

CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLIZADORES.

Viviana A. Venturino, María Verónica Lare, Facundo Gras
Facultad Regional Concordia – Universidad Tecnológica Nacional (UTN – FRCon)
e-mail: hidrogeno@frcon.utn.edu.ar

Resumen

El objetivo de este trabajo es la identificación y caracterización de equipos generadores de hidrógeno (electrolizadores) de potencia industrial, vía electrólisis de agua, de tecnología adecuada para el funcionamiento a potencia variable y/o intermitente. Conforme al estudio de la factibilidad técnica de la producción de hidrógeno electrolítico, por medio de excedentes hídricos estacionales no comercializados o despachados a la red y solar fotovoltaica como energía primaria, en pos de solucionar los problemas que acarrea la demanda energética en horas pico existentes en nuestra región. Para ello, se requerirá de una tecnología precisa de electrolizadores que puedan operar a tanto a potencia variable como intermitente y así obtener una calidad del producto con determinada pureza, apto para la reconversión en energía eléctrica, vía celdas de combustible (Fuel Cells), la cual será inyectada a la red de distribución atendiendo a las exigencias del sistema, suavizando la curva de carga. Para lo cual, se requerirá de una "Smart Grid" (SG) para el correcto gerenciamiento del sistema eléctrico. Actualmente, la industria de la fabricación de electrolizadores ha conseguido una fuerte evolución, que podría facilitar el uso de las renovables directamente acopladas al electrolizador, como sería el caso aplicable a nuestra región.

Palabras Claves: electrolizadores, potencia variable, potencia intermitente.

Introducción

Desde hace algunos años nuestro país viene sufriendo problemas en el abastecimiento de energía eléctrica, ocasionadas por el desfase entre Generación vs. Demanda. Estas crisis dentro del sector eléctrico han llevado a una fuerte consideración sobre el estudio de otras fuentes de generación, lo cual consiste en la implementación de fuentes renovables, es decir, uso de fuentes renovables dentro de la matriz energética nacional. Esto último, por las características particulares de estas fuentes, técnicamente hablando, intermitencia y/o fluctuaciones e impredecibilidad causado por el recurso primario del cual dependen para la generación de energía eléctrica, como es el viento y el sol. Esto hace de que la implementación de la energía solar y eólica, no sea de aplicación directa de la tecnología, para ello se requiere de una adecuación y/o modificación de la red actual de transporte de la energía, tanto en lo físico-técnico, como sería los aspectos de ingeniería propiamente dicho, sino también, desde un aspecto operativo sobre el despacho, lo que involucra trabajar sobre un nuevo sistema de medición, esto sería a tiempo real, provocando nuevos conceptos que abarcan desde la operación y despacho hasta el mercado energético. Es decir, la implementación de un gerenciamiento inteligente de la red eléctrica (Smart Grid) es una requisitoria para la incorporación de las fuentes renovables en la matriz energética nacional. Desde un aspecto técnico desde las operaciones del despacho, contar con una reserva (Backup) es de fundamental importancia para lograr la estabilidad y seguridad del sistema eléctrico. Para ello la posibilidad de generar hidrógeno electrolítico, con excedentes hídricos no despachados y energía solar fotovoltaica, acumularlo para luego ser reconvertidos y despachados a la red en las horas picos, por medio de celdas de combustible hidrógeno (Fuel Cells); daría como resultado, satisfacer a la demanda y lograr estabilidad en sistema que ocasionarían los niveles de penetración de los distintos grupos generadores de origen renovables ^[1], que recientemente han adquirido una definida participación dentro del mercado eléctrico de nuestro país.

Objetivos

Identificar, por medio de la clasificación y caracterización de generadores de hidrógeno, los generadores más apropiados para la utilización con fuentes de energía de origen renovables, es decir, potencia variable y/o intermitente. Los niveles de potencia a considerar son industrial, por encima de los 100 kW nominales.

Proceso de electrólisis.

Nomenclatura

ΔG	=	237 kJ/mol	Entalpía libre de reacción .
F	=	96494 As/mol	Constante de Faraday .
\ddot{A}	=	0,01036 mgr / As	Equivalente electroquímico del Hidrógeno.
ρ_H	=	0,08988 kg / m ³	Densidad de Hidrógeno.
L_{HV}	=	10,8 MJ/m ³ (3,086 kWh/m ³)	Poder Calorífico Inferior del Hidrógeno.
U_{th}		Volt	Diferencia de potencial standard de electrodo
m_{H_2}		mgr	Masa de la producción generada por electrólisis
I_{op}		A	Corriente de operación.
t		sec	Tiempo
V_{H_2C}		ml	Volumen de Hidrógeno generado por celda.
V_{th}		m ³ /h	Volumen calculado.
η_{el}			Eficiencia del electrolizador.
P_e		kW	Potencia de alimentación del electrolizador.
C			Número de celdas del equipo seleccionado.

