	1.5	3.5		3.5	
Dew point °F	-60	-91	-101	-91		-91	
°C	-51.1	-68.3	-73.9	-68.3		-68.3	

NOTES:

¹⁾ If hydrogen is produced by mercury brine cell, then analysis for mercury vapor is required.

²⁾ Can include up to 50 ppm neon plus helium.

³⁾ To be determined between supplier and user.

⁴⁾ Includes water.

Tabla 1.6: Norma CGA G-5.3 que establece las concentraciones estándar del hidrógeno (2004)

El tipo D sería el utilizado en aplicaciones automovilísticas como combustible. En el **Anexo E** aparece una tabla con la aplicación del resto de tipos.

Characteristics (assay)	Type I, Type II
	Grade D
Hydrogen fuel index (minimum mole fraction) ^a	99,97%
Total non-hydrogen gases	300 μmol/mol
Maximum concentration of individual contaminants	
Water (H ₂ O)	5 μmol/mol
Total hydrocarbons ^b (Methane basis)	2 μmol/mol
Oxygen (O ₂)	5 μmol/mol
Helium (He)	300 μmol/mol
Total Nitrogen (N ₂) and Argon (Ar) ^b	100 μmol/mol
Carbon dioxide (CO ₂)	2 μmol/mol
Carbon monoxide (CO)	0,2 μmol/mol
Total sulfur compounds ^c (H ₂ S basis)	0,004 μmol/mol
Formaldehyde (HCHO)	0,01 μmol/mol
Formic acid (HCOOH)	0,2 μmol/mol
Ammonia (NH ₃)	0,1 μmol/mol
Total halogenated compounds ^d (Halogenate ion basis)	0,05 μmol/mol
Maximum particulates concentration	1 mg/kg

NOTE: For the constituents that are additive, such as total hydrocarbons and total sulfur compounds, the sum of the constituents are to be less than or equal to the acceptable limit. The tolerances in the applicable gas testing method are to be the tolerance of the acceptable limit.

^a The hydrogen fuel index is determined by subtracting the "total non-hydrogen gases" in this table, expressed in mole percent, from 100 mole percent.

^b Total hydrocarbons include oxygenated organic species. Total hydrocarbons are measured on a carbon basis (μmolC/mol). Total hydrocarbons may exceed 2 μmol/mol due only to the presence of methane, in which case the summation of methane, nitrogen, and argon is not to exceed 100 ppm.

^c As a minimum, includes H₂S, COS, CS₂ and mercaptans, which are typically found in natural gas.

^d Includes, for example, hydrogen bromide (HBr), hydrogen chloride (HCl), chlorine (Cl₂), and organic halides (R-X).

Tabla 1.7: Norma ISO 14687-2:2012

La norma actual vigente en 2018 es la ISO 14687-2:2012 **Tabla 1.7** que especifica las características de calidad que debe cumplir el hidrógeno como combustible distribuido en hidrogeneras, para su uso en vehículos con pila de hidrógeno.

1.6 Celdas combustibles

En este apartado se recoge una amplia descripción de los tipos y de las principales características de las celdas electrolíticas utilizadas para la obtención de hidrógeno como combustible.

1.6.1 Tipos de reactores

Se pueden clasificar los tipos de reactores electroquímicos según dos criterios, la configuración de las celdas y la clase de reactor.

Según la configuración de las celdas se distinguen:

- Monopolar o bipolar **Figura 1.16**: Los monopolares tienen ánodos y cátodos aislados con separadores. Cada electrodo tiene la misma polaridad en ambas superficies. El voltaje total es el del par ánodo cátodo (del orden de 2V). La configuración bipolar consiste en un único módulo compuesto por varios electrodos, donde cada uno funciona como cátodo por una cara y ánodo por la otra. La configuración bipolar permite diseños más compactos.

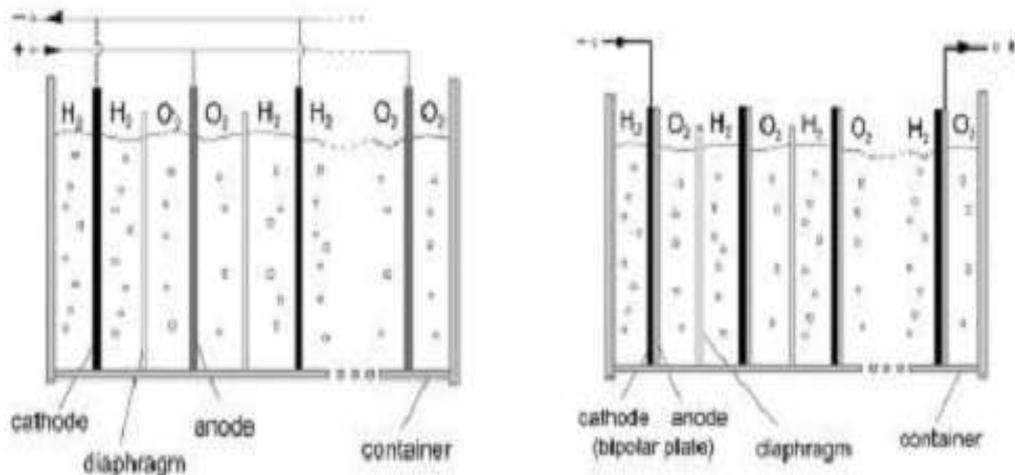


Figura 1.16: Configuración monopolar (izquierda) y bipolar (derecha) (Producción de hidrógeno mediante electrolizadores. Estado del arte de la tecnología. - Ingeniería Química, no date)

- Dividido o no dividido: Las cámaras anódica y catódica pueden tener o no una membrana/diafragma que las divida, dependiendo del proceso electroquímico. Algunas membranas tienen la propiedad de permitir el paso a ciertos cationes o aniones.
- Electrodo de dos o tres dimensiones: Siendo los más habituales los de dos dimensiones, consisten en una serie de láminas (ánodo, cátodo y membrana) que permiten obtener un diseño compacto.

Según la clase de reactor se pueden distinguir: reactor continuo de tanque agitado, reactor tipo filtro prensa, reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado... La investigación de la electrolisis del agua en los últimos años está optando por el tipo filtro prensa, ya que permite un diseño compacto y se adecua al sistema de membranas y de electrodos en 2D ensamblados unidades o stacks.

1.6.2 Membranas

El elemento en el que se basan la mayoría de técnicas electrolíticas es la membrana. Las membranas de intercambio iónico transportan los iones

disueltos a través de una membrana polimérica conductora. Se pueden distinguir dos tipos de membranas iónicas según el ión que transporta (Presentada Por and Macanás De Benito, no date):

Membranas de intercambio catiónico.

Se utilizan en la electrolisis PEM, están formadas por grupos cargados negativamente como $-\text{SO}_3$, $-\text{COO}$, PO_3H ... fijos en el esqueleto de la membrana. La más común es el nafion, un tetrafluoroetileno sulfonado basado en un polímero fluorado **Figura 1.17**.

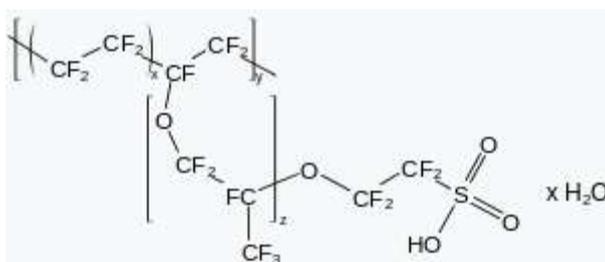


Figura 1.17: Nafion (File:Nafion.svg - Wikimedia Commons, no date)

Entre sus propiedades destacan:

- Conductividad en cationes elevada.
- Químicamente resistente. Solo metales alcalinos pueden degradar una el nafion en condiciones normales de presión y temperatura.
- Muy selectiva y permeable para el agua.
- Permeable a gases, lo que la hace adecuada para electrolizadores y pilas de combustible.

Membranas de intercambio aniónico.

Se utilizan en electrolisis AEM, compuestas por grupos con carga positiva como $-\text{NH}_3$, PR_3 , SR_2 ... permitiendo el paso de los grupos con carga negativa. Basadas en grupos de amonio cuaternarios, ácido sulfónico perfluorado y en copolímeros de politetrafluoroetileno (PTFE o teflón en castellano) **Figura 1.18** **Figura 1.19** con una gran estabilidad química y una elevada conductividad iónica.

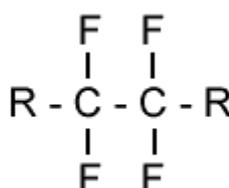


Figura 1.18: Fórmula del monómero de PTFE

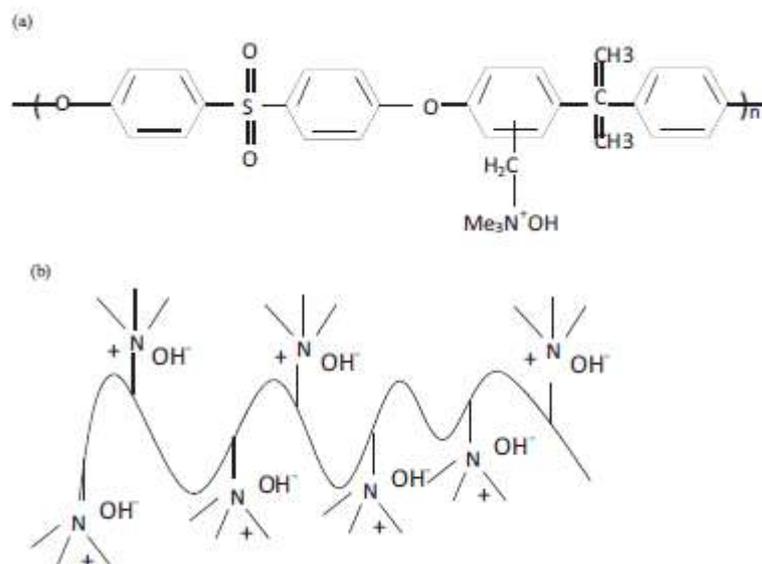


Figura 1.19: (a) Estructura de una membrana de polisulfona de amonio cuaternario, (b) Estructura de la membrana A-201 (Vincent and Bessarabov, 2018)

Sus propiedades son:

- Resistencia en medios alcalinos.
- Resistencia a la oxidación.
- Altamente selectiva para el agua.
- Alta eficiencia.

En el momento de seleccionar una membrana se estudiarán factores como:

- **La eficacia a distintas intensidades de corriente.** Por efecto de polarización, según el rango de intensidades en el que se trabaje, conviene utilizar una u otra membrana. En el estudio de (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017) se compararon diferentes membranas comerciales (A201, FAA-3-PP-75, FAA-3) y se comprobó que a bajas densidades de corriente la FAA-3 daba mejores eficacias, pero para densidades de corriente por encima de 600 mA/cm², la A201 daba menores voltajes, es decir, su eficiencia era mayor.
- **La estabilidad.** Es la propiedad que hace que, para condiciones de intensidad de corriente y temperatura constante, el voltaje no varíe.
- **La permeoselectividad.** Define su selectividad de carga, hace referencia a la capacidad de la membrana de discriminar entre iones de carga opuesta.

1.6.3 Electrodo

Los electrodos de difusión de gases ánodo y cátodo consisten en un catalizador cargado sobre una capa de difusión de gas (GDL, Gas Diffusion

Layer). El conjunto de GDL y catalizador forman el electrodo (ánodo o cátodo). Ánodo, cátodo y membrana se unen formando lo que se conoce como “ensamblaje electrodo membrana” (MEA, Membrane Electrode Assembly). Los catalizadores más comunes en electrolisis convencionales como la alcalina y la PEM incluyen metales nobles como platino, rutenio, iridio... Los materiales que forman ánodo y cátodo son diferentes, con el fin de reducir sobrepotenciales anódico y catódico, ya que en cada uno se da la reacción de formación de hidrógeno y en el otro la de formación de oxígeno. En la actualidad, se utilizan como catalizadores IrO_2 , Ni, aleaciones Ni-Fe, grafeno, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{Cu}_{0.7}\text{CO}_{2.3}$ para la reacción de evolución del oxígeno. Por otra parte, para la reacción de formación del hidrógeno se emplean Pt negro, CuCoO_x , Ni-Mo, Ni/ CeO_2 - La_2O_3 /C, Ni y grafeno.

Los catalizadores comerciales utilizados en la mayoría de experimentos de electrolisis AEM son los desarrollados por la empresa Acta:

- Acta 3030: Catalizador libre de metales nobles, empleado en el ánodo para reducir el potencial de la reacción de formación de oxígeno. Su fórmula es CuCoO_x . La carga óptima es de 36 mg/cm^2 (Vincent and Bessarabov, 2018).
- Acta 4030: Catalizador empleado en el cátodo para reducir el potencial de la reacción de formación del hidrógeno. Su fórmula es Ni/ CeO_2 - La_2O_3 /C. La carga óptima es de 7.4 mg/cm^2 (Vincent and Bessarabov, 2018).

Los catalizadores están diseñados para trabajar en condiciones alcalinas.

En el momento de ensamblar el conjunto membrana-electrodo se puede hacer de dos formas:

- Con 5 capas: dos capas para los catalizadores, dos láminas de difusión de gases y una membrana.
- Con 3 capas: consiste en aplicar el catalizador a ambos lados de la membrana, ánodo y cátodo. Este método se conoce como CCM (catalyst coated membrane/membrana recubierta de catalizador).

En la **Figura 1.20** se pueden ver las dos configuraciones.

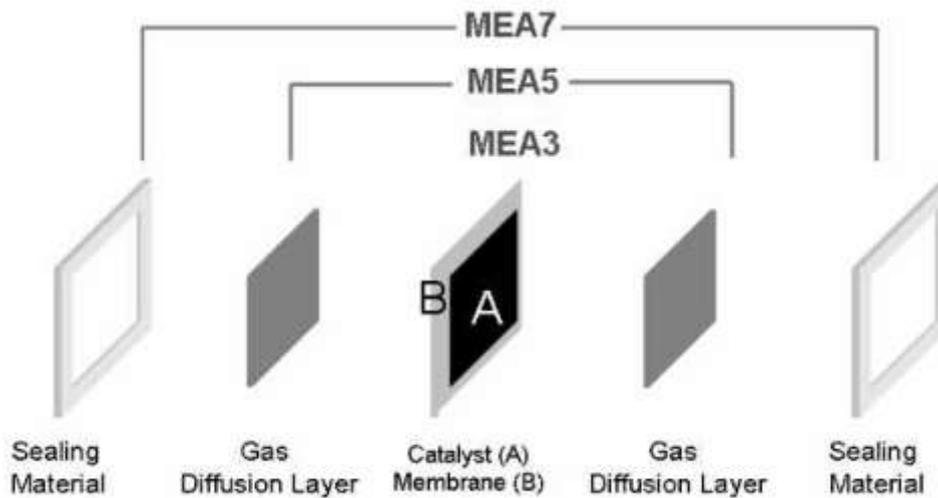


Figura 1.20: Configuración MEA con 3 y con 5 capas (3,5,7-layer-meas.jpg (600x300), no date)

Las capas de difusión de gases (GDL, Gas Diffusion Layer) son componentes clave en electrolizadores y celdas de combustible. Proveen al sistema de conductividad térmica y eléctrica, resistencia química y controlan el flujo de gases adecuado. Esta capa soporta los esfuerzos externos de compresibilidad del sistema electrodo-membrana. Principalmente, sirve como conexión eléctrica entre la placa exterior de grafito (la cual conduce los gases producidos en el stack al exterior) y el ensamblaje electrodo-membrana.

Las principales funciones son:

- Proporcionar un camino de difusión a los gases desde la capa del catalizador hasta los canales de flujo de la placa de grafito.
- Elimina el agua producida como producto secundario y evita inundación.
- Mantiene la superficie de la membrana húmeda para aumentar la conductividad.
- Transfiere calor durante la operación.
- Provee resistencia mecánica para mantener el ensamblaje electrodo-membrana ante la expansión causada por la absorción de agua.

1.7 Tipos de celdas electrolíticas

En este apartado se estudian los principales tipos de celdas electrolíticas según el mecanismo por el que se rigen. Distinguimos electrolisis alcalina, PEM, AEM y de óxidos sólidos. Para cada tipo se presentarán:

- Un esquema del sistema, el cual dará una idea del funcionamiento viendo el recorrido que siguen los cationes y los aniones.

- Los componentes. Subapartado que se centrará principalmente en los electrodos y sus materiales.
- Las materias primas. Además del agua que se pretende separar en sus elementos pueden ser necesarios aditivos que actúen como catalizador de la reacción.
- Las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo.
- Los voltajes de celda necesarios para que se produzca la reacción. Estos varían según la resistencia que ofrecen los electrodos el medio y la membrana.

1.7.1 Alcalina

La electrolisis alcalina del agua es una de las dos principales tecnologías junto a los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM). Es la tecnología más madura, y debido a su desarrollo, es la más económica. Su eficacia se sitúa en torno al 62-82%, siendo mayor cuanto mayor sea el tamaño del electrolizador(Chisholm and Cronin, 2016).

Esquema

El esquema correspondiente a la **Figura 1.21** muestra un electrolizador alcalino convencional, que consta de ánodo y cátodo (normalmente de Níquel) y un separador entre las cámaras de ambos electrodos que es permeable a los iones de hidróxido y a las moléculas de agua. Para operar en un medio alcalino, es decir, básico, se añade un electrolito como el hidróxido de potasio (KOH) hasta tener una disolución con valores cercanos al 30% de KOH(Chisholm and Cronin, 2016). La función es desplazar la reacción del ánodo hacia la formación de oxígeno. En el cátodo se forman burbujas de hidrógeno y en el ánodo de oxígeno, las cuales son recogidas de manera separada en cada una de las cámaras.

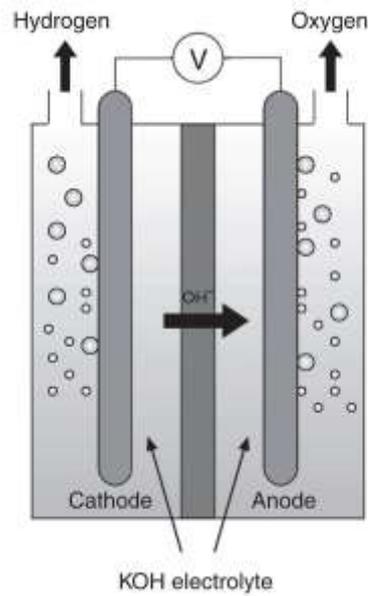


Figura 1.21: Electroizador alcalino (Chisholm and Cronin, 2016)

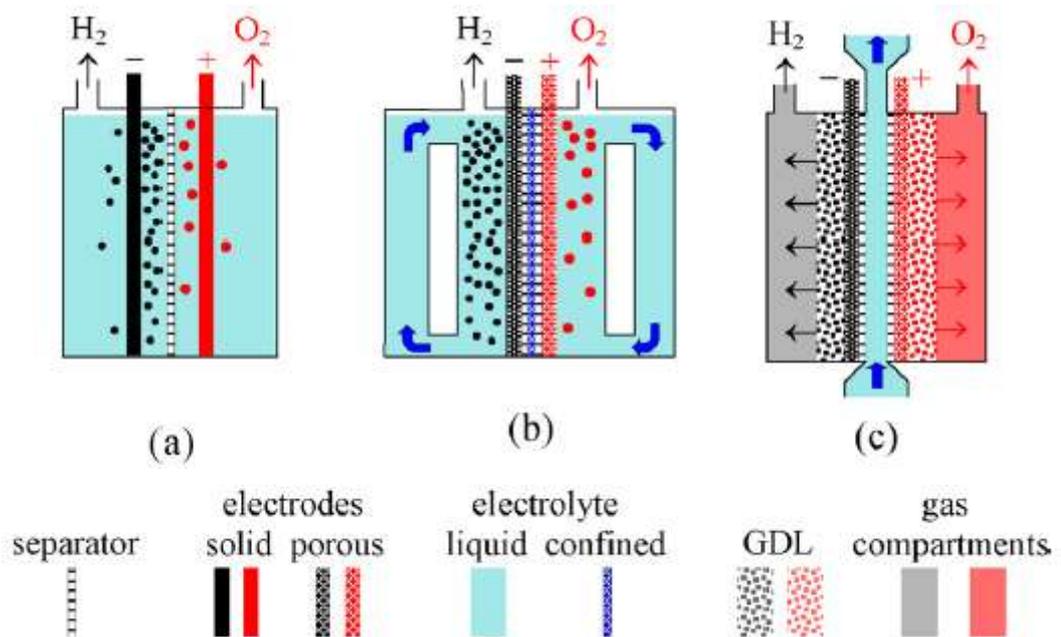


Figura 1.22: (a) Electrodo de inmersión, (b) Electrodo poroso con configuración "zero-gap", (c) Electrodo con capas de difusión de gases (Marini *et al.*, 2012)

La configuración de la **Figura 1.22** (a) es la de un electroizador alcalino convencional. Los electrodos se sumergen en el electrolito. En cada compartimento se forma un producto (hidrógeno y oxígeno), permanecen separados por una membrana impermeable a gases que divide la celda electrolítica. Las burbujas de gas que se forman en los electrodos disminuyen la superficie activa del mismo, lo que supone una resistencia para el electrolito. Cuando se aplican densidades de corriente elevadas el flujo de

burbujas aumenta, cubriendo una parte importante del electrodo, esto hace que a gran escala esta configuración sea inviable.

La configuración (b) elimina el problema de las burbujas mediante el uso de un fino fieltro de celulosa que contiene al electrolito absorbido y confinado entre dos separadores hidrofílicos que se encuentran presionados por ánodo y cátodo. Existe la posibilidad de utilizar una membrana de intercambio aniónico (AEM) en lugar de los separadores y el electrolito, caso que se estudiará más adelante. Además, se utilizan electrodos porosos y permeables al agua y al electrolito para alcanzar la configuración “zero gap” de la que se habla. El fin de esta configuración es obtener un electrolizador que haga mínima la resistencia que aporta la disolución.

Por último, la configuración (c) cuenta con los dos electrodos, cada uno compuesto por una red de Níquel y una capa de difusión de gas (GDL). El compartimento de difusión de gases está formado por Níquel o acero inoxidable (Marini *et al.*, 2012) con conductos para el gas y para purgar el electrolito que se pueda filtrar.

Componentes

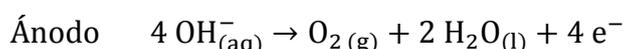
Se diferencian tres componentes básicos que son: ánodo, cátodo y membrana. Anteriormente hemos señalado que los electrolizadores estaban fabricados con Níquel, pero si queremos ser más específicos debemos añadir que son aleaciones en las que el 70% es Níquel aleado (por ejemplo el Níquel Raney, que contiene un 85% en masa de Ni y el resto de aluminio)(Ertl, Knözinger and Weitkamp, 1999; Solomons and Fryhle, 2004). El 30% restante es variable, siendo objeto actualmente de investigación para conseguir electrodos que reduzcan la resistencia permitiendo de esta manera llevar a cabo la electrolisis con menores voltajes. Entre los materiales que se están utilizando para complementar al Ni se pueden señalar: óxidos de molibdeno, grafito, cobre y PTFE (politetrafluoroetileno, más conocido por su nombre comercial, teflón) (Marini *et al.*, 2012).

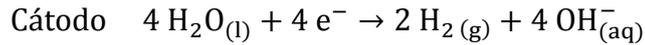
La membrana es un diafragma que separa las semiceldas anódica y catódica, algunos de los materiales de los que se utilizan son: asbestos, titanato de potasio, polipropileno... (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

Materias primas

Disolución de agua e hidróxido de potasio al 30%, el cual se puede recuperar y recircular de nuevo al proceso electrolítico.

Reacciones





Voltaje celda

El electrolizador alcalino opera con densidades de corriente de 0.2-0.4 A/cm². La densidad de potencia que ofrece es <1 mW/cm². El voltaje de celda varía de 1.8-2.4 V. La energía consumida por Nm³ de hidrógeno producido es de aproximadamente 5 kWh (Marini *et al.*, 2012; Chisholm and Cronin, 2016).

1.7.2 PEM

La electrolisis PEM cuyas siglas corresponden a Proton Exchange Membrane se basa en la conducción de los protones a través de la membrana, fabricada con un polímero fluorado y sulfonado. Dependiendo de los requerimientos de la aplicación la membrana puede variar su grosor, la cual está en el rango de 25-250µm (Chisholm and Cronin, 2016). En la **Figura 1.23** podemos ver la membrana, los electrodos (de Platino e Iridio) y las GDL (Gas Diffusion Layer) que tienen funciones como:

- Proporcionar un camino a los gases entre electrodos y canales de flujo.
- Transmiten calor durante la operación en la celda.
- Proveen resistencia mecánica al conjunto de membranas.

Esquema

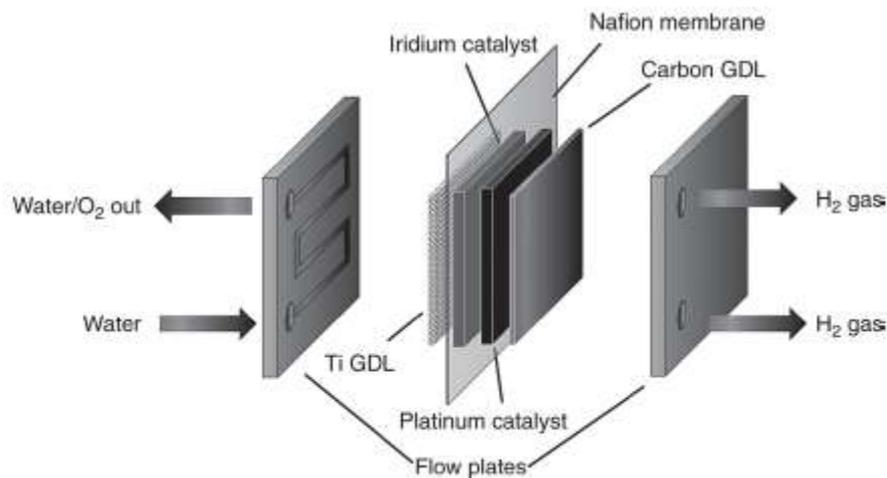


Figura 1.23: Electrolizador PEM (Chisholm and Cronin, 2016)

Los polímeros conductores de iones que forman la membrana tienen un doble fin, en primer lugar transportan cargas eléctricas entre cátodo y ánodo, y en segundo lugar separan los productos formados en cada electrodo. El agua líquida se consume en el ánodo formando oxígeno y se transfiere al cátodo, en el cual se forman las moléculas de hidrógeno a partir de protones, esto es considerado un proceso de electro-ósmosis **Figura 1.24**.

