

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

***ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE DE
TECNOLOGÍAS RENOVABLES PARA LA
SIMULACIÓN DEL PROCESO DE
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE***

Estudiante
Director/Directora
Departamento

Curso académico

Juaristi García, Laura
Requies Martínez, Jesús María
Ingeniería Química y del Medio
Ambiente
2021/2022

Bilbao, 18 de septiembre de 2022

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

RESUMEN

Debido a la creciente necesidad en la reducción de contaminantes nocivos en la atmósfera y con el objetivo principal de mejorar el medio ambiente, las tecnologías de obtención de energía renovable están cada vez más desarrolladas e implementadas y aportan unos beneficios ambientales muy significativos. Entre estos métodos, destaca favorablemente la electrólisis mediante electrolizadores alcalinos, AEL, que se emplea para producción de hidrógeno verde. Este proceso químico, junto con el de los electrolizadores de membrana polimérica, PEM, es el más desarrollado a nivel industrial y se prevé que sea el futuro en cuanto a obtención de este producto.

En esta memoria se describe la simulación de una planta de electrólisis llevada a cabo mediante el software industrial ASPEN PLUS, con el objetivo de determinar, en primer lugar, si es válido para trabajar a condiciones industriales, y, en segundo, para optimizar las condiciones de operación. Así, mediante este programa se ha determinado la viabilidad real del electrolizador simulado y se han logrado las condiciones de operación óptimas para su correcta operación, además de analizar la eficiencia energética y el coste económico del mismo.

Palabras clave: hidrógeno verde, electrólisis, electrolizador alcalino, simulación, ASPEN PLUS

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

ABSTRACT

Due to the increasing need to reduce harmful pollutants in the atmosphere, and with the main objective of improving the environment, technologies for obtaining renewable energy are increasingly being developed and implemented and provide very significant environmental benefits. Among these methods, electrolysis using alkaline electrolysers, AE, that can be used to produce green hydrogen, stands out favourably. This chemical process, together with the polymeric membrane electrolysers, PEM, is the most developed at an industrial level, and it is expected to be the future in terms of obtaining this product.

This work describes the electrolysis plant simulation using the ASPEN PLUS chemical processes simulation software, with the aim of determining, first, if it is valid to work under industrial conditions, and, second, to optimize the operating conditions. Thus, through this program the real viability of the simulated electrolyser has been determined and the optimal operating conditions for its correct operation have been achieved, in addition to analysing its energy efficiency and economic cost.

Key words: Green hydrogen, electrolysis, alkaline electrolyser, simulation, ASPEN PLUS

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

LABURPENA

Atmosferako kutsatzaile kaltegarriak murrizteko premia gero eta handiagoa izanda eta ingurumena hobetzea helburu nagusia izanda, energia berriztagarriak lortzeko teknologiak gero eta gehiago garatzen eta ezartzen ari dira eta ingurumen-onura oso nabarmenak ematen dituzte. Metodo horien artean, elektrolizatzaile alkalinoen, EA, bidezko elektrolisia nabarmentzen da, hidrogeno berdea ekoizteko erabiltzen dena. Prozesu kimiko hau, mintz polimerikoko elektrolizagailuekin batera, PEM, industria mailan garatuena da eta produktu hori lortzeko etorkizuna izatea espero da.

Lan honek ASPEN PLUS software industrialaren bidez egindako elektrolisi planta baten simulazioa deskribatzen du, lehenik eta behin, industria-baldintzetan lan egiteko balio ote duen zehazteko, eta, bigarrenik, funtzionamendu-baldintzak optimizatzeko. Horrela, programa honen bidez, simulatutako elektrolizagailuaren benetako bideragarritasuna zehaztu da eta funtzionamendu-baldintza optimoak lortu dira, bere eraginkortasun energetikoa eta kostu ekonomikoa aztertzeaz gain.

Hitz gakoak: hidrogeno berdea, elektrolisia, elektrolizatzaile alkalinoa, simulazioa ASPEN PLUSA