Cálculo teórico de la tensión en la celda que es es el mínimo voltaje requerido para iniciar el proceso de electrólisis, viene definido por la ecuación (1)

$$U_{th} = \Delta G / F = 1,228 V \quad (1)$$

Cálculo del volumen teórico, ecuación (4), Ley de Faraday:

$$m_{H_2} = \ddot{A} * I_{op} * t \quad (2)$$

$$V_{H_2C} = m_{H_2} / \rho_H \quad (3)$$

$$V_{th} = V_{H_2C} * C \quad (4)$$

Para ejemplificar la metodología de cálculo, inicialmente se consideró un período de tiempo de 120 seg en ecuación (2) y luego se lo extendió a una hora, para calcular los volúmenes específicos, ecuación (3), correspondientes a las distintas variaciones de corriente.

Eficiencia del Electrolizador

En la ecuación (5) se considera el Poder Calorífico Inferior del Hidrógeno (LHV) ^[2], por ser la mínima cantidad de energía utilizada en el proceso de electrólisis para producir gas H₂:

$$\eta_{el} = V_{th} * L_{HV} / P_e \quad (5)$$

La cinética de las reacciones

Los fenómenos cinéticos de las reacciones electroquímicas, tienen lugar en la superficie de los electrodos, donde se producen puntos de "triple contacto", por concurrir allí tres diferentes estados de agregación (sólido-líquido-gaseoso). Las distintas reacciones que ocurren sobre estas superficies, son de naturaleza diversa, y todas contribuyen a la generación de pérdidas irreversibles, llamadas de polarización, sobrevoltaje o sobretensión. Entre las distintas fuentes de estas pérdidas, pueden citarse:

1. La influencia de la temperatura sobre los procesos de catálisis, llamados “de activación catalítica“, donde un incremento en este parámetro activa otras reacciones, generando subproductos. Con un aumento de temperatura favorecemos a los procesos catalíticos reduciendo, de esta manera, los sobrevoltajes pero con la consecuencia de acelerar la degradación de los materiales. Mediante la Ecuación de Entalpía Libre resulta posible calcular la dependencia con la temperatura, que en el caso de electrólisis de agua es de $-0,85 \text{ mV}/^\circ\text{K}$.
 2. La concentración de sobretensión, causada por procesos de difusión, por gradiente de presión, y por porosidad de los materiales (de acuerdo con la Teoría de Difusión de los Gases), y que produce cambios en los valores admisibles de permeabilidad de la membrana.
 3. La reacción de sobretensión, que aparece inicialmente cuando se producen reacciones químicas simultáneas, cambiando las características de la interfase electródica, con el correspondiente cambio en las condiciones de operación.
 4. La resistencia eléctrica, presente también aquí por las existencia de materiales de carácter resistivos en la celda electrolítica.
- Los factores mencionados anteriormente contribuyen a las pérdidas por sobrevoltaje, lo que manifiesta que la característica lineal existente entre la corriente y la tensión aplicada difiere en la realidad, convirtiéndose en una nueva característica no lineal de acuerdo a la Fig 1.

La relación que vincula a la corriente actuante con las pérdidas, es la Ecuación de Tafel (6). De la misma se pueden obtener los valores de la variaciones de potencial expresando las pérdidas ^[2] y en donde a y b son constante que dependen de los materiales.

$$n_D = a + b \cdot \log(i) \quad (6)$$

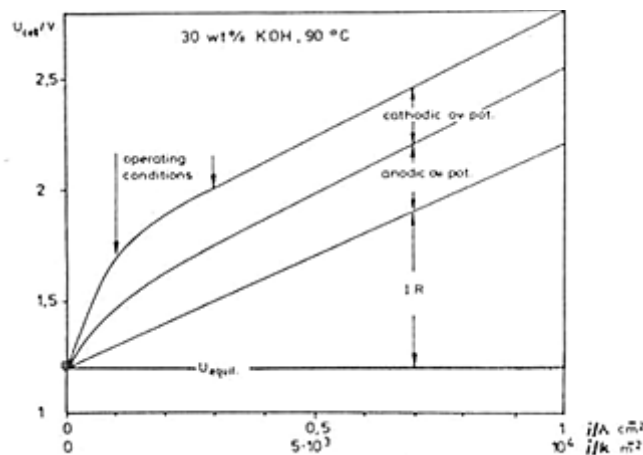


Fig.1 Correlación entre el voltaje de celda y densidad de corriente para electrolizadores. La resistencia interna es aproximadamente de $1 \Omega \text{ cm}^2$

Metodología

Se realizó una búsqueda explorativa sobre la oferta de los distintos fabricantes proveedores de electrolizadores a potencia variable y nivel industrial ^{[3][4]}.

