

Universidad de Valladolid



#### UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

#### ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería en Electrónica Industrial y Automática

# 'Diseño y control de un sistema de generación de hidrógeno'

Autor: Martín Martín, Adrián

Tutor:

Baeyens Lázaro, Enrique Dpto. Ingeniería de Sistemas y Automática

Valladolid, marzo 2023.

«Be the change you want to see in the world»

-Mahatma Gandhi-

## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi madre, a mi padre y a mi hermana el cariño, el apoyo y la educación recibida cada día de mi vida. Sin ellos nada de lo logrado hubiera sido posible, pues me alentaron en los momentos más complicados.

En segundo lugar, a mi grupo de amigos por compartir aficiones y buenos momentos.

En tercer lugar, agradecer a todos mis compañeros de la Universidad por las vivencias a lo largo del grado. Hoy en día puedo decir que son grandes amigos.

Seguidamente, a mis compañeros de trabajo de CARTIF, por hacerme la estancia más enriquecedora y amena.

Por último, agradecer a mis tutores de este trabajo, Enrique Baeyens, Ismael Lozano y Roberto Arnanz, quienes han estado siempre predispuestos a cualquier duda planteada y de los cuales he aprendido mucho, no solo sobre el tema propuesto, sino también en el ámbito laboral.

### Resumen

El trabajo realizado en este proyecto consiste en la programación de un modelo y un controlador básico para un sistema de generación de energía renovable con almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. El objetivo del controlador será el de proporcionar la energía requerida por una demanda utilizando las diferentes fuentes de energía renovables. Se trata el problema de cómo gestionar el almacenamiento para su posterior utilización. Se han utilizado los entornos de programación de Matlab (Simulink y Stateflow) para desarrollar tanto el modelo como el controlador.

Palabras clave: hidrógeno, electrolizador AEM, pila de combustible PEM, almacenamiento, Matlab.

### Abstract

The work carried out in this project consists of programming a model and a basic controller for a renewable energy generation system with hydrogen storage in metal hydrides. The aim of the controller will be to provide the energy required by a demand using different renewable energy sources. The problem of how to manage the storage for later use is solved. Matlab programming environments (Simulink and Stateflow) have been used to develop both the model and the controller.

Keywords: hydrogen, AEM electrolyse, PEM fuel cell, storage, Matlab.

# Índice de figuras

Figura 1. Crecimiento poblacional mundial. (Fuente: Fondo de población de la ONU)	)
Figura 2. Molécula de hidrógeno. (Fuente: peterschreiber.media)24 Figura 3. Tipos de hidrógeno. (Fuente: apilados.com)25	5
Figura 4. Emisiones de CO <sub>2</sub> . (Fuente: Global Carbon Project)27	,
Figura 5. Demanda mundial de hidrógeno puro. (Fuente: Elaborado por	
AleaSoft con datos de la IEA)	) \
Figura 6. Electrolisis del agua (Fuente: alamy.es)	) \
Figura 7. Fila de combustible (Fuente: Centro Nacional de Hidrogeno)40	) 
<b>Figura 9.</b> Esquema de una pila de combustible MCEC (Fuente: apilados.com)	-
42	2
Figura 10. Esquema de una pila de combustible SOFC (Fuente: apilados.com)	2
Figura 11. Esquema de una pila de combustible PAFC (Fuente: apilados.com)	, ,
Figura 12. Esquema de una pila de combustible AFC (Fuente: apilados.com)	5
	ŀ
Figura 13. Gráfica de tensión - densidad de corriente50	)
Figura 14. Gráfica de potencia - intensidad51	L
Figura 15. Tanque de almacenamiento de hidrógeno a alta presión (Fuente:	
synerhy.com)	3
Figura 16. Tanque de almacenamiento de hidrogeno líquido (Fuente: Airbus)	1
Figura 17 Átomos de hidrógeno situándose en la estructura metálica del	ł
compuesto (Euente: Ciemat: Curso de tecnologías, operación y aplicación del	
almacenamiento de energía a sistemas eléctricos)	5
Figura 18. Coeficientes para el cálculo de la presión de equilibrio (Fuente:	
artículo de la bibliografía [18])58	3
Figura 19. Curvas de almacenamiento de hidrógeno (Fuente: MetHydor)59	)
Figura 20. Curvas de almacenamiento de hidrógeno obtenidas en el modelo	
diseñado60	)

Figura 21. Curvas del flujo de absorción en función del tiempo y de la pre	sión
de equilibrio del modelo diseñado	60
Figura 22. Curvas del flujo de desorción en función del tiempo y de la pre	sión
de equilibrio del modelo diseñado	61
Figura 23. Esquema del sistema de control	62
Figura 24. Bloque del electrolizador	63
Figura 25. Bloque de la pila de combustible	64
Figura 26. S-function programada para el almacenamiento	64
Figura 27. Programación del bloque Stateflow	65
Figura 28. Curvas de generación y demanda de la red (energía PV y energ	sía
demandada) y curvas de generación y demanda del sistema de	
almacenamiento (energía EL y energía FC)	67
Figura 29. Balance de potencias del sistema	69
Figura 30. SOC, presión de operación y balance de flujos del sistema	70

## Notación

area	Área de electrodos	
a <sub>pem</sub>	Área electrodo pila de combustible	
balance <sub>calor</sub>	Balance térmico de la pila de combustible	
Q	Calor de almacenamiento de hidrógeno	
$C_p$	Calor específico del cambio de fase	
$Calor_{generado_{elect}}$	Calor generado en el electrolizador	
$Calor_{generado_{pila}}$	Calor generado en la pila de combustible	
$Calor_{perdido_{elect}}$	Calor perdido en el electrolizador	
$Calor_{perdido_{pila}}$	Calor perdido en la pila de combustible	
$d_h$	Cambio de entalpía para la descomposición del agua	
$d_g$	Cambio de la energía de Gibbs	
$d_s$	Cambio de entropía para la descomposición del agua	
$H_M$	Concentración de hidrógeno en el metal	
<i>C</i> <sub>02</sub>	Concentración interfacial de oxígeno	
r <sub>gas</sub>	Constante de los gases	
$n_{Faraday}$	Constante de Faraday	
Ca	Constante de velocidad de absorción	
$C_d$	Constante de velocidad de desorción	
alfa	Corrección de flujo experimental	

I <sub>elect</sub>	Corriente del electrolizador
I <sub>pila</sub>	Corriente por la pila de combustible
ro <sub>std</sub>	Densidad estándar
I <sub>densidad</sub>	Densidad de corriente
ro <sub>sat</sub>	Densidad del metal hidruro saturado
ro <sub>emp</sub>	Densidad del metal hidruro vacío
Ea	Energía de activación para la absorción
E <sub>d</sub>	Energía de activación para la desorción
H <sub>a</sub>	Entalpía de absorción
$H_d$	Entalpía de desorción
$dh_{h2}$ , $dh_{o2}$ , $dh_{h2o}$	Entalpías de formación
AH <sub>vap</sub>	Entalpía de vaporización
$S_{h2}, S_{o2}, S_{h2o}$	Entropías de formación
$t_{pem}$	Espesor de la membrana de la pila de combustible
<i>a</i> <sub>1</sub> , <i>a</i> <sub>2</sub>	Factor eficiencia de Faraday
$n_{h2}$	Flujo estequiométrico molar de hidrógeno en pila
$m_{h2}, m_{o2}, m_{air}$	Flujo volumétrico de hidrógeno, oxígeno, aire en pila
$n_{celdas_{elect}}$	Número de celdas de electrolizador
$n_{celdas_{pila}}$	Número de celdas en la pila de combustible
gamma	Número de transporte del agua
eps	Porosidad del metal hidruro
P <sub>total</sub>	Potencia total del electrolizador y de la pila
E <sub>term</sub>	Potencial termodinámico
$P_{h^{2}in}$	Presión de entrada del hidrógeno
$P_{o2_{in}}$	Presión de entrada del oxígeno

peq <sub>a</sub>	Presión de equilibrio en la absorción
peq <sub>d</sub>	Presión de equilibrio en la desorción
Popa	Presión de operación en el proceso de absorción
Pop <sub>d</sub>	Presión de operación en el proceso de desorción
<i>p</i> <sub>std</sub>	Presión en condiciones estándar
$p_{h2}$	Presión parcial interfacial de hidrógeno
$p_{o2}$	Presión parcial interfacial de oxígeno
$prod_{h2}$	Producción de hidrógeno
$prod_{o2}$	Producción de oxígeno
Eficiencia <sub>act</sub>	Rendimiento de activación
Eficiencia <sub>Faraday</sub>	Rendimiento de Faraday
Eficiencia <sub>energetica</sub>	Rendimiento energético
Eficiencia <sub>energetica<sub>pila</sub></sub>	Rendimiento energético de la pila de combustible
Eficiencia <sub>general</sub>	Rendimiento general
Eficiencia <sub>ohmica</sub>	Rendimiento óhmico
$r_1, r_2$	Resistencia óhmica
$R_{termica_{pila}}$	Resistencia térmica de la pila de combustible
$R_{termica_{elect}}$	Resistencia térmica en el electrolizador
$s_1, t_1, t_2, t_3$	Sobretensión en electrodos
t <sub>ambiente</sub>	Temperatura ambiente
<i>T</i> <sub>1</sub> , <i>T</i> <sub>2</sub>	Temperatura de cambio de fase
T <sub>ref</sub>	Temperatura de referencia
$T_{vap}$	Temperatura de vaporización
t <sub>elect</sub>	Temperatura del electrolizador
t <sub>pila</sub>	Temperatura de la pila

t <sub>std</sub>	Temperatura en condiciones estándar
T <sub>a</sub>	Temperatura en el proceso de absorción
T <sub>d</sub>	Temperatura en el proceso de desorción
U <sub>overpot</sub>	Tensión de sobre potencial
$V_{termoneutro}$	Tensión del termoneutro
U <sub>ohmic</sub>	Tensión óhmica
U <sub>rev</sub>	Tensión reversible
V <sub>pila</sub>	Tensión total de la pila
V <sub>totalceldas</sub>	Tensión total de las celdas en el electrolizador
V <sub>celdapila</sub>	Tensión unitaria pila de combustible

# Índice

Agradecimientos	5
Resumen	7
Abstract	7
Índice de figuras	9
Notación	
1 Introducción	20
1.1. Motivación	20
1.2. Objetivos	21
1.2.1. Objetivo general	21
1.2.2. Objetivos específicos	21
2 Hidrógeno verde	23
2.1. Propiedades del hidrógeno	23
2.2. Hidrógeno como vector energético	24
2.3. Transición energética	26
3 Producción de hidrógeno	29
3.1. Qué es un electrolizador y cómo funciona	30
3.2. Tipos de electrolizadores	30
3.3. ¿Por qué utilizar los electrolizadores AEM?	33
3.4. Modelo de electrolizador AEM	33
4 Pila de combustible	
4.1. Funcionamiento y partes	
4.2. Tipos de pila de combustible	41
4.3. Aplicaciones de las pilas de combustible	45
4.4. Modelo de pila de combustible	45

### Índice

4.5. Resultados	50
4.5.1. Gráfica tensión – densidad de corriente	50
4.5.2. Gráfica potencia – intensidad	51
5 Almacenamiento de hidrógeno	52
5.1. Tipos de almacenamiento de hidrógeno	53
5.2. Modelo de almacenamiento de hidrógeno	55
5.3. Resultados	59
5.3.1. Presión – Relación de átomos de hidrógeno en el metal	59
5.3.2. Presión de equilibrio – Flujo absorción y desorción	60
6 Diseño de un controlador	62
7 Caso de estudio	67
8 Conclusiones y futuras líneas de trabajo	71
8.1. Conclusiones	71
8.2. Futuras líneas de trabajo	72
Referencias	73

### 1 Introducción

#### 1.1. Motivación

Hoy en día, el mundo se encuentra en una difícil situación energética. Por una parte, y debido al desarrollo tecnológico creciente, cada vez existe una mayor demanda de energía. Por otra, las principales fuentes de energía presentan en gran parte recursos limitados, además de contribuir a situaciones medioambientales indeseables. Asimismo, cabe destacar el crecimiento demográfico. Según Naciones Unidas la población mundial actual es de 7.700 millones y en los próximos 30 años estiman que aumentará en 2.000 millones de personas. En otras palabras, en 2050 se estima que la población mundial sea de unos 9.700 millones. Y en 2100 podríamos estar hablando de cifras cercanas a los 10.400 millones de habitantes [1]. Como es evidente, son cifras absolutamente desproporcionadas, y es un cambio para el cual hoy en día no se está aún preparado.