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	CLASIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO	1
1.1.1	HIDRÓGENO GRIS	2
1.1.1.1	Reformado con vapor	3
1.1.1.2	Gasificación del carbón	4
1.1.1.3	Oxidación parcial.....	5
1.1.1.4	Reformado autotérmico	6
1.1.2	HIDRÓGENO AZUL.....	7
1.1.3	HIDRÓGENO VERDE	10
1.1.3.1	Procesos de la biomasa	12
1.1.3.2	Procesos del agua	18
1.1.4	OTROS COLORES DEL HIDRÓGENO	24
1.1.4.1	Hidrógeno turquesa.....	24
1.1.4.2	Hidrógeno morado o rosa	25
1.1.4.3	Hidrógeno “aqua” e hidrógeno blanco	26
1.2	ELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE	27
2.	OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO	28
3.	BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO	29
4.	METODOLOGÍA.....	30
5.	PROCESOS Y RESULTADOS DEL PROYECTO	41
5.1	VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN	41
5.2	VIABILIDAD REAL	44
5.3	COSTES DE LA PLANTA.....	52
6.	CONCLUSIONES.....	54
7.	ANEXOS.....	55
7.1	DIAGRAMA DEL PROCESO ORIGINAL	56
7.2	RESULTADOS DE TODAS LAS SIMULACIONES	57
7.3	DIAGRAMA DE GANTT DEL PROYECTO.....	61
8.	BIBLIOGRAFÍA	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación del electrolito.	33
Tabla 2. Leyenda del PID.	36
Tabla 3. Coeficientes considerados para el cálculo de la densidad de corriente.	38
Tabla 4. Coeficientes considerados para el cálculo de la difusión del hidrógeno en el oxígeno.	40
Tabla 5. Producción de hidrógeno en función de la temperatura y a presión constante de 7 bar.	41
Tabla 6. Producción de hidrógeno en función de la presión y a temperatura constante de 75 °C.	41
Tabla 7. Parámetros de operación y características del modelo Baby, de McPhy.	44
Tabla 8. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H ₂ y O ₂ de los electrolizadores P, M y H de McPhy y de las simulaciones realizadas.	45
Tabla 9. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H ₂ de los electrolizadores 10-10, 15-10 y 10-25 de Cummins y de las simulaciones realizadas. .	48
Tabla 10. Diferencia en la producción de hidrógeno entre los electrolizadores 10-10, 15-10 y 10-25 de Cummins y de las simulaciones realizadas.	50
Tabla 11. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H ₂ del electrolizador FDQ5 y de las simulaciones realizadas.	50
Tabla 12. Parámetros óptimos del electrolizador para generación de hidrógeno en condiciones industriales.	51
Tabla 13. Parámetros de cálculo de la eficiencia del sistema para las simulaciones de los modelos industriales McPhy – M a 2,5 barg y FDQ5.	51
Tabla 14. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-Baby en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 3 kW).	57
Tabla 15. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-P en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 6 kW).	57
Tabla 16. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-P en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (2,5 barg y 9 kW).	57
Tabla 17. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-M en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 14 kW).	58
Tabla 18. Caudal de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-M en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (2,5 barg y 26 kW).	58
Tabla 19. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-H en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (4 barg y 18 kW).	58
Tabla 20. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-H en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (8 barg y 60 kW).	58
Tabla 21. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-10 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (10 barg y 50 kW).	59

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

Tabla 22. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-15 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (10 barg y 75 kW).	59
Tabla 23. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-25 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (25 barg y 50 kW).	59
Tabla 24. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HFQ5 a condiciones constantes de presión, temperatura y potencia eléctrica (50 barg, 90 °C y 10 kW).....	59
Tabla 25. Caudales de las corrientes de salida H ₂ -OUT y O ₂ -OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HFQ5 a condiciones constantes de presión, temperatura y potencia eléctrica (50 barg, 90 °C y 40 kW).....	60

LISTA DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Procesos de obtención de Hidrógeno Gris.	2
Figura 2. Diagrama de bloques del reformado con vapor.	4
Figura 3. Diagrama de bloques de la gasificación.	5
Figura 4. Diagrama de bloques de la oxidación parcial a partir del metano.	6
Figura 5. Diagrama de bloques del proceso de Captura, Uso y Almacenamiento del Carbono.	8
Figura 6. Diagrama de bloques de las etapas de la captura del dióxido de carbono: (1) Captura tras WGS; (2) Captura tras purificación de gases; (3) Captura tras combustión en el reformador.	9
Figura 7. Procesos de obtención de Hidrógeno Verde.	11
Figura 8. Clasificación de los procesos de conversión de la biomasa.	12
Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de gasificación.	14
Figura 10. Diagrama de bloques de la pirólisis de la biomasa.	15
Figura 11. Diagrama de bloques de la fermentación oscura.	16
Figura 12. Diagrama de bloques de la combinación de procesos entre la fermentación oscura y la foto-fermentación.	17
Figura 13. Electrolizador de Agua Alcalina.	20
Figura 14. Electrolizador de Membrana Polimérica.	20
Figura 15. Electrolizador de óxido sólido.	21
Figura 16. Diagrama de bloques del proceso de termólisis con energía solar como fuente térmica.	23
Figura 17. Diagrama de bloques del proceso de obtención de hidrógeno a través de la fotólisis.	24
Figura 18. Diagrama de bloques de la pirólisis del metano.	25
Figura 19. Origen del hidrógeno y su denominación por colores.	26
Figura 20. Primera ventana tras configurar una nueva simulación en el Aspen Plus. ...	31
Figura 21. Unidades de operación disponibles en el Aspen Plus.	31
Figura 22. Símbolos para llevar a cabo la simulación en Aspen Plus.	32
Figura 23. Diagrama de proceso de la planta electrolítica alcalina desarrollada por el grupo de investigación en el Aspen Plus.	33
Figura 24. Diagrama de proceso de la planta electrolítica modificado y aplicado a lo largo del Trabajo de Fin de Máster.	35
Figura 25. Caudal de H ₂ y difusión de hidrógeno en oxígeno, HTO, en función de la densidad de corriente, a diversas temperaturas y a presión constante de 7 bar. Superior: resultados de la simulación. Inferior, resultados del artículo.	42
Figura 26. Caudal de H ₂ y difusión de hidrógeno en oxígeno, HTO, en función de la densidad de corriente, a diversas presiones y a temperatura constante de 75 °C. Superior: resultados de la simulación. Inferior, resultados del artículo.	43
Figura 27. Producción de hidrógeno y oxígeno en función de la temperatura, a presión (1 barg) y potencia eléctrica (3 kW) constantes.	44
Figura 28. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la potencia eléctrica y a presión contante (1 barg) entre los electrolizadores McPhy P y M y el modelo simulado.	47
Figura 29. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la potencia eléctrica y a presión contante (2,5 barg) entre un los electrolizadores McPhy P y M y el modelo simulado.	47