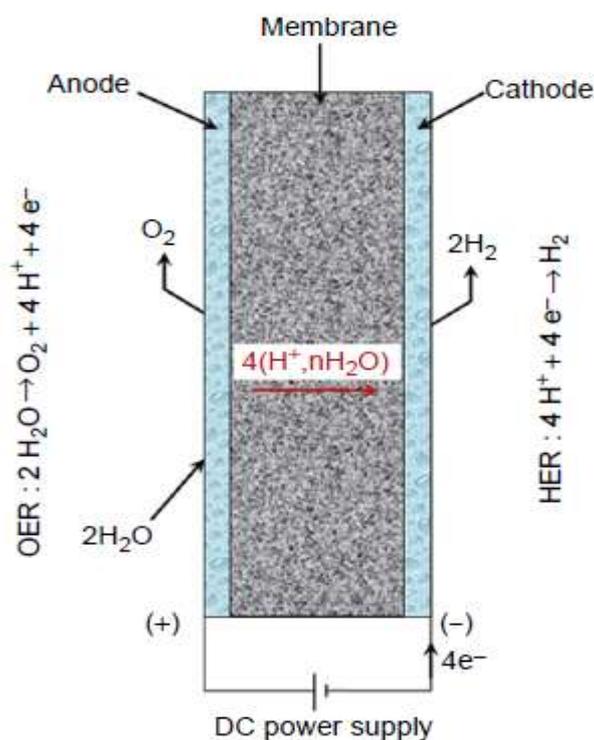


Figura 1.24: Diagrama de la sección transversal de una célula electrolítica PEM (Millet, 2015)

Los protones solvatados con moléculas de agua que se han formado en el ánodo se transportan a través de la membrana hasta el cátodo por efecto del campo eléctrico aplicado. Una vez aquí, cesa la solvatación y son reducidos a hidrógeno molecular. (Millet, 2015)

Componentes

La membrana, al estar tratada con un ionómero ácido, hace que el uso de catalizadores se vea limitado a metales de transición raros que ante condiciones ácidas ofrecen un comportamiento estable, por ejemplo; rodio, rutenio, platino, iridio, y los óxidos de éstos (Miles, 1976). En la tecnología actual se usa platino para el cátodo y óxido de iridio en el ánodo. La investigación tiende a buscar electrocatalizadores que mejoren la eficiencia de ambos procesos (oxidación del agua y reducción del protón) y reduzcan los costes.

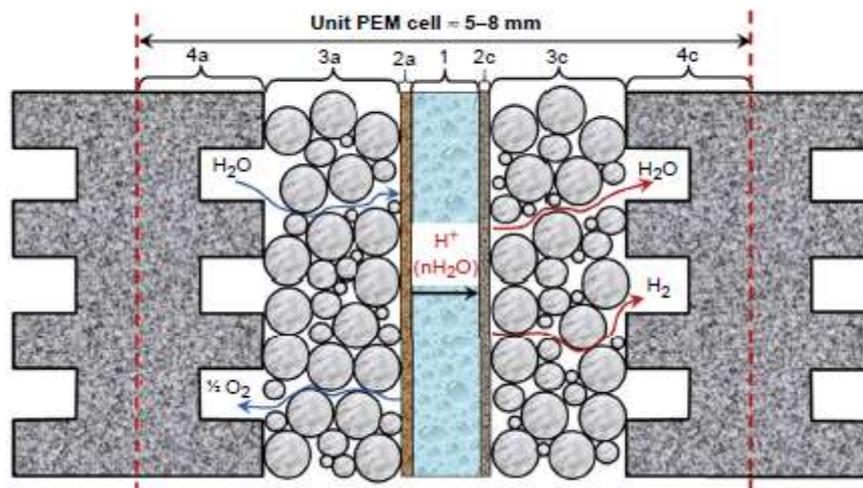


Figura 1.25: Sección de una célula de electrolisis PEM. (1) Membrana, (2a/2c) Láminas catalíticas (electrodos), (3a/3c) Colectores porosos de corriente, (4a/4c) Placas finales (Millet, 2015)

Como vemos en la **Figura 1.25**, tenemos dos placas de titanio que delimitan la célula y entre las cuales se encuentran el conjunto MEA (membrane electrode assembly) y una capa de la que hablaremos más tarde. El agua circula por los canales mecanizados en las placas de titanio. Las mezclas gas-líquido de H_2O y oxígeno y de H_2O e hidrógeno se recogen por los escapes de ánodo y cátodo respectivamente.

Entre las placas de titanio y el conjunto MEA tenemos un hueco ocupado por colectores de corriente, cuyo fin es transmitir electricidad desde las placas de titanio hasta cada uno de los lados del conjunto MEA. Además, su porosidad debe permitir el paso al agua líquida y a los gases. Esta capa suele estar formada por partículas de titanio u otro metal inerte (Millet, 2015; Chisholm and Cronin, 2016).

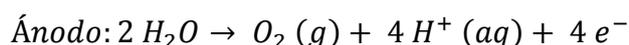
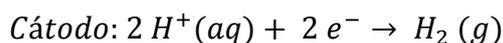
El componente más importante, la membrana está fabricada con un polímero fluorosulfonado. La más comúnmente utilizada es la de Nafion **Figura 3.2**, un polímero sintético con propiedades iónicas, es decir, un ionómero.

Materias primas

La electrolisis PEM requiere un agua desionizado o desmineralizado para llevarse a cabo. El motivo es que los metales tienden a penetrar en la membrana, haciendo que la resistencia interna de la membrana aumente. El coste que supone el pre tratamiento de purificación y desionización del agua constituyen una de las desventajas de este método. (Trillo-León, 2015).

Reacciones

En primer lugar se da la reacción anódica de formación de oxígeno, tras esto, el protón formado queda rodeado de moléculas de agua (solvatado) y se transfiere, por efecto eléctrico, a través de la membrana, hasta el cátodo. En este momento se produce la reacción de formación de hidrógeno a partir de dos protones.



Voltaje de celda

Normalmente en el rango 1.8-2.2 V con densidades de corriente de hasta 2 A/cm².

	Alkaline electrolyzer	Proton exchange (PEM) electrolyzer
Cell temperature/(°C)	60–80	50–80
Cell pressure/(10 ⁵ Pa) (bar)	<30	<30
Current density/(mA cm ⁻²)	0.2–0.4	0.6–2.0
Cell voltage/V	1.8–2.4	1.8–2.2
Power density/(mW cm ⁻²)	<1	<4.4
Efficiency (HHV)/(%)	62–82	67–82
Specific energy consumption stack/(kW h) (Nm ³) ⁻¹ H ₂	4.2–5.9	4.2–5.6
Specific energy consumption system/(kW h) (Nm ³) ⁻¹ H ₂	4.5–7.0	4.5–7.5
Partial load range/(%)	20–40	5–10
Cell area/(m ²)	>4	<0.03
H ₂ production rate/(Nm ³ h ⁻¹)	<760	<10
Lifetime stack/h	<90 000	<20 000
Lifetime system/a (years)	20–30	10–20
Degradation rate/(μV h ⁻¹)	<3	<14

Tabla 1.8: Comparación electrolisis alcalina y PEM (Chisholm and Cronin, 2016)

En la **Tabla 1.8** se presenta una tabla comparativa entre electrolisis alcalina y PEM. Las principales diferencias a efectos de resultados finales son:

- La densidad de corriente. La electrolisis PEM permite manejar densidades de corriente más altas.
- El sistema alcalino permite producir grandes volúmenes, el sistema PEM aún no ha llegado a conseguir producciones a gran escala.
- La vida útil de las membranas es limitada, los sistemas alcalinos son más duraderos.

1.7.3 AEM

El sistema AEM (Anion Exchange Membrane) separa el agua en hidrógeno y oxígeno por medio de una membrana, igual que el PEM, pero en este caso la membrana es aniónica. Esto significa que son los iones hidroxilo los que difunden a través del sistema AEM a la sección del ánodo mientras que los electrones son transportados por un circuito externo hasta el mismo ánodo donde se da la reacción de formación de la molécula de hidrógeno.

La electrolisis AEM se asemeja a la electrolisis alcalina, pero en vez de utilizar electrolitos se utiliza la membrana aniónica, lo cual da lugar a un sistema más compacto, ya que las membranas del sistema alcalino son relativamente gruesas y suponen una elevada resistencia óhmica. Sustituyendo el electrolito líquido por la membrana se evita en parte el problema del efecto burbuja.

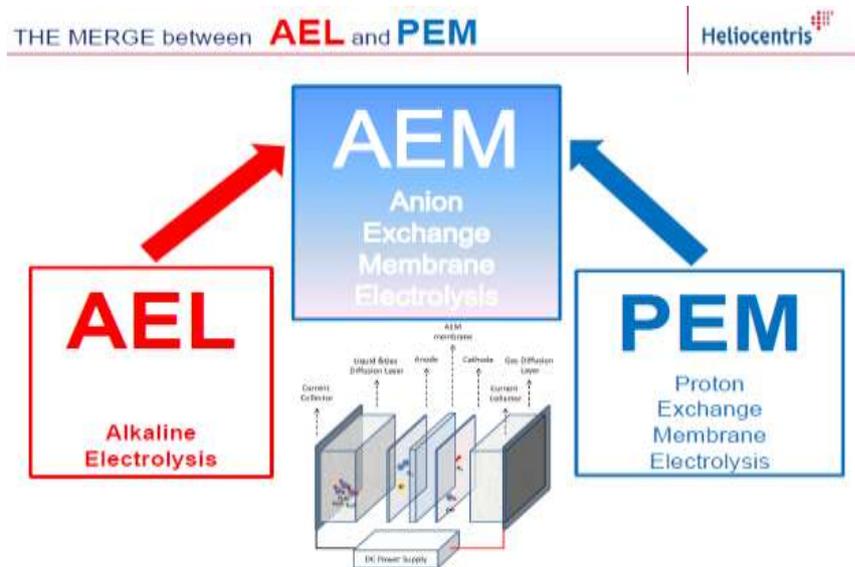


Figura 1.26: La electrolisis AEM es una mezcla entre electrolisis alcalina y PEM (Bischoff, 2016)

La electrolisis AEM toma los principios de la electrolisis alcalina y la electrolisis PEM y los combina, dando lugar a una nueva variante que combina las ventajas de cada una de las anteriores **Figura 1.26**.

Esquema

En la **Figura 1.27** se pueden ver las diferentes láminas que forman el conjunto de electrodos y membrana.

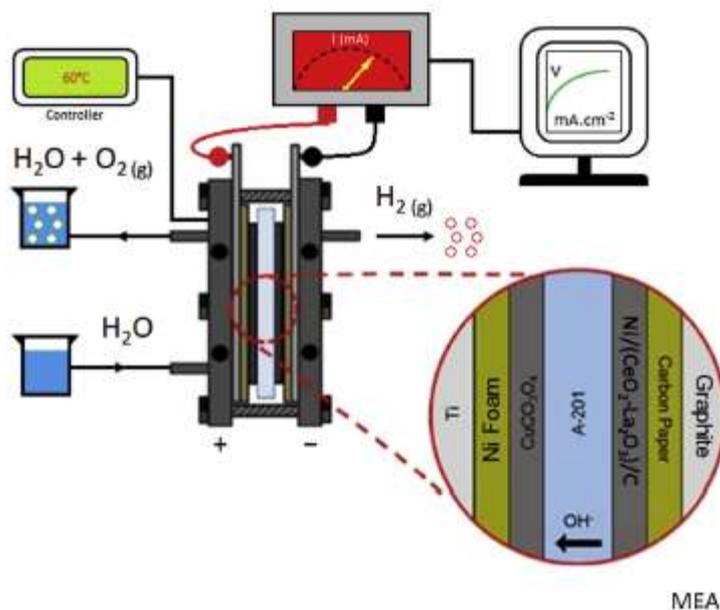


Figura 1.27: Membrane electrode assembly (MEA) y esquema del sistema AEM (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

El funcionamiento es similar al anterior sistema de membranas (PEM), solo varía el ión en el que se centra el proceso, en este caso el anión.

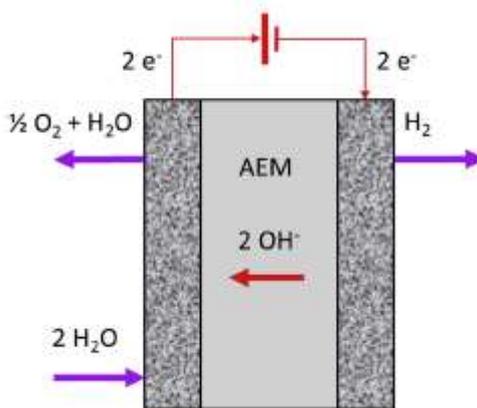


Figura 1.28: Membrana de intercambio aniónico (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

El agua entra a través del ánodo, llega al cátodo, se reduce y forma hidrógeno e iones hidroxilo gracias al aporte de electrones **Figura 1.28**. La atracción positiva del ánodo hace que los iones hidroxilo difundan a través de la membrana hasta la semicelda anódica. Un circuito externo transporta los electrones desde el cátodo hasta el ánodo. La reacción anódica consiste en la recombinación de iones hidroxilo para formar agua y oxígeno.

Componentes

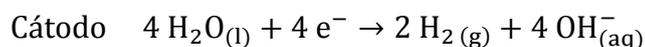
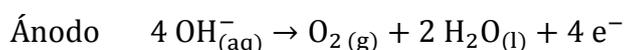
Debido a que es una tecnología en desarrollo, todavía no se encuentran demasiados estudios publicados sobre la electrolisis AEM, si lo comparamos con la electrolisis alcalina o PEM. En el artículo publicado por (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017) utilizan componentes del fabricante ACTA; acta 3030 para el ánodo (CuCoO_x) y acta 4030 ($\text{Ni/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{C}$) para el cátodo. En el sistema también aparecen electrodos para la difusión de gases, espuma de níquel en el ánodo y papel de carbón en el cátodo. Como soporte tenemos titanio en la semicelda anódica y grafito en la catódica, que actúan para canalizar el flujo [Figura 27].

La membrana comercial más usada es la conocida como A-201 de Tokuyama Corporation.

Materias primas

Al contrario que en la electrolisis alcalina, no es necesaria una concentración elevada de KOH, por ello, como electrolito se ha utilizado una disolución al 1% de K_2CO_3 , con la que se obtiene la electrolisis óptima (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017).

Reacciones



Voltaje de celda

El voltaje típico es de 1.9 V para una intensidad de corriente de 400 mA/cm² a una temperatura de 40°C (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017).

1.7.4 Óxido sólido (SOWE)

La electrolisis SOWE (Solid Oxide Water Electrolysis) tiene una diferencia principal con respecto a la alcalina y a las electrolisis basadas en membranas (PEM y AEM), y es la temperatura de operación, que se sitúa en un rango de 800-1000°C. Esta elevada temperatura hace que las eficiencias sean mayores que las que proporcionan electrolizadores alcalinos o PEM.

A esta temperatura, la alimentación al electrolizador se realiza en estado gaseoso, es decir, con vapor de agua. A priori, puede parecer que este tipo de electrolisis es inviable debido al aporte de energía necesario para llevar el agua hasta una temperatura de casi 1000 °C, aunque si nos fijamos en la

[Figura 12] vemos que el aumento de la demanda térmica es del orden de la disminución de la demanda eléctrica que supone la separación de la molécula de agua. Esto da como resultado una reducción de la demanda total de energía, teniendo en cuenta la discontinuidad de las ecuaciones térmica ($T\Delta S$) y eléctrica (ΔG) en el punto de cambio de estado.

Esquema

En este caso, el agua es introducida en el sistema en forma de vapor y a alta temperatura. Al entrar en contacto con el cátodo se reduce dando lugar a hidrógeno gas y aniones de oxígeno **Figura 1.29**. En este momento entran en juego los óxidos sólidos que actúan como electrolito y como separador de semiceldas, además, son conductores de iones. Los iones de oxígeno migran al ánodo, en el cual se produce la reacción de formación de oxígeno gas. En la reacción anódica se obtienen también electrones que formarán parte de un circuito externo. Este circuito permite aprovechar los electrones producidos en la reacción anódica como reductores en la reacción catódica.

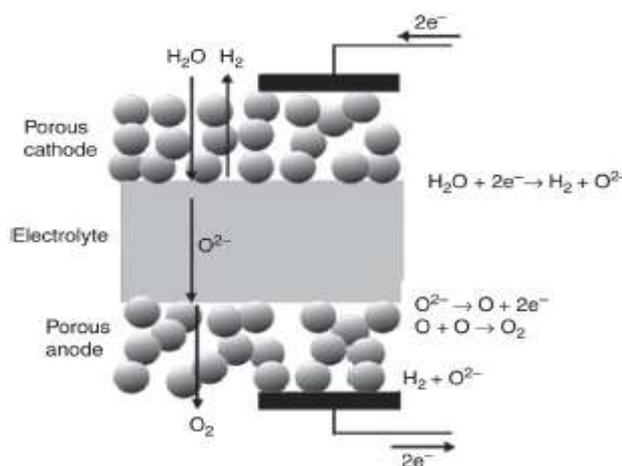


Figura 1.29: Electrolisis SOWE (Chisholm and Cronin, 2016)

Componentes

Actualmente, el sistema de óxidos sólidos utiliza como electrolito zirconia ZrO_2 estabilizada con ytrio y óxidos de escandio (Bi, Boulfrad and Traversa, 2014). Este material muestra una buena conductividad iónica cuando se encuentra sometido a altas temperaturas **Tabla 1.9**.

Electrolyte	Conductivity, Ohm/cm		
	880 °C	650 °C	500 °C
(Bi ₂ O ₃) _{0.8} (SrO) _{0.2}	2.7 × 10 ⁻¹	5.0 × 10 ⁻²	6.0 × 10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0.8} (BaO) _{0.2}	–	7.0 × 10 ⁻¹	1.1 × 10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25}	3.5 × 10 ⁻¹	1.1 × 10 ⁻¹	1.3 × 10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Gd ₂ O ₃) _{0.35}	2.6 × 10 ⁻¹	5.6 × 10 ⁻²	3.5 × 10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0.85} (Nb ₂ O ₅) _{0.15}	5.0 × 10 ⁻¹	1.1 × 10 ⁻¹	1.1 × 10 ⁻²
(Bi ₂ O ₃) _{0.80} (Ta ₂ O ₅) _{0.20}	7.3 × 10 ⁻²	1.0 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0.78} (MoO ₃) _{0.22}	1.1 × 10 ⁻¹	1.7 × 10 ⁻²	2.6 × 10 ⁻³
(Bi ₂ O ₃) _{0.78} (WO ₃) _{0.22}	1.5 × 10 ⁻¹	4.1 × 10 ⁻²	1.0 × 10 ⁻³
(ZrO ₂) _{0.91} (Y ₂ O ₃) _{0.09}	2.0 × 10 ⁻²	3.8 × 10 ⁻³	4.6 × 10 ⁻⁴

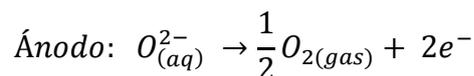
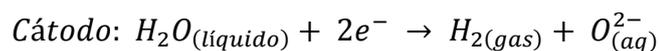
Tabla 1.9: Conductividad iónica de varios electrolitos sólidos a diferentes temperaturas (Millet and Grigoriev, 2013)

Los principales componentes son las placas bipolares de acero inoxidable y la manganita recubierta del electrolito de zirconia. El hecho de trabajar a elevadas temperaturas hace que no sea necesario el uso de electrocatalizadores, los cuales en el caso de operar a bajas temperaturas son imprescindibles. Existe por lo tanto la posibilidad de utilizar electrodos que no utilicen platino, aunque actualmente se siguen usando para asegurar un buen contacto eléctrico entre celdas. En el cátodo se utiliza un cermet (aleación de metal y cerámico) que contiene níquel y circonio. Para el ánodo se utiliza platino dopado con manganita de lantano (Millet and Grigoriev, 2013).

Materias primas

Este sistema no requiere que el agua tenga una gran pureza, aunque se ha demostrado que las impurezas en el vapor de alimentación tienen una gran influencia en la velocidad de degradación.

Reacciones



Voltaje de celda

Se ha demostrado la posibilidad de operar con elevadas densidad de corriente obteniendo eficiencias cercanas al 100% (3,6 A/cm², 1,48 V y

950°C)(Millet and Grigoriev, 2013; Bi, Boulfrad and Traversa, 2014). A unas temperaturas situadas entre 900 y 1000°C el voltaje es inferior a 1V, un valor por debajo de los que aparecen en los otros tipos de electrolisis(Millet and Grigoriev, 2013).

2. OBJETIVOS

El empleo de hidrógeno destinado a automoción, basado en una tecnología de pila de combustible, requiere unas rigurosas especificaciones de calidad de esta materia prima que condicionan en cierto modo el método a seguir para su obtención. Una de las posibles vías para obtener hidrógeno de tales características es la de la electrolisis del agua.

El objetivo global del presente Trabajo Fin de Grado es el diseño de una celda electrolítica para producir hidrógeno mediante electrolisis del agua, hidrógeno destinado a su empleo en automoción para automóviles basados en pila de combustible. Para este objetivo global, se ha fijado una capacidad de producción de 1000 NL/h (0.089 kg/h) de hidrógeno.

Junto con el cumplimiento de este objetivo global se plantean los siguientes objetivos parciales:

1. Realizar una revisión bibliográfica que permita hacer una primera selección del tipo de celda electrolítica que haga lo más viable posible técnica y económicamente la obtención de hidrógeno para esta aplicación.
2. Calcular y/o seleccionar los principales parámetros de operación y diseño de la celda electrolítica (temperatura, densidad de corriente, presión, etc.), así como la configuración del stack y los materiales que lo componen (ánodo, cátodo, membrana, etc.).
3. Tomando como base los resultados del objetivo anterior, seleccionar una celda comercial que se adapte a los requerimientos establecidos.
4. Realizar una estimación del coste del stack. Analizar la contribución de los diferentes componentes en el coste total.
5. Estudiar los aspectos de seguridad en lo relativo al manejo y uso del hidrógeno en automoción.
6. Analizar el impacto ambiental que supone el uso de hidrógeno como combustible: Emisiones de gases en el sector de la automoción y normativa aplicable.

3. SELECCIÓN Y DISEÑO DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

En el apartado **1.3 Electrolisis del agua para producción de H₂** se han establecido los fundamentos teóricos de la electrolisis del agua, tanto en sus aspectos termodinámicos como eléctricos. En este nuevo bloque se pretende comentar desde una perspectiva de funcionamiento real los principales parámetros que contribuyen a realizar una selección del tipo de celda electrolítica que se va a utilizar, y a su posterior diseño.

3.1 Electrolisis del agua en la práctica

En los siguientes subapartados se va a proceder a dar datos numéricos teóricos sobre los productos que se forman, la cantidad de los mismos, el potencial estándar necesario y la potencia teórica requerida.

3.1.1 Temperatura de operación

Ya se ha indicado que en el caso de la electrolisis del agua el potencial E^0 es negativo, lo que nos da una $\Delta G^0 > 0$. Esto significa que la reacción no ocurre de manera espontánea y es necesario un aporte mínimo de energía para que se produzca dicha reacción (la reacción se mantiene al aportar energía en forma de corriente continua mediante un circuito exterior). Como consecuencia de ello, la técnica está limitada cuando se lleva a cabo en condiciones estándar. Así, si utilizamos el hidrógeno producido en condiciones ambiente (1 atm y 25°C) en pilas de combustible con un rendimiento inferior al 60%, el balance resulta negativo, es decir, la cantidad de energía contenida en un mol de H₂ (237.75 kJ) es inferior a la cantidad de energía eléctrica aportada para separar una molécula de agua.

No obstante, al aumentar la temperatura, la demanda térmica aumenta y la demanda eléctrica disminuye, lo que permite obtener más kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico utilizado **Tabla 3.1**.

	Δh [kJ/mol]	$T\Delta s$ [kJ/mol]	Δg [kJ/mol]
25°C	286,43	48,72	237,75
1.000°C	249,87	72,17	177,66

Tabla 3.1: Balances termodinámicos a 1 atm para la reacción $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$ (Soria and Hurtado, 2007)

Por lo tanto, se pueden distinguir dos tipos de electrolisis, a baja y a alta temperatura:

- Baja temperatura: Supone un elevado consumo eléctrico, dando una baja producción neta de energía. El consumo se aproxima a la cantidad de energía contenida en el hidrógeno. La electrolisis a esta temperatura sólo resulta útil para producciones in situ y en pequeñas cantidades.
- Alta temperatura: El consumo eléctrico, aunque sigue siendo elevado, se reduce y nos proporciona un margen más amplio entre la energía que cuesta la disociación de un mol de H₂ y la energía contenida en ese mol de H₂. Operar a alta temperatura supone que se trabajará por encima 100°C, es decir, con vapor de agua.

En la **Figura 3.1** se puede apreciar gráficamente la evolución de las demandas térmica y eléctrica a medida que varía la temperatura. La demanda eléctrica se reduce a medida que la temperatura aumenta, siendo la reducción mayor cuando se trabaja con vapor de agua en vez de con agua líquida. También se puede ver que la reducción de demanda eléctrica es debida al aumento de demanda térmica.

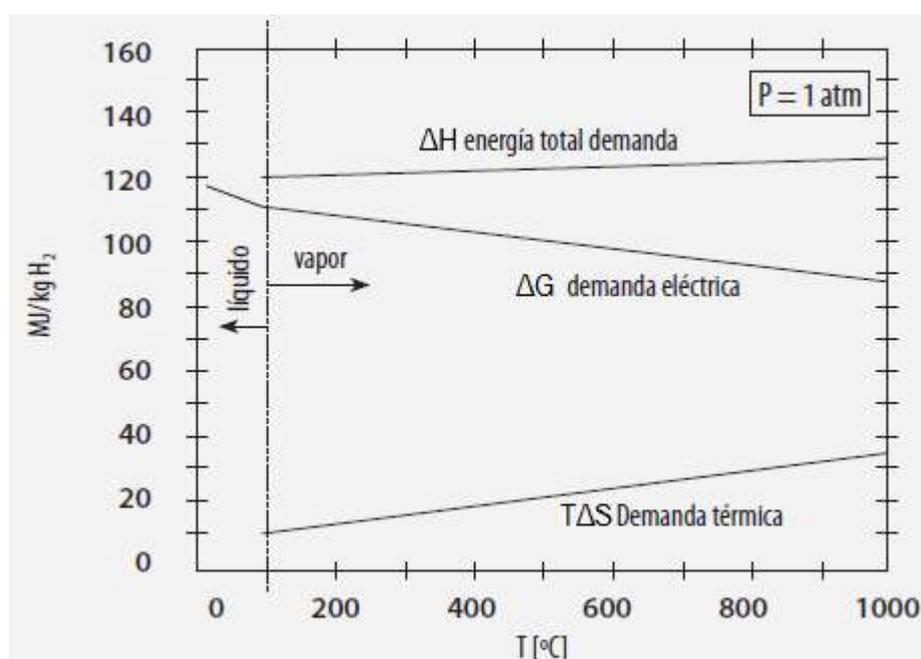


Figura 3.1: Requerimientos energéticos de la electrolisis de agua a presión ambiente (Soria and Hurtado, 2007)

3.1.2 Potencial de descomposición estándar y sobrepotenciales

En condiciones estándar con una eficiencia teórica del 100%, es decir, sin sobrepotenciales por pérdidas, el potencial estándar es el mínimo potencial que permite llevar a cabo la reacción. Se calcula como:

$$E^0 = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -1.23 \text{ V}$$

La aparición de sobrepotenciales por el efecto de la polarización hace que el potencial práctico sea superior al teórico. Además, los electrodos, las membranas y el electrolito suponen una resistencia óhmica que hace que el potencial real a aplicar sea también superior al teórico. Una de las causas de la polarización es el efecto burbuja. Al formarse los productos en estado gaseoso aparecen burbujas en la superficie de los electrodos reduciendo la superficie de contacto del propio electrodo, lo cual resulta en un aumento de la resistencia óhmica.

Polarización

Es la reducción de fuerza electromotriz en los electrodos como consecuencia de las alteraciones que produce el paso de corriente. Las alteraciones se producen cuando una de las fases de la electrolisis es más lenta que las demás. En la reacción electrolítica distinguimos una fase de transporte de materia, otra de transferencia de electrones y por último la fase de separación. La velocidad de reacción viene controlada por la etapa más lenta, en este caso la de transporte de materia.