Figura 1. Crecimiento poblacional mundial. (Fuente: Fondo de población de la ONU)

Como he comentado anteriormente, es necesario un cambio energético que sea capaz de adaptarse al crecimiento mencionado, y que a su vez no sea perjudicial para la vida en el planeta tierra. Puede parecer evidente la necesidad de utilizar energías ilimitadas a la par que renovables, pero no es tarea fácil, pues, como muestra el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, en 2020 en España [2], del 100% de la energía consumida, el 50% procede del petróleo y únicamente el 21,22% proviene de energías renovables, ocasionando que los combustibles fósiles hayan cubierto más del 77% de la energía consumida. Aun así, se consiguió alcanzar los objetivos de la Unión Europea fijados en un 20%.

El objetivo principal es el de potenciar la utilización de energías procedentes de las energías renovables para poder hacer frente a la transición energética; aquí es donde aparecen nuevas formas de generar energía, como puede ser a partir del hidrógeno, ya sea mediante su combustión, o mediante su reacción química en una pila de combustible para producir directamente electricidad y calor.

#### 1.2. Objetivos

#### 1.2.1. Objetivo general

El proyecto que se presenta en esta memoria ha sido realizado en la Fundación CARTIF, y se hará realidad en escasos meses. El objetivo fundamental ha sido el de conseguir diseñar y regular las ecuaciones que rigen el funcionamiento de un sistema de generación de hidrógeno desde cero.

De la misma forma, se ha tratado de estudiar la importancia del hidrógeno como generador de energía en un futuro cercano, a la vez que comprender los problemas que presenta la transición energética, y por lo tanto, las complicaciones a la hora de implantar el proyecto en nuestro día a día.

#### 1.2.2. Objetivos específicos

Para revolver el proyecto planteado, será necesario diseñar y programar las ecuaciones que rigen el comportamiento del electrolizador, así como el de la pila de combustible, los cuales son los elementos fundamentales de la tarea

propuesta. De igual modo, se diseñará un depósito de almacenamiento de hidrógeno basado en hidruros metálicos.

En definitiva, mediante unos pocos parámetros, conseguiremos obtener un control regulado únicamente por la potencia de entrada a los dispositivos mencionados y que cumplirá con las especificaciones requeridas.

# 2 Hidrógeno verde

Como he comentado anteriormente, es necesario una transición energética. El hidrógeno es, una de las posibles soluciones al problema de la dependencia de los combustibles derivados del petróleo. Presenta la ventaja de que puede almacenarse en estado gaseoso o líquido, y fácilmente se puede distribuir mediante gasoductos, pudiendo en un futuro ser el sustituto ideal del gas natural. De esta manera, se limitará en gran medida los gases de efecto invernadero, además de preservar el medio ambiente.

Asimismo, el hidrógeno es el elemento químico más abundante del universo [3]. Se encuentra tanto en las estrellas como en los planetas gaseosos. En el cosmos, el hidrógeno se encuentra principalmente en su forma atómica y en estado de plasma, cuyas propiedades difieren respecto a las del hidrógeno molecular. Como plasma, presenta una alta conductividad eléctrica y una gran emisividad<sup>1</sup>. Por el contrario, bajo condiciones normales de presión y temperatura, el hidrógeno existe como gas diatómico, H<sub>2</sub>. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso es realmente poco abundante en la Tierra. La mayor parte del hidrógeno en el planeta se hallan formando otros compuestos químicos como el agua o los hidrocarburos.

#### 2.1. Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno en condiciones normales se encuentra en estado gaseoso y es insípido, incoloro e inodoro a temperatura ambiente [4], que además presenta la cualidad de ser combustible. También, cabe destacar que tiene una densidad catorce veces más pequeña que la del aire. La molécula está compuesta por dos átomos de hidrógeno enlazados por un enlace covalente.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Medición de la capacidad de un objeto de emitir energía infrarroja.



Figura 2. Molécula de hidrógeno. (Fuente: peterschreiber.media)

Las principales propiedades tanto físicas como químicas del H<sub>2</sub> son [5]:

- Estado de oxidación: +1
- Electronegatividad: 2,2
- Radio covalente: 0,37
- Configuración electrónica: 1s<sup>1</sup>
- Primer potencial de ionización: 13,65
- Masa atómica (g mol<sup>-1</sup>): 1,00797
- Densidad (kg m<sup>-3</sup>): 0,08988
- Punto de ebullición (°C): -252,7
- Punto de fusión (°C): -259,2
- Temperatura crítica (°C): -239,96
- Calor específico a presión constante (kJ KmolK-1): 28,623
- El calor específico a volumen constante (kJ KmolK-1): 20,309
- Entalpía de fusión (kJ mol-1): 0,1180
- Entalpía de vaporización (kJ mol<sup>-1</sup>): 0,8995

#### 2.2. Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno no es una fuente como tal de energía primaria, ya que no existe en forma libre en la naturaleza, sino que se encuentra asociada a otros elementos químicos en muchos tipos de compuestos. Es necesario separarlo de estos compuestos mediante algún proceso, por eso se dice que es una fuente de energía secundaria. Además, es una sustancia que tiene la

capacidad de ser almacenada de tal manera que pueda ser liberada en otro lugar o momento posterior de forma progresiva y controlada.

Según el proceso de generación podemos diferenciar varios tipos de hidrógeno [<u>6,7</u>] como se puede apreciar en la figura 3.



Figura 3. Tipos de hidrógeno. (Fuente: apilados.com)

El hidrógeno negro toma este nombre debido a que es el producido a partir de hidrocarburos, sin captura de emisiones y sin usar energías procedentes de las fuentes renovables.

El hidrógeno marrón se consigue mediante la gasificación del carbón. Poco a poco va perdiendo utilidad al igual que el anterior, por su incapacidad de uso de energías renovables.

El hidrógeno gris se trata mayoritariamente de hidrógeno producido a partir de gas natural con la conocida técnica del reformado de vapor. No se realiza captura de emisiones contaminantes ni tampoco se usan fuentes de energías renovables. Por ello, es el más contaminante, y además hasta hace relativamente poco, el más utilizado industrialmente.

El hidrógeno amarillo es aquel que se obtiene mediante electrólisis. Sin embargo, la electricidad necesaria para este proceso procede de fuentes

mixtas, es decir, desde combustible fósiles hasta fuentes de energías renovables.

El hidrógeno azul es parecido al hidrógeno negro, ya que se obtiene a partir de hidrocarburos, sin embargo, sí que se efectúa una captura de las emisiones contaminantes en un alto porcentaje. Poco a poco, se ha conseguido que su coste sea más competitivo. Se utiliza sobre todo en los yacimientos de gas natural, y a día de hoy es la manera más viable de conseguir hidrógeno de bajas emisiones (gracias a la captura de las emisiones) a corto plazo. En consecuencia, es el más utilizado en la industria en la actualidad.

Según la Asociación Española de Hidrógeno (AeH<sub>2</sub>), el **hidrógeno turquesa** se trata de una terminología reciente y se refiere al hidrógeno producido a partir de hidrocarburos, mediante la técnica de la pirólisis, en el que el carbono se obtiene en estado sólido y se evitan las emisiones contaminantes. (No aparece en la imagen debido a su reciente puesta en marcha).

El hidrógeno rosa se basa en la generación de hidrógeno mediante la electrólisis del agua. Se desarrolla en las centrales nucleares, de ahí que la energía requerida sea la energía nuclear.

"La energía nuclear te puede permitir tener un electrolizador funcionando 8000 horas al año con un precio de electricidad constante y en el caso de las centrales ya amortizadas es muy interesante económicamente".

- Carlos Bernuy –

Por último, el **hidrógeno verde** es el conseguido a través de la electrólisis del agua, en el que se utiliza la energía procedente de fuentes renovables. Como cabe esperar, no se libera ninguna sustancia contaminante durante todo el proceso de producción. Lentamente, se está consiguiendo que este proceso sea más barato, y por lo tanto más rentable industrialmente. De esta manera, conseguiríamos generar gran cantidad de energía sin liberar sustancias contaminantes a la atmósfera, y por lo tanto, preservando el hábitat terrestre.

#### 2.3. Transición energética

Es evidente que hoy en día estamos cerca de una gran crisis energética debido a la drástica subida del precio en el suministro de fuentes energéticas, lo que repercute en el precio de la electricidad. Además, el futuro incierto de los combustibles fósiles y sus recursos limitados añadido a las grandes cantidades de  $CO_2$  emitidas a la atmósfera, ponen de manifiesto la necesidad y obligación de una transición energética.

Como he comentado anteriormente, el hidrógeno, gracias a las características tanto físicas como químicas que presenta, es una de las principales soluciones halladas. A pesar de ser uno de los elementos más abundantes de la Tierra, el hidrógeno puro no es fácil de obtener, pues se genera a través de otras sustancias como el agua, que, mediante la electrólisis, conseguimos separar las moléculas de hidrógeno de las de oxígeno. La principal problemática es que es un proceso realmente costoso, ya que, consume gran cantidad de energía eléctrica, y como he mencionado antes, ahora mismo se encuentra a un precio realmente elevado. Actualmente, crear una planta de electrolizadores tipo PEM que trabaje con 0,5MW puede alcanzar el millón de euros.

Una vez solventado el problema del coste, debemos hacer frente a los siguientes retos que encontramos en el camino de la transición energética:

• Reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. Según la Agencia Internacional de la Energía (AIE), en 2021 se alcanzó un récord mundial suponiendo unas emisiones de CO<sub>2</sub> de 36.300 millones de toneladas. Este aumento de emisiones se achaca a un mayor uso del carbón por la pandemia sufrida años atrás. Sin embargo, la contaminación de CO<sub>2</sub> durante los últimos años ha ido aumentando sin tregua.



Figura 4. Emisiones de CO2. (Fuente: Global Carbon Project)

• Minimizar el impacto ambiental. Para ello, deberemos reducir el consumo de agua, evitar el excesivo gasto de energía, disminuir el uso de automóviles de combustión y utilizar productos biodegradables y ecológicos.

• Realizar una transición justa. Este concepto implica la implantación de las políticas y los marcos de diálogo social necesarios para avanzar en la transición ecológica, sin dejar a nadie atrás, generando un enfoque inclusivo tanto para los ciudadanos, trabajadores, gobiernos nacionales, empresas, inversores, ONG, etc. [8]

Actualmente, estamos en el camino de poder hallar soluciones que permitan reducir los costes de producción del hidrógeno y aumentar su eficiencia energética.