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

Figura 30. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la presión entre los electrolizadores M y H y el modelo simulado. Parámetros de operación: 14 kW de potencia eléctrica y 1 barg (modelo M); 18 kW y 4 barg (modelo H).	48
Figura 31. Comparativa de la producción de hidrógeno en función de la potencia eléctrica y a presión constante (10 barg) entre los electrolizadores HySTAT 10-10 (50 kW) y HySTAT 15-10 (75 kW) y el modelo simulado.	49
Figura 32. Comparativa entre la eficiencia energética de la planta con un sistema de refrigeración cerrado y uno abierto, para los modelos FDQ5 y McPhy-M.	52
Figura 33. Comparativa del coste económico del ventilador en los modelos FDQ5 y McPhy-M.	53

LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURA Y UNIDADES

Símbolos

A_{cell}	Área activa de la celda, cm^2
a	Constante que indica el volumen de un mol de gas en condiciones de operación normales, a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 bar; su valor es 22,414 L/mol
aq	Acuoso
C_{m,H_2}	Caudal molar de hidrógeno obtenido, kmol/h
C_i	Parámetro relacionado con la pureza del gas (temperatura)
d_i	Parámetro relacionado con la resistencia óhmica (presión)
e^-	Electrón
E_c	Ecuación
E_i	Parámetro relacionado con la pureza del gas (presión)
f_i	Parámetro relacionado con la eficiencia de Faraday
g	Gas
H^+	Protón
i	Densidad de corriente, A/cm^2
I	Intensidad, A
l	Líquido
N	Número de celdas del electrolito
O_2^-	Ión de oxígeno
OH^-	Ión de hidróxido
P	Presión, bar
p^+	Fotón
p_H	Medida de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa
P_N	Presión normal, 1 bar
P_{STACK}	Presión de operación del sistema, bar
Q_{E,H_2}	Caudal de hidrógeno en condiciones estándar de operación, m^3/h
Q_{H_2}	Caudal de hidrógeno en condiciones normales de operación, Nm^3/h
Q_{H_2O}	Caudal de agua en condiciones normales de operación, Nm^3/h
Q_{O_2}	Caudal de oxígeno obtenido en condiciones normales de operación, Nm^3/h
R	Constante universal de los gases ideales, $0,082 \frac{atm\ L}{mol\ K}$
r_i	Parámetro relacionado con la resistencia óhmica (temperatura)
S	Coefficiente para la sobretensión en los electrodos, V
s	Sólido
t	Coefficiente para la sobretensión en los electrodos
T	Temperatura, $^\circ\text{C}$
T_E	Temperatura estándar, $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K)
T_N	Temperatura normal, 0°C (273 K)
T_{STACK}	Temperatura de operación de la celda electrolítica, $^\circ\text{C}$
V_{cell}	Voltaje de la celda, V
vol	Volumen
V_{rev}	Voltaje reversible, 1,23 V en condiciones de operación estándar (1 bar y $25\text{ }^\circ\text{C}$)
V_{stack}	Voltaje del electrolito, V

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

W_{FAN}	Potencia eléctrica del ventilador, W
W_{NET}	Potencia eléctrica total aplicada a la planta, W
$W_{PUMP-COOL}$	Potencia eléctrica de la bomba para enviar el agua de refrigeración a los intercambiadores, W
$W_{PUMP-H2O}$	Potencia eléctrica de la bomba de impulsión, W
$W_{PUMP-R1}$	Potencia eléctrica de la bomba para recircular el electrolito KOH al cátodo de la celda, W,
$W_{PUMP-R2}$	Potencia eléctrica de la bomba para recircular el electrolito KOH al ánodo de la celda, W,
W_{STACK}	Potencia eléctrica aplicada al electrolizador, W,

Acrónimos

ACM	Aspen Custom Modeler
AEL	Electrolizador de Agua Alcalina
BPO	Balance de Planta
CCUS	Captura, Uso y Almacenamiento del Carbono
COOL-IN	Corriente de agua para refrigerar el KOH en los intercambiadores
COOL-OUT	Corriente de agua tras la refrigeración del KOH
FAN	Ventilador de aire para enfriar el agua de refrigeración
H2O-FEED	Corriente de agua alimentada a la unidad SEP-O2
H2O-IN	Agua desionizada necesaria para la electrólisis
H2-OUT	H ₂ producido tras la eliminación del H ₂ O, producto final
H2-PROD	H ₂ obtenido tras la separación del KOH
H2-STACK	H ₂ producido en la celda
HRT	Tiempo de Retención Hidráulico
HTO	Difusión del hidrógeno en el oxígeno
IC-R1	Intercambiador de calor para enfriar el KOH separado del H ₂
IC-R2	Intercambiador de calor para enfriar el KOH separado del O ₂
LHV	Valor calorífico inferior
MDEA	Metildietanoamina
MEA	Monoetanolamina
MEC	Pila de Combustible Microbiana
O2-OUT	O ₂ producido tras la eliminación del H ₂ O, producto final
O2-PROD	O ₂ obtenido tras la separación del KOH
O2-STACK	O ₂ producido en la celda
PEM	Electrolizador de Membrana Polimérica
PEMEC	Pila Combustible de Membrana Polimérica
POM	Oxidación Parcial del Metano
POX	Oxidación parcial
PSA	Pressure Swing Adsorption
PUMP-COOL	Bomba para enviar el agua de refrigeración a los intercambiadores
PUMP-H2O	Bomba de impulsión para enviar el agua desionizada al SEP-O2
PUMP-R1	Bomba para recircular el electrolito KOH al cátodo de la celda
PUMP-R2	Bomba para recircular el electrolito KOH al ánodo de la celda
PURG-1	H ₂ O eliminado de la corriente de H ₂
PURG-2	H ₂ O eliminado de la corriente de O ₂