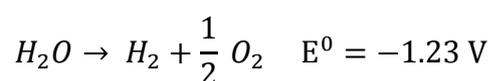
La polarización debida al transporte de materia hace que la diferencia de potencial real entre electrodos para llevar a cabo la electrolisis sea mayor que el potencial estándar calculado previamente.

Efecto óhmico

Es el aumento de la resistencia al paso de la corriente debido a los elementos que dicha corriente debe atravesar, dando lugar a una caída de tensión. El potencial aplicado debe ser superior al teórico para superar las resistencias que suponen la membrana, los electrodos y el electrolito.

3.1.3 Cantidad de producto liberada en los electrodos: Ley de Faraday

Como se ha visto en el diagrama de Pourbaix **Figura 1.7**, las reacciones en el ánodo y en el cátodo dependerán del pH, pero en ambos casos la reacción global, que es la suma de las semireacciones, es idéntica, con producción de oxígeno e hidrógeno en sus correspondientes electrodos:



Es habitual que en las reacciones químicas se formen productos no deseados fruto de reacciones laterales que surgen de la interacción entre los compuestos que entran en juego. Cuanto mayor es la complejidad de una reacción, más probable es que se produzcan reacciones secundarias. En el caso de la electrolisis del agua, la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias se ve reducida a que alguno de los iones presentes (H^+ , OH^-)

interaccione con el electrolito que pueda utilizarse (por ejemplo KOH, K₂CO₃) o con algunos minerales que pueda contener el agua. Existe también la posibilidad de que se forme peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en el cátodo. No obstante, con determinadas precauciones experimentales, puede considerarse que oxígeno e hidrógeno son los principales productos obtenidos en la celda. Esto mismo se ha tenido en cuenta a los efectos de los cálculos teóricos que se muestran a continuación.

La electricidad que pasa por los electrodos determina la cantidad de producto que se deposita en los mismos. Esta relación viene determinada por la Ley de Faraday, cuya expresión en forma matemática es la siguiente (Ehl, Ihde and Ihde, 1954):

$$m = \frac{Q}{q \cdot n} \cdot \frac{M}{N_a} = \frac{1}{q \cdot N_a} \cdot \frac{Q \cdot M}{n} = \frac{1}{F} \cdot \frac{Q \cdot M}{n}$$

$$\frac{1}{F} \cdot \frac{Q \cdot M}{n} = \frac{1}{96500} \cdot \frac{Q \cdot M}{n} = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot \frac{M}{n} \quad [9]$$

Siendo:

m: masa de sustancia depositada en el electrodo (gramos).

Q: carga eléctrica total (Coulomb).

q: carga del electrón (constante) = $1.602 \cdot 10^{-19}$ C/electrón.

n: número de valencia del ion.

F = $q \cdot N_a = 96500 \frac{C}{mol}$ (constante de Faraday).

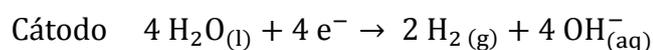
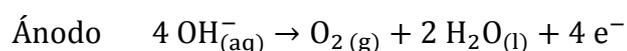
M: masa molar de la sustancia (gramos/mol).

N_a: número de Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23} \frac{\text{iones}}{\text{mol}}$.

I: intensidad de corriente (Amperios).

t: tiempo transcurrido (segundos).

Suponiendo una eficacia de corriente del 100% se puede calcular el máximo de hidrógeno y oxígeno producidos por cada Ah de corriente continua que se utilice.



$$F = q \cdot N_a = 96500 \frac{C}{mol}$$

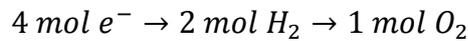
Tomamos 1 Ah como base de cálculo.

$$1 A \cdot h = 3600 C \rightarrow n \text{ mol } e^-$$

$$1 \text{ mol } e^- \rightarrow 96500 C$$

$$\frac{3600 C}{96500 \frac{C}{mol}} = 0.0373 \rightarrow n \text{ mol } e^-$$

En este caso, como se ve en las semireacciones anteriores, entran en juego 4 electrones para producir 2 mol de H₂ y 1 mol de O₂.



$$0.0373 \text{ mol } e^- \rightarrow 0.0186 \text{ mol } H_2 \rightarrow 0.0093 \text{ mol } O_2$$

Cambiando las unidades de mol a kg mediante el peso molecular hallamos la masa producida por 1 Ah:

$$0.0186 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{2g}{mol} = 0.0372 \text{ g } H_2$$

$$0.0093 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{32g}{mol} = 0.2976 \text{ g } O_2$$

3.1.4 Potencia teórica y potencia real para producir 1 kg de H₂

Para determinar la potencia teórica, en primer lugar calculamos cuantos moles supone 1 kg de H₂ para después hallar los electrones que intervendrán.

$$1000 \text{ g} \cdot \frac{mol}{2 \text{ g}} = 500 \text{ mol } H_2 \rightarrow 1000 \text{ mol } e^-$$

La carga eléctrica se expresa como:

$$Q = F \cdot (n^{\circ} e^-) = 96500 \frac{C}{mol} \cdot 1000 \text{ mol } e^- = 9.65 \cdot 10^7 C$$

$$9.65 \cdot 10^7 C \cdot \frac{A \cdot h}{3600 C} = 26805.5 A \cdot h = 26.8 \text{ kA} \cdot h$$

En el caso más habitual de la electrolisis del agua, la intensidad teórica que se ha calculado y la real son la misma, ya que no se dan reacciones secundarias no deseadas. Si aparecieran reacciones secundarias, la

intensidad, es decir, la carga eléctrica, se estaría dividiendo entre la reacción principal y una secundaria, por lo que la eficacia de corriente no sería del 100%.

Para obtener la potencia requerida por cada kg de H₂ producido hay que multiplicar esto por el potencial teórico aplicado:

$$P_{Teórico}[kWh] = 26.8[kA \cdot h] \cdot E[V] = 26.8 \cdot 1.23 = 32.96 \frac{kWh}{kg H_2} \quad [10]$$

El potencial teórico utilizado en esta ecuación es el propio de condiciones estándar. En otras condiciones se utiliza la ecuación de Nernst, que permite corregir el potencial estándar (1.23 V, calculado a 25°C y 1 atm) dependiendo de la presión y temperatura a las que se realice la electrolisis.

La potencia real difiere de la teórica debido a los sobrepotenciales, que hacen que la eficacia no sea del 100%. Para calcular la potencia real se hace de la siguiente forma:

$$P_{Real}[kWh] = 26.8[kA \cdot h] \cdot E_{Celda}[V] \quad [11]$$

El potencial de celda es el potencial que se aplica experimentalmente para que se desarrolle el proceso de electrolisis, es decir, el potencial real. Este potencial de celda tiene en cuenta los sobrepotenciales anódico y catódico, las resistencias óhmicas y las pérdidas por polarización. Los potenciales añadidos al potencial estándar dan lugar al término de eficiencia, que indica el porcentaje de voltaje útil para la electrolisis con respecto al voltaje total.

3.1.5 Eficiencia de la celda

Cuando se habla de eficiencia el término engloba a varios factores que en conjunto determinan la eficiencia global del proceso. Estos factores son:

- La eficiencia de corriente.
- El voltaje de celda.
- La potencia consumida.
- La optimización de los parámetros de operación.

Comentaremos brevemente los tres primeros, cuyos cálculos concretos se realizarán en el apartado **3.3 Selección de parámetros de operación y diseño de la celda AEM**.

3.1.5.1 Eficiencia de corriente

También conocida como eficiencia farádica describe la eficiencia con la que los electrones son transferidos en un sistema facilitando la reacción

electroquímica. Cuando se dan reacciones secundarias no deseadas los electrones participan en ellas dando lugar a pérdidas farádicas. En la electrolisis del agua existe la posibilidad de que se forme peróxido de hidrógeno por una reacción secundaria, aunque es inestable y se descompone en agua y oxígeno. Por otra parte, si los productos de la electrolisis se recombinaran de nuevo para formar agua, se producirían pérdidas como en cualquier reacción secundaria. Si pueden desprejarse las reacciones laterales puede no contemplarse pérdidas en la corriente, es decir, asumirse una eficiencia de corriente del 100%.

Para medir la eficiencia de corriente se realiza un proceso de electrolisis con una cantidad conocida de reactivo el cual se convertirá estequiométricamente en producto, que se calcula en función de la corriente que pasa. Este resultado se compara con la cantidad de producto obtenido (medido por métodos analíticos).

3.1.5.2 Voltaje de celda (E_{celda})

Algunos autores expresan la eficiencia de corriente de la siguiente forma (Zeng and Zhang, 2010):

$$\eta_{Farádica} = \frac{\Delta G}{\Delta G + Pérdidas} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{celda}} = \frac{1.23}{E_{celda}} \quad [12]$$

En esta expresión, que puede servir como referencia para hablar de eficiencia referida al voltaje y de sus pérdidas, el voltaje de celda (E_{celda}) es la diferencia de potencial real que se aplica entre electrodos. Este valor es la suma de varios factores:

- Potencial estándar de reacción.
- Sobrepotencial anódico y catódico.
- Potencial de membrana.
- Caída de potencial de los electrolitos.
- Caída de potencial en membrana.
- Caída de potencial en electrodos y conductores.

Potencial estándar de reacción

Como se ha hablado previamente, el potencial de descomposición es de 1.23 V.

Sobrepotencial anódico y catódico

Estos sobrepotenciales son las resistencias de reacción. En el ánodo es el potencial correspondiente a la energía de activación de la reacción de formación de oxígeno, en el cátodo es el potencial correspondiente a la

energía de activación de la reacción de formación de hidrógeno. En electrolisis AEM del agua se está trabajando con sobrepotenciales en torno a 0.3 V en cada electrodo (An et al., 2014).

Potencial de membrana

Las pérdidas óhmicas son causadas principalmente por la conducción de iones por la membrana. En electrolisis AEM del agua suponen un potencial del orden de 100 mV.

Caída de potencial en los electrolitos

Este se reduce cuanto menor es el espacio que existe entre membrana y electrodos. En casos de electrolisis por membrana se trabaja con distribución zero-gap, el espacio entre membrana y electrodo es nulo, por lo que las pérdidas de potencial en los electrolitos pueden asumirse nulas.

Caída de potencial en la membrana

La caída de potencial en condiciones de operación está en el rango de 0.1-0.4 V con densidades de corriente de 5000 A/m², dependiendo de las membranas que se utilicen (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

Caída de potencial en electrodos y conductores

Esta caída es menor en diseños de celda con configuración bipolar que en diseños monopolares, en los que las caídas óhmicas entre electrodos y conductores suponen un problema mayor. En diseños de membrana con configuración “zero-gap”, en los que electrodos y conductores se encuentran en estrecho contacto, las caídas de potencial entre electrodo y conductor se pueden despreciar.

3.1.5.3 Consumo energético

Se puede calcular la potencia consumida por una celda en kWh/kg de H₂ partiendo de la potencia teórica calculada previamente en el apartado **3.1.4 Potencia teórica y potencia real para producir 1kg de H₂**, del voltaje de celda y de la eficiencia de corriente.

$$P_{Real} = E \cdot \frac{26.8}{\eta_{Farádica}} = E \cdot \frac{26.8}{\frac{E}{E_{Celda}}} = 26.8 \cdot E_{Celda}$$

En la actualidad los consumos para producir hidrógeno mediante electrolisis están en el rango 45-85 kWh/kg H₂ (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017).

3.2 Preselección de la celda electrolítica

La selección del tipo de celda electrolítica es un aspecto en el que intervienen diversos factores, como pueden ser los balances de materia, los datos numéricos referidos a voltajes y densidades de corriente o el diseño geométrico y sus dimensiones. Sin embargo, aun siendo importantes cada uno de esos factores, es posible hacer una primera selección partiendo de la información general reflejada en el apartado **1.7 Tipos de celdas electrolíticas** de esta memoria y analizando las ventajas y desventajas teóricas que ofrece cada tipo de electrolisis. Por ello, se resumen en este apartado las principales características de cada tipo de celda con el objetivo último de encontrar el tipo de celda que a priori se adecúe mejor a una aplicación destinada a la producción de hidrógeno in situ para su uso en automoción.

Alcalina

Ventajas:

- Madurez en el estado del arte.
- Bajo precio.
- Estructura simple.
- Vida útil elevada.

Desventajas:

- Necesidad de KOH para la disolución alcalina.
- Poco compacto.
- Baja densidad de corriente.
- Habilidad limitada a operar con cargas bajas.
- Incapaz de operar a altas presiones.

Estos dos últimos inconvenientes son debido al posible flujo de gases que pueda aparecer a través de la membrana, lo que hará que la concentración de hidrógeno en la corriente de oxígeno aumente a niveles peligrosos debido a su explosividad (Schröder et al., 2004; Chisholm and Cronin, 2016) **Anexo C.**

PEM

Ventajas:

- Compacto y en formato modular
- Se puede operar con densidades de corriente elevadas manteniendo eficiencias elevadas.
- Más seguro, no es necesario trabajar con disoluciones alcalinas, las cuales en caso de fuga resultarían peligrosas.

Desventajas:

- Tecnología conocida, pero que sigue en desarrollo debido a su coste.
- Coste elevado debido a los materiales (platino para los electrodos, titanio para las carcasas...).
- Vida útil de las membranas limitada.
- Necesidad de agua desionizada. Las impurezas contaminan la membrana aumentando su resistencia óhmica.

SOWE

Ventajas:

- Menor demanda eléctrica al operar a altas temperaturas.
- Eficiencias muy elevadas (cercanas al 100% en algunos casos).
- Posibilidad de utilizar metales no nobles, abaratando costes.

Desventajas:

- Alta temperatura difícil de alcanzar.
- Necesidad de encontrar materiales que resistan las temperaturas de operación.
- Elevado desgaste de los electrodos debido a las temperaturas.
- Tecnología en desarrollo.

AEM

Ventajas (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017):

- Se pueden utilizar metales de transición en lugar de metales nobles como el platino.
- No es necesario tener una disolución con KOH concentrado como en la electrolisis alcalina, se pueden utilizar agua destilada o una disolución alcalina con baja concentración. Esto elimina el problema de precipitación de K_2CO_3 que se da en electrolisis alcalina.
- Diseño compacto.
- La membrana AEM es más barata que las membranas de nafion utilizadas en electrolisis PEM.
- La tecnología AEM es de bajo coste y altamente estable para la producción de hidrógeno.

Desventajas:

- Tecnología poco desarrollada.
- Degradación de la membrana a largo plazo.
- Densidades de corriente bajas.
- Durabilidad.

- Necesidad de agua pura/desionizada que no contamine la membrana.

En la siguiente tabla **Tabla 3.2** se encuentran resumidas todas las ventajas y desventajas que se han señalado:

	Ventajas	Desventajas
Alcalina	<p>Tecnología madura</p> <p>Bajo precio</p> <p>Estructura simple</p> <p>Vida útil elevada</p>	<p>Baja intensidad de corriente</p> <p>Electrolito corrosivo</p> <p>Poco compacto</p>
PEM	<p>Intensidad de corriente elevada (>1 A/cm²)</p> <p>Diseño compacto</p> <p>Alta pureza (<99,99% H₂)</p>	<p>Coste elevado</p> <p>Posibilidad de vida útil corta debido a la membrana</p> <p>Tecnología en desarrollo</p>
AEM	<p>Diseño compacto</p> <p>Coste bajo</p> <p>Posibilidad de utilizar metales de transición como electrodos</p>	<p>Baja intensidad de corriente (<1 A/cm²)</p> <p>Degradación de la membrana a largo plazo</p> <p>Tecnología en desarrollo</p>
SOWE	<p>Elevadas eficiencias (cercanas al 100%)</p> <p>Menor demanda eléctrica</p> <p>Posibilidad de utilizar metales no nobles abaratando el coste</p>	<p>Elevado desgaste debido a la temperatura</p> <p>Poco compacto</p> <p>Alta temperatura</p> <p>Tecnología en desarrollo</p>

Tabla 3.2: Ventajas y desventajas de cada tipo de electrolisis

Tras analizar globalmente la información de la **Tabla 3.2**, puede concluirse que **el sistema que mejor puede cumplir con los objetivos de este trabajo es el tipo AEM**: Proporcionando purezas con niveles del 99,99% (Vincent and Bessarabov, 2018) cubre los requerimientos para ser utilizado como combustible según la normativa actual (ISO 14687-2:2012) que exige una pureza de hidrógeno del 99.97%. Por otro lado, su diseño compacto lo convierte en un sistema práctico para su uso doméstico.

El sistema alcalino quedaría descartado principalmente debido a la necesidad de estar trabajando con una disolución al 30% de KOH. Aunque en industrias resulta viable debido a la posibilidad de trabajar a gran escala, trabajar con un electrolito corrosivo puede suponer un riesgo en caso de fuga.

La electrolisis con óxidos sólidos (SOWE) tiene eficiencias elevadas, pero requiere de altas temperaturas para operar. Si además se tiene en cuenta que este sistema está considerado como poco compacto, esta opción sería descartada por ser poco práctica para el ámbito al que estará destinada.

El sistema PEM es compacto, no utiliza electrolitos corrosivos, cumple las especificaciones de pureza... El problema que presenta es su excesivo precio. Utiliza metales nobles en sus electrodos y titanio para los colectores de corriente. Si se añade también el coste de la membrana, el resultado es un precio que no resulta asequible para el rendimiento que ofrece **Figura 3.2**.

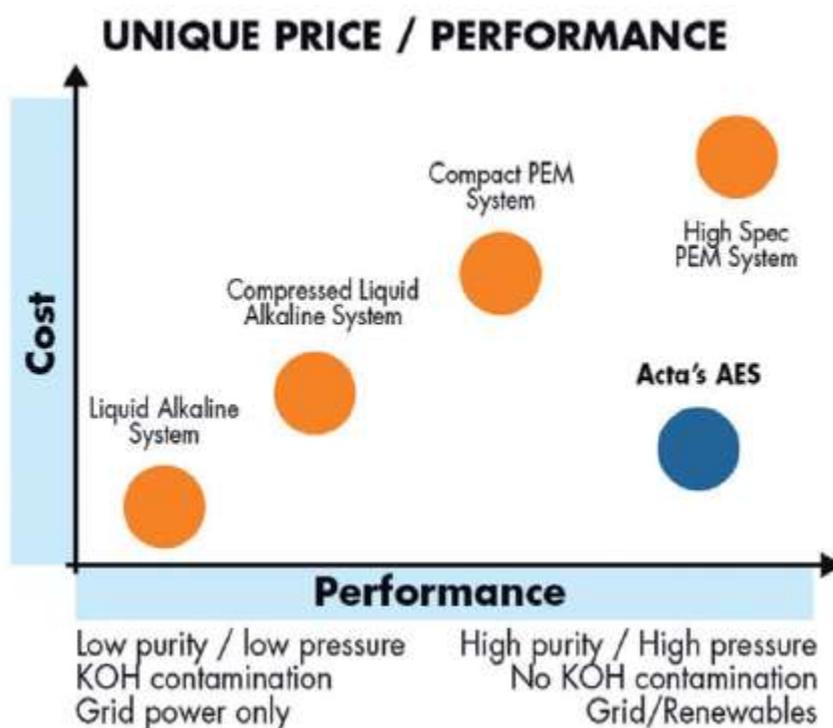


Figura 3.2: Gráfico orientativo de la empresa ACTA del Precio frente al Rendimiento de los distintos tipos de electrolisis (Bert, 2012)

Con la aparición de la electrolisis por intercambio de aniones a través de membrana (AEM) se solucionan los problemas económicos. Las membranas aniónicas son menos costosas que las de Nafion (las más comunes en la electrolisis PEM). En los electrodos también se reducen costes al prescindir de metales nobles. Lo que se ha conseguido con la electrolisis AEM es reproducir los resultados de la electrolisis PEM empleando distintos materiales, con el fin de obtener un producto económico para el consumidor.

En definitiva, **el tipo de celda seleccionada en este trabajo es el AEM** debido a su **bajo coste** y a que es un **sistema simple** comparado con el resto, adaptándose a lo que se pretende que sea un dispositivo de producción de hidrógeno a pequeña escala que cumpla con las necesidades de abastecimiento en la nueva generación de automóviles impulsados por pila de hidrógeno.

3.3 Selección de parámetros de operación y diseño de la celda AEM

La eficiencia de una celda electrolítica depende fuertemente de variables como la temperatura, el voltaje, la intensidad de corriente, etc. En este apartado se pretenden dar los parámetros de operación con los que una celda electrolítica de tipo AEM puede operar en condiciones óptimas.

Cada celda electrolítica puede estar compuesta por membranas y electrodos con composiciones variables, aunque fundamentalmente compartan estructura y materiales. En el **Anexo F** aparece una tabla con los parámetros de operación y los componentes de distintos experimentos. La investigación actual busca modificar los principales componentes del electrolizador (membrana, electrocatalizador, electrodos) para obtener aumentos de rendimiento en la electrolisis. La tabla del **Anexo F** muestra las máximas intensidades de corriente que se han obtenido para un voltaje determinado en cada experimento.

3.3.1. Temperatura

La velocidad de reacción y el sobrepotencial requerido para la electrolisis son función de la temperatura. A temperaturas elevadas, la reacción se da más rápido y el sobrepotencial es menor. La constante cinética es función de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad [13]$$

Y como se aprecia en la **Figura 3.1**, a mayor temperatura menor demanda eléctrica. Aunque el voltaje desciende cuando se trabaja con temperaturas

más altas, al acercarse al punto de ebullición del agua (temperaturas por encima de los 90°C) se registran pérdidas de agua por evaporación, y se requieren materiales con características más exigentes que conserven su integridad estructural.

Por esto, los electrolizadores AEM trabajan en el rango de temperaturas 50-80°C (Vincent and Bessarabov, 2018). Se han realizado numerosas investigaciones ((Leng *et al.*, 2012; Ahn *et al.*, 2014; Pavel *et al.*, 2014) en el rango de temperaturas que confirman que los voltajes disminuyen gradualmente al aumentar la temperatura. En la **Figura 3.3** aparecen las curvas de polarización para 308, 318 y 328 K, confirmando que cuanto mayor es la temperatura, más bajo es el voltaje requerido.

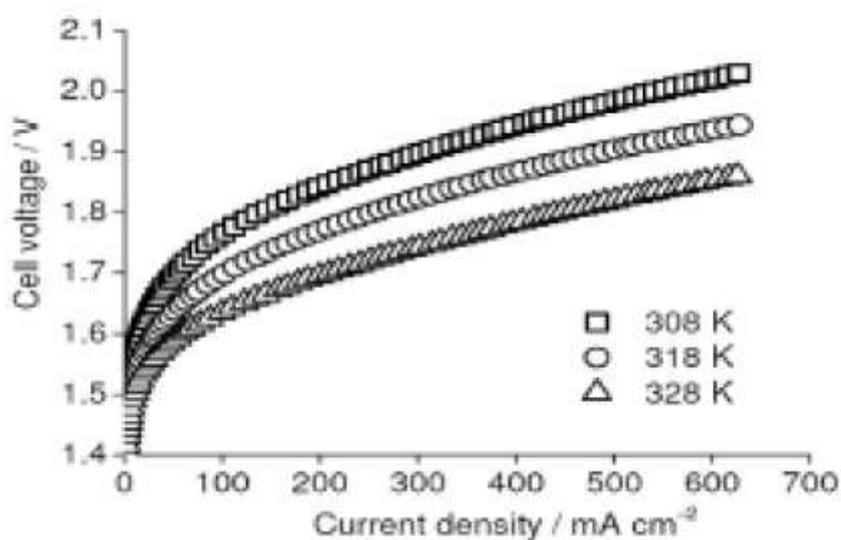


Figura 3.3: Curvas de polarización en un sistema AEM para diferentes temperaturas(Pavel *et al.*, 2014)

En cuanto a la eficacia, ésta se ve aumentada con un incremento de la temperatura. Las temperaturas elevadas aumentan la actividad del electrocatalizador y la conductividad iónica de la membrana (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017).

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones y a efecto de cálculos para el presente trabajo la **temperatura** seleccionada es **70°C**.

3.3.2 Densidad de corriente

La intensidad de corriente y el voltaje de la celda son parámetros críticos. La energía requerida y la eficiencia están determinadas por el voltaje de la celda. La intensidad de corriente determina la producción de hidrógeno, a mayor intensidad, mayor velocidad de reacción, es decir, mayor flujo de hidrógeno producido.

Según la ley de Faraday, el número de moles “N” de la especie electrolizada viene determinado por:

$$N = \frac{C}{nF} \quad [14]$$

C = Carga total transferida en la reacción medido en Coulomb.

n = Número estequiométrico de electrones consumidos en la reacción del electrodo (n=2).

F = Constante de Faraday (96500 C/mol)

La velocidad “r” de la electrolisis puede expresarse como:

$$r = \frac{dN}{dt} = \frac{d \cdot \frac{C}{nF}}{dt} \quad \left[\frac{mol}{s} \right] \quad [15]$$

Donde dC/dt es la intensidad de corriente farádica “I” medida en amperios (A). La velocidad de reacción también puede expresarse por unidad de superficie si se añade el área “A” en el que tiene lugar la reacción. La denominaremos “r’” para evitar confusiones:

$$r' = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right] \quad [16]$$

Donde i es la densidad de corriente medida en (A/m²).

Con la ecuación de Butler-Volmer se puede calcular la intensidad en función de las concentraciones de una especie oxidada y reducida (Bard *et al.*, 1944). Su expresión es la siguiente:

$$\begin{aligned} I &= I_{cátodo} - I_{ánodo} = \\ &= F \cdot A \cdot k^0 \cdot \left(C_0(0, t) \cdot e^{-\alpha \cdot f \cdot (E - E^0)} - C_R(0, t) \cdot e^{f \cdot (1 - \alpha) \cdot (E - E^0)} \right) \end{aligned} \quad [17]$$

Siendo k^0 la constante de velocidad en condiciones estándar, α el coeficiente de transferencia cuyo valor está entre 0 y 1, $f = \frac{F}{RT}$ y E el potencial aplicado. Los parámetros t y 0, en función de los cuales está la concentración, son el tiempo en el que se da una intensidad de corriente determinada y la distancia al electrodo. Para una semirreacción, C_0 y C_r son las concentraciones de una especie oxidada y reducida respectivamente, es decir, las concentraciones de reactivo y producto en uno de los electrodos (cátodo/ánodo).

Como puede verse en la **Ecuación [16]**, la producción de H₂ aumenta al aumentar la densidad de corriente “i”. Sin embargo, al trabajar con

densidades de corriente altas surge un problema pues un mayor flujo de hidrógeno da lugar al conocido efecto burbuja. Al formarse burbujas de hidrógeno en el cátodo, la superficie efectiva del mismo disminuye, suponiendo un aumento en el sobrepotencial requerido para llevar a cabo la reacción. El efecto burbuja es propio de los procesos de electrolisis alcalina, hay que señalar que es el factor que más pérdidas supone. No obstante, en un proceso de electrolisis con membrana, las pérdidas por efecto burbuja se pueden considerar despreciables, ya que tienen una configuración denominada “zero-gap” que no deja espacio para la formación de burbujas debido a su compacta estructura de membranas. Por otra parte, en un proceso de membranas, las pérdidas debidas al electrolito también se pueden despreciar, ya que ánodo, cátodo, membrana y colectores de corriente están en contacto entre ellos.