### 3 Producción de hidrógeno

Como he explicado anteriormente, el hidrógeno es uno de los actores principales en todo este proceso de cambio. Permite la descarbonización de la industria, como por ejemplo en el sector del transporte (vehículos automóviles, trenes, aviones o barcos), ya sea empleándose como materia prima o para la generación de calor de proceso.



Figura 5. Demanda mundial de hidrógeno puro. (Fuente: Elaborado por AleaSoft con datos de la IEA)

La principal tarea, como era de esperar, es la producción de hidrógeno, que nos permite dar comienzo a la parte práctica de esta investigación y con ello del proyecto.

#### 3.1. Qué es un electrolizador y cómo funciona

El electrolizador es un dispositivo donde se realiza de manera controlada la electrólisis del agua [9]. Éste, es un proceso a través del cual se consigue descomponer las moléculas de agua en los gases que la componen (2 átomos de hidrógeno y 1 de oxígeno). Para ello, se aplica una corriente eléctrica continua (por una pila, una batería o una fuente de alimentación) que se conecta mediante electrodos (de platino o acero inoxidable) al agua. El hidrógeno aparecerá en el cátodo (electrodo negativamente cargado), mientras que el oxígeno aparecerá en el ánodo (electrodo positivamente cargado). Para aumentar la eficacia del proceso de la electrólisis, se agrega un electrolito (como un ácido, una base o una sal), además de electrocatalizadores.

Las reacciones que tiene lugar en los electrodos son:

- Reacción catódica:  $4H^+_{(ac)} + 4e^- \rightarrow 2H_{2(g)}$
- Reacción anódica:  $2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^-$



Figura 6. Electrolisis del agua (Fuente: alamy.es)

#### 3.2. Tipos de electrolizadores

Actualmente, existen cuatro técnicas de generación de hidrógeno mediante el uso de electrolizadores, cada una con sus ventajas e inconvenientes. Existe gran diferencia tanto en precio como en eficacia en cada una de ellas. En los <u>electrolizadores alcalinos (AEL)</u>, como su propio nombre indica, se produce la separación mediante un medio alcalino, como por ejemplo puede ser hidróxido de sodio o potasio. Los iones de hidróxido (OH<sup>-</sup>) circulan desde el cátodo al ánodo, generándose hidrógeno en el cátodo. Por contra, en el ánodo se forma oxígeno gracias a la liberación de aniones de hidróxido del cátodo. Asimismo, el ánodo y el cátodo están separados por un diafragma que impide que se vuelvan a mezclar. Para este tipo de electrolizadores, encontramos unas temperaturas de operación entre 100°-150°C. [10]

En función de cómo estén conectadas las celdas, podemos tener configuraciones monopolares (las celdas se conectan en paralelo) o bipolares (las celdas se conectan en serie o cascada).

Las principales ventajas de los bipolares es que ocupan menos espacio al encontrarse las celdas en cascada, aunque como mayor desventaja tenemos una menor eficiencia que en los monopolares, puesto que tenemos corrientes parásitas, que nos generan pérdidas de energía a través del efecto Joule.

Debido al cruce de los gases, el grado de pureza del hidrógeno no es muy alto, además de que en algunos casos trabaja a presiones realmente bajas. No es la tecnología óptima, pero si la más trabajada desde hace más de 100 años, barata y estable a largo plazo, puesto que no se utilizan metales nobles.

Los <u>electrolizadores de membrana polimérica (PEM)</u> constituyen la última tecnología desarrollada para producir hidrógeno. Funcionan entre 70°-90°C. En este método, el H<sub>2</sub>O reacciona en el ánodo para formar oxígeno e iones de hidrógeno con carga positiva (protones). A su vez, los electrones circulan por un circuito externo y los protones se mueven a través del PEM hasta el cátodo. Por último, en el cátodo, los iones de hidrógeno. De la misma manera que los electrolizadores de tipo alcalinos presentan una membrana, en este caso polimérica, que consigue separar los dos electrodos permitiendo una gran movilización de los protones.

Como ventajas respecto a los electrolizadores alcalinos tenemos las altas eficiencias de voltaje, la gran pureza de los gases, la rápida respuesta y las altas densidades de corriente.

En cuanto a las desventajas, la que más destaca, es el alto coste de los electrodos de platino o iridio, además de los electrocatalizadores. Igualmente, presentan bajas potencias de trabajo y durabilidad. [10]

Los <u>electrolizadores de óxido sólido (SOE)</u> son conocidos por ser electrolizadores de alta temperatura (HTE), ya que operan entre 600°-800°C, a diferencia de los alcalino y PEM que son considerados de baja temperatura (LTE). Es una tecnología que se encuentra aún en fase de desarrollo. En este tipo de electrolizadores, se usa un material cerámico sólido como electrolito. El procedimiento es tal que a una temperatura de 700°C, el vapor del cátodo se junta con los electrones del circuito externo para formar hidrógeno gaseoso e iones de oxígeno cargados negativamente. Estos iones, cruzan la membrana cerámica sólida y reaccionan en el ánodo creando gas oxígeno y electrones para el circuito externo.

Una de las principales ventajas es que no requieren de electrodos nobles, ya que, trabajan a alta presión, y teóricamente pueden alcanzar una alta eficiencia energética y térmica, cercana al 100%, en caso de aprovechar el calor generado (superando así a los PEM y alcalinos). Además, produce bajas emisiones a un coste bajo.

Como desventajas encontramos el gran volumen de diseño, su baja durabilidad, y las temperaturas de operación altas y difíciles de trabajar. [10]

Los <u>electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (AEM)</u> se encuentran en fase de investigación. El fundamento es igual a los desarrollados anteriormente, diferenciándose en el intercambio de aniones en vez de cationes.

Las principales ventajas es que pueden trabajar en medio básico en vez de ácido, lo que genera una mayor movilidad de electrones y una menor corrosión. Además, emplea metales no nobles sin perder las densidades de corriente en torno al 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

El principal problema que presentan este tipo de electrolizadores es la escasa vida útil, hasta 100 horas de operación sostenida como máximo, debido al uso de metales alcalinos y su posterior formación de iones de carbonato. [10]

#### 3.3. ¿Por qué utilizar los electrolizadores AEM?

Bajo la supervisión del Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Corea (KAIST), se ha anunciado un proyecto de aspecto colaborativo entre el equipo del Centro para el hidrógeno y Desarrollo de Pilas de Combustible, liderado por el Dr. So Young Lee, y el equipo del Departamento de Ingeniería Energética de la Universidad de Hanyang, dirigido por el profesor Young Moo Lee. Sendos responsables del proyecto afirman que su tecnología puede revolucionar por completo la producción de hidrógeno. [11]

Como mencioné anteriormente, el problema principal de los electrolizadores AEM es su limitada vida útil, haciéndolos poco rentables. El Dr. So Young Lee asegura que este problema ha sido solucionado, consiguiendo reducir en 3000 veces el coste anterior. La clave de este nuevo electrolizador de tipo AEM está en la modificación de la membrana, sustituyendo a la original por una de electrolito y aglutinante de electrodos con elevada durabilidad y conductividad iónica en condiciones alcalinas.

Los principales resultados que se consiguieron fueron aumentar la durabilidad por 10 respecto a la anterior, es decir, sobrepasar las 1000 horas de funcionamiento continuado, aumentar el rendimiento de la célula a 7,68 A/cm<sup>2</sup>, que se corresponde con un incremento de un 20% respecto a los electrolizadores PEM (6 A/cm<sup>2</sup>). Además, dichas modificaciones se realizan utilizando materiales en abundancia y, por lo tanto, mucho más baratos.

En consecuencia, un **mejor rendimiento**, sumado a un **coste muy inferior** y una **mayor durabilidad** pueden cambiar de gran manera el devenir de la producción de hidrógeno verde. Asimismo, siendo conocedores del potencial que presentan este tipo de electrolizadores, y junto a la necesidad de un cambio energético, se presenta como nuestra prioridad contribuir en la medida de lo posible en la investigación.

#### 3.4. Modelo de electrolizador AEM

El modelo de simulación del electrolizador AEM generado por CARTIF ha sido programado en Python mediante la herramienta Spyder. Se trata de las ecuaciones que rigen el funcionamiento básico del mismo, con el que se podría generar hidrógeno a un nivel de pureza elevado. Las variables utilizadas a lo largo del programa del electrolizador son las siguientes:

Símbolos	Significado
I <sub>densidad</sub>	Densidad de corriente
I <sub>elect</sub>	Corriente por el electrolizador
area	Área de los electrodos
$V_{unit_{celda}}$	Tensión unitaria por celda
U <sub>rev</sub>	Tensión reversible
t <sub>elect</sub>	Temperatura del electrolizador
$d_g$	Cambio de la energía de Gibbs
$n_{Faraday}$	Constante de Faraday
<i>r</i> <sub>1</sub> , <i>r</i> <sub>2</sub>	Resistencias óhmicas
$s_1, t_1, t_2, t_3$	Sobretensión en electrodos
U <sub>ohmic</sub>	Tensión óhmica
U <sub>overpot</sub>	Tensión de sobre potencial
$V_{total_{celdas}}$	Tensión total de todas las celdas
$n_{celdas_{elect}}$	Número de celdas totales
velocidad <sub>h2</sub>	Velocidad del hidrógeno
eficiencia <sub>Faraday</sub>	Rendimiento de Faraday
densidad <sub>std</sub>	Densidad estándar
p <sub>std</sub>	Presión en condiciones estándar
$r_{gas}$	Constante de los gases ideales
$t_{std}$	Temperatura en condiciones estándar
$prod_{h2}$	Producción de hidrógeno
velocidad <sub>o2</sub>	Velocidad del oxígeno
$prod_{o2}$	Producción de oxígeno
V <sub>termoneutro</sub>	Tensión del termoneutro
$d_h$	Entalpía descomposición del agua
$Calor_{generado_{elect}}$	Calor generado en el electrolizador
$Calor_{perdido_{elect}}$	Calor perdido en el electrolizador
$R_{termica_{elect}}$	Resistencia térmica
t <sub>ambiente</sub>	Temperatura ambiente
Eficiencia <sub>energetica</sub>	Rendimiento energético
Eficiencia <sub>general</sub>	Rendimiento global del sistema

#### Entradas del electrolizador

- Corriente del electrolizador [A]: es una la de las principales características que definen el electrolizador, pues junto con la potencia de operación y el área de la membrana, se podrá calcular la densidad de corriente.
- Potencia total [W]: es uno de los factores limitantes del electrolizador. Conociendo su valor máximo (dado por el fabricante), se optimizará la corriente que circula por el mismo, y así, maximizar la densidad de corriente, lo que ocasionará un mayor rendimiento del sistema.
- Temperatura ambiente [°C]: es una propiedad a tener en cuenta, pues altera la cantidad de calor perdido del sistema. A menor temperatura ambiente, más calor se pierde. Además, en términos de eficiencia, a mayor temperatura, se desprenderá menos calor, y, por lo tanto, tendrá una mejor eficiencia.
- Temperatura de operación [°C]: viene dado por el fabricante en función del tipo de electrolizador. Es un parámetro importante, pues de él depende la tensión unitaria de cada celda, y con ello, el voltaje total de las mismas, el calor generado, y la eficiencia energética del conjunto.