El estudio se enfoca sobre dos tecnologías de electrolizadores, alcalinos de baja presión (Fig.2) y PEM (Proton Exchange Membrane) (Fig. 3), este último posee electrolito sólido, en vez de líquido como es el alcalino, lo que facilita y reduce los costos de instalación.

Estas dos tecnologías están actualmente, y en continuo desarrollo, siendo implementados en sistemas de generación de hidrógeno con fuentes primarias intermitentes y/o variables, directamente acopladas a las mismas. Lo cual es posible mediante, la combinación de los nuevos diseños del generador en si sumado a las nuevas estrategias de operación de los mismos, “Power

to Gas”^[5], nuevo concepto que involucra diseño y gerenciamiento^[6], dando como resultado estabilidad de la red de energía con altos niveles de penetración de fuentes renovables, aprovechamiento de la red de gas natural y generación de hidrógeno a gran escala y más competitivo como combustible, al poder operar unidades de generación por encima de los 500 kW de potencia, la cual es variable, sin comprometer la vida útil del equipo y generando un producto de alta pureza, útil para la reconversión en energía eléctrica.

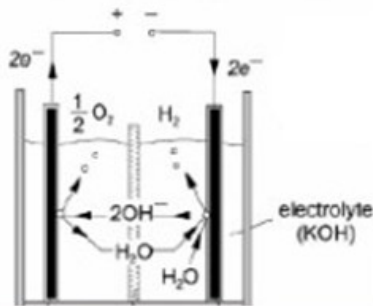


Fig. 2 - Electrolisis alcalina

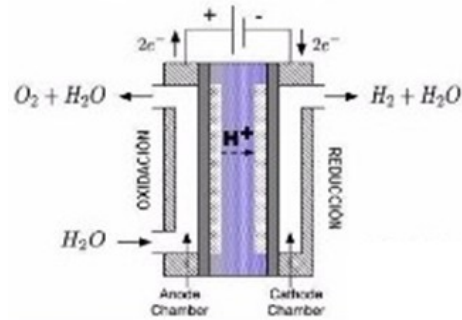


Fig.3- PEM - Proton Exchange Membrane

Dentro del rango de operación, electrolizadores alcalinos atmosféricos (hasta 60 bar), que es del orden y común a todos los fabricantes, va del 16% al 100% de su potencia nominal la operación a potencia variable o intermitente es posible^[7], siempre y cuando se controlen los parámetros determinantes del proceso (electrólisis) presión y temperatura; por debajo de ese 16%, el nivel de oxígeno en el lado de hidrógeno aumenta considerablemente, lo cual también es peligroso por la formación de mezclas peligrosas, que hace que la pureza de hidrógeno generado disminuya convirtiéndose en no apto para la reconversión por medio de celdas de combustibles.

Asociado a los fenómenos de transferencia de masa, es la presión diferencial, generada sobre ambos lados de la membrana (de intercambio iónico polimérica, comercialmente Zirfon[®]) que producen una fatiga sobre la misma y un rápido deterioro de ésta. Actualmente ^[8] se están desarrollando membranas con nuevos materiales y estructuras (porosidad y rugosidad) que las hacen más resistentes y altamente permeables a los iones ⁻OH (disminución pérdidas resistivas), por consiguiente, se trata de lograr mayor estabilidad, tanto a los esfuerzos mecánicos como a la agresión química, ya que el medio es de KOH, normalmente trabajando al 25 a 40%w.

En términos de eficiencia del electrolizador, donde están presentes o contempladas todas las pérdidas que se producen en la maquina; están regidas por la ecuación Tafel. Donde se ve claramente que las pérdidas llamadas óhmicas se pueden reducir utilizando una configuración del Stack, o tipo de generador, bipolar (Fig. 5) y “Zero-Gap” ^[9] (Fig.6) en donde se dispone de platos, de un lado cátodo y del otro ánodo, en medio el separador o membrana, en disposición tipo filtro prensa ^[10]. Esto hace que la distancia interelectródica sea la mínima y así disminuyen las pérdidas óhmicas, cosa que no ocurre en un stack monopolar (Fig.4), utilizados en operación continua.