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

R-H2-KOH	Electrolito KOH separado del H ₂ en SEP-H2
R-INLET	Corriente de entrada a la celda del KOH recuperado
R-O2-KOH	Electrolito KOH separado del O ₂ en SEP-O2
SEP-H2	Unidad flash donde el KOH se separa del H ₂
SEP-O2	Unidad flash donde el KOH se separa del O ₂
SOEC	Electrolizador de Óxido Sólido
STACK	Celda
TRAP-H2	Unidad flash para eliminar el H ₂ O de la corriente de H ₂ separada
TRAP-O2	Unidad flash para eliminar el H ₂ O de la corriente de O ₂ separada
WGS	Water Gas Shift

Símbolos griegos

$h\nu$	Energía visible
ΔG	Energía libre de Gibbs
η	Eficiencia energética del sistema

Reactivos

C	Carbón
C ₆ H ₁₂ O ₆ CO	Glucosa
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Ácido butírico
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
Co/Mo	Cobalto/Molibdeno
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu/Zn	Cobre/Zinc
Cu-Cl	Cobre-Cloro
CuCl ₂	Cloruro de cobre
CuO	Óxido de cobre
Fe/Cr	Hierro/Cromo
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
KOH	Hidróxido de potasio
Mg-Cl	Magnesio-Cloro
N ₂	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
O ₂	Oxígeno
SnO ₂	Dióxido de estaño
SO _n	Óxido de estaño
ZnO	Óxido de zinc

1. INTRODUCCIÓN

El creciente impulso que ha logrado la tecnología de generación del hidrógeno viene fomentado por el agotamiento de los combustibles fósiles y el cambio climático que está sufriendo la tierra. Ambos aspectos están intrínsecamente relacionados ya que el cambio climático se ve gravemente incrementado debido al uso de los combustibles fósiles. Es por ello que, en las últimas décadas, el empleo de las energías renovables como la energía solar, eólica, biomasa, y más recientemente, el hidrógeno, se ha visto beneficiado e impulsado (Ahmad et al., 2021).

Las energías renovables como fuente energética son imprescindibles para reducir el calentamiento global y disminuir el aumento de la temperatura global de la tierra. Dentro de estas energías, el hidrógeno es el que mayor impulso está logrando, puesto que se considera la energía capaz de terminar con los problemas de generación que inherentemente contienen el resto de las energías renovables (Coleman et al., 2020). Las energías como la eólica, solar y marina son energías intermitentes, ya que la generación eléctrica depende de las condiciones meteorológicas de la tierra. Al contrario que éstas, el hidrógeno es una alternativa constante, dado que su producción y posterior conversión a electricidad es proveniente de otras fuentes de energía, por lo que es capaz de lograrse casi ininterrumpidamente. Además, el hidrógeno es capaz de convertirse eficientemente en energía para uso final en el transporte o en la industria sin generar emisiones de dióxido de carbono, CO₂, por lo que es considerada una energía limpia con un amplio rango de actuación y que, sin duda, puede contribuir a la disminución del cambio climático y a la promoción y expansión del sistema eléctrico renovable (Ajanovic & Haas, 2018). Estas características han impulsado el empleo del hidrógeno y lo han convertido en el principal objetivo de desarrollo, debido a considerarse una de las opciones más prometedoras para solventar los problemas medioambientales, así como imprescindible en el mix energético mundial (Nicodemus, 2018).

La tecnología del hidrógeno se ha visto fuertemente mejorada en los últimos años, a consecuencia de las mejoras realizadas, principalmente, en sectores como el almacenamiento o transporte. Aun así, lograr una producción de hidrógeno a gran escala es, sin duda, la asignatura pendiente, y alcanzar dicha tecnología supondrá el impulso necesario para establecer el hidrógeno como alternativa real y factible (Chintala, 2015). Actualmente, existen multitud de procesos, tanto renovables como no renovables, para la obtención del hidrógeno, cada uno de ellos con costes y emisiones de dióxido de carbono muy variables. El objetivo global mundial es lograr producir hidrógeno de manera renovable, para reducir tanto el coste de generación como las emisiones y el impacto ambiental. Desgraciadamente, y debido a que el empleo de fuentes renovables cuenta con una eficiencia energética muy baja y un coste de producción muy elevado, la mayoría del hidrógeno generado proviene de fuentes fósiles como el carbón o el gas natural. Este hecho provoca que en el proceso de obtención se emitan a la atmósfera grandes cantidades de gases contaminantes, lo que favorece la contaminación y el cambio climático. Por tanto, los esfuerzos de consorcios y organizaciones públicas así como de empresas privadas se encuentran orientados hacia la reducción de los costes de los procesos de cero emisiones (Mosca et al., 2020).

1.1 CLASIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO

La producción de hidrógeno, tal y como se ha mencionado anteriormente, tiene diversas procedencias y, en función de este origen, puede clasificarse de manera genérica en 3 categorías: gris, azul y verde.

El hidrógeno en todos los casos es el mismo, siendo la mayor diferencia entre ellos el proceso empleado para su obtención.