#### Salidas del electrolizador

 Densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>]: es un factor fundamental en la generación de hidrógeno. Se trata de un parámetro característico de cada tipo de electrolizador. Como se puede apreciar en la ecuación inferior, se calcula dividiendo la corriente del electrolizador entre el área de la membrana. [12]

$$I_{densidad} = \frac{I_{elect}}{(area \cdot 10)}$$

 Voltaje total de las celdas [V]: es el producto entre el voltaje unitario y el número total de celdas. Para realizar el cálculo del voltaje unitario por celda, se tiene en cuenta el voltaje termodinámico reversible, el voltaje óhmico y el voltaje de sobrepotencial. Para calcular cada voltaje requerido, necesitaremos la variación de la energía de Gibbs, el número de Faraday, la corriente del electrolizador, el área de la membrana, la temperatura de operación del electrolizador, y algunos parámetros proporcionados por el fabricante del electrolizador. [12]

$$V_{unit_{celda}} = U_{rev}r^* \frac{I_{elect}}{area} + s^* \log\left(\frac{t^*I_{elect}}{area} + 1\right)$$

Siendo  $r^* = r_1 + r_2 t_{elect}$ ,  $s^* = s_1 + s_2 t_{elect} + s_3 t_{elect}^2$ ,  $t^* = t_1 + \frac{t_2}{t_{elect}} + \frac{t_3}{t_{elect}^2}$ 

$$U_{rev} = \frac{d_g}{2 \cdot n_{Faraday}}$$
$$U_{ohmic} = (r_1 + r_2 \cdot t_{elect}) \cdot \frac{l_{elect}}{area}$$
$$U_{overpot} = (s_1 + s_2 t_{elect} + s_3 t_{elect}^2) \cdot \log_{10} \left( \frac{\left( t_1 + \frac{t_2}{t_{elect}} + \frac{t_3}{t_{elect}^2} \right)}{area} + 1 \right)$$

Es decir,

$$V_{unit_{celda}} = U_{rev} + U_{ohmic} + U_{overpot}$$
$$V_{total_{celdas}} = n_{celdas_{elect}} \cdot V_{unit_{celda}}$$

Producción de hidrógeno [Nm<sup>3</sup>/h]: es el principal objetivo del electrolizador, ya que, nos informa de la cantidad de hidrógeno por unidad de tiempo que somos capaces de producir. Depende de la velocidad de producción del hidrógeno [mol/s] y la densidad del gas en condiciones estándar [mol/m<sup>3</sup>]. Para lo cual, se requerirá de la eficiencia de Faraday, el número de celdas, la corriente y parámetros en condiciones estándar, como la presión, temperatura y la constante de los gases ideales. [12]

$$velocidad_{h2} = \frac{eficiencia_{Faraday} \cdot n_{celdas_{elect}} \cdot I_{elect}}{(2 \cdot n_{Faraday})}$$
$$densidad_{std} = \frac{p_{std} \cdot 100000}{(r_{gas} \cdot (t_{std} + 273, 15))}$$
$$prod_{h2} = \frac{velocidad_{h2}}{densidad_{std}} \cdot 3600$$

 Producción de oxígeno [Nm<sup>3</sup>/h]: el caudal obtenido de oxígeno es la mitad que el de hidrógeno debido a las relaciones estequiométricas. Se calcula igual que el del hidrógeno. [12]
$$velocidad_{o2} = \frac{velocidad_{h2}}{2}$$
$$prod_{o2} = \frac{velocidad_{o2}}{densidad_{std}} \cdot 3600$$

 Calor generado [W]: representa el excedente de calor que se produce durante el funcionamiento del electrolizador. Se calcula mediante la diferencia entre el voltaje unitario de las celdas y el voltaje termoneutro, así como de la corriente total y el número de celdas del sistema. [12]

$$V_{termoneutro} = \frac{d_h}{\left(2 \cdot n_{Faraday}\right)}$$

 $Calor_{generado_{elect}} = n_{celdas_{elect}} \cdot I_{elect} \cdot (V_{unit_{celda}} - V_{termoneutro})$ 

 Pérdida de calor térmico [W]: es la transferencia de calor dentro del sistema. La cantidad de calor perdido es directamente proporcional a la variación entre la temperatura del electrolizador y la ambiental e inversamente proporcional a la resistencia térmica del electrolizador. [12]

$$Calor_{perdido_{elect}} = \frac{1}{R_{termica_{elect}}} \cdot (t_{elect} - t_{ambiente})$$

 Eficiencia energética: hace referencia a la capacidad para obtener los mejores resultados utilizando la menor cantidad de recursos energéticos. Se calcula como la fracción entre el voltaje termoneutro y el voltaje unitario por celda. [12]

$$Eficiencia_{energetica} = \frac{V_{termoneutro}}{V_{unit_{celda}}}$$

 Eficiencia global: es el rendimiento global del electrolizador, y se calcula como el producto entre la eficiencia energética y la de Faraday.
 [12]

$$Eficiencia_{general} = eficiencia_{energetica} \cdot eficiencia_{Faraday}$$

#### Optimización del modelo

La producción de hidrógeno es el primer paso en el proyecto, y uno de los más importantes, que, junto con el diseño de la pila de combustible y el almacenamiento, compondrán el sistema final. Es por ello, que se antoja necesario realizar un programa de optimización <sup>2</sup> para maximizar rendimientos, y reducir costes innecesarios en la creación de nuestro electrolizador. Por consiguiente, utilizando como herramienta Excel, se realizará dicho programa para ajustar los parámetros de éste, tanto en simulación como en la práctica, ya que, se desconoce el número de celdas exacto y la corriente óptima que debe circular por él.

Primeramente, se necesita conocer las características de nuestro electrolizador:

- Potencia máxima = 2400W
- Caudal (ideal) =  $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$
- Área = 0,25 cm<sup>2</sup>
- Resistencia térmica =  $0,167 \Omega$
- Presión del electrolizador = 7 bar
- Temperatura del electrolizador = 30°C

Conociendo sus principales parámetros, se elegirá la configuración más eficiente para obtener unos resultados los más cercanos al caudal máximo posible. Aplicando el problema de optimización, se obtiene la siguiente parametrización:

- Número de celdas = 18
- Corriente del electrolizador = 81A

De esta manera, se obtiene un caudal de 0,479 m<sup>3</sup>/h, con una potencia de 2396,2 W, cumpliendo así las restricciones en su diseño.

Por lo tanto, se puede concluir con que el modelo del electrolizador se realizó satisfactoriamente, pues bajo las condiciones de funcionamiento del aparato, y cumpliendo los requerimientos de potencia y caudal teóricos, se consigue el objetivo de generar hidrógeno con una gran pureza.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> En el siguiente enlace se encuentran todos los ficheros del trabajo: <u>https://drive.google.com/file/d/1Qn2nfgURg2Lb1nDjggNuSM1kWnPmoWMr/view?usp=sharing</u>

## 4 Pila de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma de manera directa la energía química en eléctrica. Nace de un combustible, generalmente el hidrógeno, y de un comburente, normalmente oxígeno, para producir agua, calor y electricidad en forma de corriente continua. [13]

A diferencia de las baterías convencionales, las pilas de combustible no se agotan ni necesitan ser recargadas. Es decir, siempre que exista flujo de reactivos, funcionarán.

Además, las pilas de combustible son capaces de procesar casi cualquier tipo de combustibles y oxidantes. En otras palabras, pueden funcionar con cualquier sustancia que se pueda oxidar en una reacción química, siendo suministrado mediante un flujo constante, junto con cualquier fluido que se pueda reducir en dicha reacción.

Cabe destacar, la alta eficiencia de estos dispositivos, así como el pequeño impacto medioambiental que provocan. Asimismo, la pila no involucra cambios térmicos, lo que genera un aumento en su rendimiento.

De esta manera, se antoja como una buena solución en el proyecto propuesto, pues se seguirá cumpliendo con el objetivo principal sin olvidarnos de uno de los más importantes; cero emisiones, o en su defecto, limitar al máximo su impacto.

#### 4.1. Funcionamiento y partes

Como se puede ver en la figura 7, el hidrógeno que entra por el ánodo se separa en protones y electrones. De esta forma, los electrones están obligados a ir por el circuito externo produciendo energía (debido a que la membrana está aislada eléctricamente), mientras que los protones son llevados hasta el cátodo a través de la membrana. En el cátodo, los electrones, provenientes del circuito externo, reaccionan con las moléculas de oxígeno y los protones formando agua líquida o vapor de agua. [13]

La pila de combustible está compuesta por las siguientes partes:

- Electrodo negativo o ánodo: se reduce el H<sub>2</sub> en dos protones H<sup>+</sup>.
- Electrodo positivo o cátodo: reaccionan los protones H<sup>+</sup>, electrones y O<sub>2</sub>.
- Electrolito: se encarga de separar los gases, de manera que permite el paso de iones H<sup>+</sup> al cátodo reteniendo los electrones.
- Placas bipolares: se utilizan como conductor de los gases y evacúan el H<sub>2</sub>O.



Figura 7. Pila de combustible (Fuente: Centro Nacional de Hidrógeno)

Como resultado, las reacciones que tienen lugar son:

- Reacción anódica:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- Reacción catódica:  $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
- Reacción global:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

#### 4.2. Tipos de pila de combustible

En la actualidad, existen seis tipos de pila de combustible, cada una con sus ventajas e inconvenientes. Se diferencian entre sí en las temperaturas de operación, las potencias máximas, los rendimientos, los tipos de electrolitos y sus aplicaciones. [14]

La pila de combustible PEM está basada en la tecnología de membrana de intercambio de protones H<sup>+</sup>, formada por un polímero especial. Actualmente, el Nafion es el más utilizado, ya que, gracias a la presencia de agua se convierte en el conductor ideal de protones.

Las principales ventajas que poseen este tipo de pilas de combustible son las bajas temperaturas de operación, altas potencias, rápida respuesta, alto rendimiento, bajo nivel de ruido y alta presión de salida.

Su principal desventaja recae en el coste, debido a que el uso continuado durante el tiempo eleva los gastos a causa de los metales preciosos utilizados como catalizadores en la electrólisis.



Figura 8. Esquema de una pila de combustible PEM (Fuente: apilados.com)

La pila de combustible de carbonato fundido MCFC es un tipo de pila basada en un electrolito formado por carbonatos alcalinos embebidos en una matriz cerámica, generalmente en una aleación de níquel. Como catalizadores característicos utiliza metales no nobles, como cromo, aluminio u óxidos metálicos. Debido a sus altas temperaturas de funcionamiento, entre

600-700°C, los carbonatos forman a la salida una sal fundida que presenta como característica principal una gran conductividad iónica.

Las ventajas más destacadas son la alta eficiencia, la resistencia a la contaminación y la posibilidad de funcionar con hidrocarburos.

En cuanto a las desventajas, la principal es que, a causa de las elevadas temperaturas, su vida útil se reduce.



Figura 9. Esquema de una pila de combustible MCFC (Fuente: apilados.com)

La pila de combustible SOFC es uno de los tipos de pilas más eficientes, pues se produce electricidad directamente de los combustibles. La temperatura de operación, al igual que para las pilas de carbonato fundido son muy elevadas, en este caso pudiendo llegar hasta los 1000°C. A tan altas temperaturas, se genera una gran conductividad iónica gracias a la movilidad de los aniones de oxígeno.

Por un lado, la principal característica de las pilas de combustible de óxido metálico son la flexibilidad que tienen para integrarse en cualquier sistema, ya sea para la generación de hidrógeno, energía, etc.

Por otro lado, el principal inconveniente es la degradación que sufren los componentes por la corrosión en vista de las altas temperaturas, del mismo modo que el tiempo que tardan en arrancar.



Figura 10. Esquema de una pila de combustible SOFC (Fuente: apilados.com)

La pila de combustible de ácido fosfórico PAFC es un tipo de pila cuyo electrolito es de ácido fosfórico con una concentración cercana al 100%. Las temperaturas de operación son medias, situándose entre los 150-220°C. En cuanto al rango de potencias, se encuentran entre 100kW-400kW.