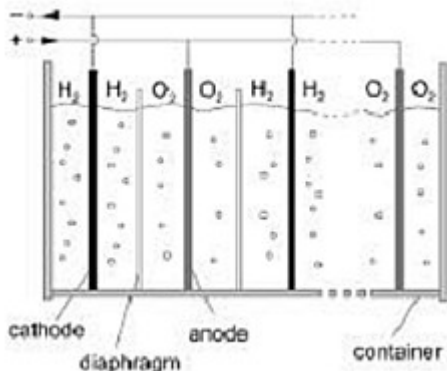


Fig. 4- Monopolar

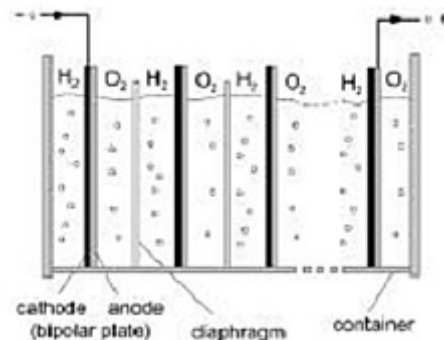


Fig. 5- Bipolar

Principio de diseño de electrolizador alcalino

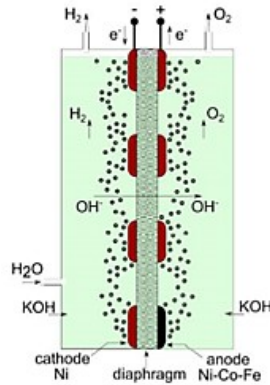


Fig. 6 - Geometría Zero - Gap

Los sobrepotenciales, asociados con la disminución de la superficie de los electrodos, causado por el acumulamiento de “burbujas”, producen una fuerte caída de la eficiencia, dando como resultado más requerimiento de energía para iniciar el proceso. Este fenómeno, muy estudiado, se ve mitigado con tratamientos superficiales de los electrodos y nuevos materiales empleados en las aleaciones, más económicos y no del grupo de Pt, los cuales son muy costosos. Industrialmente el Raney Ni es el material preferido por los fabricantes, a los cuales recientemente se les ha hecho tratamiento superficial por plasma^[11], por ejemplo, con especies (Wolframio, tierras raras, Ir) que aumentan la actividad catalítica, capaces de iniciar el proceso con menor energía. Conjuntamente, la utilización de un sistema de recirculación de electrolito, favorecería el desprendimiento de las capas de burbujas que disminuyen la superficie electródica, a la vez de mantener la homogeneidad del fluido, favoreciendo la transferencia de masa, pero este sistema aumenta los costos de implementación, en la mayoría de los equipos la recirculación se realiza por convección natural, es más económico.

La operación intermitente, para estos electrolizadores con materiales de electrodos que superan los 400 micro Amper/cm², corrientes de colector elevadas, materiales poliméricos de alta resistencia en el armado del Stack (arquitectura), Zero-Gap, membranas de alta performance y todo en cuanto a diseño electromecánico se refiere, en pos de aumentar la eficiencia refiere^[12], aún hoy día esta tecnología ofrece algunos inconvenientes, sobre todo en “stand by” y numero de ciclos “on/off”, estipulado por cada fabricante. Bajo el ciclo “stand by” aparecen perdidas relacionadas con la temperatura ya que la maquina se debe mantener con cierta temperatura y presión. Por efecto de la frecuencia eléctrica, en los ciclos de “on/off”, se produce una degradación del electrodo positivo de Ni, con la consecuente destrucción de la superficie activa del mismo. En el ciclo de carga (turned On), se presenta la formación de NiOOH para luego reducirse Ni(OH)₂ en el ciclo “turned Off”, la velocidad de repetición conlleva a la destrucción del electrodo. Algunos fabricantes proponen aditivos como el molibdeno para conservar el voltaje de electrodo y prevenir la degradación.

Como consecuencia, la operación continua es la mejor opción, por ende el concepto de Power to Gas, asegura de alguna manera esta continuidad en la operación del electrolizador. Algunos fabricantes proveen módulos de electrolizadores, por niveles de energía, los cuales se pueden ir incorporándose de acuerdo a la generación renovable a tiempo real.

Los electrolizadores tipo PEM operando a potencia variable, entre el 10 y el 100%, se puede decir que no presentan problemas en cuanto potencia variable y/o intermitente, ya que esto poseen electrolito sólido, por ende todos los fenómenos asociados con la transferencia de masa desaparecen, el inconveniente en este punto son los ciclos “on/off”, que reducen rápidamente el ciclo de vida que de por si es más corto que en el caso de los alcalinos atmosféricos ^[13]. Otro inconveniente es el costo de fabricación, por poseer materiales del grupo Pt, razón por la cual, no se fabrican a nivel industrial, aproximadamente hasta 50 kW, aunque actualmente Siemens propone equipos PEM de más potencia en el corto plazo.