El rango de densidades de corriente en los que trabaja el sistema AEM es de 2000-5000 A/m² (Vincent and Bessarabov, 2018). Como puede verse en la **Figura 3.4**, un aumento en la densidad de corriente produce dos efectos negativos en la eficiencia de la celda electrolítica: aumento del sobrepotencial requerido y, en consecuencia de esto, disminución de la eficiencia eléctrica. Por tanto, dentro del intervalo 2000-5000 A/m² se deberá encontrar un valor óptimo de la densidad de corriente para lograr una buena producción de hidrógeno con una aceptable eficiencia eléctrica.

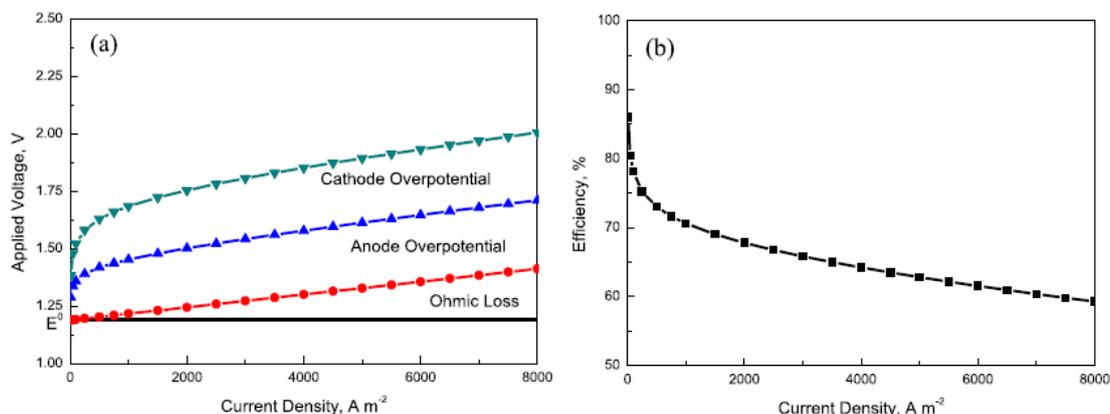


Figura 3.4: Evaluación del rendimiento en función de la densidad de corriente en un electrolizador AEM (An et al., 2014)

Para realizar los cálculos en el presente trabajo se ha supuesto un valor de **densidad de corriente de 3000 A/m²**. En la **Figura 3.4** se puede ver que la densidad de corriente seleccionada corresponde a una eficiencia algo superior a un 65%, mientras que el voltaje de celda se sitúa en torno a 1.8V. En estas condiciones la velocidad de producción de hidrógeno es:

$$r' = \frac{3000}{96500 \cdot 2} = 0.0155 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

3.3.3 Presión

La presión habitual de operación en electrolizadores AEM y la presión habitual en pruebas de laboratorio son 30 bar (Pavel et al., 2014). Aunque la presión no supone cambios importantes en el rendimiento de la celda electrolítica, (Ahn et al., 2014) llevó a cabo un estudio en el que llegaban a la conclusión de que la presión óptima de operación eran 41 bar **Figura 3.5**, por su interés como trabajo de investigación mostramos aquí un breve resumen del mismo.

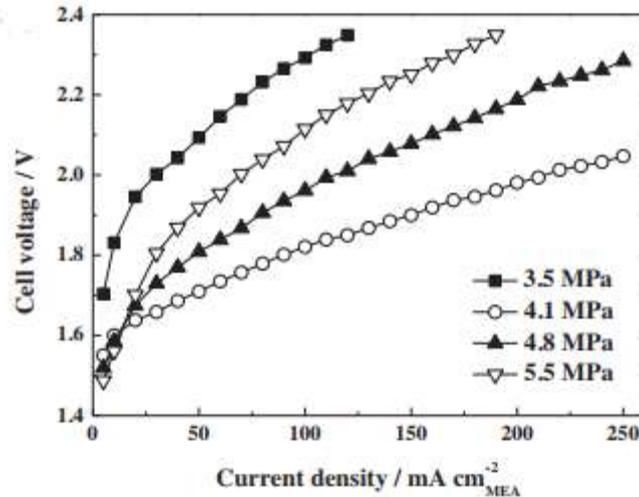


Figura 3.5: Curvas de polarización para una membrana AEM a diferentes presiones (Ahn et al., 2014)

Para aplicar la presión utilizaron los tornillos que unen las placas que contiene al conjunto MEA. El voltaje descendía cuando se incrementaba la presión de los tornillos debido a que el contacto eléctrico entre la membrana y los electrodos mejoraba. Llegan a la conclusión de que el peor rendimiento se producía a 35 bar debido a problemas de contacto. Por otra parte, con elevadas presiones (51 bar) el voltaje experimentaba un rápido crecimiento al aumentar la densidad de corriente, lo cual asociaban a problemas de transporte del hidrógeno generado y las burbujas de oxígeno. Las burbujas se quedaban ocupando los sitios activos de los electrodos disminuyendo el rendimiento. Es por ello que la presión óptima (41 bar) se da en un punto intermedio entre una presión que da lugar a un contacto eléctrico suficiente y una presión que no supone problemas de transporte. No obstante, este dato puede variar de unos electrolizadores a otros, ya que en cada conjunto MEA se emplean diferentes capas con materiales con distintas porosidades, lo que hace que no se comporten igual ante los fenómenos de transporte.

A los efectos de este trabajo, se optado por un criterio “conservador” para este parámetro: La **presión seleccionada** son **30 bar**, ya que es la presión a la que operan la mayoría de configuraciones AEM.

3.3.4 Irreversibilidades

La electrolisis del agua a 25°C requiere un voltaje de celda de 1.23 V, que es conocido como el potencial reversible. Cuando se da ese potencial las reacciones en el electrodo son demasiado lentas, lo que hace que se tengan que suministrar energías extra conocidas como sobrepotenciales (en los electrodos $-\eta$ - y óhmico $-R_{celda}$ -) que permitan romper el límite de la energía de activación. El voltaje necesario será:

$$E_{celda} = E_{ánodo} - E_{cátodo} + \sum \eta + i \cdot R_{celda} \quad [18]$$

$$\sum \eta = \eta_{ánodo} + \eta_{cátodo}$$

Se determinan los sobrepotenciales con la ecuación de Tafel (Bard et al., 1944):

$$\eta_{ánodo} = 2.3 \cdot \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \log \frac{i}{i_0} \quad [19]$$

$$\eta_{cátodo} = 2.3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log \frac{i}{i_0} \quad [20]$$

Donde i_0 es la densidad de corriente en ausencia de electrolisis y a sobrepotencial cero y depende del material del electrodo. El coeficiente de transferencia α tiene un valor entre 0-1. La densidad de corriente i es la densidad de corriente a la que opera el sistema. A mayores intensidades la ecuación de Tafel da sobrepotenciales más altos **Figura 3.6**.

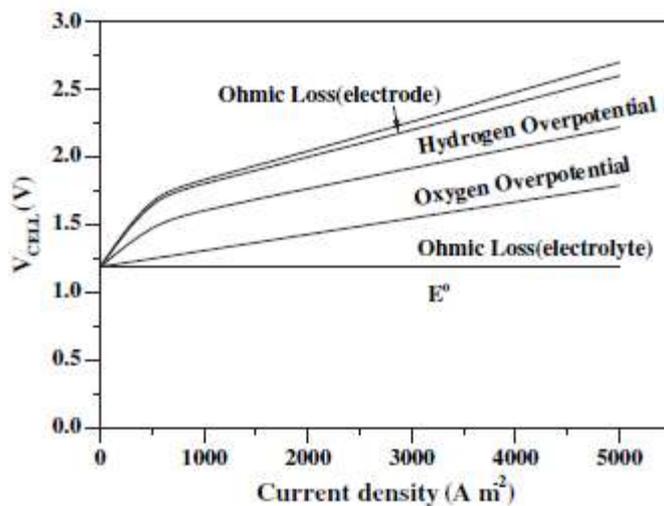


Figura 3.6: Composición del voltaje de celda (Zeng and Zhang, 2010).

De las **Tabla 3.3** y **Tabla 3.4** se toman los valores de la densidad de corriente i_0 , con los cuales podemos calcular los sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo.

Metal	Heat of H ₂ adsorption (kJ mol ⁻¹)	Electrolyte	Temperature (°C)	i_0 (A m ⁻²)	Tafel slope (mV)
Ni [55]	105	1 M NaOH	20	1.1×10^{-2}	121
Fe [56]	109	2 M NaOH	20	9.1×10^{-2}	133
Pb [57]	N/A	6 N NaOH	25	4×10^{-2}	121
Zn [57]	N/A	6 N NaOH	25	8.5×10^{-6}	124
Co [58]	N/A	0.5 M NaOH	25	4.0×10^{-3}	118
Pt [17]	101	0.1 N NaOH	22	4.0	105
Au [17]	N/A	0.1 N NaOH	25	4.0×10^{-2}	120

Tabla 3.3: Parámetros cinéticos de la producción de hidrógeno en diferentes metales de electrodo (Zeng and Zhang, 2010)

Kinetic parameters of oxygen production on different metals.

Metal	Electrolyte	Temperature (°C)	i_0 (A m ⁻²)	Tafel slope (mV)
Pt [60]	30% KOH	80	1.2×10^{-5}	46
Ir [61]	1 N NaOH	N/A	1.0×10^{-7}	40
Rh [61]	1 N NaOH	N/A	6.0×10^{-8}	42
Ni [62]	50% KOH	90	4.2×10^{-2}	95
Co [60]	30% KOH	80	3.3×10^{-2}	126
Fe [60]	30% KOH	80	1.7×10^{-1}	191

Tabla 3.4: Parámetros cinéticos de la producción de oxígeno en diferentes metales de electrodo (Zeng and Zhang, 2010)

Tomamos un coeficiente de transferencia de 0.5 y la temperatura de 70°C.

$$\alpha = 0.5$$

$$T = 343 \text{ K}$$

Asumimos que el ánodo está fabricado con Acta 3030 (CuCoOx) y el cátodo con Acta 4030 (Ni/(CeO₂eLa₂O₃)/C).

$$i_{0,\text{ánodo}} = 3.3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$i_{0,\text{cátodo}} = 1.1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

$$n_{\text{ánodo}} = 4$$

$$n_{\text{cátodo}} = 2$$

$$\eta_{\text{ánodo}} = 2.3 \cdot \frac{8.31 \cdot 343}{(1 - 0.5) \cdot 4 \cdot 96500} \cdot \log \frac{3000}{3.3 \cdot 10^{-2}} = 0.169 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{cátodo}} = 2.3 \cdot \frac{8.31 \cdot 343}{0.5 \cdot 2 \cdot 96500} \cdot \log \frac{3000}{1.1 \cdot 10^{-2}} = 0.369 \text{ V}$$

En la **Figura 3.7** se representa como varían los sobrepotenciales en los electrodos en función de la densidad de corriente.

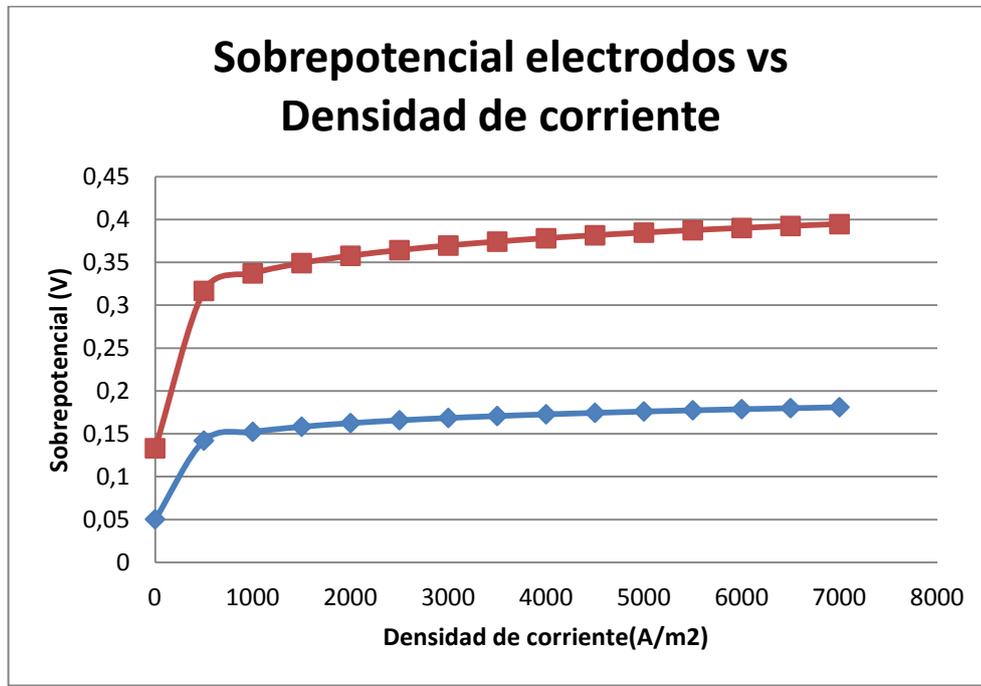


Figura 3.7: Variación de los sobrepotenciales con la densidad de corriente. En azul el sobrepotencial anódico. En rojo el sobrepotencial catódico.

3.3.5 Eficiencia

Existen en la bibliografía varias formas de definir las eficiencias de un electrolizador. A continuación se recogen las más usuales:

- Eficiencia de un electrolizador definida como (An et al., 2014):

$$\varepsilon = 1 - \frac{E_{\text{pérdidas}}}{E_{\text{Celda}}} = 1 - \frac{E_{\text{pérdidas}}}{E + E_{\text{pérdidas}}} \quad [21]$$

Donde E_0^* es el potencial corregido de la ecuación de Nernst para unas condiciones de operación de presión y temperatura dadas.

$$E_{\text{pérdidas}} = \sum \eta_{\text{sobrepotencial}} + i \cdot R_{\text{celda}} \quad [22]$$

Como se aprecia en la **Figura 3.4** la eficiencia disminuye a medida que aumenta la intensidad. La razón es que es al aumentar la intensidad también lo hace el sobrepotencial necesario. Por otra parte, las pérdidas óhmicas también son directamente proporcionales a la intensidad. De esta forma, las

pérdidas de voltaje aumentan con la intensidad, lo que hace que la eficiencia sea menor. La ventaja de trabajar a intensidades elevadas es que el flujo de hidrógeno producido es más alto. Como se ha mencionado previamente, la solución de compromiso está en encontrar el equilibrio entre eficiencia-producción.

- Otra forma de expresar la eficiencia, sin calcular las pérdidas, es la siguiente:

$$\varepsilon = 100 \cdot \frac{E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}}}{E_{\text{celda}}} \quad [23]$$

Esta ecuación expresa la fracción de energía efectiva para separar el agua entre el voltaje total aplicado.

- Tomando como base los cambios de energía que experimenta el agua se pueden definir dos eficiencias más que utilizan los cambios de entalpía y la energía libre de Gibbs (Zeng and Zhang, 2010):

$$\text{- Farádica: } \varepsilon_{\text{Farádica}} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{Pérdidas}} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{\text{celda}}} = \frac{1.23}{E_{\text{celda}}} \quad [24]$$

$$\text{- Térmica: } \varepsilon_{\text{Térmica}} = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{Pérdidas}} = \frac{E_{\Delta H}}{E_{\text{celda}}} = \frac{1.48}{E_{\text{celda}}} \quad [25]$$

De las gráficas de la **Figura 3.4** se puede sacar el rango de voltajes en el que trabaja la electrolisis AEM, que se podría acotar en el rango 1.7-2.1 V. Sabiendo que estos voltajes corresponden a E_{celda} las eficiencias con las que se estaría trabajando serían:

- $\varepsilon_{\text{Farádica}}(1.7V) = 72.35\%$
- $\varepsilon_{\text{Farádica}}(2.1V) = 58.57\%$
- $\varepsilon_{\text{Térmica}}(1.7V) = 87.05\%$
- $\varepsilon_{\text{Térmica}}(2.1V) = 70.47\%$

- También puede medirse la eficiencia de la electrolisis del agua teniendo en cuenta la cantidad de hidrógeno producido en relación con la energía aplicada (Zeng and Zhang, 2010):

$$\varepsilon_{H_2\text{producido}} = \frac{r_{H_2\text{producido}}}{\Delta E} = \frac{F(m^3 \cdot m^{-3} \cdot h^{-1})}{V \cdot I \cdot t(kJ)} \quad [26]$$

Siendo V el voltaje de la celda, I la corriente, t el tiempo y F el flujo de hidrógeno por unidad de volumen de la celda electrolítica. Esta última fórmula es muy útil para comparar la capacidad de producción de hidrógeno en diferentes celdas electrolíticas.

En este trabajo se calculará la eficacia con el primer método mencionado, mediante la **Ecuación [21]**, añadiendo una pequeña modificación que incluye las pérdidas por polarización. Las pérdidas por polarización $E_{polarización}$ se producen en condiciones de operación debido al desgaste, por lo que para obtener la eficacia a largo plazo habría que tenerlas en cuenta. Además, se puede expresar la resistencia de la celda R_{celda} como $[R_{contacto} + \frac{l_M}{\sigma_M}]$, expresión que hace referencia a la oposición que presenta la suma de componentes de la celda al paso de corriente eléctrica y en la que $R_{contacto}$ es la resistencia de contacto, l_M el grosor de la membrana y σ_M la conductividad iónica de la membrana (An et al., 2014).

Teniendo en cuenta estas consideraciones las expresiones para calcular las pérdidas de potencial y el potencial aplicado quedan de la siguiente forma:

$$E_{pérdidas} = \sum \eta_{sobrepotencial} + I \cdot \left(R_{contacto} + \frac{l_M}{\sigma_M} \right) + E_{polarización} \quad [27]$$

$$E_{celda} = E + \sum \eta_{sobrepotencial} + I \cdot \left(R_{contacto} + \frac{l_M}{\sigma_M} \right) + E_{polarización} \quad [28]$$

Para calcular el primer término de $E_{pérdidas}$ se ha representado en la **Figura 3.8** la variación del potencial de membrana $[i \cdot R_{celda}]$ en función de la densidad de corriente. Como se puede ver es una función que varía linealmente, sin que suponga este término un gran incremento en el potencial total aplicado en un amplio intervalo de densidades de corriente. En condiciones de operación límite, a 5000 A/m², este valor es 0.1 V y para la densidad de corriente de 3000 A/m² utilizada en este trabajo el valor es de 0.07 V.

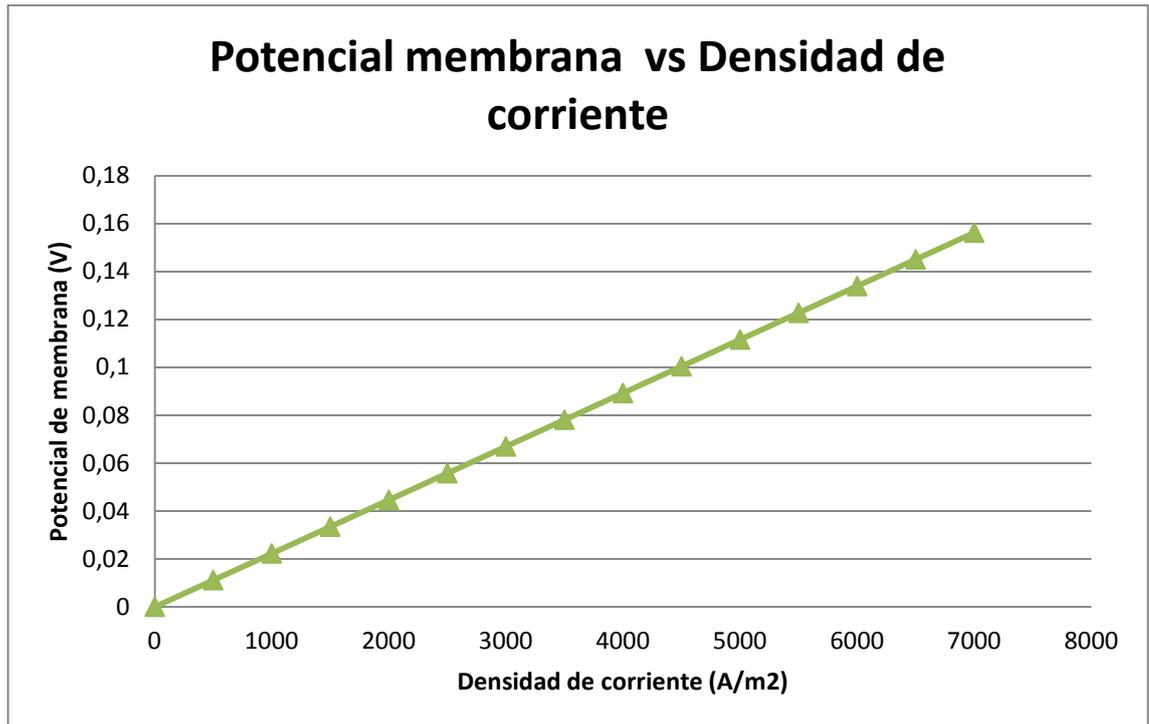


Figura 1.8: Variación del potencial de membrana en función de la densidad de corriente.

Para el cálculo de los otros dos términos de la expresión de $E_{pérdidas}$ se han tomado los siguientes datos obtenidos de las referencias de (An *et al.*, 2014) y (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017), que se refieren a membranas polisulfonadas de amonio cuaternario (membranas utilizadas en electrolisis AEM):

$$R_{contacto} = 1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m^2$$

$$l_M = 7 \cdot 10^{-5} m$$

$$\sigma_M = 198.3 \cdot e^{\frac{-11190}{R \cdot T}} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

$$E_{polarización}(membrana A - 201) = 0.1 V$$

Por último, se necesita calcular la intensidad de corriente, para lo que hay que conocer previamente el área de membrana. En este caso hallaremos el área de un sistema comercial (AES1000), que como se indicará en el apartado **3.3.9 Celda comercial seleccionada. Celdas AES-1000**, es la celda comercial seleccionada para este trabajo. Partiendo de su capacidad de producción de hidrógeno y de la velocidad de electrolisis “r” calculada en el apartado **3.3.2 Densidad de corriente**.

$$Producción = 1000 \frac{NL}{h}$$

$$r' = 0.0155 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

*r' se ha calculado para una densidad de corriente $i=3000 \text{ A/m}^2$.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 1000 = n \cdot 0.082 \cdot 273$$

$$n = 44.67 \text{ mol}$$

$$\text{Producción} = 44.67 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} = 0.0124 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$A = \frac{0.0124 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{0.0155 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}} = 0.8 \text{ m}^2$$

Con estos cálculos llegamos a la conclusión de que el sistema AES1000 tiene una superficie de $\sim 0.8 \text{ m}^2$. Ahora, con la densidad de corriente se calcula la intensidad en la celda:

$$I = 0.8 \text{ m}^2 \cdot 3000 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} = 2400 \text{ A}$$

Una vez hallado la intensidad del sistema se procede finalmente a hallar las pérdidas de potencial:

$$\begin{aligned} E_{\text{pérdidas}} &= 0.369 + 0.169 + 2400 \cdot \left(1 \cdot 10^{-5} + \frac{7 \cdot 10^{-5}}{198.3 \cdot e^{\frac{-11190}{R \cdot T}}} \right) + 0.1 \\ &= 0.705 \end{aligned}$$

Por último, para calcular la eficiencia es necesario conocer el potencial de Nernst. La ecuación de Nernst (An et al., 2014) corrige para las condiciones de operación propuestas el potencial estándar de descomposición:

$$E = E^0 - 0.9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad [29]$$

Tomamos las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno en las corrientes de salida, que son prácticamente puras ($x_{\text{H}_2} > 0.99, x_{\text{O}_2} > 0.99$). A la presión parcial del agua, al estar en estado líquido, se le asigna un valor unitario.

$$E = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3} \cdot (343 - 298) + \frac{8.31 \cdot 343}{2 \cdot 96500} \ln \left(\frac{30 \cdot \sqrt{30}}{1} \right) = 1.264$$

Una vez calculados todos los términos se determina el siguiente valor de la eficiencia:

$$\varepsilon = 1 - \frac{0.705}{0.705 + E} = 0.642$$

La eficiencia depende de las pérdidas, es decir, de los sobrepotenciales. Cuanto mayor son los sobrepotenciales más baja es la eficiencia. A su vez, los sobrepotenciales dependen de la densidad de corriente, a mayor densidad mayor sobrepotencial. Todo ello lleva a la conclusión de que a mayor densidad de corriente menor eficiencia. En la **Figura 3.9** aparece dicha relación entre eficiencia y densidad de corriente.

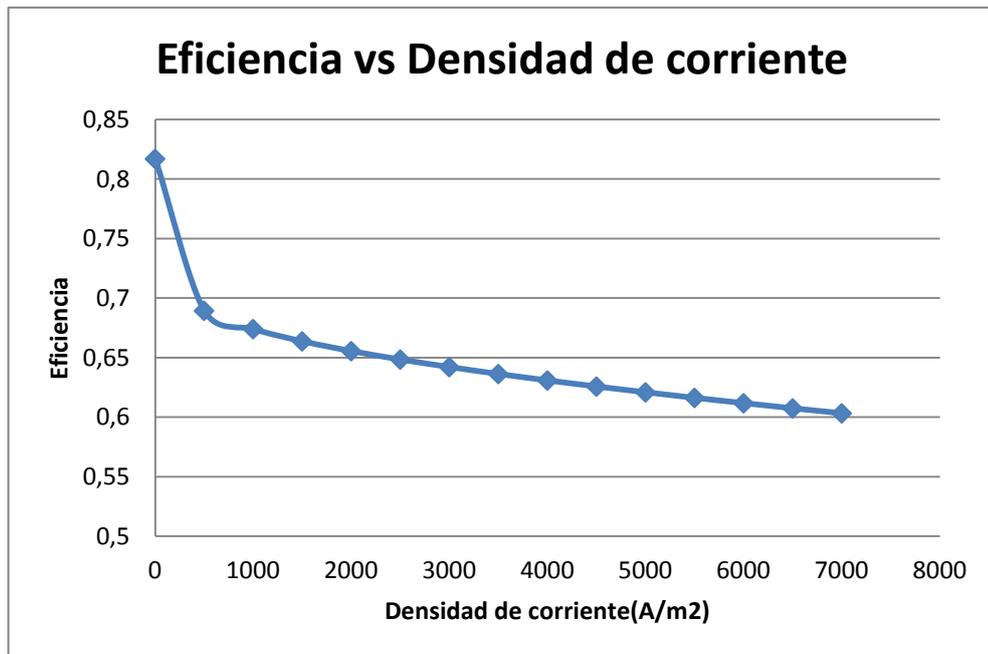


Figura 3.9: Variación de la eficiencia con la intensidad de corriente

En la **Tabla 3.5** aparecen los datos de los parámetros que influyen en el voltaje de celda, los cuales se han utilizado para realizar las gráficas anteriores.

i (A/m ²)	η ánodo (V)	η cátodo (V)	Potencial membrana (V)	E _{celda} (V)	E _{pérdidas} (V)	Eficiencia
1	0,050	0,133	0,000	1,548	0,284	0,817
500	0,142	0,317	0,011	1,835	0,570	0,689
1000	0,152	0,337	0,022	1,877	0,612	0,674
1500	0,158	0,349	0,033	1,906	0,641	0,664
2000	0,163	0,358	0,045	1,930	0,665	0,655
2500	0,166	0,364	0,056	1,951	0,686	0,648
3000	0,169	0,370	0,067	1,970	0,705	0,642
3500	0,171	0,374	0,078	1,988	0,723	0,636
4000	0,173	0,378	0,089	2,005	0,740	0,631
4500	0,175	0,382	0,100	2,022	0,757	0,626
5000	0,176	0,385	0,112	2,037	0,773	0,621

Tabla 3.5: Datos intermedios de los parámetros que influyen en el voltaje de celda

3.3.6 Consumo eléctrico

La cantidad de energía empleada en la electrolisis depende del voltaje aplicado y de la intensidad de corriente. De la misma forma que la eficiencia, hay varias formas de calcular la potencia. Para una celda electrolítica queda definida como (Pletcher and Walsh, 1993):

$$P_{Real} = i \cdot A \cdot E_{Celda} = I \cdot E_{Celda} = I^2 \cdot R_{Celda} \quad [30]$$

Donde I es la intensidad de corriente y R_{Celda} es la resistencia total efectiva de la celda, la cual varía en función de los sobrepotenciales, la resistencia de las membranas y la resistencia de las conexiones eléctricas.