Su principal ventaja es que pueden funcionar con hidrógeno impuro.



Figura 11. Esquema de una pila de combustible PAFC (Fuente: apilados.com)

La pila de combustible alcalina AFC fue desarrollada a principios del siglo XX y hoy en día se siguen utilizando, ya que, son las más económicas. Utilizan una solución electrolítica líquida de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Su funcionamiento es similar a las pilas de combustible PEM, sin embargo, la membrana presenta un intercambio de aniones en vez de protones. Del mismo modo, posee catalizadores como el oro, el níquel u óxidos metálicos.

Entre las ventajas, destacan sus bajas temperaturas de operación, que oscilan entre los 25 y 70°C, consiguiendo una mayor durabilidad en los componentes. Asimismo, presentan un gran rendimiento en torno al 70%.

El principal inconveniente reincide en la sensibilidad que muestran a la contaminación por dióxido de carbono.



Figura 12. Esquema de una pila de combustible AFC (Fuente: apilados.com)

La pila de combustible de metanol directo DMFC usa como combustible líquido una solución de metanol en vez de hidrógeno para generar electricidad. El electrolito que emplea está compuesto por carbonatos alcalinos. Las temperaturas de operación rondan los 600-700°C. Gozan de una eficiencia del 60% y su principal aplicación es la de generar cantidades pequeñas de energía en dispositivos móviles.

### 4.3. Aplicaciones de las pilas de combustible

Hoy en día las pilas de combustible tienen multitud de aplicaciones [14]. En función de sus características fundamentales tales como la temperatura de operación, los rangos de potencia máximos o el tipo de electrolito, se tienen diferentes tipos de utilidades:

- Transporte (PEM, DMFC, AFC)
- Portátiles, móviles y pequeños electrodomésticos (PEM, DMFC)
- Vehículos (PEM)
- Industria (DMFC)
- Misiones militares (AFC)
- Sistema auxiliar en automóviles (SOFC)
- Generación centralizada de energía eléctrica para aplicaciones industriales (MCFC)
- Aplicaciones estacionarias (PAFC)
- Generación de electricidad y calor (SOFC)
- Misiones espaciales (AFC)

Para nuestro proyecto, se elegirán las pilas de combustible tipo PEM, pues son muy versátiles. De manera que una vez diseñadas se podrán utilizar para múltiples funciones, ya sea implantarlas en un vehículo o utilizarlas para ordenadores portátiles, smartphones, etcétera.

### 4.4. Modelo de pila de combustible

El modelo de simulación de la pila de combustible PEM generado por CARTIF ha sido programado en Python mediante Spyder. Al igual que en el caso del electrolizador, se trata de las ecuaciones que rigen su funcionamiento, con el que seríamos capaces de producir electricidad aprovechando el hidrógeno restante generado. Las variables y parámetros utilizados son los siguientes:

Símbolos	Significado	
I <sub>densidad</sub>	Densidad de corriente	
I <sub>pila</sub>	Corriente de la pila de combustible	
$a_{pem}$	Área de electrodo	
t <sub>pila</sub>	Temperatura de la pila	
<i>p</i> <sub>h2</sub>	Presión interfacial del hidrógeno	

$p_{h2_{in}}$	Presión de entrada del hidrógeno		
$p_{o2_{in}}$	Presión de entrada del oxígeno		
<i>p</i> <sub>02</sub>	Presión interfacial del oxígeno		
C <sub>02</sub>	Concentración interfacial de oxígeno		
E <sub>term</sub>	Potencial termodinámico		
Eficiencia <sub>act</sub>	Rendimiento de activación		
Eficiencia <sub>ohmica</sub>	Rendimiento óhmico		
t <sub>pem</sub>	Espesor de la membrana		
gamma	Número de transporte del agua		
V <sub>celdapila</sub>	Tensión unitaria de la pila		
V <sub>pila</sub>	Tensión total de la pila		
$n_{celdas_{pila}}$	Número de total de celdas		
P <sub>total</sub>	Potencia total		
n <sub>h2</sub>	Flujo estequiométrico molar hidrógeno		
n <sub>Faraday</sub>	Constante de Faraday		
ro <sub>std</sub>	Densidad estándar		
<i>p</i> <sub>std</sub>	Presión estándar		
r <sub>gas</sub>	Constante de los gases ideales		
t <sub>std</sub>	Temperatura estándar		
<i>m</i> <sub>h2</sub>	Flujo volumétrico de hidrógeno		
S <sub>h2</sub>	Entropía de formación de hidrógeno		
<i>m</i> <sub>02</sub>	Flujo volumétrico de oxígeno		
S <sub>02</sub>	Entropía de formación de oxígeno		
m <sub>air</sub>	Flujo volumétrico de aire		
$Calor_{generado_{pila}}$	Calor generado en la pila		
$dh_{h2}$	Entalpía de formación del hidrógeno		
Calor <sub>perdidopila</sub>	Calor perdido en la pila		
R <sub>termicapila</sub>	Resistencia térmica de la pila		
t <sub>ambiente</sub>	Temperatura ambiente		
Eficiencia <sub>energetica<sub>pila</sub></sub>	Rendimiento energético total de la pila		

#### Entradas de la pila de combustible

 Corriente por la pila [A]: es una de las principales entradas que definen la pila de combustible. Gracias a ella, se calculará la densidad de corriente, las presiones interfaciales del hidrógeno y oxígeno, la potencia total, las eficiencias de activación y óhmicas y el calor generado.

- Temperatura ambiente [°C]: es una entrada fundamental en cualquier dispositivo, pues a parte de poder calcular el balance calórico, presenta una relación directa con las presiones, que repercutirá directamente en los potenciales termodinámicos, así como el voltaje y potencia total por la pila.
- Temperatura de la pila [°C]: generalmente viene dado por el fabricante en función del tipo de pila de combustible utilizado. De ella dependen los balances calóricos, las presiones interfaciales y los rendimientos óhmicos y de activación.
- Presión de entrada del hidrógeno, oxígeno y aire [bar]: son variables primordiales en su elección, pues en función de sus valores, afectarán a las presiones interfaciales, los potenciales termodinámicos, el voltaje unitario por celda, el voltaje total de la pila y la potencia total consumida.
- Estequiometría del hidrógeno y oxígeno: nos sirve para poder calcular el flujo volumétrico tanto del hidrógeno como del oxígeno, siendo los valores óptimos de 1,15 y 1,5 respectivamente.

#### Salidas de la pila de combustible

 Densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>]: es una medida adecuada de lo que ocurre en cada punto de material, y de si las cargas se mueven o no y hacia qué dirección. Nos ayuda a tener conocimiento de la intensidad que circula por unidad de superficie. Para obtenerla, tendremos que dividir a la corriente por el área del electrodo (y ajustar las unidades con el 1000 para que sea del SI). [15]

$$I_{densidad} = \frac{1000 \cdot I_{pila}}{a_{pem}}$$

 Voltaje de la pila [V]: es el producto entre el número de celdas que tiene la pila y el voltaje que circula por cada una de ellas. Para ello, se necesita calcular el voltaje unitario, que será el sumatorio de la eficiencia óhmica, la eficiencia de activación y el potencial termodinámico. Para hallar cada sumando se necesitará conocer la temperatura de la pila, la presión interfacial del hidrógeno y oxígeno, la corriente que circula por la pila, el área del electrodo y su espesor y algunas constantes para ajustar las unidades al SI. [15] Presión interfacial de hidrógeno:

$$p_{h2_{sat}} = 25.7 - 0.1615 \cdot t_{pila} + 0.000255 \cdot t_{pila}^{2}$$
$$p_{h2} = p_{h2_{in}} \cdot e^{\left(\frac{-1.653 \cdot I_{pila}}{a_{pem} \cdot t_{pila}^{1.334}}\right)} - 0.5 \cdot p_{h2_{sat}}$$

Presión interfacial de oxígeno:

$$p_{o2} = p_{o2_{in}} \cdot e^{\left(\frac{-4,192 \cdot I_{pila}}{a_{pem} \cdot t_{pila}^{1,334}}\right)} - p_{h2_{sat}}$$

Concentración interfacial del oxígeno:

$$c_{o2} = \frac{1,9690}{10^7} \cdot e^{\left(\frac{498}{t_{pila}}\right)} \cdot p_{o2}$$

Potencial termodinámico, eficiencias de activación y óhmica:

$$\begin{split} E_{term} &= 1,23 - 0,00085 \cdot \left( t_{pila} - 298 \right) + 0,0000431 \cdot t_{pila} \cdot \log \left( p_{h2} \cdot \left( p_{o2}^{0,5} \right) \right) \\ & Eficiencia_{act} = -0,95 + 0,00243 \cdot t_{pila} + 0,000192 \cdot t_{pila} \cdot \log(a_{pem}) \\ & - 0,000192 \cdot t_{pila} \cdot \log(I_{pila}) + 0,000076 \cdot t_{pila} \cdot \log(c_{o2}) \end{split}$$

Eficiencia<sub>ohmica</sub>

$$= -\left(I_{pila} \cdot \frac{t_{pem}}{a_{pem}}\right) \cdot \left(\frac{8}{e^{\left(3,6 \cdot \left(1 - \left(\frac{353}{t_{pila}}\right)\right)\right)}}\right)$$
$$\cdot \left(1 + 1,64 \cdot \frac{I_{pila}}{a_{pem}} + gamma \cdot \left(\frac{I_{pila}}{a_{pem}}\right)^{3}\right)$$

Voltaje unitario por celda y voltaje total:

$$V_{celda_{pila}} = E_{term} + eficiencia_{act} + eficiencia_{ohmica}$$

$$V_{pila} = n_{celdas_{pila}} \cdot V_{celda_{pila}}$$

• Potencia total [W]: es la potencia consumida por la pila. Se necesitará la corriente y el voltaje que circulan por la pila de combustible. [15]

$$P_{total} = I_{pila} \cdot V_{pila}$$

 Consumo total de hidrógeno, oxígeno y aire [Nm<sup>3</sup>/h]: es la cantidad de hidrógeno, oxígeno y aire que entra en la pila para producir electricidad. Dependerá de las relaciones estequiométricas, presión y temperatura estándar, la constante de los gases ideales y la densidad de cada elemento. [15]

$$n_{h2} = \frac{\frac{I_{pila}}{2}}{n_{Faraday}} \cdot n_{celdas_{pila}}$$

$$ro_{std} = \frac{p_{std} \cdot 100000}{r_{gas} \cdot (t_{std} + 273, 15)}$$

$$m_{h2} = \frac{n_{h2}}{r_{ostd}}$$

$$m_{h2} = m_{h2} \cdot 3600 \cdot s_{h2}$$

$$m_{o2} = 0.5 \cdot \frac{s_{o2}}{s_{h2}} \cdot m_{h2}$$

$$m_{air} = 4.76 \cdot m_{o2}$$

 Calor generado en la pila [W]: representa el calor que se produce durante el funcionamiento de la pila. Se halla con la corriente, el voltaje unitario, el número de celdas, la entalpía del hidrógeno y la constante de Faraday. [15]

$$Calor_{generado_{pila}} = I_{pila} \cdot V_{celda_{pila}} \cdot n_{celdas_{pila}} \cdot \frac{\left(1 - \left(V_{celda_{pila}} \cdot 2 \cdot \frac{n_{Faraday}}{dh_{h2}}\right)\right)}{\left(V_{celda_{pila}} \cdot 2 \cdot \frac{n_{Faraday}}{dh_{h2}}\right)}$$

 Pérdida total de calor al ambiente [W]: es la transferencia de calor dentro de la pila. Se calcula con el balance de calor y la resistencia térmica de la pila. [15]

$$Calor_{perdido_{pila}} = \frac{1}{R_{termica_{pila}}} \cdot \left(t_{pila} - t_{ambiente}\right)$$

 Eficiencia energética: al igual que en el electrolizador, hace referencia a la capacidad para obtener los mejores resultados utilizando la menor cantidad de recursos energéticos. Se calcula con el voltaje unitario por celda, la entalpía del hidrógeno y la constante de Faraday. [15]

$$Eficiencia_{energetica_{pila}} = V_{celda_{pila}} \cdot 2 \cdot \frac{n_{Faraday}}{dh_{h2}}$$

#### 4.5. Resultados

#### 4.5.1. Gráfica tensión – densidad de corriente

Para una corriente de 100A, a la que funcionará nuestra pila de combustible PEM, tenemos una densidad de corriente de 430 mA/cm<sup>2</sup>. Como se puede apreciar en la figura 13, se corresponde con un voltaje de aproximadamente 0,74V, que coincide con la tensión que obtenemos por cada celda unitaria. Este voltaje normalmente oscila entre 0,5V y 1V, según la Escuela de Organización Industrial (EOI). Asimismo, a mayor densidad de corriente, menor es la tensión mencionada, por tanto, tampoco nos interesa elevarla demasiado, pues la tensión óptima por celda unitaria ronda 1V. Además. densidades corriente excesivamente de altas provocan consecuencias indeseables, ya que, los cables eléctricos presentan poca resistencia, ocasionando calentamiento y disipación de energía en forma de calor por todo el sistema.