1.1.1 HIDRÓGENO GRIS

El nombre de hidrógeno gris hace referencia al hidrógeno obtenido mediante fuentes fósiles, en los que se emite dióxido de carbono a la atmósfera y no se emplean métodos de captura, uso y almacenamiento (del inglés *Carbon Capture, Utilization, and Storage*, CCUS) del gas (Yukesh Kannah et al., 2021). En función de la fuente empleada, el proceso requerido varía, siendo mayoritariamente utilizados el reformado con vapor del gas natural, la gasificación del crudo y la combustión del carbón. De acuerdo a diversas bases de datos, como la aportada por Newborough y Cooley en su artículo *Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours*, aproximadamente el 6% del gas natural y el 2% del carbón extraídos son empleados para la obtención de hidrógeno, los cuales, junto al resto de los basados en fuentes fósiles, son los responsables de emitir en torno a 830 MT de CO₂ (Newborough & Cooley, 2020). En la Figura 1 se muestran todos los procesos mediante los que se puede generar hidrógeno, así como la fuente de la que proviene. Principalmente, el hidrógeno resultante es empleado en la industria petroquímica y para la producción de amoníaco.

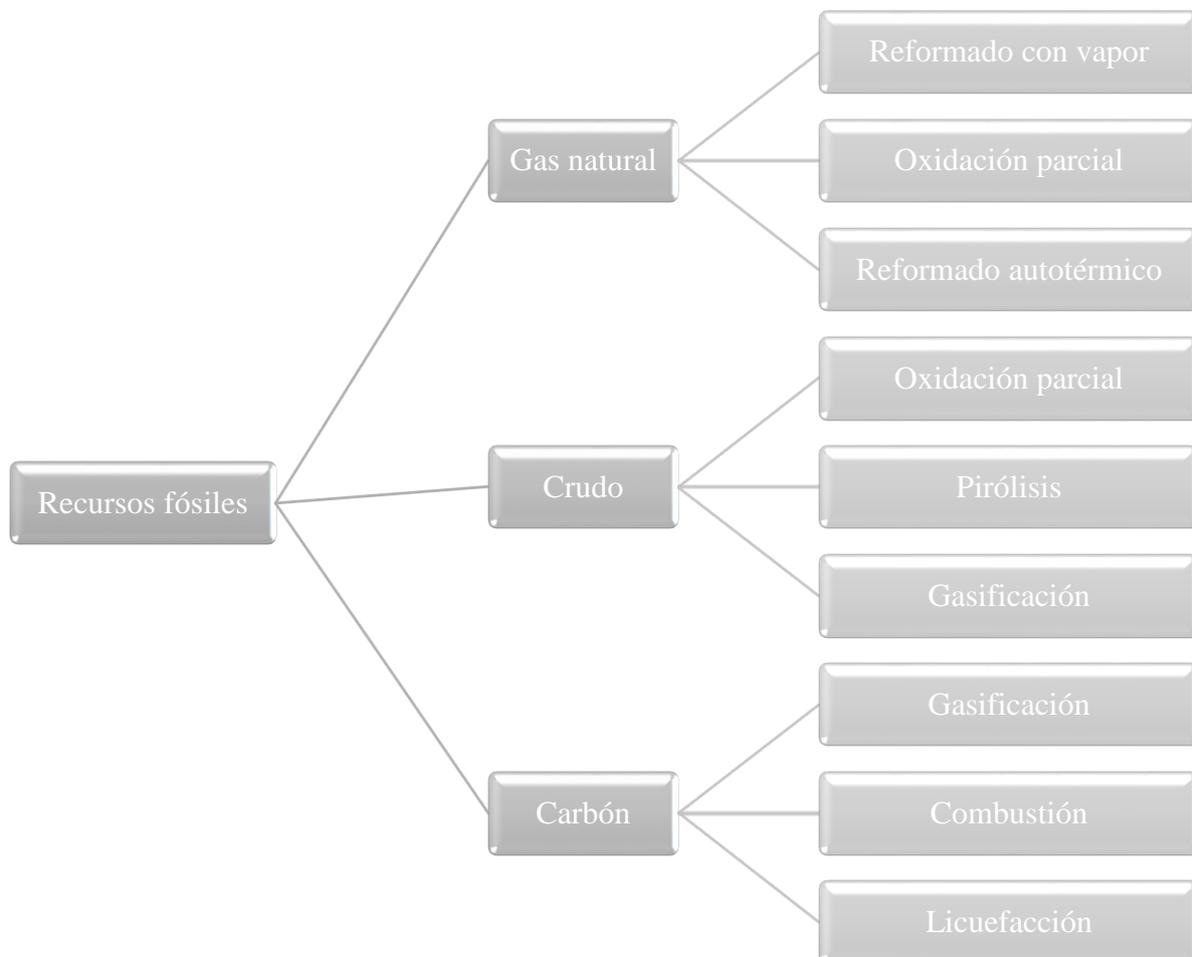


Figura 1. Procesos de obtención de Hidrógeno Gris. Adaptado de Hermesmann & Müller (2022).

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

A continuación se explicarán, brevemente, cuatro de los procesos más empleados a nivel mundial: el reformado con vapor de gas natural, la gasificación de carbón, la oxidación parcial del metano y del crudo y el reformado autotérmico del gas natural.

1.1.1.1 Reformado con vapor

El reformado con vapor de gas natural es el proceso más estabilizado a nivel mundial, y si bien no emplea ninguna técnica de disminución de gases contaminantes a la atmósfera, ofrece la alternativa más económica para producir hidrógeno. Estas plantas son capaces de albergar una capacidad de entre 50 MW y 1000 MW y cuentan con una eficiencia global del 65-70% (Spath & Mann, 2000).