Un parámetro característico en electrolisis, más que la intensidad, es la densidad de corriente, es decir, los amperios por unidad de superficie, por lo que para hallar el consumo de un electrolizador, primero se tendrá que conocer el área de membrana total para calcular la intensidad en amperios.

En nuestro caso, se ha optado por fijar una cantidad de producción de hidrógeno y hallar la potencia necesaria para producir dicha cantidad **3.1.4 Potencia teórica y potencial real para producir 1 kg de H₂.**

Tomando la ecuación del apartado **3.1.4 Potencia teórica y potencial real para producir 1 kg de H₂** se puede hallar la potencia real utilizando el potencial aplicado en la celda:

$$P[kWh] = 26.8 \cdot E_{celda}$$

$$E_{celda} = E + E_{pérdidas} = 1.264 + 0.705 = 1.97 \text{ V}$$

$$P = 26.8 \cdot 1.97 = 52.79 \frac{kWh}{kg H_2}$$

Hallando la densidad del hidrogeno en condiciones estándar por medio de la ecuación de gases ideales podemos hallar la potencia consumida por unidad de volumen:

$$52.79 \frac{kWh}{kg H_2} \cdot 0.0818 \frac{kg H_2}{m^3} = 4.32 \frac{kWh}{m^3}$$

Con una capacidad de producción de 1 m³/h el consumo será de 4.32 kW. Según datos bibliográficos, el consumo eléctrico específico por metro cúbico de hidrógeno producido se sitúa en el rango 4.8-5.2 kWh N m⁻³ (Zeng and Zhang, 2010).

La potencia consumida varía directamente en función del potencial de la celda, el cual a su vez varía en función de la intensidad de corriente aplicada, ya que los sobrepotenciales y las pérdidas aumentan al aumentar la intensidad. **Figura 3.10.** A densidades de corriente bajas la variación del potencial es muy pronunciada, mientras que a densidades de corriente altas tal variación se atenúa.

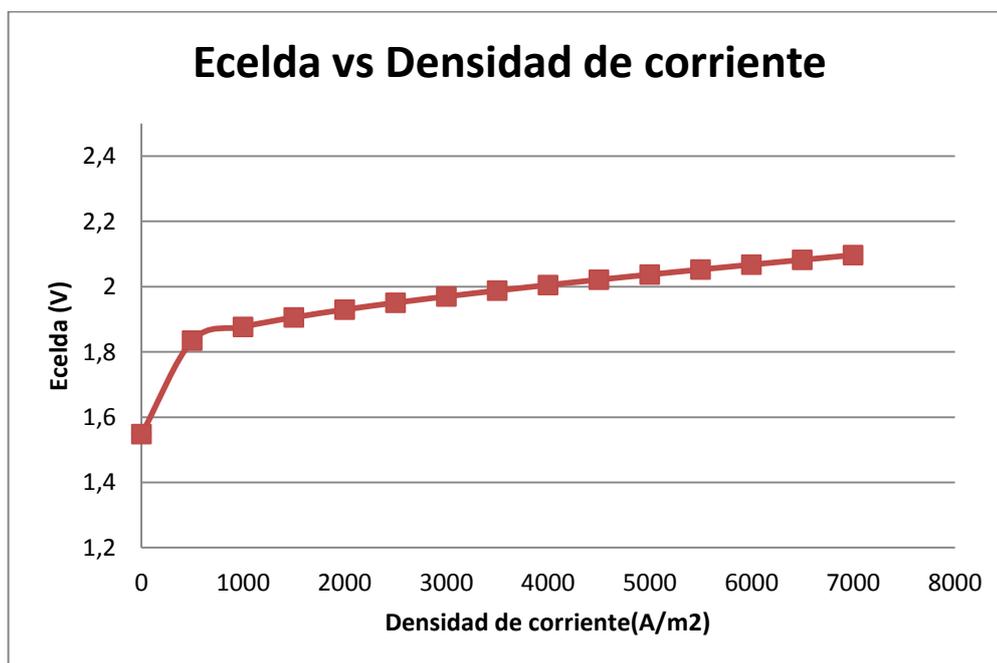


Figura 3.10: Variación del potencial de celda en función de la intensidad

3.3.7 Calidad del agua

La pureza de las agua es un factor determinante en la durabilidad de los componentes de una celda de combustible. Las impurezas tienden a acumularse en la membrana haciendo más difícil la transferencia de iones y

las reacciones electroquímicas. Elementos como el magnesio y el calcio pueden bloquear la superficie de los electrodos disminuyendo el rendimiento debido a problemas de transferencia de electrones y de masa.

Se han venido utilizando varios tipos de agua en el ámbito de la electrolisis AEM (Vincent and Bessarabov, 2018):

- Agua desionizada: agua sin cationes de elementos como sodio, calcio, hierro y sin aniones como carbonato, fluoruro y cloruro.
- Agua ultrapura: Contiene una concentración muy baja de sales y componentes orgánicos.
- Agua básica (pH>7): Utilizando hidróxido de potasio o de sodio 1M, o K_2CO_3 al 1%.

En la **Figura 3.11** se muestra el efecto que tiene el uso de diferentes tipos de electrolitos sobre el voltaje de la celda. Puede apreciarse que el uso de electrolitos que llevan la disolución a un pH básico conduce a los mejores resultados. En concreto, se llega a la conclusión de que si se pretende obtener un voltaje mínimo, es decir, una eficiencia máxima, el hidróxido de potasio 1M sería la opción a elegir. No obstante, aunque con el agua desionizada no se obtengan resultados óptimos en la electrolisis, los resultados son también bastante satisfactorios, con la ventaja adicional de que es fácil de obtener y elimina la necesidad de usar sales. Por ello, a los efectos de este trabajo, **el agua desionizada será la materia prima seleccionada.**

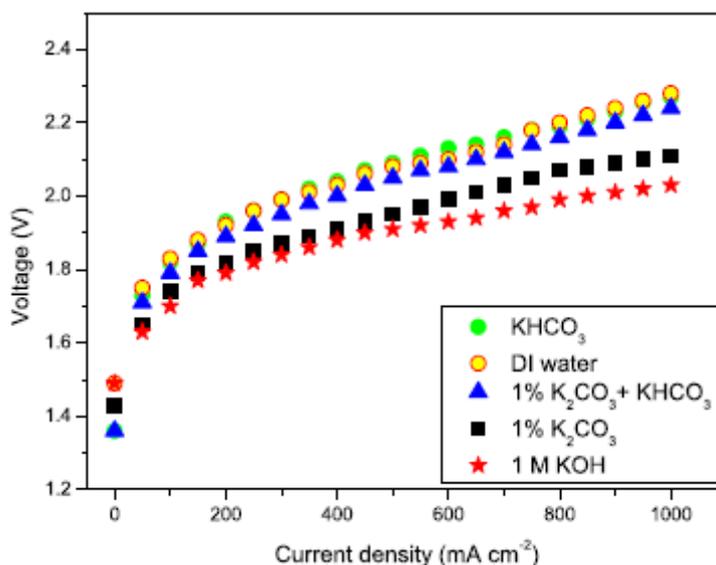


Figura 3.11: Curvas de polarización para distintos electrolitos (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

3.3.8 Resumen de características seleccionadas

Finalizamos este apartado de la memoria recogiendo en **Tabla 3.6** un resumen de los parámetros de operación:

	Valor	Unidades
Capacidad de producción	1000	NL de H2/h
Temperatura	70	°C
Densidad de corriente	3000	A/m ²
Voltaje	1.97	V
Eficiencia	64.2	%
Presión	30	Bar
Calidad del agua	Agua desionizada	-
Consumo eléctrico	52.79	kWh/kg H2

Tabla 3.6: Resumen de datos seleccionados para el electrolizador

3.4 Celda comercial seleccionada. Celda AES-1000

El estado del arte en el que se encuentra la electrolisis AEM del agua hace que una buena parte de los sistemas se encuentren en fase de desarrollo en laboratorio. Si se pretenden obtener unos resultados en cuanto a cálculos con la mayor precisión posible, basarse en experimentos de laboratorio puede llevar a números poco fiables, ya que el comportamiento de un sistema puede variar al hacer el escalado de laboratorio a prototipo comercial. Ante la escasez de información de electrolizadores AEM comerciales, se ha optado por seleccionar el sistema AES500-1000 desarrollado por la empresa ACTA, sistema cuyos parámetros y características se aproximan a los calculados en los apartados teóricos previos.

TECHNICAL DATA		AES500	AES1000
H2 production rate	Nl/h	500	1000
Working pressure	bar	30	30
Purity of Hydrogen @ 30 bar	%	99,94	99,94
Water consumption	l/h	0,4	0,8
Water specification	μS/cm	<10 (at 25°C)	<10 (at 25°C)
Operative power consumption	W	2100	4200
Dimensions (WxDxH)	mm	180x180x340	360x180x340
Weight (without water)	kg	26	52

Tabla 3.7: Tabla de especificaciones del sistema AES ('Acta AES500-1000', no date)

Como se ve en la **Tabla 3.7**, existen dos modelos comerciales, el elegido será el AES1000 debido a su mayor capacidad de producción. El sistema ofrece la posibilidad de incorporar un sistema de purificación para aumentar la pureza del hidrógeno producido desde un 99.94% a un 99.999%. En la **Figura 3.12** aparece un esquema con la estructura del stack.

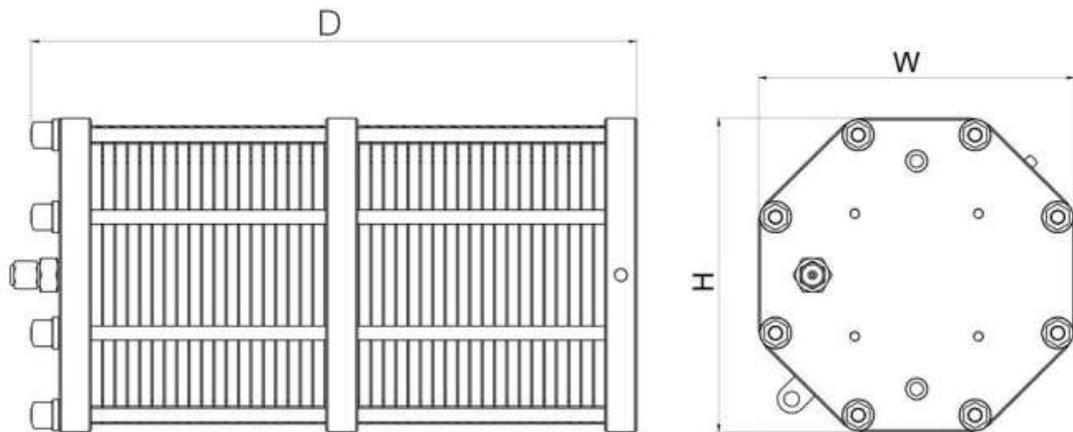


Figura 3.12: Esquema sistema AES('Acta AES500-1000', no date)

El sistema tiene una capacidad de producción de 1000 NL/h.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{g}{Pm_{H_2}} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{P \cdot V \cdot Pm_{H_2}}{R \cdot T} = g$$

$$g = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 2}{0.082 \cdot 273} = 89.34$$

En unidades de masa la producción es de 0.089 kg H₂/h.

Actualmente, los vehículos con pila de hidrógeno cuentan con depósitos con capacidades de hasta 6 kg de H₂, los cuales les permiten recorrer hasta 120 km/kg de H₂.

El consumo operativo de potencia del sistema AES1000 es de 4200 W tomando como base la producción de 1000 NL/h de hidrógeno. Para saber el consumo por kg de H₂ se necesitarán los siguientes cálculos:

$$\text{Consumo por unidad de volumen} = 4200 \frac{W \cdot h}{1000 NL} = 4.2 \frac{kWh}{m^3}$$

Para saber cuántos m³ ocupa 1 kg de H₂ en condiciones normales:

$$Pm_{H_2} = 2 \frac{g}{mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot 1000 = \frac{g}{Pm_{H_2}} \cdot 0.082 \cdot 273$$

$$g = 89.34$$

$$\frac{m^3}{89.34 g} \cdot 1000g = 11.19 \frac{m^3}{kg}$$

Finalmente, con la relación kg/m³ hallamos el consumo kg:

$$4.2 \frac{kWh}{m^3} \cdot 11.19 \frac{m^3}{kg} = 47 \frac{kWh}{kg H_2}$$

3.5 Configuración de la celda/stack

En una celda electrolítica el principal elemento es el conjunto MEA (Membrane Electrode Assembly) que ha sido mencionado anteriormente. Este elemento se compone de distintas membranas. Dentro del conjunto MEA se distinguen las siguientes partes con sus materiales más habituales **Tabla 3.8**:

- Ánodo:
 - GDL
 - Catalizador
- Cátodo
 - GDL
 - Catalizador
- Membrana: Semipermeable, diseñada para conducir aniones mientras es impermeable a gases como hidrógeno y oxígeno.

- Ionómero: Se mezcla con el catalizador, crea caminos entre la membrana y los sitios activos del electrodo en los que se produce la reacción.

Las GDL son un material poroso de fibras de carbono cuyas funciones han sido mencionadas previamente en el apartado **1.7 Tipos de celdas electrolíticas**. Ánodo y cátodo tienen su propia GDL con distintos materiales.

El MEA se comprime entre dos placas que actúan como canales de flujo fabricadas con titanio y grafito (Parrondo and Arges, 2012; Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017).

Ánodo		Cátodo	
GDL	Catalizador	GDL	Catalizador
<ul style="list-style-type: none"> - Espuma de Ti - Espuma de Ni - Papel de carbón - NiO - Malla de acero inoxidable - Ti cubierto de Pt 	<ul style="list-style-type: none"> - CuCoO_3 - IrO_2 - $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ - Ni - Ni-Fe - Grafeno - $\text{Ce}_{0.2}\text{MnFe}_{1.8}\text{O}_4$ - $\text{Cu}_{0.7}\text{CO}_{2.3}\text{O}_4$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Espuma de Ti - Tela de carbono - Papel de carbono - Fibra de acero inoxidable - Malla de acero inoxidable - Ni - Ni-O - Ni-C - Ti cubierto de Pt 	<ul style="list-style-type: none"> - Ni/CeO_2-La_2O_3/C - Pt negro - Ni - Nano Ni - Ni-Mo - Pt - Grafeno

Tabla 3.8: Materiales utilizados en los distintos componentes (Vincent and Bessarabov, 2018)

*El papel de carbono es más fino y frágil que la tela de carbono. Cada tipo tiene distintos coeficientes de transporte másico, porosidad, conductividad, etc. En la **Figura 3.13**. Puede apreciarse la diferencia estructural entre ambos

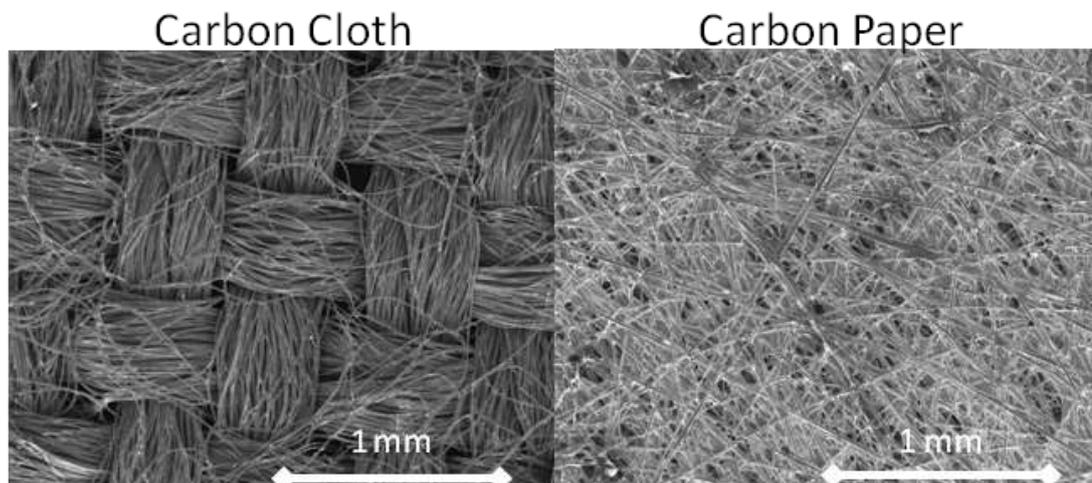


Figura 3.13: Estructura de tela de carbono a la izquierda y papel de carbono a la derecha (*Carbon paper and carbon cloth, no date*)

Los materiales seleccionados en nuestro caso son:

- **GDL ánodo: Espuma de Niquel.**
- **Catalizador ánodo: CuCoO_3 (Acta 3030).**
- **GDL cátodo: Tela de carbono.**
- **Catalizador cátodo: $\text{Ni/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Acta 4030).**

Para esta selección nos hemos apoyado en que varios autores ((Faraj *et al.*, 2012; Pavel *et al.*, 2014; Zeng and Zhao, 2015) han llevado a cabo experimentos utilizando estos materiales con resultados satisfactorios.

Respecto al **ionómero**, es el responsable de la estructura porosa en la capa del catalizador. Recogemos aquí los experimentos realizados por (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017) para comprobar si este factor afectaba al rendimiento de la celda **Figura 3.14**. Se variaron las cargas de ionómero entre un 9 - 33 % y se midió el correspondiente voltaje en cada experimento. El voltaje apenas varía al aumentar la cantidad desde un 9% a un 20% pero para cantidades del 25% y del 33% en peso de ionómero se produce un importante incremento progresivo del voltaje, prácticamente a cualquier densidad de corriente. La conclusión es que las cantidades bajas de ionómero (9%) son favorables para los electrolizadores AEM, pudiendo interpretarse que un exceso en la capa del catalizador puede llevar a cubrir los sitios activos del mismo.

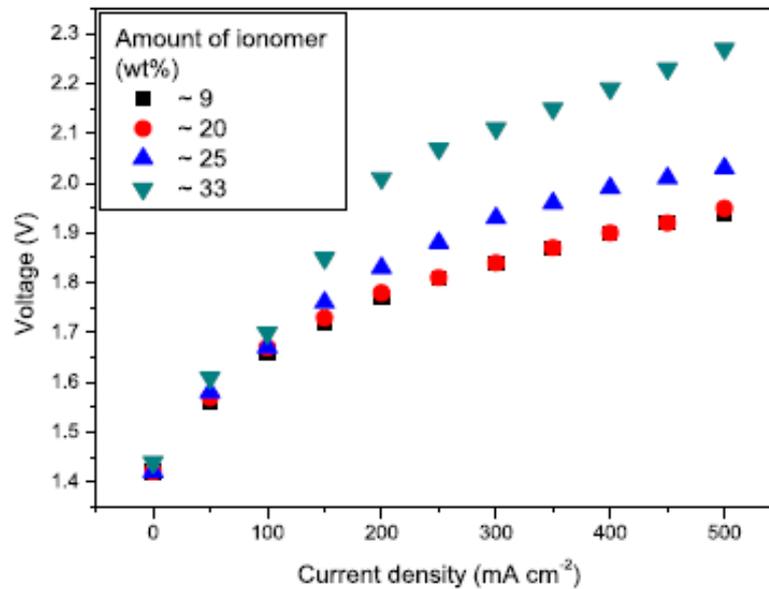


Figura 3.14: Curvas de polarización para diferentes cantidades de ionómero en el catalizador del ánodo (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

La eficiencia del electrolizador se ve afectado por la cantidad de catalizador empleada en ánodo y cátodo. (Pavel *et al.*, 2014) llegaron al resultado de que la carga óptima para la HER (Hydrogen Evolution Reaction/reacción de evolución del hidrógeno) en el ánodo era de 7.4 mg/cm² **Figura 3.15**. Por otra parte, (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017) consiguieron una eficiencia óptima para una carga de catalizador en el cátodo de 30 mg/cm² (manteniendo la carga de 7.4 mg/cm² en el ánodo) **Figura 3.16**.

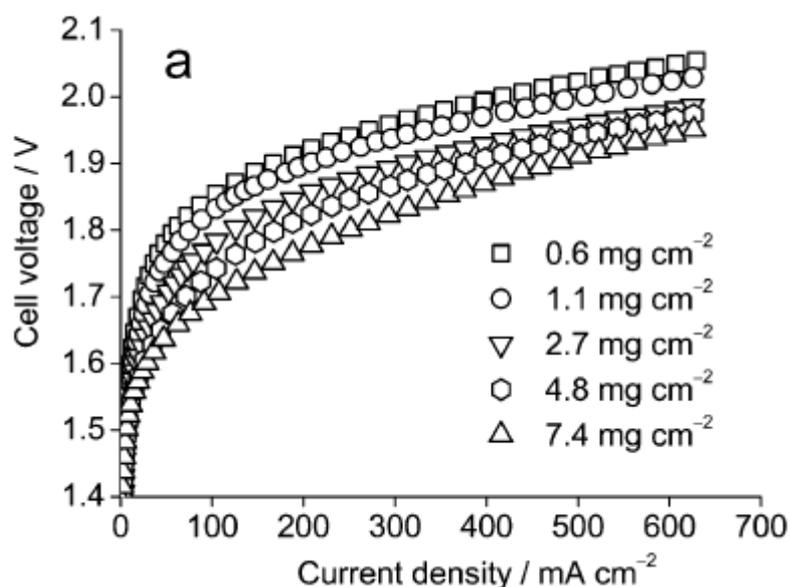


Figura 3.15: Curvas de polarización para distintas cargas de catalizador en el ánodo (HER: Hydrogen Evolution Reaction) (Pavel *et al.*, 2014)

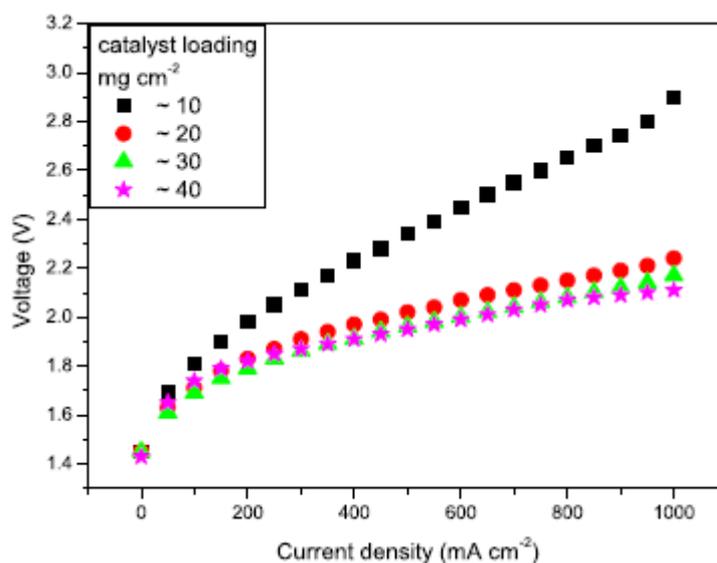


Figura 3.16: Curvas de polarización para distintas cargas de catalizador en el cátodo (OER: Oxigen Evolution Reaction) (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

El último elemento a analizar es la membrana. A continuación se muestran los resultados de un estudio llevado a cabo por (Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017) en el que se comparan tres de las membranas (A-201, FAA-3 y FAA-3-PP-75) disponibles en el mercado **Figura 3.17**. Puede observarse que a medida que aumenta la densidad de corriente aparece una mayor discrepancia en el voltaje. No obstante, los rendimientos de la A-201 y la FAA-3 son bastante comparables.

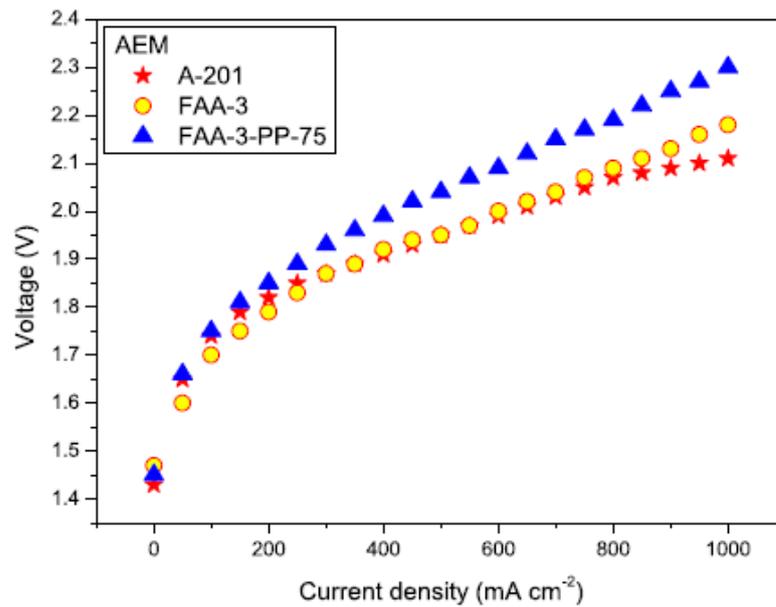


Figura 3.17: Curvas de polarización para diferentes membranas(Vincent, Kruger and Bessarabov, 2017)

Otro elemento de la celda son los colectores de corriente, situados a ambos extremos de la celda, comprimen GDL's, electrodos y membrana, y se encargan de guiar el flujo de gases al exterior gracias a los diferentes campos de flujo que pueden tener en su superficie **Figura 3.18**. También proporcionan resistencia mecánica y conductividad eléctrica al stack. Suelen estar fabricados con titanio, grafito o acero inoxidable.

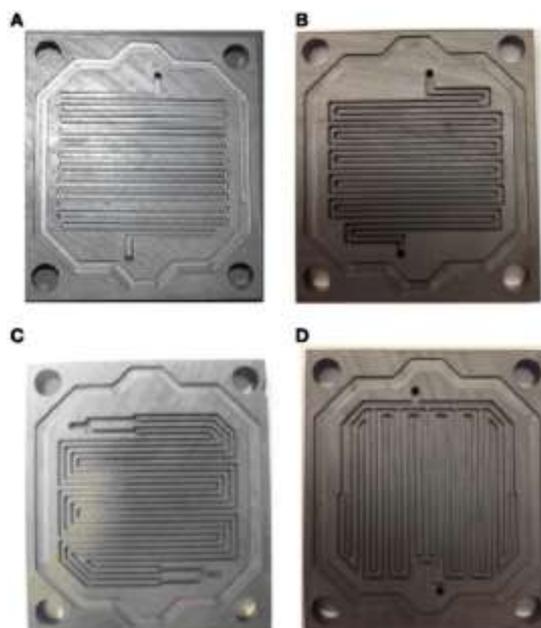


Figura 3.18: Canales de flujo A: Simple, B: Doble, C: Cuádruple, D: Cuádruple con disposición simétrica

Celda comercial seleccionada: Características constructivas

Debido a la falta de información proporcionada por el fabricante se deben deducir algunos de las características del electrolizador AES1000.