Figura 13. Gráfica de tensión - densidad de corriente

#### 4.5.2. Gráfica potencia – intensidad

En la figura 14 se puede discernir como para una corriente de 100A se tiene una potencia de 1250W. Sin embargo, se ve como en este caso no es óptima, pues necesitaríamos una corriente de aproximadamente 220A para alcanzar la potencia máxima. No obstante, no se puede elegir dicha corriente, pues tendríamos una tensión por celda muy baja, alrededor de 0,55V, además de una densidad de corriente de más del doble, ocasionando mayores disipaciones de energía en el sistema.



Figura 14. Gráfica de potencia - intensidad

Por consiguiente, y como se puede apreciar, las representaciones obtenidas son muy similares a las teóricas, que corroboran no solo el funcionamiento de la pila de combustible diseñada para un instante de tiempo, sino también a lo largo de intervalos grandes.

# 5 Almacenamiento de hidrógeno

Como sabemos, el hidrógeno es un vector energético que poco a poco va tomando mayor importancia como forma de energía alternativa. La principal ventaja que nos ofrece es la posibilidad de almacenamiento de este, ya sea en grandes o pequeñas cantidades y por largos o cortos periodos de tiempo [16]. Esta característica, es lo que lo diferencia del resto de energías renovables, ya que, no se tendrá que depender del factor imprevisibilidad, es decir, de si un gran periodo de demanda eléctrica coincide con un día nublado o bajas rachas de viento. Asimismo, cobra especial relevancia en el ámbito de regulación del consumo y la producción de energía eléctrica mediante las energías renovables.

Además, si se fusionan sistemas de generación de hidrógeno (electrolizadores) con sistemas de almacenamiento, se dejará de tener el problema de desaprovechamiento de la energía, pues en instantes de pérdida de energía en sistemas eólicos o solares, se activarían los electrolizadores produciendo hidrógeno sin desperdiciar ni un solo watio.

Otros beneficios según Pablo Lara [16], gestor de proyectos de Ariema, sería el de sustituir los grupos electrógenos que hoy en día se emplean para generar energía a partir de gas o diésel por sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

En definitiva, el almacenamiento de hidrógeno tiene múltiples beneficios para aprovechar tanto los excedentes de energía, que de otra manera se derrocharían, como el de complementar o sustituir otros sistemas que hoy en día dependen del carbón.

#### 5.1. Tipos de almacenamiento de hidrógeno

Hoy en día existen innumerables maneras de almacenar el hidrógeno, y cada día se descubren nuevas posibilidades que harían nuestra vida más fácil y sostenible [17]. Almacenaje en microesferas de vidrio, en zeolitas o en carbón activado son de las últimas investigaciones desarrolladas. Realizando un estudio para nuestra aplicación expondré los tipos de almacenamiento más usados, así como, el que se utilizará para generar nuestro sistema.

El <u>almacenamiento en gas a presión</u> es el tipo de almacenamiento más desarrollado durante los últimos años [<u>17</u>]. Puede almacenarse en forma gaseosa de diferentes maneras, como en depósitos de superficie móviles (tanques, botellas) o estacionarios y cavernas subterráneas.

En las hidrogeneras, el gas se suele comprimir a unos 200 bares para posteriormente envasarlo en botellas o transportarlo a plataformas fijas. Otras presiones típicas son entre 350 y 700 bares para sistemas de automoción.

El gran problema que presentan este tipo de almacenamiento es el espacio que ocupa y el peso que pueden llegar a tener los tanques de hidrógeno, ya que, la densidad volumétrica del hidrógeno es realmente baja. Es por ello por lo que hoy en día se están buscando soluciones como envases de tipo poliméricos sustituyendo al acero. Además, hay que tener en cuenta el coste que puede ocasionar la compresión del hidrógeno en función de su estado inicial.



Figura 15. Tanque de almacenamiento de hidrógeno a alta presión (Fuente: synerhy.com)

El <u>almacenamiento de hidrógeno líquido</u> es comúnmente conocido como almacenamiento criogénico [17]. Sus principales aplicaciones son misiones espaciales y de transporte. La temperatura a la cual obtenemos el hidrógeno líquido es de -252,76 °C y 1 atmósfera. Aquí es donde tenemos el principal inconveniente, pues almacenar y manipular un líquido a estas temperaturas requiere de un gran consumo energético, además de que los depósitos pertinentes deberán estar fuertemente aislados para soportar temperaturas tan bajas. Es un método para el cual se pretenden almacenar grandes cantidades de hidrógeno, sin embargo, no por mucho tiempo, debido al coste que supone mantener tanta cantidad de hidrógeno en estas condiciones.



Figura 16. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido (Fuente: Airbus)

El <u>almacenamiento en hidruros metálicos</u> es el que se estudiará en el proyecto presente [17]. Hace más de 50 años que en los centros de investigación se empezó a trabajar con compuestos metálicos que tenían la propiedad de combinarse con el hidrógeno. A raíz de muchos ensayos de prueba y error se encontró como había varios hidruros metálicos donde las reacciones químicas se producen tan rápidas como para considerarse un tipo de almacenamiento.

El funcionamiento es tal que los átomos de hidrógeno se empaquetan dentro de la estructura metálica del compuesto logrando unas densidades mayores a las que podríamos obtener con el hidrógeno a presión. Para la liberación de los átomos de hidrógeno necesitaremos calor, que será suficiente con el calor residual de la pila de combustible ya desarrollada. En cambio, no se producirá instantáneamente, a diferencia del hidrógeno comprimido, lo que puede suponer un problema para ciertas aplicaciones. Asimismo, el hidruro metálico tendrá gran peso, lo que dificultará su utilización para prácticas donde sea necesario la ligereza. Aun así, presentan un gran campo de aplicación, ya que, pueden ser utilizados para bombas de calor, compresores de hidrógeno y equipos de purificación, entre otros.

Cabe destacar, que no cualquier hidruro metálico es capaz de considerarse como un sistema de almacenamiento, sino que ha de cumplir ciertos requisitos:

- El hidruro debe ser fácilmente formado y descompuesto
- La cinética de las reacciones de absorción y desorción debe ser lo suficientemente rápida
- La presión de equilibrio correspondiente a la temperatura de descomposición debe ser compatible con la seguridad del sistema
- Las condiciones de operación deben ser óptimas durante el mayor número de ciclos de carga y descarga
- Debe presentar la máxima tolerancia a las posibles impurezas gaseosas del hidrógeno, pues podría dificultar las reacciones y disminuir la vida útil del sistema



**Figura 17.** Átomos de hidrógeno situándose en la estructura metálica del compuesto (Fuente: Ciemat; Curso de tecnologías, operación y aplicación del almacenamiento de energía a sistemas eléctricos)

### 5.2. Modelo de almacenamiento de hidrógeno

El modelo de simulación del almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos generado por CARTIF ha sido programado en Python mediante Spyder. Al igual que para los modelos de electrolizador y pila de combustible, se trata de las ecuaciones que facilitan su funcionamiento, con el que se será capaz de almacenar los excedentes de hidrógeno producido y utilizarlo cuando sea menester.

En cuanto a las variables y los parámetros utilizados en su diseño se podrán ver en la siguiente tabla:

Símbolos	Significado	
$\dot{m}_{h2_{in}}$	Flujo de entrada al almacenamiento	
Ca	Constante de velocidad de absorción	
Ea	Energía de activación de la absorción	
R	Constante de los gases ideales	
Т	Temperatura ambiente	
Р	Presión del sistema	
Peq <sub>a</sub>	Presión de equilibrio en la absorción	
Peq <sub>d</sub>	Presión de equilibrio en la desorción	
ro <sub>sat</sub>	Densidad del metal hidruro saturado	
ros	Densidad del metal hidruro	
$\dot{m}_{h2_{out}}$	Flujo de salida del almacenamiento	
$C_d$	Constante de velocidad de desorción	
Ed	Energía de activación de la desorción	
ro <sub>emp</sub>	Densidad del metal hidruro vacío	
$a_i$	Coeficientes de la presión de equilibrio	
$\frac{H}{M}$	Concentración de hidrógeno en el metal	
ΔΗ	Entalpía del hidrógeno	
T <sub>ref</sub>	Temperatura de referencia	

Almacenamiento de hidrógeno

El objetivo del modelo es conocer en todo momento los flujos para los procesos de absorción y desorción, además de las presiones del sistema y la presión de equilibrio [18,19]. Para poder realizar el estudio, y como he mencionado anteriormente, se ha diseñado un script donde se encontrarán todas las ecuaciones pertinentes. Para analizar de mejor forma los resultados, se analizarán las gráficas más importantes, donde se relacionan las principales variables y parámetros, ayudándonos de las curvas proporcionadas por el fabricante para ajustarlas a sus valores óptimos.

Para ello, el primer paso será el de conocer las ecuaciones que rigen el flujo del sistema.

Ecuación para el proceso de absorción:

$$\dot{m}_{h2_{in}} = C_a \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \cdot (ro_{sat} - ro_s)$$

Ecuación para el proceso de desorción:

$$\dot{m}_{h2_{out}} = C_d \cdot e^{\left(-\frac{E_d}{RT}\right)} \cdot \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) \cdot \left(ro_s - ro_{emp}\right)$$

Como se puede apreciar, para poder conocer el flujo de entrada y salida del sistema de almacenamiento, se deberá conocer en todo instante de tiempo la presión de equilibrio, que se calculará con la siguiente ecuación.

$$Peq_{a-d} = \sum_{i=0}^{9} \left( a_i \cdot \left(\frac{H}{M}\right)^i \right) \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)}$$

Para ello, se necesitará conocer el valor de H/M, que se corresponde con la concentración de hidrógeno en el hidruro metálico.

Se estima considerando que, para una primera iteración, en el caso de la absorción, el contenido de hidrógeno almacenado es de 0,001%, es decir, prácticamente nulo. De esta manera, para iteraciones consecutivas ya se conocerá un valor anterior, y se podrá iterar combinando las ecuaciones de los flujos y presión de equilibrio. Para la desorción, se utilizarán las densidades del sólido, siendo en este caso la densidad del almacenamiento la saturada. Relacionando estas concentraciones se podrá obtener un primer valor de H/M, que dará paso a comenzar las iteraciones al igual que en el proceso de absorción.