Conclusiones

De lo visto anteriormente, donde se ha logrado un acople directo entre electrolizador y fuentes primarias renovables, conforme a los nuevos diseños de Stack, nuevos materiales y novedosas estrategias de operación del electrolizador, se puede ver que los equipos utilizados a nivel industrial o de gran porte son los “electrolizadores alcalinos atmosféricos”, con determinados conceptos de diseño (Zero-Gap, tratamiento superficial de electrodos con materiales catalizadores, 400 micro A/cm² o más de densidad de corriente por superficie de electrodos, mayores corrientes de colector y asociados a éstos, equipos periféricos de control potencia, temperatura, presión, porcentaje de KOH, velocidad de fluido de electrolito, etc., es decir un adecuado sistema de control, lo suficientemente robusto, para mantener estable la “cinética de reacción” seguida de una respuesta dinámica, en función de la velocidad de variación de la potencia de entrada, otorgado por la fuente primaria renovable.

Si bien los equipos PEM son más versátiles, es decir menos equipos periféricos, a nivel industrial, todavía está en desarrollo y son más costosos que los alcalinos y poseen ciclos de vida más cortos. Pero en aplicaciones, de menor potencia o estacionarias, se podrían considerar, de hecho son utilizadas casi exclusivamente para esta aplicaciones.

Bibliografía

- [1] Barton, John, and Rupert Gammon. “The Production of Hydrogen Fuel from Renewable Sources and Its Role in Grid Operations.” *Journal of Power Sources* 195, no. 24 (December 15, 2010):
- [2] Carl-Jochen Winter and Jochin Nitsch; *Hydrogen as an Energy Carrier, Technologies, System, Economy*; Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1988, ISBN 0-387-18896-7.
- [3] www.enertrag.com
- [4] <http://www.hydrogenics.com/technology-resources/hydrogen-technology/electrolysis>
- [5] Götz, Manuel, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, and Thomas Kolb. “Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review.” *Renewable Energy* 85 (January 2016): 1371–90.
- [6] Gahleitner, Gerda. “Hydrogen from Renewable Electricity: An International Review of Power-to-Gas Pilot Plants for Stationary Applications.” *International Journal of Hydrogen Energy* 38, no. 5 (February 2013): 2039–61.
- [7] Ursúa, Alfredo, Luis Marroyo, Eugenio Gubía, Luis M. Gandía, Pedro M. Diéguez, and Pablo Sanchis. “Influence of the Power Supply on the Energy Efficiency of an Alkaline Water Electrolyser.” *International Journal of Hydrogen Energy* 34, no. 8 (May 2009): 3221–33.
- [8] Otero, Jesus, Javier Sese, Igor Michaus, Maria Santa Maria, Eugenio Guelbenzu, Silvia Irusta, Isabel Carrilero, and Manuel Arruebo. “Sulphonated Polyether Ether Ketone Diaphragms Used in Commercial Scale Alkaline Water Electrolysis.” *Journal of Power Sources* 247 (February 2014): 967–74.
- [9] Pletcher, Derek, and Xiaohong Li. “Prospects for Alkaline Zero Gap Water Electrolysers for Hydrogen Production.” *International Journal of Hydrogen Energy* 36, no. 23 (November 2011)
- [10] Seetharaman, Swaminathan, Subash Chandrabose Raghu, and Kambiz Ansari Mahabadi. “Enhancement of Current Density Using Effective Membranes Electrode Assemblies for Water Electrolyser System.” *Journal of Energy Chemistry* 25, no. 1 (January 2016): 77–84.
- [11] Chade, Daniel, Leonard Berlouis, David Infield, Andrew Cruden, Peter Tommy Nielsen, and Troels Mathiesen. “Evaluation of Raney Nickel Electrodes Prepared by Atmospheric Plasma Spraying for Alkaline Water Electrolysers.” *International Journal of Hydrogen Energy* 38, no. 34 (November 2013): 14380–90.
- [12] Kuleshov, V.N., N.V. Kuleshov, S.A. Grigoriev, E.Y. Udris, P. Millet, and A.S. Grigoriev. “Development and Characterization of New Nickel Coatings for Application in Alkaline Water Electrolysis.” *International Journal of Hydrogen Energy* 41, no. 1 (January 2016): 36–45.
- [13] Smolinka, Tom, Emile Tabu Ojong, and Jürgen Garche. “Hydrogen Production from Renewable Energies—Electrolyzer Technologies.” In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, 103–28. Elsevier, 2015.