El electrolizador tiene una configuración monopolar con electrodos alternativos conectados directamente a la fuente de energía eléctrica. Según los cálculos previos basándose en la cantidad de hidrógeno producido se ha deducido que el área total de membrana se sitúa en torno a los 0.8 m².

Teniendo en cuenta que el propio fabricante desarrolla catalizadores para la electrolisis del agua, asumimos que el ánodo está fabricado con Acta 3030 (CuCoOx) y el cátodo con Acta 4030 (Ni/(CeO₂eLa₂O₃)/C).

La membrana utilizada es una membrana polisulfonada de amonio cuaternario, es decir, las utilizadas habitualmente en electrolisis AEM. La A-201 es la membrana comercial más aceptada, por lo que es probable que sea la que utiliza el AES1000.

4. COSTE DE LA CELDA

En este apartado se estudiarán los aspectos económicos de los electrolizadores, esencialmente el alcalino y el PEM, ya que los electrolizadores AEM aún no se han asentado en el mercado. Finalmente, se hará una estimación del coste del stack AEM teniendo en cuenta los datos que se irán aportando a lo largo del apartado.

Actualmente, hay dos tipos de electrolizadores comerciales: los alcalinos (basados en disoluciones de hidróxido de potasio) y los PEM (basados en membranas de transporte protónico). Los sistemas PEM permiten operar prescindiendo del electrolito corrosivo en el que está basada la electrolisis alcalina, aunque los materiales con los que se fabrican son de coste elevado. Los elementos de la celda que mayor coste suponen son los colectores de corriente, los catalizadores y las membranas. Utilizando un sistema híbrido (AEM) que opere en condiciones alcalinas y basado en el transporte de aniones se pueden mantener los parámetros de operación del sistema PEM utilizando materiales menos costosos. Un ejemplo de la reducción de costes del sistema AEM con respecto al PEM es el posible uso de colectores de corriente de acero inoxidable en lugar de titanio. Por otra parte hay una gran variedad de catalizadores que se muestran estables en medio básico, pudiendo prescindir de los metales nobles necesarios para operar en condiciones ácidas en el caso de la electrolisis PEM.

La **Figura 4.1** y la **Tabla 4.1** muestran el coste por kW de sistemas alcalinos y PEM a lo largo de los años y la estimación del coste que tendrán en el futuro. Mientras que en la actualidad el coste por kW de un sistema PEM (2090€/kW) es del doble que el de un sistema alcalino (1100 €/kW), se espera que en el futuro esta diferencia se reduzca significativamente. En el año 2030 el sistema PEM costará 760 € frente a los 580 € del alcalino **Tabla 4.1**. Esto es debido a que los sistemas PEM tienen un elevado coste actualmente, por lo que su margen de mejora es mayor con respecto a los alcalinos, que son la opción más económica.

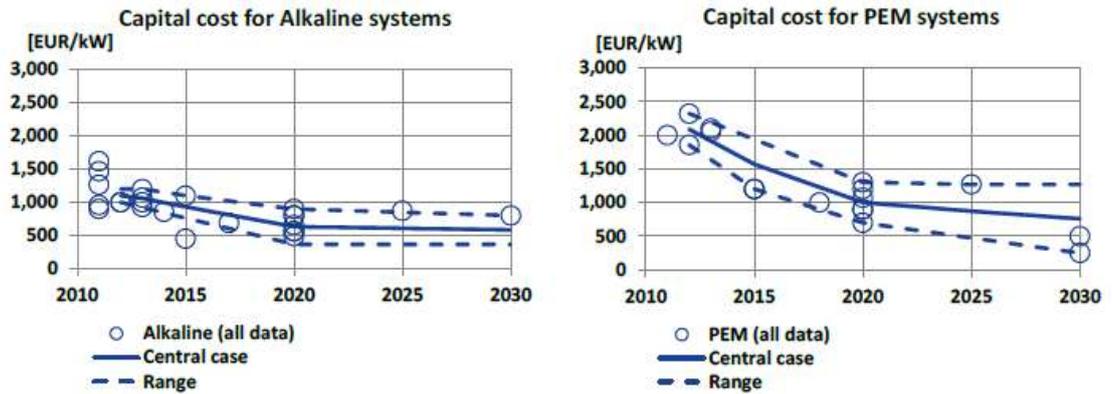


Figura 4.1: Coste por kW de sistemas alcalinos y PEM a lo largo de los años (Madden, Chan and Alvin, 2014)

System cost ⁽²⁾		Today	2015	2020	2025	2030	
EUR/kW	Alkaline	Central	1,100	930	630	610	580
		Range	1,000 - 1,200	760 - 1,100	370 - 900	370 - 850	370 - 800
	PEM	Central	2,090	1,570	1,000	870	760
		Range	1,860 - 2,320	1,200 - 1,940	700 - 1,300	480 - 1,270	250 - 1,270

Tabla 4.1: Coste por kW de sistemas alcalinos y PEM a lo largo de los años (Madden, Chan and Alvin, 2014)

En la **Figura 4.2** aparece un gráfico con los porcentajes de coste de cada elemento de la electrolisis con respecto al total. Es un gráfico sobre un sistema PEM con 3 stacks, con una producción de 13 kg/d del fabricante Proton. Costes como el balance de la planta (secado de gases, sistemas de control, almacenamiento, compresión, etc.) pasan a tener menos peso cuando se realiza un escalado. Debido a la falta de electrolizadores AEM comerciales es necesario tomar como punto de partida la información de electrolizadores PEM para hacer una primera estimación de costes.

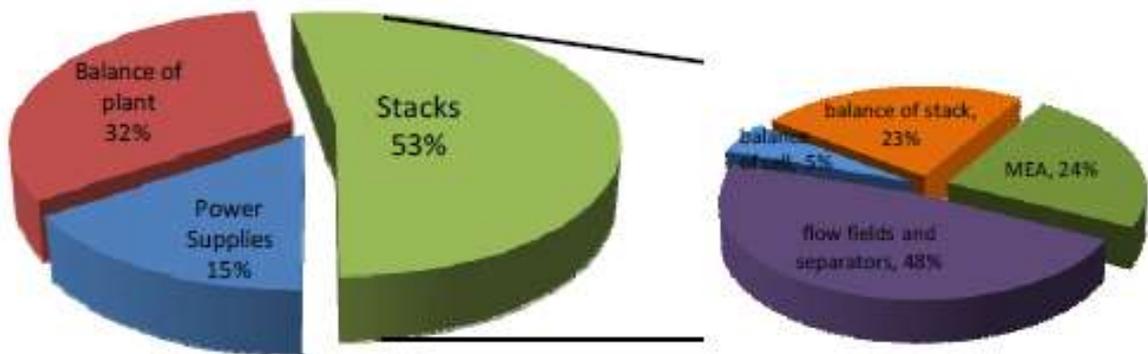


Figura 4.2: Desglose de costes para un electrolizador PEM (Ayers et al., 2010)

En la **Figura 4.3** se presenta otro desglose de costes que compara el sistema alcalino y el PEM. A la vista de la figura se puede comprobar que los costes de los stacks suponen al menos la mitad del coste total de todo el sistema

electrolítico mientras que los sistemas de electrónica de potencia, el acondicionamiento de gases y el balance de la planta contribuyen con porcentajes que oscilan en ambas tecnologías entre el 10-20%. No obstante, estos desgloses de costes son muy genéricos, ya que cada fabricante tiene diseños específicos que están en continuo desarrollo para optimizar resultados.

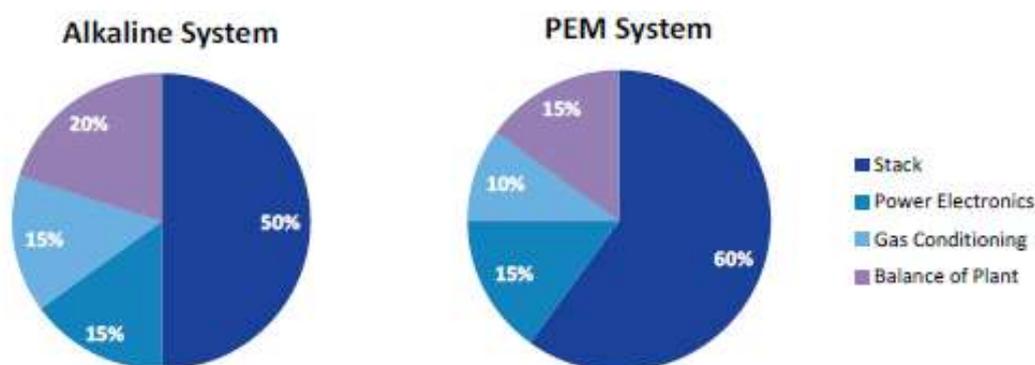


Figura 4.3: Desglose de costes alcalino y PEM (Bertuccioli *et al.*, 2014)

Aunque los fabricantes no comparten información sobre los costes de sus sistemas, comparando la **Figura 4.2** y la **Figura 4.3**, pertenecientes a distintas fuentes, se puede tener una idea aproximada de los costes que supone cada elemento del sistema electrolítico.

Centrándose en los costes del stack en la **Figura 4.2**, los mayores porcentajes están ocupados por los separadores y colectores de corriente (48%) y por el ensamblaje membrana-electrodos (MEA, 24%). Estas partes son en las que se centra la investigación para poder reducir costes.

En la **Figura 4.4** y en la **Figura 4.5** se pueden comparar los costes de los sistemas alcalino y PEM. El coste del sistema alcalino se rige en función del tamaño y el peso de los componentes, ya que suelen ser de mayor magnitud debido a la baja densidad de corriente con la que operan. Por otra parte, las placas separadoras del stack PEM suponen la mitad del coste del mismo. El material de estas placas, habitualmente titanio, y su geometría hacen que sean costosos de fabricar. Los catalizadores de ánodo y cátodo, aunque son partes importantes, suponen un 11% del coste total del stack PEM. Si se suman todos los costes del ensamblaje membrana-electrodo (fabricación, catalizadores, colectores de corriente, membrana) suponen un 40% del coste total.

Alkaline Stack Cost Breakdown

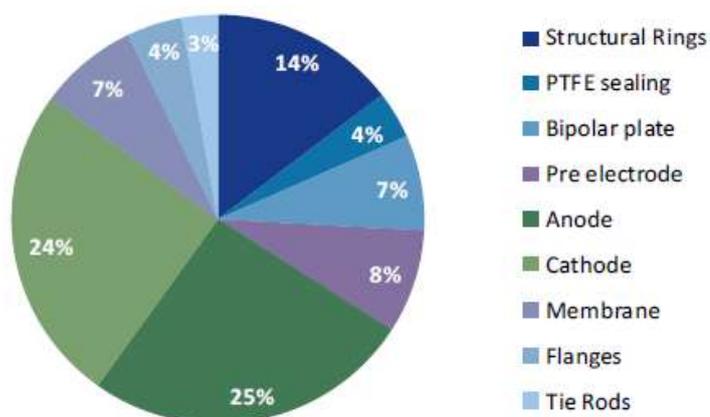


Figura 4.4: Desglose de costes stack alcalino (Bertuccioli *et al.*, 2014)

PEM Stack Cost Breakdown

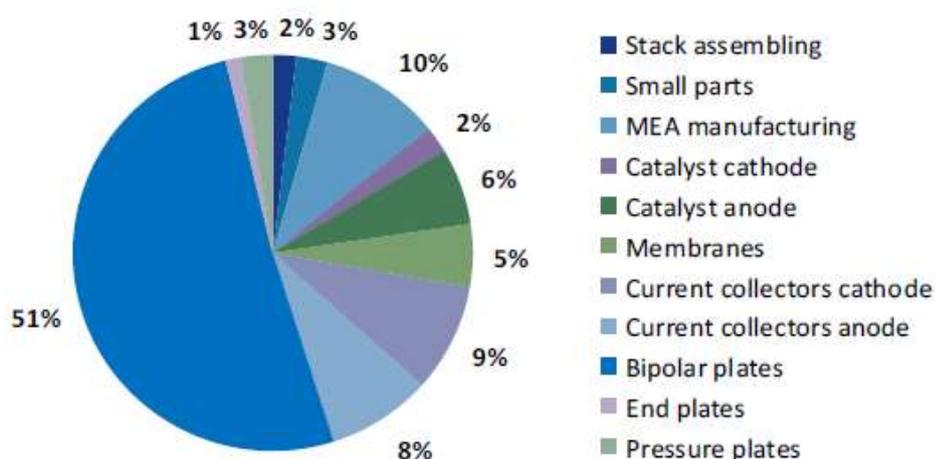


Figura 4.5: Desglose de costes stack PEM (Bertuccioli *et al.*, 2014)

La distribución de costes del sistema AEM será similar a la del sistema PEM, ya que ambas tienen los mismos componentes. No obstante, hay dos factores que permiten una selección de materiales más permisiva con respecto al sistema PEM:

- El medio alcalino es menos restrictivo que el medio ácido.
- En la **Figura 1.7** (Diagrama de Pourbaix) aparecen los sobrepotenciales a distinto pH. En condiciones alcalinas el sobrepotencial anódico es menor (0.4 V) que en condiciones ácidas (1.23 V)

Esto se traduce en una reducción del coste de los materiales con respecto al sistema PEM, ya que el uso de metales nobles no es obligatorio. La electrolisis AEM permite el uso de catalizadores basados en níquel y cobalto.

Además, permite utilizar placas colectores de corrientes fabricadas con acero inoxidable **Figura 4.6**.

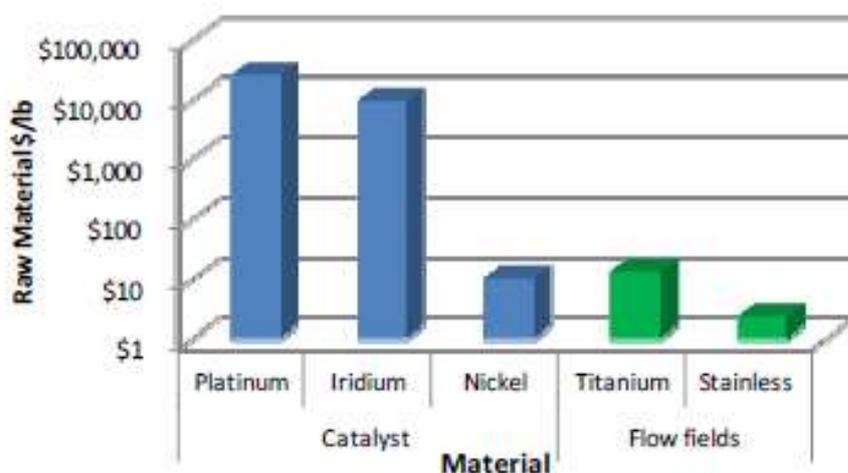


Figura 4.6: Comparación del coste de materiales utilizados en electrolisis PEM y AEM (Ayers *et al.*, 2013)

La investigación se centra en desarrollar materiales estables y resistentes para hacer la electrolisis AEM comercialmente viable. Las prioridades son las nuevas membranas aniónicas y los catalizadores con alta actividad libres de metales nobles.

Aunque el proceso de electrolisis se puede llevar a cabo con metales nobles, el potencial de la celda se ve incrementado. El uso de metales nobles para la reacción de evolución del hidrógeno en el cátodo tiene un impacto mayor que el uso de metales no-nobles en el ánodo **Figura 4.7**. Ambos electrocatalizadores necesitan desarrollo para poder compararse en términos de voltaje con los metales nobles (Ayers *et al.*, 2013). Como se ha indicado en apartados previos, al aumentar la densidad de corriente aumentan los sobrepotenciales, haciendo que el potencial de operación sea mayor. El material del electrodo influye en estos sobrepotenciales, como puede verse en la **Ecuación 19** y en la **Ecuación 20**, cuanto mayor sea i_0 menor será el sobrepotencial. Este parámetro i_0 está relacionado con la actividad del material, presentado valores más altos en el caso de metales nobles y más bajos para metales no nobles. Para la reacción de producción de hidrógeno, la diferencia entre metales nobles y no nobles es mayor, siendo $i_0 = 4 \frac{A}{m^2}$ en el caso del Platino y $i_0 = 1.1 \cdot 10^{-2} \frac{A}{m^2}$ para el Níquel **Tabla 3.3**. En el caso de la reacción de producción de oxígeno los metales nobles no marcan una diferencia notable, siendo aleaciones de Ni-Fe las que presentan un i_0 mayor **Tabla 3.4**.

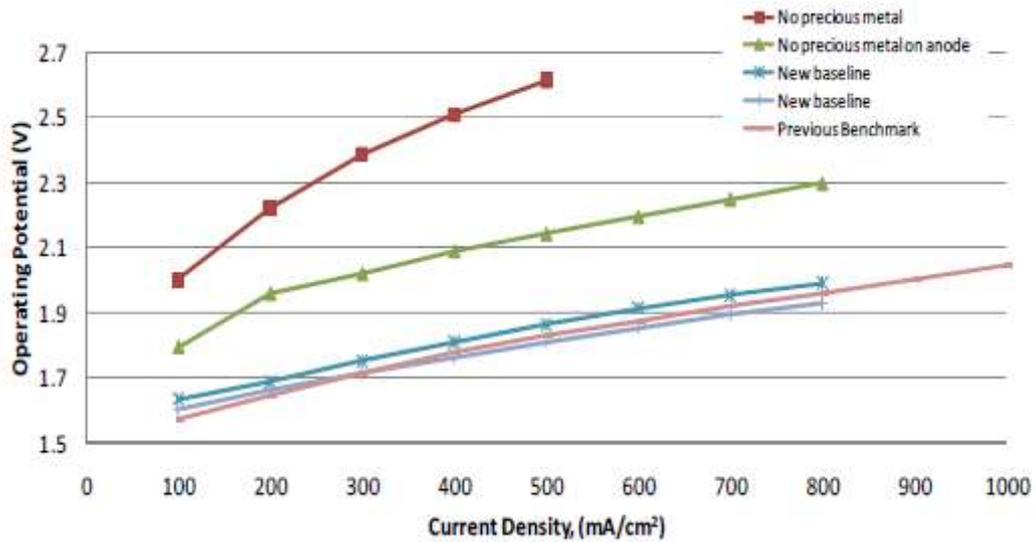


Figura 4.7: Efecto del uso de catalizadores no-nobles basados en una celda AEM (Ayers *et al.*, 2013)

La **Figura 4.8** muestra las expectativas en cuanto a costes del futuro de la electrolisis. El camino para conseguir mejoras económicas en la generación de electrolisis de membranas se presenta como un proceso continuo en el que los materiales y los avances en el diseño supondrán cambios significativos en el coste de la electrolisis PEM. Los desarrollos paralelos que se realicen en el campo de la electrolisis AEM pueden alargar esta reducción de costes a largo plazo. Empresas como ACTA y Proton han demostrado la viabilidad de la electrolisis AEM en términos de rendimiento. Esto hecho, sumado al interés que se está mostrando en las aplicaciones de las pilas de combustible y al estar la electrolisis estrechamente ligada, hace que el desarrollo comercial de los sistemas AEM se muestre como una alternativa viable para el futuro.

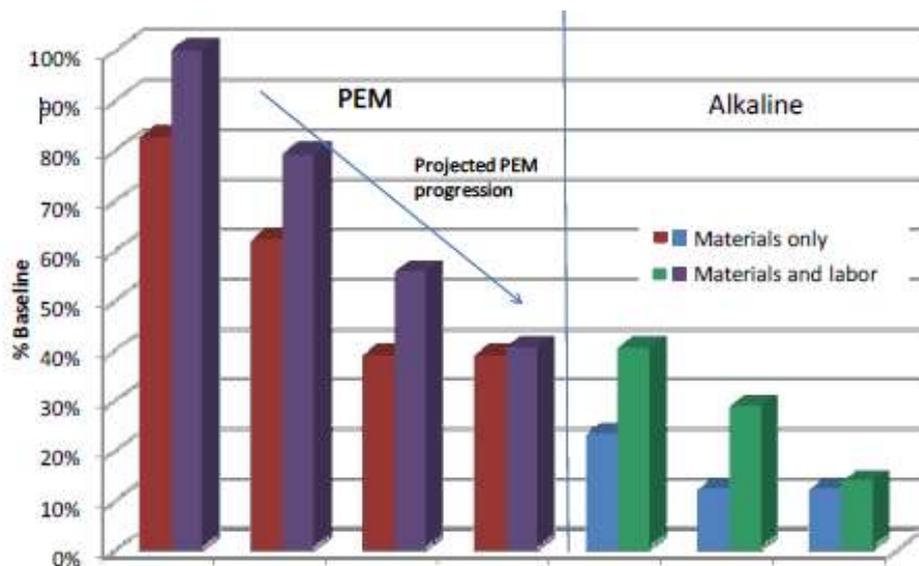


Figura 4.8: Proyección de los costes de celda para tecnología PEM y tecnologías alcalinas de membrana (Ayers et al., 2013)

4.1 Estimación de costes stack AEM

Partiendo de la distribución de costes de un sistema PEM y teniendo en cuenta que la estructura del electrolizador es similar (con distintos materiales) en electrolisis PEM y AEM se puede hacer una estimación del coste de mercado de un electrolizador AEM.

La estimación se ha realizado partiendo del dato del coste por kW de un sistema PEM (2090 €/kW o 2466.2 \$/kW) (Madden, Chan and Alvin, 2014) y **tomando como base electrolizadores de 1 Nm³/h.**

Para saber los kW se ha partido del rango de capacidades de producción (0.265-30 Nm³/h) y el rango de potencias (1.8-174 kW) que son habituales en electrolizadores PEM (Vincent and Bessarabov, 2018). Para una producción de 1 Nm³/h en un electrolizador PEM, la potencia correspondiente es de 6.05 kW. En el caso del stack AEM sabemos que el electrolizador comercial seleccionado (AES1000) tiene una **capacidad de producción de 1 Nm³/h** con una potencia de 4.2 kW.

A continuación, se ha hallado el precio total del stack PEM (8952.31 \$), teniendo en cuenta que de los 2466.2 \$/kW un 60% corresponde al coste del stack **Figura 4.3**. Por medio de la **Figura 4.5** se han calculado los costes de cada componente del stack por separado **Tabla 4.3**. Como se ha comentado anteriormente, la estructura del stack es similar en electrolisis PEM y AEM, difiriendo solamente en los materiales de algunos componentes **Tabla 4.2**. Se ha tomado como precio de los catalizadores el de los elementos mayoritarios que lo forman (*London Metal Exchange: Home, no date, Metal Prices - Steel,*

Aluminum, Copper, Stainless, Rare Earth, Metal Prices, Forecasting | MetalMiner, no date, Commodity and Metal Prices, Metal Price Charts - InvestmentMine, no date). En lo relativo al precio de las membranas (*Membranes, no date*), se han seleccionado dos de las más habituales en los ensayos, Nafion XL para el stack PEM y Fumapem para el stack AEM.

En todos los materiales de la **Tabla 4.2** se puede apreciar una reducción de gran magnitud en las materias primas del tipo AEM con respecto al PEM.

	PEM	Coste	Uds	AEM	Coste	Uds
Catalizador cátodo	Platino	13117,6	\$/lb	Níquel	6,57	\$/lb
Catalizador ánodo	Iridio	18676,5	\$/lb	CuCo	22,185	\$/lb
Membrana	Nafion XL	72	\$/100cm ²	Fumapem FAA-3-50	53	\$/100cm ²
Colectores corriente	Titanio	25,5	\$/lb	Stainless	4,69	\$/lb
Placas separadores	Titanio	25,5	\$/lb	Stainless	4,69	\$/lb

Tabla 4.2: Coste de materiales utilizados en electrolisis PEM y AEM

Tras hallar los precios de los materiales que difieren entre stack PEM y AEM, se han calculado los costes de cada componente que formaría un stack AEM **Tabla 4.3** relacionando los precios de un material AEM con su homólogo PEM. Como se ha venido comentando, el coste de los catalizadores en los electrodos tiene un peso importante en el stack PEM, sin embargo, en el stack AEM apenas tiene importancia, ya que la diferencia de precios entre materiales es de varios órdenes de magnitud.

Capacidad: 1 Nm ³ /h	PEM	AEM
kW	5,13	3,56
Precio total	7586,70	2580,60
Montaje del stack	151,73	151,73
Partes pequeñas	227,60	227,60
Montaje MEA	758,67	758,67
Catalizador cátodo	151,73	0,08
Catalizador ánodo	455,20	0,54
Membrana	379,34	189,67

Colectores de corriente	1289,74	237,21
Placas separadoras	3869,22	711,63
Placas finales	75,87	75,87
Placas presión	227,60	227,60

Tabla 4.3: Precios en € de cada componente de ambos stacks.

En la **Figura 4.9** se muestra el desglose de costes, complementario a la **Tabla 4.3**, para tener una idea visual del impacto que supone cada elemento con respecto al total. Se ha considerado que apartados como el montaje del ensamblaje MEA y el montaje del stack son iguales para ambos tipos. Las dos partes que mayor impacto tienen en el coste total son el proceso de ensamblaje del conjunto MEA que supone un 29% y las placas separadoras que suponen un 28%. El coste total del stack AEM es de 2580.6 €, casi un tercio de lo que supone un stack PEM (7586.7 €). Los apartados que significan un coste mayor sobre el total son los referidos a los procesos de fabricación, ya que al estar hablando de un producto “exclusivo”, alejado de la producción en masa, hace que el coste por unidad fabricada sea elevado.

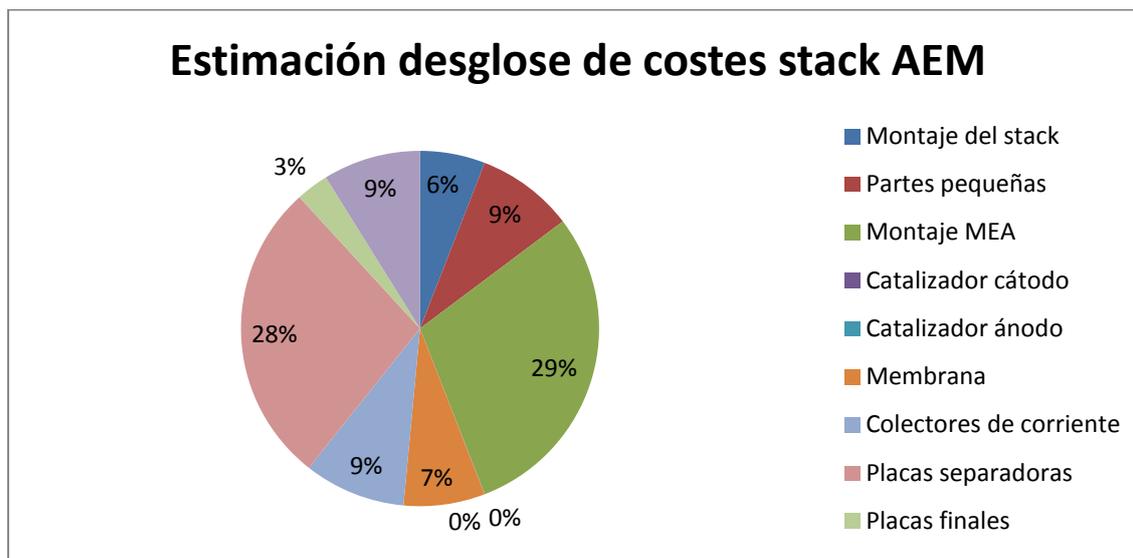


Figura 4.9: Desglose de costes stack AEM.