En cuanto al rango de concentración de H/M, oscilará entre 0% y 1,6%, representando el 0% como almacenamiento vacío y el 1,6% completamente lleno, siendo este equivalente al 100%.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a <sub>0</sub>	0,0075	a₅	11,0397
a1	15,2935	a <sub>6</sub>	-2,8416
a <sub>2</sub>	-34,577	a <sub>7</sub>	0,446
a3	39,9926	a <sub>8</sub>	-0,0391
a4	-26,7998	a9	0,0014

Respecto a los coeficientes de la presión de equilibrio son conocidos gracias a la siguiente tabla.

Figura 18. Coeficientes para el cálculo de la presión de equilibrio (Fuente: artículo de la bibliografía [18])

Con estas ecuaciones y junto a las siguientes constantes [18]:

- Constante de velocidad de absorción = 59,187 s<sup>-1</sup>
- Constante de velocidad de desorción = 9,57 s<sup>-1</sup>
- Energía de activación para absorción = 21179,6 J mol-1
- Energía de activación para desorción = 16473,59 J mol<sup>-1</sup>
- La entalpía del sistema = ±30,100 J mol<sup>-1</sup>
- La densidad del hidruro saturado = 8527 kg m<sup>-3</sup>
- La densidad del hidruro vacío = 8400 kg m<sup>-3</sup>
- La conductividad del hidruro metálico = 1,087 W (m K)<sup>-1</sup>
- La porosidad del hidruro metálico = 0,5
- La temperatura de cambio de fase = 35/42/49°C
- El calor específico del hidruro metálico = 419 J (kg K)<sup>-1</sup>
- La conductividad térmica de cambio de fase = 0,25 W (m K)<sup>-1</sup>
- El calor latente = 220 KJ kg-1
- El calor específico de cambio de fase = 2,16 KJ (kg K)<sup>-1</sup>
- La densidad de cambio de fase = 850 kg m<sup>-3</sup>

se diseñará el modelo, considerando cada segundo como una iteración distinta. De esta forma, se podrá ver el funcionamiento del sistema fácilmente representado en unas pocas gráficas, que analizaré a continuación. Para poder realizar las pruebas de simulación, se ha considerado el uso del LaNi<sub>5</sub> como hidruro metálico.

#### 5.3. Resultados

### 5.3.1. Presión – Relación de átomos de hidrógeno en el metal

La figura 19 representa el modelo teórico dado por el fabricante MetHydor. Está representado para tres temperaturas distintas, pues es un parámetro realmente elemental cuando hablamos de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. Además, se puede observar la histéresis entre los caminos de absorción y desorción.



Figura 19. Curvas de almacenamiento de hidrógeno (Fuente: MetHydor)

Se puede ver como aproximadamente para una presión de 6 bares, encontramos como la gráfica para 5°C empieza a almacenar hidrógeno. En el caso de 25°C empieza a almacenar a una presión de 18 bares. En nuestro sistema, se prueba a una temperatura de 20°C, por lo tanto, extrapolando los valores debería empezar a almacenar hidrógeno a una presión de unos 14 bares. Sin embargo, vemos como en la figura 20, a una presión de 10 bares ya comienza a almacenar. Este error es debido en gran parte a los coeficientes de la presión de equilibrio, además de que el compuesto intermetálico que han utilizado no es el mismo que en nuestras pruebas. No obstante, más que la exactitud, vemos como la curva de la gráfica es la ideal, pues con los parámetros para otro compuesto y los valores de los coeficientes pertinentes para ese nuevo caso, seríamos capaces de obtener los resultados con una alta precisión.



Figura 20. Curvas de almacenamiento de hidrógeno obtenidas en el modelo diseñado

#### 5.3.2. Presión de equilibrio – Flujo absorción y desorción

Otro propósito de estudio es el comportamiento de la presión de equilibrio con los flujos de absorción y desorción. En el caso de la absorción, figura 21, se ve como a medida que se carga aumenta la presión de equilibrio y disminuye el flujo. Para que se produzca flujo de entrada, la presión de suministro debe ser mayor que la de equilibrio. Esto ocasiona que la presión de equilibrio vaya aumentando mientras el flujo externo va disminuyendo.



Figura 21. Curvas del flujo de absorción en función del tiempo y de la presión de equilibrio del modelo diseñado

De manera opuesta se observa en la figura 22 el proceso de desorción, donde teóricamente, la presión de equilibrio debe ser menor que la presión de descarga para que exista flujo saliente. Se observa como el flujo de desorción a lo largo del tiempo disminuye (el signo negativo nos indica que es saliente y va hacia 0, que representaría el tanque vacío), debido a que la presión de equilibrio baja.

Asimismo, se puede distinguir como en el caso de la absorción se realiza de manera más rápida que para el caso de la desorción, donde encontramos que para la expulsión se necesitan hasta 150 segundos más que para el proceso antagónico.



Figura 22. Curvas del flujo de desorción en función del tiempo y de la presión de equilibrio del modelo diseñado

Los resultados obtenidos se asemejan a los teóricos, por lo tanto, se puede afirmar que el modelo diseñado es válido. Si bien es cierto, que gran parte de la exactitud de las gráficas reside en los coeficientes de la presión de equilibrio. Es por eso por lo que para otra determinada aplicación y siendo conocedores de esos nuevos coeficientes, los resultados logrados podrían llegar a ser más exactos.

# 6 Diseño de un controlador

Una vez diseñados los modelos de simulación para el electrolizador, la pila de combustible y el almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos, es momento de realizar el control del sistema planteado. Para ello, la primera tarea ha sido importar los scripts hechos en Python a la herramienta de Matlab y se tradujeron a su lenguaje propio, que combinado con Simulink, permitirá obtener los resultados en unas gráficas para su posterior análisis.

Como se puede observar en la figura 23 se han generado un conjunto de bloques que componen el sistema final. Se explicarán los bloques principales, así como sus entradas, salidas y características.



Figura 23. Esquema del sistema de control

El primer bloque que se encuentra es el equivalente al electrolizador. Como se puede ver en la figura 24, tiene como entrada la potencia y como salida la producción del hidrógeno, principal elemento a controlar. Con él, seríamos capaces de producir hidrógeno sin más que saber la potencia de entrada. En cuanto a sus principales parámetros, que pueden ser introducidos en línea por el usuario gracias a la programación de un cuadro de diálogo y máscara de bloque, son los siguientes:

- Número de celdas = 18
- Área de los electrodos = 0,25 cm<sup>2</sup>
- Resistencia térmica = 0,167 Ω
- Presión del electrolizador = 7 bar
- Presión de referencia = 10 bar
- Temperatura ambiente = 20°C
- Temperatura de referencia = 29,85°C
- Temperatura del electrolizador = 30°C



Figura 24. Bloque del electrolizador

La elección de estos parámetros viene dada en gran parte por el fabricante, quien nos indica los límites máximos y mínimos del dispositivo. Para las temperaturas se han elegido las temperaturas reales que se tendrían en la nave industrial, donde se encontraría el sistema. Por lo que corresponde al número de celdas, se trata de las máximas que se podría tener cumpliendo con los requisitos de potencia, pues como se ha explicado anteriormente, se realizó un problema de optimización para saber con certeza las dimensiones de este.

El segundo bloque principal que se observa es el de la pila de combustible. En él, se encuentran las ecuaciones que rigen el funcionamiento en simulación de la pila. La entrada a este bloque es la potencia, mientras que la salida es el flujo volumétrico de hidrógeno que se ha utilizado para generar energía eléctrica, como se puede observar en la figura 25.



Figura 25. Bloque de la pila de combustible

Sus principales variables son las siguientes, configurables también en línea por el usuario:

- Número de celdas = 17
- Resistencia térmica pila de combustible = 0,06179 K/W
- Temperatura ambiente = 293,15°C
- Temperatura de la pila de combustible = 343,15°C
- Presión de entrada del hidrógeno = 3 bar
- Presión de entrada del oxígeno = 3 bar
- Área de electrodos = 232 cm<sup>2</sup>
- Espesor de la membrana = 0,0118 cm

Tanto el flujo de hidrógeno generado, correspondiente a la salida del electrolizador, como el flujo del hidrógeno volumétrico utilizado para generar energía, equivalente a la salida de la pila de combustible, se conducen a un bloque sumador/restador de Simulink. Por lo que, a su salida, se tendrá el balance de flujo de hidrógeno en todo el sistema, que se verá representado en el scope flujos y se analizará posteriormente.



Figura 26. S-function programada para el almacenamiento

A su vez el balance de flujos será la entrada al sistema de almacenamiento, representado por el bloque *sfun\_almacenamiento*, como se puede ver en la figura 26. Se trata de una S-function, es decir, una función que presenta un conjunto de entradas, estados, parámetros y salidas, donde las salidas son una función del tiempo de simulación. Como se puede ver, tendrá una entrada y tres salidas. La entrada, como he mencionado anteriormente, se corresponde con el balance de flujos, mientras que las salidas serán la presión de operación, el estado de carga, que indica el porcentaje de hidrógeno almacenado (SOC), y la cantidad de hidrógeno en el hidruro metálico (H\_M).

Para poder realizar el control, se utilizará la herramienta de Stateflow como se puede ver en la figura 27, que permite programar el control como una máquina de estados y que además proporciona herramientas para la depuración del código y comprobar cómo funcionan las entradas y salidas del sistema para diferentes condiciones a lo largo del tiempo.



Figura 27. Programación del bloque Stateflow

En primer lugar, definiremos unos parámetros de inicio donde igualaremos las potencias tanto del electrolizador como de la pila a cero, indicando que el sistema inicialmente se encuentra en reposo. Se crearán unas constantes de estado, de manera que, sabremos qué dispositivo de todos es el que está activo en cada momento. Seguidamente, se impondrán unas condiciones que serán el funcionamiento del sistema, donde en función de las necesidades se encenderán o apagarán los dispositivos. La entrada de energía principal al sistema vendrá dada por unas curvas de paneles fotovoltaicos instalados en CARTIF, ya que, como he indicado anteriormente se trata de generación de hidrógeno verde. La manera de operar será la siguiente:

- Si a la potencia demandada le restamos la potencia de la fotovoltaica y el resultado es positivo, quiere decir que tenemos exceso de demanda y por lo tanto encenderemos la pila de combustible para generar energía eléctrica y compensar dicha demanda de potencia. Para que la pila de combustible siga en funcionamiento, además de que la operación tenga que ser positiva, el SOC del sistema tendrá que ser mayor que 5%, que equivale a decir que la cantidad de hidrógeno almacenado es mayor del 5%. De esta manera se tendrá un mínimo de hidrógeno para no quedarnos nunca a cero.
- Si por el contrario la resta entre la potencia demandada y la fotovoltaica es negativa, se apagará la pila de combustible y se encenderá el electrolizador, ya que, indica que la potencia fotovoltaica es superior a la demandada y que no tenemos excedentes para generar energía en la pila. Asimismo, el electrolizador se mantendrá encendido mientras el sumatorio de las potencias sea negativo y la cantidad de hidrógeno almacenado en el sistema sea menor del 93%. Así, se intentará realizar los ciclos de carga y descarga casi al completo.