Para poder llevar a cabo el reformado, inicialmente, es necesario someter al gas natural a un pretratamiento con el fin de eliminar las impurezas que pudiera contener (véase Figura 2). Tras ello, el metano reacciona con el agua previamente calentada, obteniendo gas de síntesis o *syngas*, donde el monóxido de carbono, CO, y el hidrógeno, H₂, son los principales compuestos obtenidos (Ec (1)). A continuación, el CO resultante es sometido a un proceso denominado *Water Gas Shift* (WGS, de sus siglas en inglés), donde reaccionando con agua se convierte en CO₂ y H₂ (Ec. (2)). Para concluir, esta última corriente de gas se divide en dos mediante un proceso de separación para lograr únicamente H₂, el cual, finalmente, se purifica (Ji & Wang, 2021; Ratnakar et al., 2021).



Respecto al proceso WGS, además de mencionar que se lleva a cabo en dos etapas para favorecer el principio de Le Chatelier, se suele emplear exceso de vapor para evitar así la formación de coque. Es resaltable que, ambas etapas difieren entre sí tanto en los rangos de temperatura y presión que emplean como en el catalizador que requieren. En primer lugar, tiene lugar una reacción a alta temperatura, entre 310-500 °C y bajo presiones de 25-35 bar, pudiendo ser el catalizador Fe/Cr o Co/Mo. Tras ello, se reacciona a baja temperatura, entre 190-280 °C, y, en este caso, se emplean catalizadores de CuO/ZnO o Cu/Zn (LeValley et al., 2014).

Para el proceso final de purificación, en función de la composición del gas natural inicialmente empleado, pueden ser necesarios métodos como la congelación, metanación, oxidación catalítica selectiva, adsorción por cambio de presión (del inglés *Pressure Swing Adsorption*, PSA) o sistemas de depuración de gas, entre otros (Zohuri, 2019).

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

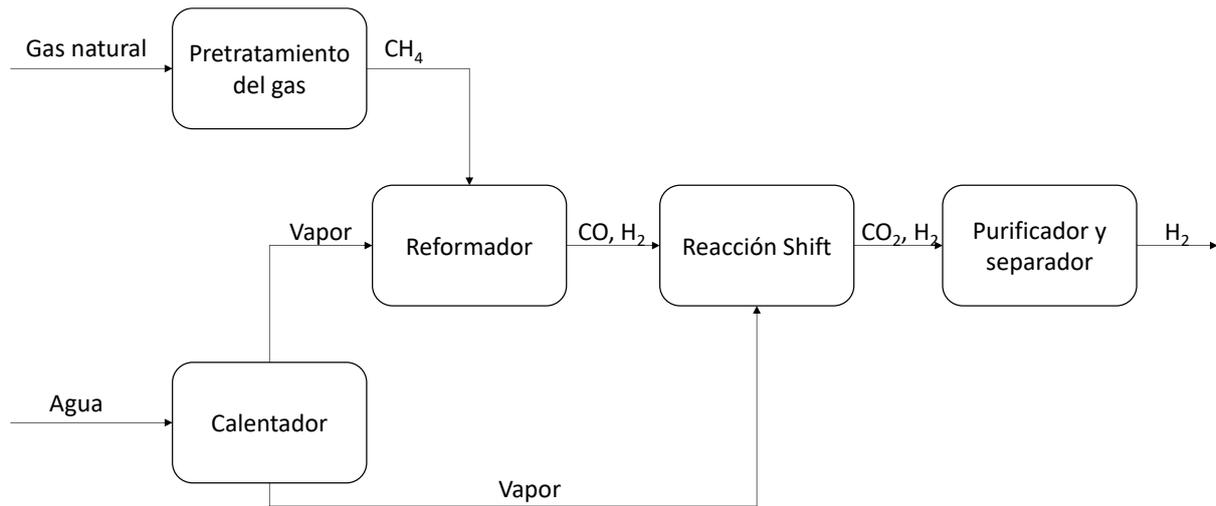


Figura 2. Diagrama de bloques del reformado con vapor. Adaptado de Ajanovic et al. (2022).

1.1.1.2 Gasificación del carbón

Otro de los grandes procesos empleados a nivel industrial es la gasificación. Este proceso se aplica tanto con el crudo como con el carbón, siendo este último recurso, gracias a sus amplias reservas a nivel mundial, el más consumido, especialmente en China (Ji & Wang, 2021).

Se clasifica en 4 tipos: lignito, sub-bituminoso, bituminoso y antracita. Mientras que las dos primeras tipologías son carbones de baja calidad, el carbón bituminoso es un carbón de media calidad y la antracita, uno de alta. Para la gasificación pueden emplearse todos los mencionados previamente, difiriendo el producto final en función de la calidad del carbón empleado (Midilli et al., 2021).

El proceso principal de la gasificación se muestra en la Figura 3. En primer lugar, el carbón es pretratado para eliminar la humedad que pueda contener y, tras ello, se introduce en el gasificador a través de un pulverizador. Para lograr el gas de síntesis necesario para la obtención de hidrógeno, el carbón introducido reacciona con oxígeno proveniente de una corriente de aire y con vapor a alta temperatura. El gas logrado se separa de los sólidos formados y se limpia, eliminando de este modo las partículas en suspensión y los compuestos de azufre, para posteriormente ser introducido en un reactor donde se lleva a cabo la reacción *Water Gas Shift*. Así, se obtiene una mezcla gaseosa compuesta de dióxido de carbono e hidrógeno, que se purifica y separa, con el principal objetivo de conseguir una única corriente pura de hidrógeno (Ji & Wang, 2021).