5. SEGURIDAD Y ASPECTOS AMBIENTALES

En este apartado se hablará de algunos aspectos de seguridad a tener en cuenta cuando se trabaja con hidrógeno, haciendo referencia a las hojas de seguridad y a las propiedades del gas para saber cómo reaccionar en caso de que sucedan imprevistos. Se tratará también el tema de impacto ambiental, hablando de las emisiones que supone el sistema actual de combustibles fósiles en automoción y de la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero que supondría implantar la tecnología del hidrógeno.

5.1 Seguridad

Una de las controversias de la implantación del hidrógeno, es su visión en la sociedad actual como un combustible peligroso, por sus características de inflamabilidad y explosividad, además muchos lo relacionan con la bomba H y el accidente del dirigible Hindenburg **Figura 5.1**, aunque se demostró que el desastre fue causado por la inflamabilidad del recubrimiento de la lona del dirigible.

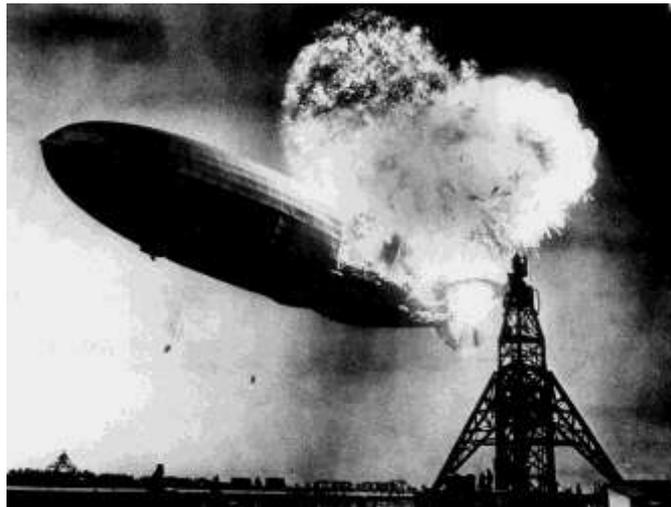


Figura 44: Accidente del dirigible Hindenburg (*Hindenburg burning, 1937 - Hindenburg LZ 129 - Wikipedia, la enciclopedia libre, no date*)

5.1.1 Seguridad del hidrógeno

En el **Anexo G** aparece una tabla comparativa del hidrógeno con otros combustibles utilizados frecuentemente. Si analizamos algunos de los datos de la tabla vemos que su temperatura de autoignición (585°C) es significativamente mayor que la de la gasolina (228-501°C). Por otra parte, sus límites de ignición en aire incluyen un rango más amplio (4-75% en volumen) frente al de la gasolina (1-7.6%). Este intervalo junto con la velocidad de propagación de llama son factores que favorecen la explosión. Por otra parte, la difusividad y la densidad reducen la posibilidad de explosión

sobre todo en espacios abiertos. En cuanto a la reacción química que se da, el incremento de volumen es negativo, por lo que el proceso que ocurre es una implosión en lugar de una explosión (Gutiérrez Jodra, 2005).

En cuanto a temas de seguridad, también se tienen que considerar los materiales de los equipos que van a estar en contacto con el hidrógeno. En condiciones que no difieran mucho de las normales se pueden utilizar materiales corrientes, el problema surge cuando se aplican presiones mayores de 100 bar, habitualmente utilizadas cuando se trabaja con hidrógeno para resolver el problema de su baja densidad. A altas presiones aparecen problemas de fragilización, un proceso físico-químico-metalúrgico en el que se producen fenómenos de interacción química y difusión, provocando cambios críticos en la capacidad de transmisión de cargas y dando como resultado fracturas en el material cuando se ve sometido a tensiones que soportaría en una situación normal. La fragilización afecta principalmente a varios tipos de aceros (de alta resistencia, inoxidables austeníticos) y a aleaciones de níquel-titanio. Aluminios, cobres y aleaciones de cobre-berilio no sufren fragilización (Gutiérrez Jodra, 2005).

Coeficiente de difusión en el aire (t y p normales), cm ² /seg.	0,61
Límites de inflamabilidad en el aire, % volumen	4,0 - 75,0
Límites de detonación en el aire, % volumen	18,3 - 59,0
Límites inflamabilidad en oxígeno, % volumen	4,5 - 94,0
Límites de detonación en oxígeno, % volumen	15,0 - 90,0
Temperatura de ignición en el aire, °C	585
Temperatura de ignición en oxígeno, °C	560
Temperatura de la llama en el aire, °C	2045
Calor de combustión kJ/mol*	285,8

*1kJ/mol=1/4,184 kcal/mol

Tabla 5.1: Propiedades del hidrógeno y seguridad en su empleo (Gutiérrez Jodra, 2005)

Una de las principales características del hidrógeno a tener en cuenta desde el punto de vista de la seguridad son sus amplios límites de inflamabilidad y explosión. La **Tabla 5.1** nos proporciona el rango de inflamabilidad en aire, 4-75 %, y de explosión en aire, 18.3-59 %. Cuando el hidrógeno se inflama comienza a arder desprendiendo una gran cantidad de calor, mientras que cuando detona se produce una onda expansiva y se intercambia energía a gran velocidad con el medio adyacente. La ventaja con respecto a estos amplios límites reside en que al trabajar habitualmente con hidrógeno presurizado, si se da una fuga es difícil que se acumule hidrógeno cuando el

depósito se encuentre al aire libre o en un habitáculo ventilado, ya que a medida que el gas sale del depósito, tiende a ascender debido a que es menos denso que el aire **Figura 5.2**.

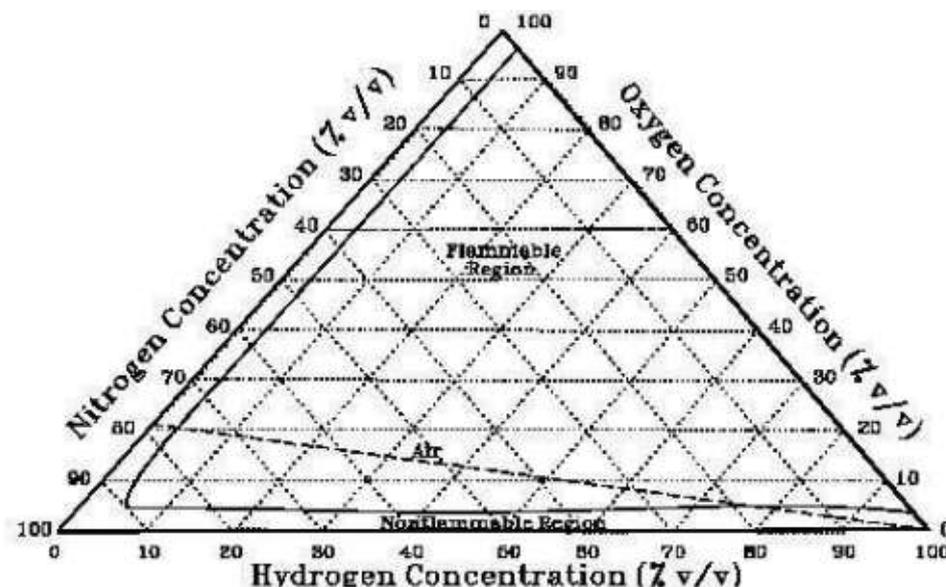


Figura 5.2: Diagrama ternario hidrógeno-oxígeno-nitrógeno con las zonas de inflamabilidad (Fernandez, 2005)

En el **Anexo H** aparecen algunas propiedades del hidrógeno que hay que tener en cuenta. En el **Anexo I** aparece la hoja de seguridad del hidrógeno, que incluye los peligros, síntomas, prevención y primeros auxilios para diferentes casos contemplados como incendio, explosión, exposición...

Por lo general, un buen combustible se caracteriza por su capacidad de liberar mucha energía, dicha propiedad es la que hace que una sustancia sea potencialmente peligrosa. Es decir, cuanto mejor es un combustible, más habrá que extremar las medidas de seguridad en el momento de manejarlo. (Gutiérrez Jodra, 2005).

En el libro “El hidrógeno y la energía” (Soria and Hurtado, 2007) se establecieron una serie de ventajas y desventajas comparando al hidrógeno con otros combustibles.

Ventajas:

- Baja densidad que lo hace muy volátil. Muy seguro cuando se trabaja en espacios abiertos ya que tiende a difundir hacia arriba evitando concentraciones elevadas.
- No es tóxico, al contrario que el resto de combustibles. En la salud humana su riesgo está limitado al desplazamiento de oxígeno.
- Baja densidad energética por unidad de volumen. La energía liberada en la combustión de cierta unidad de volumen a cierta presión es

inferior que la de otros combustibles. Considerando aspectos de seguridad esto se considera una ventaja.

- Altos límites inferiores de inflamabilidad y detonación hacen más difícil que se produzca una explosión en ambientes con concentraciones bajas.
- Alta temperatura de combustión espontánea.

Inconvenientes:

- Alta densidad energética por unidad de masa. Al igual que la baja densidad energética por unidad de volumen era positiva desde el punto de vista de la seguridad, la alta densidad energética por unidad de masa es considerada desfavorable en lo relativo a seguridad.
- Baja energía de activación en comparación con otros combustibles. Es necesaria poca energía para provocar la combustión. Cualquier chispa podría dar una reacción no deseada.
- Baja temperatura de licuefacción. Complica el almacenamiento y el uso de hidrógeno líquido.
- Molécula de hidrógeno de pequeño tamaño. El hidrógeno es altamente fugable, las instalaciones deben estar bien selladas y ser revisadas periódicamente para evitar fugas.
- Invisible e inodoro. Hace las fugas difíciles de detectar, se debe contar con equipos específicos de detección.
- La llama que desprende es invisible a la luz del día.
- Altos rangos de inflamabilidad y detonación. En mezclas ricas en combustible es más peligroso que los combustibles tradicionales.

Algunas de las medidas de seguridad que se pueden tomar según (Soria and Hurtado, 2007) son:

- Trabajar en espacios abiertos. Si se trabaja en espacios cerrados mantener una buena ventilación e incluso un extractor en el techo, que es la parte donde puede acumularse el hidrógeno en concentraciones que supongan un riesgo.
- Si se almacena el hidrogeno en botellas, deben ubicarse en el exterior del edificio.
- Utilizar equipos que no produzcan chispas al ambiente, equipos de seguridad intrínseca.
- Contar con detectores de concentración con una alarma que se active cuando se den concentraciones que queremos evitar.

Si buscamos datos sobre la seguridad del hidrógeno en la práctica, teniendo en cuenta que el uso de hidrógeno en la industria está muy extendido, apenas se encuentran accidentes en los casi 100 años de producción de hidrógeno;

ni en las refinerías, ni en el transporte del mismo por carretera, barcos e hidrogenoductos.

5.1.2 Seguridad en automoción

Para un caso específico como es la automoción, se deben seguir ciertas pautas en cuanto al almacenaje y al uso en vehículos. Hay sistemas de alivio de presión conocidos como PRDs (Pressure Relief Devices) y TPRDs (Thermal Pressure Relief Device) que son obligatorios para los depósitos en automoción, de acuerdo con la Comisión Europea Reguladora N° 406/2010. Los PRD se encargan de liberar el contenido del depósito cuando se registran temperaturas elevadas, presiones elevadas o ambas. El TRPD se activa en caso de fuego (temperaturas en torno a 110°C), provocando un escape de hidrógeno controlado desde el depósito antes de que la estructura del mismo se vea afectada por las altas temperaturas o presiones. Existen varios tipos de PRDs:

- Tapón de metal fundible: Cuando la temperatura es elevada el metal se derrite, abriendo y ventilando el contenido del depósito.
- Bombilla de vidrio: Hueca y con líquido dentro. La bombilla se rompe cuando se somete a altas temperaturas, se libera el cabezal y se abre la junta en forma de anillo dando lugar a una salida del hidrógeno gas **Figura 5.3.**
- Bayoneta: Cuando se alcanza una temperatura determinada, en torno a 125°C, el metal funde, permitiendo a la bola moverse y liberar el muelle, que por medio de la bayoneta realiza una perforación en el disco de ruptura. El gas hidrógeno se libera a través de la bayoneta hueca **Figura 5.3b.**

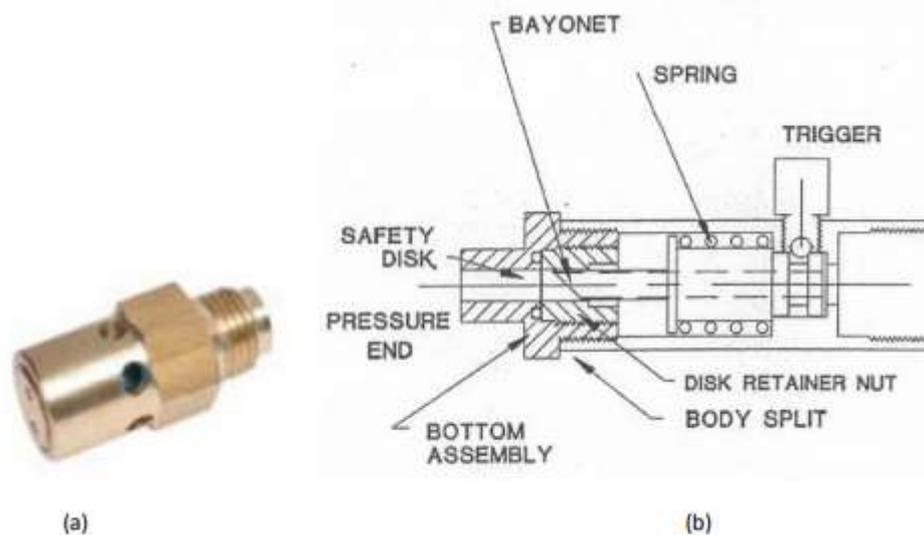


Figura 5.3: Tipos de PRD - (a) bombilla de vidrio y (b) bayoneta ('LECTURE - Safety of hydrogen storage', no date)

El procedimiento para tratar al hidrógeno como combustible en automoción es distinto, pero no peor que el procedimiento que se sigue con los combustibles habituales.

La principal diferencia entre el manejo del hidrógeno en la industria y en el sector de la automoción como combustible es la experiencia del personal. Mientras que en la industria se tiene a un personal cualificado, no se puede garantizar que el público tenga la misma preparación para manipular el gas. No se puede transmitir la mentalidad sobre la seguridad que se tiene en una gran industria al público.

Se han realizado análisis HAZOP para detectar las situaciones de inseguridad en autobuses y automóviles que empleaban hidrógeno como combustible (Doyle, 1996). Los puntos de mayor problemática en materia de seguridad fueron:

- Ruptura del tanque de hidrogeno
- Fuga de hidrógeno a presión por un punto débil del sistema.
- Fuga por aumento de presión, fuego o daños mecánicos.

La **Figura 5.4** contempla los posibles escenarios ante un escape de hidrógeno. En la mayoría de casos no supone daños para la salud. En caso de que aparezca una llama el vaciado del depósito sería gradual, siendo el único peligro la llama que se mantendría activa hasta que se agote el hidrógeno. El peor de los casos sucede cuando se da una explosión, lo cual sucede en un 24% de las ocasiones.

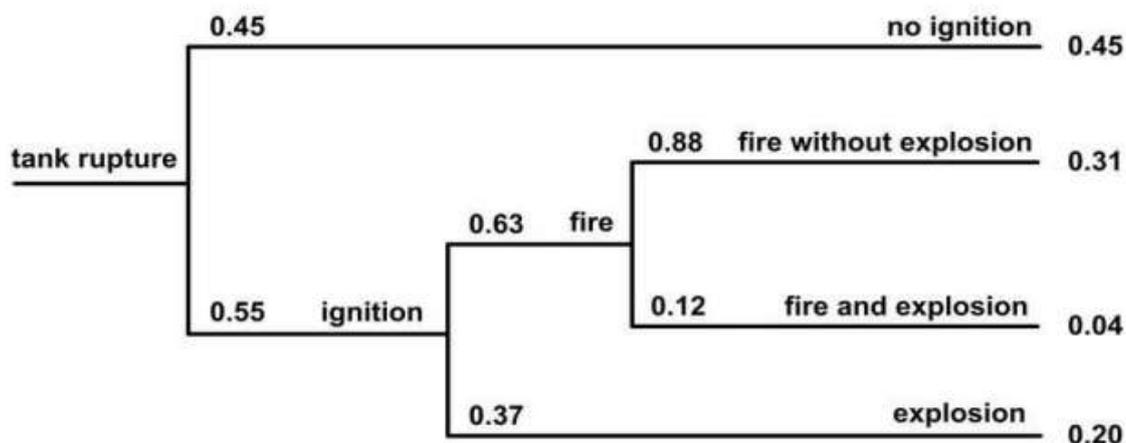


Figura 5.4: Árbol de posibilidades en caso de que se produzca una fuga de hidrógeno gaseoso (Rosyid, Jablonski and Hauptmanns, no date)

En la **Tabla 5.1** se muestra un HAZOP (Hazard and Operability / Análisis Funcional de Operabilidad) realizado a un depósito de hidrógeno gaseoso.

Nº	Parámetro	Desviación	Causa	Consecuencia	Seguridad
1	Presión	Baja	1. Fuga en el depósito 2. Fuga en las tuberías	Hidrógeno saliendo al ambiente	Medidor de presión que active la alarma. Ventilación en la sala
		Alta	1. Válvula de llenado abierta 2. Tanque sobrecalentado	Rotura en partes débiles del tanque	Válvula de alivio
2	Concentración de hidrógeno	Alta	1. Fuga de hidrógeno en el depósito 2. Fuga de hidrógeno en las tuberías	Se forma una mezcla explosiva	Sensor activo de hidrógeno activa la alarma Sistema de ventilación

Tabla 5.1: HAZOP realizado a un depósito de hidrogeno gaseoso.

5.2 Impacto ambiental

El aumento de los gases el efecto invernadero en los últimos años hace que los países estén aplicando medidas más restrictivas para evitarlo. En España, según un informe del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, en 2015 casi un 20% de las emisiones totales eran pertenecientes al sector de transportes. El principal gas emitido con un 81% del total fue el dióxido de carbono. Los vehículos propulsados con pila de hidrógeno solo emiten vapor de agua como desecho, lo cual puede reducir las emisiones totales de gases de efecto invernadero de manera drástica. Actualmente, los gases de escape de los vehículos de combustión interna incluyen:

- Nitrógeno: Componente mayoritario de los gases de escape. Supone un 67-71% del total dependiendo si el motor de gasolina o diesel.
- CO₂: En torno a un 13% del total de emisiones.
- H₂O: Prácticamente en la misma proporción que el CO₂.
- El resto de gases (~1%) incluyen CO, NO_x, HC, SO₂...

En Europa se han elaborado normativas sobre emisiones denominadas “Norma EURO”, que han ido evolucionando ajustando los valores de emisiones desde la primera norma, menos restrictiva, EU1 en 1992 hasta la normas EU6 en 2014 **Figura 5.5** **Figura 5.6**.

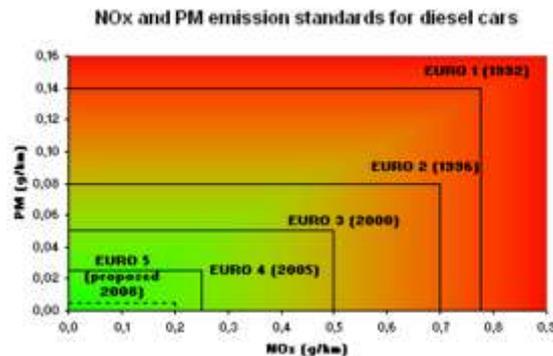


Figura 5.5: Evolución de las normas europeas de emisiones para vehículos diesel (300px-Euronorms_Diesel.png (300x187), no date)

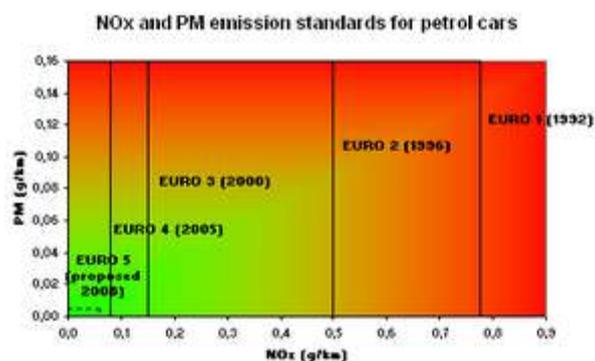


Figura 5.6: Evolución de las normas europeas de emisiones para vehículos de gasolina (300px-Euronorms_Petrol.png (300x187), no date)

Los vehículos de gasolina han estado exentos de límites de PM (material particulado) hasta la norma Euro 5.

La norma Euro 6, vigente en la actualidad, marca los siguientes límites para turismos:

- Diésel:
 - o NOx: 0.08 g/km.
 - o PM: 0.005 g/km.
- Gasolina:
 - o NOx: 0.06 g/km.
 - o PM: 0.005 g/km.

En cuanto al impacto ambiental, el proceso de electrolisis de agua pura no supone ninguna emisión de compuestos dañinos para el medio ambiente. Para buscar el impacto que supone la producción de hidrógeno hay que retroceder un paso atrás y determinar el origen de la energía que alimenta al electrolizador. Como se ha indicado previamente en la **Figura 1.1**, la energía necesaria puede tener distintos orígenes, siendo las fuentes de energía renovables las más favorables desde el punto de vista ambiental. En un estudio llevado a cabo sobre el futuro de la electrolisis del agua (Schmidt et al., 2017), surgieron tres puntos sobre el impacto que supondría:

- Cuando se utilizan fuentes de energía con bajas emisiones de carbono (solar, eólica, hidroeléctrica, nuclear...) las emisiones del proceso total son insignificantes comparadas con otras alternativas de producción de hidrógeno (reformado de metano con vapor). Los expertos creen que el potencial de almacenar energía renovable que proporciona el hidrógeno tiene más peso que las emisiones y el impacto que se produzca en la fabricación de electrodos y catalizadores.
- El almacenamiento de energía vía electrolítica puede implantarse a escala mundial con emisiones de carbono menores comparadas con

otras tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía. Esto se debe a que la infraestructura actual de depósitos de gas natural se puede utilizar como sistema de almacenamiento del hidrógeno.

- El proceso de minado para la obtención de catalizadores es la fuente del impacto ambiental en la fabricación de electrolizadores.

5.2.1 Legislación en materia de emisiones atmosféricas

Se pueden ordenar las distintas legislaciones según la magnitud de la entidad que las dicta. En primer lugar, a nivel europeo, se sitúan las **normas EURO**:

Las emisiones de gases en vehículos están reguladas por el *Reglamento (UE) n° 136/2014 de la Comisión, de 11 de febrero de 2014, por el que se modifican la Directiva 2007/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, el Reglamento (CE) n° 692/2008 de la Comisión en lo que respecta a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y el Reglamento (UE) n° 582/2011 de la Comisión en lo que respecta a las emisiones de los vehículos pesados (Euro VI).*

En segundo lugar, la **legislación española sobre calidad del aire** actualmente en vigor, está representada por las siguientes normas:

- *Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
Tiene como fin alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza.*
- *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
Esta norma transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008 y la Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004.
Se aprueba con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.*

Por último, en tercer lugar, el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España se encarga de aplicar los Reglamentos y Directivas CE (Conformidad Europea). Con el paso del tiempo, las normativas de los países integrantes de la Unión Europea, han evolucionado en una legislación en materia de emisiones única para todos los países.

Se pueden diferenciar las normativas aplicadas a vehículos ligeros (peso menor a 3500 kg):

- Dióxido de carbono (CO₂)

En el año 2008 se comenzó la negociación de cara a reducir las emisiones de CO₂ por parte del transporte en la Unión Europea. En 2009 se cerró el conocido como Reglamento de CO₂-turismos, en el cual, se impone una restricción a los fabricantes de cara a la reducción progresiva de las emisiones de CO₂ totales de su flota de vehículos fabricada, buscando un objetivo de 95gCO₂/km como media de la flota en 2020. El citado Reglamento 443/2009/CE incorpora también diversos sistemas de flexibilidad y fomento de la innovación.

Posteriormente, en 2011 se aprobó el Reglamento de CO₂ de vehículos comerciales ligeros, el cual, restringe las emisiones de CO₂ de los vehículos industriales con masa de referencia inferior a 2610kg. En este reglamento, el objetivo a largo plazo es de 147gCO₂/km en 2020. Del mismo modo que el de turismos, el Reglamento 510/2011/CE incluye diversos mecanismos de agrupación, flexibilidad, ecoinnovación y fomento de los biocarburantes.

- Otros contaminantes

La regulación de otros contaminantes, como el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (totales y no metánicos), los óxidos de nitrógeno (NO_x) ó las partículas se ha llevado a cabo en la Unión Europea mediante la legislación de diversas normativas, que finalmente se acabaron denominando normas "EURO".

Dicho reglamento es la última evolución de las normas EURO, las cuales cuelgan de la Directiva 70/220/CE, que fue modificada en sucesivas ocasiones:

- EURO1. Antiguamente conocida como EC93. Basada en la Directiva 91/441/CE (turismos) y posteriormente la Directiva 93/59/CE (turismos y vehículos comerciales ligeros)
- EURO2. También conocida como EC96. Basada en la Directiva 94/12/CE y la Directiva 96/69/CE
- EURO3 Y EURO4. Basada en la Directiva 98/69/CE y modificada posteriormente por la Directiva 2002/80/CE
- EURO5 Y EURO6. Actualmente vigentes y normalizadas por el Reglamento 715/2007/CE

Y en lo referido a vehículos pesado (>3500 kg), el Gobierno de España aplica la siguiente normativa:

La legislación aplicable a estas categorías de vehículos fue originalmente introducida por la Directiva 88/77/CE, seguida por un gran número de modificaciones. En el año 2005 la legislación fue modificada de manera importante por la Directiva 2005/55/CE.

Cabe destacar que a partir de EURO VI la normativa pasará de venir impuesta por Directivas a venir impuesta por Reglamentos, los cuales no han de ser traspuestos al ámbito nacional, sino que serán de aplicación directa.

Los siguientes son algunos de los cambios de mayor importancia dados en lo que a legislación de vehículos pesados se refiere:

- EURO I: esta normativa fue introducida en el año 1992 por la Directiva 91/542/CE.*
- EURO II: esta normativa fue introducida en el año 1996 por la misma Directiva que la EURO I, es decir, la Directiva 91/542/CE. Ambas normativas (EURO I y EURO II) eran aplicables tanto a motores de camión como a autobuses urbanos, sin embargo, la aplicación a los autobuses era voluntaria.*
- EURO III: En 1999 la Unión Europea adoptó la Directiva 1999/96/CE que introdujo la norma EURO III (año 2000) al igual que las normas EURO IV (2005) y EURO V (2008). Esta norma también fijó límites voluntarios más estrictos para los vehículos de muy bajas emisiones conocidos como vehículos amigables con el medio ambiente.*
- EURO IV y EURO V: La Directiva 2005/55/CE fue adoptada por el Parlamento Europeo e introdujo requerimientos de durabilidad y el uso de sistemas de diagnóstico a bordo así como nuevos límites de emisión para la EURO IV y EURO V, límites que por otra parte fueron fijados por la Directiva 1999/96/CE. Los requerimientos técnicos en cuanto a durabilidad de componentes y OBD fueron pronunciados por la Directiva 2005/78/CE.*
- EURO VI: Los nuevos límites de emisión propuestos por el Reglamento 595/2009 son comparables en severidad con la normativa americana US 2010 y se harán efectivos desde el año 2013.*

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha diseñado una celda electrolítica con una capacidad de producción de 1000 NL/h de H₂ destinado a su empleo en automóviles basados en la tecnología de pila de combustible. De acuerdo con los objetivos previamente establecidos, se procede a señalar las conclusiones más relevantes.