# 7 Caso de estudio

Una vez desarrollado el sistema, se planteará un caso de estudio de interés. Como se ha mencionado, el objetivo es producir hidrógeno verde, de manera que, se utilizarán los datos de irradiancia y demanda de un panel fotovoltaico instalado en CARTIF. Para realizar el análisis, se examinarán los resultados de simulación tomando como referencia el mes de junio. La herramienta utilizada para hacer dicha simulación será Matlab<sup>3</sup>. En ella, se pondrá un tiempo de simulación de 604.800 segundos, equivalentes a una semana de ese mismo mes.



Figura 28. Curvas de generación y demanda de la red (energía PV y energía demandada) y curvas de generación y demanda del sistema de almacenamiento (energía EL y energía FC)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> En el siguiente enlace se encuentran todos los ficheros del trabajo:

https://drive.google.com/file/d/10n2nfgURg2Lb1nDjggNuSM1kWnPmoWMr/view?usp=sharing

En la figura 28, se pueden apreciar las cuatro energías principales del sistema planteado. Por una parte, se encuentran las curvas de generación y demanda de la red, equivalentes a la energía proveniente de los paneles solares y la demanda. Por otro lado, en la zona inferior se observan las curvas de generación y demanda de los equipos que comprenden el sistema de almacenamiento, es decir, del electrolizador y la pila de combustible.

Se puede percibir como la energía fotovoltaica obtenida durante la semana no se halla por igual. Previamente, el sistema se encuentra apagado, porque hasta pasadas las ocho horas del primer día no se tiene suficiente energía como para encender el electrolizador. En los dos primeros días no se llega a superar los 2000W siendo también poco regular en las horas de máximo sol. En el tercer día, se atisba una insuficiencia de energía, ocasionada posiblemente por un día nuboso. Como se puede ver en ese caso particular, la energía demandada es superior a la energía generada de la fotovoltaica, por lo que el electrolizador no tiene la potencia suficiente como para funcionar. Sin embargo, durante los últimos cuatro días de la semana, se tienen picos de energía más altos, además de mucho más estables durante las horas de mayor exposición solar.

Tanto en los dos primeros días de la semana como durante los últimos cuatro, se contempla como el electrolizador es el equipo que más tiempo se encuentra activo, mientras que la pila de combustible se activará en los tiempos complementarios a éste. La excepción es el tercer día, en el que al no conseguir que el electrolizador funcione más de tres horas debido a las condiciones climatológicas, la pila de combustible no llegará a encenderse.

En cuanto al balance de potencias como se puede observar en la figura 29, se corresponde con el sumatorio de las cuatro potencias recién mencionadas. Se puede apreciar como excepto al comienzo del día, debido al estado del sistema en reposo como se ha comentado anteriormente (potencia cero), siempre se estará algún dispositivo activado, pues ya sea para aprovechar la energía del panel solar y utilizarla para encender el electrolizador (potencia positiva) y junto con agua producir hidrógeno, o para poder generar energía eléctrica gracias a la pila de combustible (potencia negativa). Además, se puede comprobar cómo los momentos de potencia máxima coinciden con las horas de más calor, correspondientes aproximadamente entre las 15:00 y 19:00 de cada día de la semana.

Caso de estudio



Figura 29. Balance de potencias del sistema

En la figura 30, se ve el SOC (porcentaje de hidrógeno almacenado), las presiones de operación y el balance de flujo del sistema. Inicialmente el sistema se corresponde con un 50% de hidrógeno almacenado. Es por ello por lo que durante los primeros instantes de tiempo el flujo aparece negativo, pues al haber más del 5% se utilizará para generar energía. Seguidamente, se refleja un flujo nulo durante las siguientes 8 horas. Esto es debido a que el hidrógeno almacenado durante esos intervalos de tiempo se corresponde con un valor inferior al 3%. Es por ello por lo que la primera directriz es la de encender el electrolizador, pero la potencia generada por el panel solar es insuficiente. A medida que nos acercamos a las horas de mayor generación de energía por parte del panel, tendremos más excedentes de la misma y es cuando se aprecia que se realizan correctamente los ciclos de carga y descarga, así como las activaciones y desactivaciones del electrolizador y la pila, excepto en el tercer día donde se ve como el flujo es completamente nulo, ya que, no se encienden ninguno de los equipos.

Caso de estudio



Figura 30. SOC, presión de operación y balance de flujos del sistema

Asimismo, en la figura 30, se ve reflejado cómo las pendientes ascendentes se producen más lentamente mientras que las descendentes se producen más rápido, indicando que los ciclos de carga se producen más rápidamente que los de descarga por las distintas capacidades de generación de hidrógeno del electrolizador y de generación de potencia de la pila de combustible. Como es de esperar, los picos de mayor carga se corresponden con las horas de la tarde donde más energía se produce, consiguiendo llegar hasta un 80% de llenado.

Por último, para el funcionamiento correcto del sistema y por motivos de seguridad, se han impuesto unas condiciones para que la presión de operación se encuentre entre el rango de 3 a 35 bares y la capacidad de almacenamiento no supere el 80%, pues como se vio en la figura 19, se trata de los límites de operación en el que nuestro sistema funcionaría en condiciones óptimas respetando la compatibilidad del fabricante. Además, se ha comprobado que no se puede poner más porcentaje de almacenamiento, pues conseguiría disparar las presiones de operación ocasionando un mal funcionamiento del sistema.

# 8 Conclusiones y futuras líneas de trabajo

#### 8.1. Conclusiones

En primer lugar, se realizó un estudio de investigación de la crítica situación energética actual tanto a nivel nacional como mundial. En ella, se entablan las bases y la justificación de la importancia de realizar este trabajo. Se destaca el abuso insostenible de los combustibles fósiles y el aumento de los emisores de gases de efecto invernadero, además del crecimiento demográfico desmesurado durante las últimas décadas. Por estos motivos, es necesario buscar nuevas formas de generar energía de manera sostenible y viable para toda la población. Una de las mejores soluciones es utilizar energías renovables para hacer frente a la transición energética. Es aquí donde se encuentra la alternativa; que analizamos en este trabajo, el hidrógeno, que como se ha comentado, gracias a su combustión, o mediante reacción química en una pila de combustible se puede utilizar para producir electricidad y calor, y así abastecer a las necesidades de la población.

En segundo lugar, se consiguió diseñar el modelo de simulación de un sistema de generación de hidrógeno verde desde cero (electrolizador AEM). El sistema incluye una pila de combustible PEM que, mediante una reacción química, permite generar electricidad y calor. Asimismo, se diseñó el modelo de un sistema de almacenamiento en hidruros metálicos para almacenar los excedentes de hidrógeno y utilizarlo cuando sea menester. Junto a estos tres dispositivos y con la ayuda de un controlador, se impondrán las condiciones y los límites de funcionamiento estipulados por el fabricante. En cuanto a los modelos AEM, PEM, e hidruros metálicos para el electrolizador, la pila de combustible y el almacenamiento de hidrógeno respectivamente, fueron elegidos tras un trabajo de investigación donde se compararon entre todas

las posibilidades y se justificó el por qué eran los más adecuados para la aplicación presente.

#### 8.2. Futuras líneas de trabajo

A pesar de los resultados favorables obtenidos, siempre cabe la posibilidad de mejorar y completar el trabajo desarrollado. Una primera posible futura línea de trabajo consistiría en incluir en el modelo una batería de ion de litio. Pues de esta forma se conseguiría ser más autosuficiente. El funcionamiento global del sistema sería similar al diseñado. La energía solar es intermitente e impredecible, pero con la implementación de la batería almacenaríamos los excedentes de energía en ella, y podría ser utilizado en aquellas situaciones donde no se disponga de suficiente sol. Es el ejemplo de los días nublados, lluviosos, o incluso el caso de la noche, donde se podría continuar trabajando sin necesidad de detener la instalación.

Una segunda posible línea de trabajo futura sería reducir los costes de producción. En la actualidad una pequeña planta de electrolizadores tipo PEM que trabaje a 0,5MW tiene un coste de un millón de euros. Es el principal inconveniente de que esta tecnología no este implementada a gran escala hoy en día. Si en un futuro se pudiera reducir el coste de los materiales, optimizar los rendimientos y reducir el coste de la electricidad, se estarían dando grandes pasos en la transición energética.
## Referencias

[1] Organización de las Naciones Unidas. (2022, junio). Población mundial.

https://www.un.org/es/global-issues/population

[2] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2021, diciembre). España cumple los objetivos europeos de renovables y eficiencia energética en 2020.

https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/espa%C3%B1acumple-los-objetivos-europeos-de-renovables-y-eficienciaenerg%C3%A9tica-en-2020/tcm:30-534576

[3] Astrobitácora. (2017, abril). Alex Riveiro: El hidrógeno es el elemento más común del universo, pero, ¿por qué?

<u>https://www.astrobitacora.com/el-hidrogeno-es-el-elemento-mas-</u> <u>comun-del-universo-pero-por-que/</u>

[4] Centro Nacional del Hidrógeno. (2021). ¿Qué es el hidrógeno?

https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/#tab-id-3

[5] National Geographic España. (2022, septiembre). *Héctor Rodríguez: Propiedades del hidrógeno.* 

https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedadeshidrogeno-h\_18653 [6] Asociación Española del Hidrógeno. (2022). Tipos de hidrógeno.

https://www.aeh2.org/hidrogeno/

[7] CIC EnergiGUNE. (2022, mayo). John Kilner: Métodos de producción de hidrógeno y sus colores.

https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogenocolores

[8] Iberdrola. (2022). Compromiso social

https://www.iberdrola.com/compromiso-social/transicion-justa

[9] Iberdrola. (2022). Qué es un electrolizador y cómo funciona: la electrólisis

https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/electrolizador

[10] Transición Energética. (2022). *Tipos de electrolizadores*.

<u>https://www.transicionenergetica.es/vectores-</u> energeticos/electrolizadores/

[11] Nanjun Chen, Sae Yan Paek, Ju Yeon Lee, Jong Hyeong Park, Young Moo Lee, y So Young Lee. (2021). High-performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A cm<sup>-2</sup> and a durability of 1000 hours. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 6338.

http://rsc.li/ees

[12] Manual de TRNSYS 18. A TRaNsient SYstem Simulation program. Volume 4 Mathematical Reference. (2018). Øystein Ulleberg: Subroutine Type 160. Advanced Alkaline Electrolyzer.

[13] Centro Nacional del Hidrógeno. (2021). ¿Qué es una pila de combustible?

https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/

[14] TECPA Ingeniería y Medio Ambiente. (2023, enero). David Nuevo: La pila de combustible.

https://www.tecpa.es/pila-combustible/

[15] Manual de TRNSYS 18. A TRaNsient SYstem Simulation program. Volume 4 Mathematical Reference. (2018). Øystein Ulleberg: Subroutine Type 170. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC).

[16] ARIEMA Energía y Medioambiente S.L. (2019, agosto). TresCantos: *El hidrógeno como vector energético.* 

https://www.ariema.com/usos-y-aplicaciones-del-hidrogeno

[17] ARIEMA Energía y Medioambiente S.L. (2019, julio). Rubén Pozo Baquero: Sistemas de Almacenamiento de Hidrógeno.

https://www.ariema.com/almacenamiento-de-h2

[18] Jing Yao, Pengfei Zhu, Leilei Guo, Lian Duan, Zaoxiao Zhang, Sandra kurko y Zhen Wu. (2020). A continuous hydrogen absorption/desorption model for metal hydride reactor coupled with PCM as heat management and its application in the fuel cell power system. *Elsevier*.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.089

[19] Aruna, R., y Jaya Christa, S.T. (2019). Modeling, system identification and design of fuzzy PID controller for discharge dynamics of metal hydride hydrogen storage bed. *Elsevier*.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.238