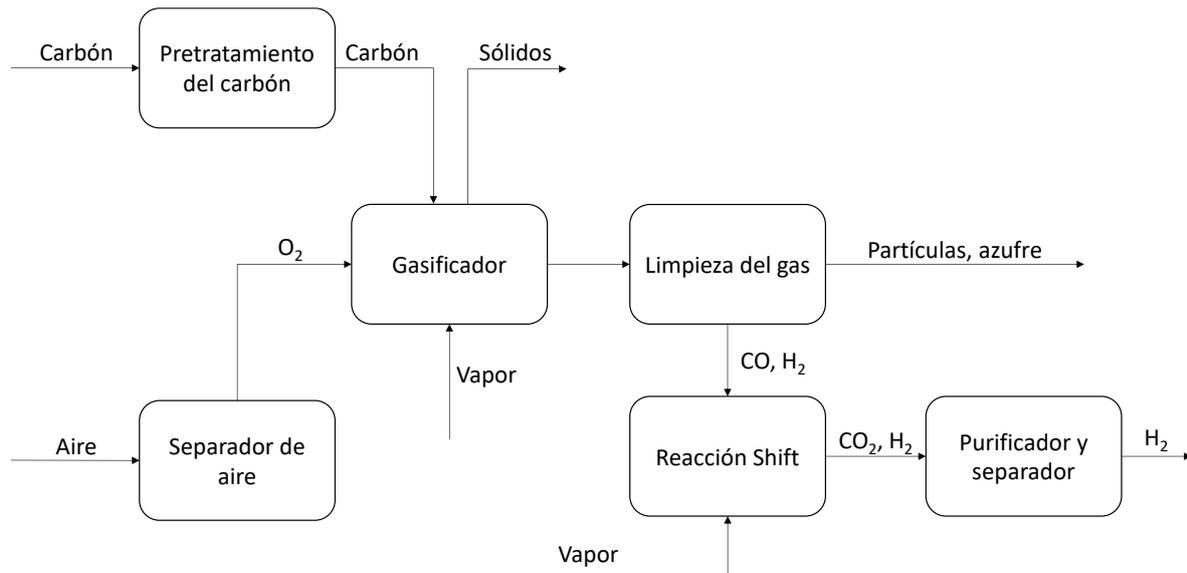
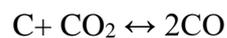
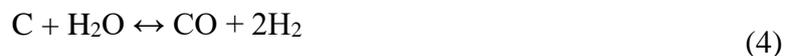


Figura 3. Diagrama de bloques de la gasificación. Adaptado de Ajanovic et al. (2022).

En el gasificador, el gas de síntesis se logra en dos etapas. En primer lugar, el aire se alimenta en el equipo provocando la oxidación parcial del carbón, lo que conduce a la creación de dióxido de carbono y a una elevación de la temperatura del gas (Ec. (3)). Después, se detiene la alimentación del aire y se inyecta vapor. Este vapor reacciona con el carbón no oxidado, produciendo monóxido de carbono e hidrógeno; y el carbón, a su vez, reacciona con el dióxido de carbono obtenido previamente para lograr aún más monóxido de carbono (Ec. (4)). Cuando la temperatura en el gasificador disminuye, se detiene la inyección del vapor y se alimenta de nuevo aire, para favorecer las reacciones.



La eficiencia global de este proceso, al igual que la del reformado con vapor, es muy elevada, del 74-85% (Dawood et al., 2020).

1.1.1.3 Oxidación parcial

La oxidación parcial se puede llevar a cabo tanto con el gas natural como con el crudo. En el primer caso, el proceso es denominado oxidación parcial del metano (del inglés *Partial Oxidation of Methane*, POM) y, en el segundo, oxidación parcial del crudo, o, simplemente, oxidación parcial (del inglés *Partial Oxidation*, POX).

En la oxidación parcial a través del crudo, POX, se emplean elevados ratios de carbón-hidrógeno, por lo que el combustible principal suele ser aceite pesado o naftas. Para llevar a cabo el proceso, se requiere una inyección de oxígeno puro en una relación estequiométrica inferior a la necesaria para la combustión total. Dicho oxígeno reacciona con el crudo introducido, lográndose una mezcla gaseosa compuesta por monóxido de carbono e hidrógeno a elevadas temperaturas, conformadas entre 1200-1350 °C (Ec. (5)), con eficiencias que se sitúan sobre el 55-75%. Después de conseguir esta mezcla gaseosa, se introduce la misma al reactor, donde se lleva a cabo el proceso *Water Gas Shift*, tras el cual, el gas obtenido se purifica y separa para lograr hidrógeno puro (Yu et al., 2021).



En cambio, si bien el proceso de la oxidación parcial del metano, POM, ocurre de igual manera que la oxidación parcial del crudo, al emplearse metano, la estequiometría posible de la reacción es una única (Ec. (6)). En este caso, se trata de un proceso exotérmico donde la propia oxidación proporciona el calor necesario de la reacción, por lo que no se requiere una fuente de calor externa. Al igual que con el crudo, se hace uso de una corriente de oxígeno pura para generar la oxidación (Ji & Wang, 2021).



En la Figura 4 se muestra un esquema del proceso de oxidación parcial a partir de metano.