- Tras analizar las diferentes tecnologías electrolíticas existentes (alcalina, PEM, AEM y SOWE) se ha llegado a la conclusión de que **el sistema que mejor puede adaptarse a la producción de hidrógeno destinado a la automoción es el tipo AEM**. Los niveles de pureza de H₂ del 99,99%, su diseño compacto y el menor coste con respecto a la tecnología PEM, hacen adecuado el uso de las celdas electrolíticas AEM en la producción de H₂ como combustible en automoción.
- En lo referido al diseño de la celda, los parámetros de operación que mejor se adaptan a esta tecnología y que han sido seleccionados mediante revisión bibliográfica son:
 - **Temperatura: 70°C.**
 - **Densidad de corriente: 3000 A/m².**
 - **Presión: 30 bar.**
 - **Calidad del agua: Agua desionizada.**

Partiendo de estos datos, se han calculado el resto de parámetros de diseño de la celda:

- **Voltaje: 1.97 V.**
- **Sobrepotenciales: 0.169 V en el ánodo y 0.369 V en el cátodo.**
- **Eficiencia: 64.2 %**
- **Potencia: 4.32 kWh/m³.**

De la misma forma, en lo referente a los materiales y la configuración de la celda se han elegido, desde el punto de vista de operación y coste:

- **Ánodo: CuCoO₃ (Acta 3030).**
- **Cátodo: Ni/CeO₂-La₂O₃/C (Acta 4030).**
- **Membrana: A-201.**
- **Configuración: Monopolar**

La **celda comercial** que mejor se adapta a los requerimientos operacionales anteriores y de producción de H₂ ha sido el modelo **AES1000** del fabricante Acta.

- En lo relativo a los costes, se ha hecho una estimación del coste basándose en el precio de las pilas PEM debido a la falta de datos disponibles para celdas AEM que se encuentran todavía en una fase comercial temprana. Así, para un stack con una capacidad de 1000 NL/h **el coste del sistema AEM (2580.6 €)** es prácticamente un tercio con respecto al stack PEM (7586.7 €). Esto se debe fundamentalmente a la ausencia de metales nobles. **El coste del stack supone un 50-60%** del coste total del sistema electrolítico. Las **placas separadoras** se sitúan como la parte del stack AEM con un mayor impacto económico, con un **28% del coste total del stack**.
- Los aspectos de seguridad no suponen un mayor inconveniente para la operación de la celda y la producción de hidrógeno por vía electrolítica, aunque se puede destacar el almacenamiento de H₂ como el punto más problemático. En espacios ventilados es poco probable que se alcancen concentraciones peligrosas. Los **sistemas de seguridad empleados (PRDs “Pressure Relief Devices” y TRPDs “Thermal Pressure Relief Devices”)** son relativamente sencillos, y están diseñados para activarse en situaciones de altas temperaturas y/o presiones liberando el contenido del interior del depósito en condiciones de seguridad.
- Desde el punto de vista ambiental, ante las emisiones de los combustibles fósiles, **el hidrógeno se presenta como una energía limpia**. El uso del hidrógeno en automoción solamente emite vapor de agua como residuo. No obstante, si se analiza el ciclo de vida, las **emisiones dependerán del origen de la energía empleada para producir el hidrógeno**. Las nuevas normativas, cada día más estrictas en lo relativo a emisiones, hacen que se busquen alternativas a los combustibles fósiles, presentándose **el hidrógeno como una opción válida en el futuro**. Actualmente, los países de la Unión Europea están desarrollando planes de implantación de hidrógeno a largo plazo.

7. BIBLIOGRAFÍA

7.1 Bibliografía general

- Ahn, S. H. *et al.* (2014) 'Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 154–155, pp. 197–205. doi: 10.1016/J.APCATB.2014.02.021.
- An, L. *et al.* (2014) 'Mathematical modeling of an anion-exchange membrane water electrolyzer for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35), pp. 19869–19876. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.025.
- Ayers, K. E. *et al.* (2010) 'Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis', *ECS Transactions*, 33(1), pp. 3–15. doi: 10.1149/1.3484496.
- Ayers, K. E. *et al.* (2013) 'Characterization of Anion Exchange Membrane Technology for Low Cost Electrolysis', *ECS Transactions*, 45(23), pp. 121–130. doi: 10.1149/04523.0121ecst.
- Bard, A. J. *et al.* (1994) *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications, Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R.* doi: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- Bauman, J. and Kazerani, M. (2008) 'A Comparative Study of Fuel-Cell–Battery, Fuel-Cell–Ultracapacitor, and Fuel-Cell–Battery–Ultracapacitor Vehicles', *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 57(2), pp. 760–769. doi: 10.1109/TVT.2007.906379.
- Bert, P. (2012) 'Acta electrolyzers are a portal to the hydrogen economy', *Fuel Cells Bulletin*. Elsevier Ltd, 2012(9), pp. 12–15. doi: 10.1016/S1464-2859(12)70273-0.
- Bertuccioli, L. *et al.* (2014) 'Fuel cells and hydrogen Joint undertaking Development of Water Electrolysis in the European Union', (February).
- Bi, L., Boulfrad, S. and Traversa, E. (2014) 'Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides', *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry, 43(24), pp. 8255–8270. doi: 10.1039/C4CS00194J.
- Chisholm, G. and Cronin, L. (2016) *Hydrogen From Water Electrolysis, Storing Energy*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-803440-8.00016-6.
- Doyle, T. A. (1996) 'Technological Status of Hydrogen Road Vehicles', (July).
- Ehl, R. G., Ihde, A. J. and Ihde, A. (1954) 'Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights', *Journal of Chemical Education*, 31(5), p. 226. doi: 10.1021/ed031p226.
- Ertl, G. (Gerhard), Knözinger, H. and Weitkamp, J. (Jens) (1999) *Preparation of solid catalysts*. Wiley-VCH.
- Faraj, M. *et al.* (2012) 'New LDPE based anion-exchange membranes for alkaline solid polymeric electrolyte water electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*. Pergamon, 37(20), pp. 14992–15002. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.08.012.

- Fernandez, C. (2005) 'Sistema de Energía del Hidrogeno', in *Energética del Hidrogeno. Contexto, Estado a Actual y Perspectivas de Futuro*, pp. 91–126.
- García, P. *et al.* (2013) 'Control strategies for high-power electric vehicles powered by hydrogen fuel cell, battery and supercapacitor', *Expert Systems with Applications*. Pergamon, 40(12), pp. 4791–4804. doi: 10.1016/J.ESWA.2013.02.028.
- Gurz, M. *et al.* (2017) 'The meeting of hydrogen and automotive: A review', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 42(36), pp. 23334–23346. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.124.
- Gutiérrez Jodra, L. (2005) 'El Hidrógeno, Combustible Del Futuro', *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 99(1), pp. 49–67. doi: 10.1016/S0360-3199(98)00115-3.
- Kelly, N. A. (2014) 'Hydrogen production by water electrolysis', *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Woodhead Publishing Limited, pp. 159–185. doi: 10.1533/9780857097736.2.159.
- Khaligh, A. and Zhihao Li (2010) 'Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art', *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 59(6), pp. 2806–2814. doi: 10.1109/TVT.2010.2047877.
- Leng, Y. *et al.* (2012) 'Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane', *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 134(22), pp. 9054–9057. doi: 10.1021/ja302439z.
- Lester, L. E. (2000) 'Fuel cell power electronics: Managing a variable-voltage DC source in a fixed-voltage AC world', *Fuel Cells Bulletin*. Elsevier Advanced Technology, 3(25), pp. 5–9. doi: 10.1016/S1464-2859(00)80185-6.
- Lim, J. W. and Lee, D. G. (2013) 'Carbon composite hybrid bipolar plates with bypass-connected gas diffusion layers for PEM fuel cells', *Composite Structures*. Elsevier, 95, pp. 557–563. doi: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2012.08.030.
- Longo, S. *et al.* (2018) *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles, Third Edition*. CRC Press. doi: 10.1201/9780429504884.
- Madden, B., Chan, E. and Alvin, S. (2014) 'Techno-economic modelling of electrolyser systems'.
- Marini, S. *et al.* (2012) 'Advanced alkaline water electrolysis', *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, 82, pp. 384–391. doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.011.
- Miles, M. H. (1976) 'Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies', *Journal of The Electrochemical Society*, 123(10), p. 1459. doi: 10.1149/1.2132619.
- Millet, P. (2015) *Hydrogen production by polymer electrolyte membrane water electrolysis, Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00009-1.
- Millet, P. and Grigoriev, S. (2013) 'Water Electrolysis Technologies', *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, pp. 19–41. doi: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7.

- Parrondo, J. and Arges, C. G. (2012) 'No Title', 307(2010), p. 2411.
- Pavel, C. C. *et al.* (2014) 'Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis', *Angewandte Chemie*, 126(5), pp. 1402–1405. doi: 10.1002/ange.201308099.
- Schmidt, O. *et al.* (2017) 'Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study', *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52), pp. 30470–30492. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- Schröder, V. *et al.* (2004) 'Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar', *Chemical Engineering and Technology*, 27(8), pp. 847–851. doi: 10.1002/ceat.200403174.
- Sinigaglia, T. *et al.* (2017) 'Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications—a review', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 42(39), pp. 24597–24611. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.063.
- Smith, R. A. (2004) 'Hydrogen Purity Standard'.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B. (2004) *Organic chemistry*. J. Wiley & Sons.
- Soria, B. Y. M. and Hurtado, J. I. L. (2007) *El hidrógeno, El hidrógeno y la energía*.
- Trillo-León, E. (2015) 'Electrólisis PEM de baja temperatura y sus aplicaciones industriales'.
- Turner, J. A. (1999) 'A realizable renewable energy future', *Science (New York, N.Y.)*. American Association for the Advancement of Science, 285(5428), pp. 687–9. doi: 10.1126/SCIENCE.285.5428.687.
- Vincent, I. and Bessarabov, D. (2018) 'Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis : A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 81(May 2017), pp. 1690–1704. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.258.
- Vincent, I., Kruger, A. and Bessarabov, D. (2017) 'Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 42(16), pp. 10752–10761. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.069.
- Zeng, K. and Zhang, D. (2010) 'Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 36(3), pp. 307–326. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- Zeng, L. and Zhao, T. S. (2015) 'Integrated inorganic membrane electrode assembly with layered double hydroxides as ionic conductors for anion exchange membrane water electrolysis', *Nano Energy*. Elsevier, 11, pp. 110–118. doi: 10.1016/J.NANOEN.2014.10.019.
- Zoulias, E. and Varkaraki, E. (2004) 'A review on water electrolysis', *Tcjst*, 4(2), pp. 41–71. Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/jorna1/docs/zoulias.pdf>.

7.2 Webgrafía

- *3,5,7-layer-meas.jpg (600×300)* (no date). Available at: <http://www.fuelcellstore.com/image/data/Products/MEA/3,5,7-layer-meas.jpg> (Accessed: 30 June 2018).
- *300px-Euronorms_Diesel.png (300×187)* (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c5/Euronorms_Diesel.png/300px-Euronorms_Diesel.png (Accessed: 2 May 2018).
- *300px-Euronorms_Petrol.png (300×187)* (no date). Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7c/Euronorms_Petrol.png/300px-Euronorms_Petrol.png (Accessed: 2 May 2018).
- 'Acta AES500-1000' (no date).
- *Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías - Aplicaciones > Procesamiento petroquímico y refinación > Aplicaciones de Hidrógeno en Refinerías | Linde Gases Industriales* (no date). Available at: http://www.linde-gas.co/es/processes/petrochemical_processing/hydrogen_applications_refinerias/index.html (Accessed: 29 January 2018).
- Bischoff, J. (2016) 'Cost-efficient production of hydrogen with AEM electrolyzer'. Available at: <http://www.h2fc-fair.com/hm17/images/forum/tf/2017-04-27-1520.pdf>.
- Bossel, U. and Eliasson, B. (no date) 'Hydrogen Economy'. Available at: https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf (Accessed: 4 April 2018).
- *Botella de Leyden. | Elena Moro* (no date). Available at: <http://diarium.usal.es/elenamoro/2015/03/16/botella-de-leyden/> (Accessed: 17 November 2017).
- *Carbon paper and carbon cloth* (no date). Available at: <http://fuelcellsetc.com/2013/03/comparing-gas-diffusion-layers-gdl/> (Accessed: 17 May 2018).
- *Commodity and Metal Prices, Metal Price Charts - InvestmentMine* (no date). Available at: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/> (Accessed: 17 May 2018).
- *Electrólisis - Wikipedia, la enciclopedia libre* (no date). Available at: <https://es.wikipedia.org/wiki/Electrólisis> (Accessed: 17 November 2017).
- *File:Electrolysis.svg - Wikimedia Commons* (no date). Available at: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrolysis.svg> (Accessed: 17 November 2017).
- *File:Nafion.svg - Wikimedia Commons* (no date). Available at: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nafion.svg> (Accessed: 24 November 2017).
- *File:PourbaixWater.png - Wikipedia* (no date). Available at: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:PourbaixWater.png> (Accessed: 17 November 2017).

- González, M. (2010) 'Electrólisis del agua', 2, pp. 1–5. Available at: <https://quimica.laguia2000.com/enlaces-quimicos/electrolisis-del-agua>.
- *Hindenburg burning, 1937 - Hindenburg LZ 129 - Wikipedia, la enciclopedia libre* (no date). Available at: https://es.wikipedia.org/wiki/Hindenburg_LZ_129#/media/File:Hindenburg_burning,_1937.jpg (Accessed: 6 March 2018).
- 'LECTURE - Safety of hydrogen storage' (no date).
- *London Metal Exchange: Home* (no date). Available at: <https://www.lme.com/> (Accessed: 17 May 2018).
- *mapa_espana_deficit.jpg (550x401)* (no date). Available at: http://www.grupoag.es/refineriabalboa/img/mapa_espana_deficit.jpg (Accessed: 29 January 2018).
- *Membranes* (no date). Available at: <http://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membranes> (Accessed: 17 May 2018).
- *Metal Prices - Steel, Aluminum, Copper, Stainless, Rare Earth, Metal Prices, Forecasting | MetalMiner* (no date). Available at: <https://agmetalmminer.com/metal-prices/> (Accessed: 17 May 2018).
- Pletcher, D. and Walsh, F. C. (1993) *Industrial Electrochemistry*. Springer Netherlands. Available at: [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=AnL7CAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR8&dq=Pletcher+D,+Walsh+FC.+Industrial+electrochemistry.+2nd+ed.+London:+Blackie+Academic+%26+Professional%3B+1990.&ots=TYTaBm95jO&sig=me-2QW2cmftpbuLmNW6HBjq8M8#v=onepage&q=power consumption&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=AnL7CAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR8&dq=Pletcher+D,+Walsh+FC.+Industrial+electrochemistry.+2nd+ed.+London:+Blackie+Academic+%26+Professional%3B+1990.&ots=TYTaBm95jO&sig=me-2QW2cmftpbuLmNW6HBjq8M8#v=onepage&q=power%20consumption&f=false) (Accessed: 15 February 2018).
- Presentada Por, M. and Macanás De Benito, J. (no date) 'DESARROLLO DE NUEVAS MEMBRANAS COMPUESTAS PARA LA SEPARACIÓN DE IONES METÁLICOS Y APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS'. Available at: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3233/jmb1de1.pdf?sequence=1> (Accessed: 13 April 2018).
- *Producción de hidrógeno mediante electrolizadores. Estado del arte de la tecnología. - Ingeniería Química* (no date). Available at: <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/302-produccion-de-hidrogeno-mediante-electrolizadores-estado-del-arte-de-la-tecnologia-electrolizadore> (Accessed: 9 April 2018).
- *Welcome to the Hydrogen Analysis Resource Center | Hydrogen Tools* (no date). Available at: <https://www.h2tools.org/hyarc> (Accessed: 25 January 2018).
- Rosyid, O. A., Jablonski, D. and Hauptmanns, U. (no date) 'Risk Analysis for the Infrastructure of a Hydrogen Economy'. Available at: http://sra-e-2006.ijs.si/files/contributions/100/104_Hauptmanns.pdf (Accessed: 2 May 2018).

8. ANEXOS

Anexo A – Potenciales estándar de reducción.

Potenciales Estándar de Reducción a 25 °C

SEMIRREACCIÓN	E°(V)
$\text{Li}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(ac)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(ac)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(ac)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(ac)$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(ac) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(ac)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$	+0.77
$\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$	+0.92
$\text{NO}_3^-(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(ac)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(ac) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(ac)$	+2.87

Fuerza oxidante creciente

Fuerza reductora creciente

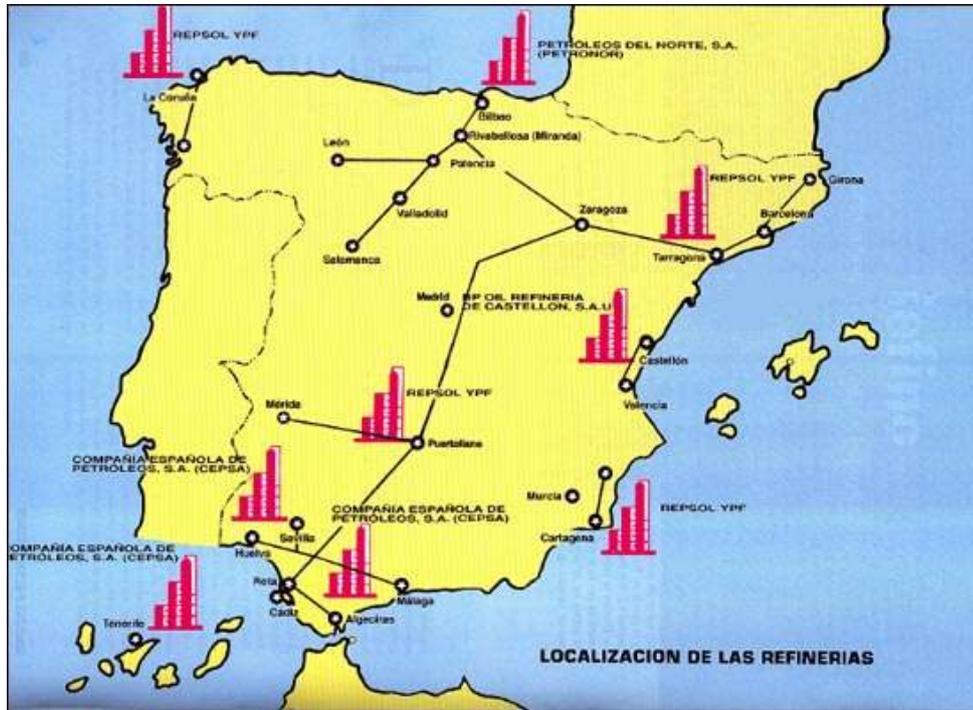
Anexo B – Características de varios electrolizadores industriales (Gutiérrez Jodra, 2005)

TABLA 6: Producción de hidrógeno por electrolisis Electrolito: KOH 25-35%						
Fabricante	Presión K Pa*	Temperatura, ° C	Amp/cm ²	Voltios	Rendimiento, %	Tamaño, t
Electrolyzer	101	70	0,16	2,04	74	-
Teledyne	690	82	0,43	1,84	82	25
Lurgi	3040	95	0,19	1,84	82	35,7
Barnag	101	80	0,25	1,92	78	7,85
Norsk Hydro	101	80	0,15	1,87	81	95
Life Systems	101	93	0,65	1,84	82	-
General Electric	20,260	82	1,08	1,85	81	-

Anexo C – Límites de explosividad superiores e inferiores del hidrógeno (Schröder *et al.*, 2004)

initial pressure	initial temperature	LEL	UEL
[bar]	[°C]	[mol-% H ₂]	[mol-% H ₂]
1.0	20	4.0	95.2
5.0	20	4.6	94.6
10.0	20	5.0	94.2
20.0	20	5.4	94.2
50.0	20	5.5	94.6
100.0	20	5.7	94.9
150.0	20	5.7	95.1
200.0	20	5.9	95.1
1.0	80	3.8	95.4
5.0	80	4.4	95.0
10.0	80	4.8	94.6
20.0	80	5.2	94.6
50.0	80	5.3	95.0
100.0	80	5.7	95.3
150.0	80	5.3	95.5
200.0	80	5.7	95.5

Anexo D – Localización de las refinerías españolas
(*mapa_espana_deficit.jpg (550×401), no date*)



Anexo E – Usos del hidrógeno según su nivel de pureza (Smith, 2004)

Quality Verification Level (QVL) Type I	Typical uses Type I	Quality Verification Level (QVL) Type II	Typical uses Type II
B	General industrial applications	A	Standard industrial, fuel, and propellant applications
D	Fuel, hydrogenation, and water chemistry applications	B	High-purity industrial, fuel, and propellant applications
F	Analytical instrumentation, and propellant applications	C	Semiconductor applications
L	Semiconductor, analytical, and specialty applications		

Anexo F – Datos de materiales y condiciones de operación de diversos experimentos de electrolisis AEM (Vincent and Bessarabov, 2018)

Membrane electrode assembly								Operating condition			Electrolyte
Anode			Cathode			Membrane	Ionomer	Voltage V	Current density mA cm ⁻²	Temperature °C	
GDL	Catalyst	Loading mg cm ⁻²	GDL	Catalyst	Loading mg cm ⁻²						
Ti foam	IrO ₂	2.9	Ti foam	Pt black	3.2	A-201, Tokuyama	AS-4	1.8	399	50	deionized water
Ni foam	Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ /C	36	Carbon cloth	CuCoO ₃	7.4	A-201, Tokuyama	PTFE	1.9	470	50	1% K ₂ CO ₃ /KHCO ₃
Carbon paper	Pb ₂ Ru ₂ O _{6.5}	2.5	Carbon paper	Pt black	2.5	Chloromethylated PSF (CMPSF)	PSF-TMA+ Cl-, PSF-ABCO+ Cl- or PSF-1M+ Cl-	1.8	400	50	Ultra-pure water
Ni foam	Ni-Fe	40	Stainless steel fiber felt	Ni-Mo	40	(xQAPS)	(xQAPS)	1.85	400	70	Ultrapure water
Carbon paper	Ni	0.085	Carbon paper	Ni	0.085	A-201, Tokuyama	-	1.8	500	50	1 M KOH
Ni foam	Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ /C		Ni /C	CuCoO ₃		LDPE-g-VBC	AS-4	1.9	150	50	1% K ₂ CO ₃
Stainless steel mesh	Cu _{0.7} CO _{2.3} O ₄	3	Stainless steel mesh	Pt	1	Quaternary ammonium radiation grafted membrane		1.8	100	25	1 M KOH
Stainless steel mesh	Cu _{0.7} CO _{2.3} O ₄	3	Stainless steel mesh	Nano Ni	2	mm-qPVBz/Cl ⁻	QPVB/Cl ⁻	1.9	100	55	Deionized water
Stainless steel mesh	Cu _{0.7} CO _{2.3} O ₄	3	Stainless steel mesh	Nano Ni	2	QPDTB	Poly(DMAEMA-co-TFEMA-co-BMA)	1.9	100	50	Deionized water
Ni foam	Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ /C	40	Carbon cloth	CuCoO ₃	40	Mg-Al layered double hydroxide	PTFE	2.2	208	70	0.1 M NaOH/Na ₂ CO ₃
Ni foam	Ni-Fe		Carbon cloth	Ni-Mo		PSF Quaternary ammonium				70	
NiO	Graphene		NiO	Graphene		Selemon AMV	-	1.9	150	80	0–5.36 KOH
Ni oxide	Graphene		Ni	Graphene		Selemon AMV		2	90	30	Deionized water
Pt coated Ti	Ce _{0.2} MnFe _{1.8} O ₄	3.5	Pt coated Ti	Ni	3.5	FAA-3-PK-130		1.8	300		Deionized water

Anexo G – Propiedades físicas y químicas de varios combustibles (Gutiérrez Jodra, 2005)

TABLA 10: Propiedades físicas y químicas de hidrógeno, metano, propano y gasolina				
Propiedad	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)	Gasolina (-CH ₂ -)
poder calorífico (MJ/kg)	120	50	46,3	44,5
temperatura de autoignición (°C)	585	540	487	228-501
temperatura adiabática de la llama en aire (°C)	2.045	1.875	1.925	2.197
límites de ignición en aire (% en vol.)	4-75	5,3-15	2,1-10	1,0-7,6
propagación de la llama en aire (m/s)	2,65	0,4	-	0,4
coeficiente de difusión en aire (cm ² /s)	0,61	0,18	-	0,05
toxicidad	no	no	-	alta a conc.>500 ppm
ΔV en la reacción con oxígeno	negativo	positivo		positivo

Anexo H – Propiedades del hidrógeno (Gutiérrez Jodra, 2005)

TABLA 1: Algunas propiedades del hidrógeno										
<ul style="list-style-type: none"> Incoloro. Gas normalmente; sólido, cúbico. Punto de fusión: -259,1° C. Punto de ebullición: -252,7° C. Temperatura crítica: -239,8° C. Densidad del líquido: 0,0709 g/cm³. Densidad del gas: 0,0899 Kg/m³. Solubilidad en el agua: <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>a 0° C: 2,1 cm³</td> <td rowspan="2">} en 100 partes</td> </tr> <tr> <td>a 80° C: 0,85 cm³</td> </tr> </table> Isótopos y abundancias <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>H-1</td> <td>99,985%</td> </tr> <tr> <td>H-2 (deuterio)</td> <td>0,015%</td> </tr> <tr> <td>H-3 (radiactivo, período 12,26 años)</td> <td>-</td> </tr> </table> 	a 0° C: 2,1 cm ³	} en 100 partes	a 80° C: 0,85 cm ³	H-1	99,985%	H-2 (deuterio)	0,015%	H-3 (radiactivo, período 12,26 años)	-	
a 0° C: 2,1 cm ³	} en 100 partes									
a 80° C: 0,85 cm ³										
H-1	99,985%									
H-2 (deuterio)	0,015%									
H-3 (radiactivo, período 12,26 años)	-									

Anexo I - Fichas Internacionales de Seguridad Química: Hidrógeno

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HIDROGENO			ICSC: 0001
			Marzo 2002
CAS:	1333-74-0	H_2	
RTECS:	MW8900000	Masa molecular: 2.0	
NU:	1049		
CE Índice Anexo I:	001-001-00-9		
CE / EINECS:	215-605-7		

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. No manipular las botellas con las manos grasientas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

EXPOSICIÓN			
Inhalación	Asfixia.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Congelación grave.	Guantes aislantes del frío.	Proporcionar asistencia médica.
Ojos		Gafas de protección de seguridad.	
Ingestión			

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Eliminar toda fuente de ignición Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar el vapor con agua pulverizada.	Clasificación UE Símbolo: F+ R: 12 S: (2-)9-16-33 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.1
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1049 Código NFPA: H 0; F 4; R 0;	A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco.

IPCS International Programme on Chemical Safety	 WHO	 ILO	 UNEP		 MINISTERIO DE TRABAJO E INMIGRACIÓN	 INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005						

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HIDROGENO

ICSC: 0001

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Gas comprimido inodoro e incoloro.

PELIGROS FÍSICOS:

El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire.

PELIGROS QUÍMICOS:

El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con aire, oxígeno, halógenos y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: asfixiante simple (ACGIH 2002).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

Asfixiante simple. Véanse Notas.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: -253 °C

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.07

Punto de inflamación: gas inflamable

Temperatura de autoignición: 500-571 °C

Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 4-76

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Medir concentraciones de hidrógeno con un detector de gas adecuado (un detector de gas inflamable normal no es adecuado).

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

Notas: Asfixiante simple

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.