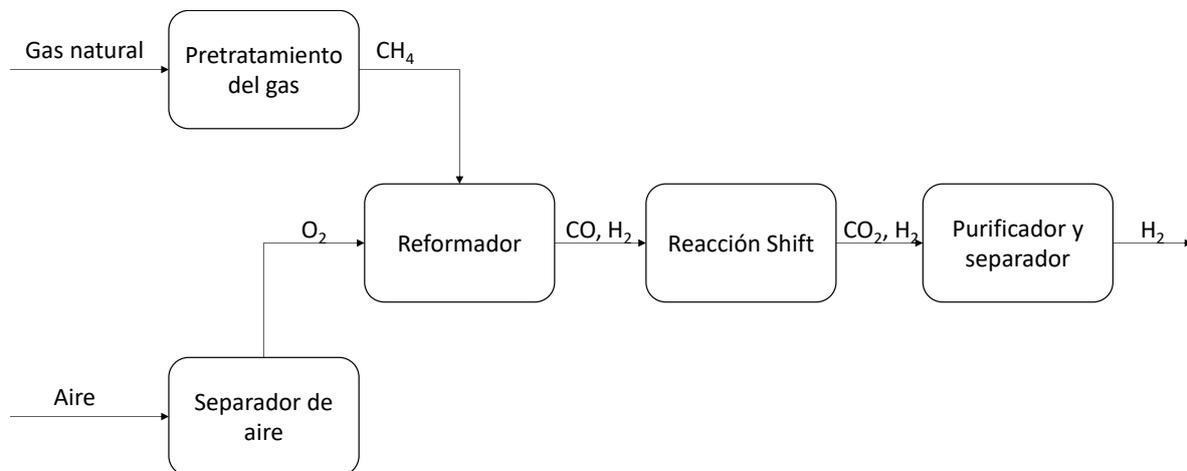
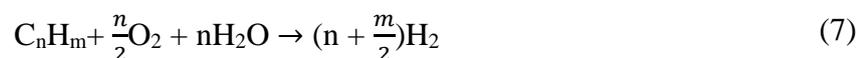


Figura 4. Diagrama de bloques de la oxidación parcial a partir del metano. Adaptado de Ajanovic et al. (2022).

1.1.1.4 Reformado autotérmico

Finalmente, el reformado autotérmico del gas natural combina el reformado con vapor y la oxidación parcial, teniendo lugar en un reactor adiabático (Ec. (7)). Este proceso, analizado energéticamente, proporciona una mejora respecto al resto, ya que la combinación de ambos procesos da lugar a una reacción energéticamente neutra, donde la reacción endotérmica del reformado neutraliza la exotérmica de la oxidación parcial (Kumar et al., 2021).

Es resaltable que ambos procesos ocurren en serie; el calor necesario para llevar a cabo el proceso se obtiene gracias a la oxidación parcial, que facilita el proceso del reformado. Adicionalmente, para poder realizar la oxidación parcial, tal y como se ha explicado previamente en el apartado 1.1.1.3, se requiere la inyección de oxígeno puro. En este caso, las temperaturas en las que ocurren las reacciones varían entre 700-1000 °C, con eficiencias de 60-75% (Ji & Wang, 2021).



Actualmente, el reformado autotérmico no es comercial a nivel industrial, dado que no se obtienen grandes cantidades de hidrógeno y no se reducen en gran medida los gases contaminantes emitidos, además de no ser económicamente viable. Es por ello que,

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

recientemente, se han realizado investigaciones en las que se estudia el empleo de catalizadores para poder mejorar el proceso (Osman, 2020).

1.1.2 HIDRÓGENO AZUL

El hidrógeno azul es el hidrógeno proveniente de fuentes fósiles al que durante su proceso de obtención se le aplican tecnologías de captura para el dióxido de carbono emitido. A estas técnicas se les denomina Tecnologías de Captura, Uso y Almacenamiento del Carbono, CCUS, y, actualmente, son empleadas industrialmente en el reformado con vapor de gas natural (Newborough & Cooley, 2020). De manera genérica, en cualquier proceso industrial la captura o secuestro se puede aplicar en la fase previa a la combustión, tras ella o durante la misma. Cabe destacar que, si bien estas tecnologías se enmarcan dentro del marco de mejora medioambiental, la cantidad de CO₂ que se ha de capturar para lograr el denominado “hidrógeno azul” aún no se ha determinado. En el reformado con vapor, por ejemplo, se estima que se captura un total del 90% del emitido, incluyendo el dióxido de carbono capturado en la post-combustión (Ajanovic et al., 2022).

Continuando con las posibilidades anteriores, en la captura pre-combustión, el carbón contenido en el gas natural se convierte en CO₂ antes de producirse la combustión y se captura. Así, se separa de los gases a introducirse en el reformador mediante la absorción fisicoquímica del dióxido de carbono en soluciones acuosas compuestas de aminas, como puede ser la monoetanolamina, MEA, o de polietilenglicol (Mokhatab & Poe, 2012). En cambio, en la captura post-combustión, el dióxido de carbono se secuestra tras realizarse la combustión de los gases, a través de tecnologías como la absorción por MEA, adsorción en solventes como estructuras orgánicas porosas, la separación criogénica o la *Pressure Swing Adsorption* (PSA, de sus siglas en inglés). Por último, la captura durante la combustión, también conocida como oxicomustión, se aplica a nivel industrial en los procesos de combustión. Durante los mismos, se emplea oxígeno puro para obtener dióxido de carbono enriquecido y favorecer así su captura, disminuyendo los costes energéticos y económicos (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

A modo de ejemplificación, en la Figura 5 se muestra un esquema del proceso de captura post-combustión del dióxido de carbono, aplicado al reformado con vapor. El dióxido de carbono e hidrógeno provenientes del reformado con vapor se purifican y separan en dos corrientes. El CO₂ restante se captura empleando electricidad y éste puede ser o bien almacenado tras comprimirse o empleado para lograr otros productos, tras realizársele una electrólisis. En términos genéricos, la eficiencia del proceso disminuye entre un 5% y 14% al aplicar la tecnología CCUS (Noussan et al., 2020).

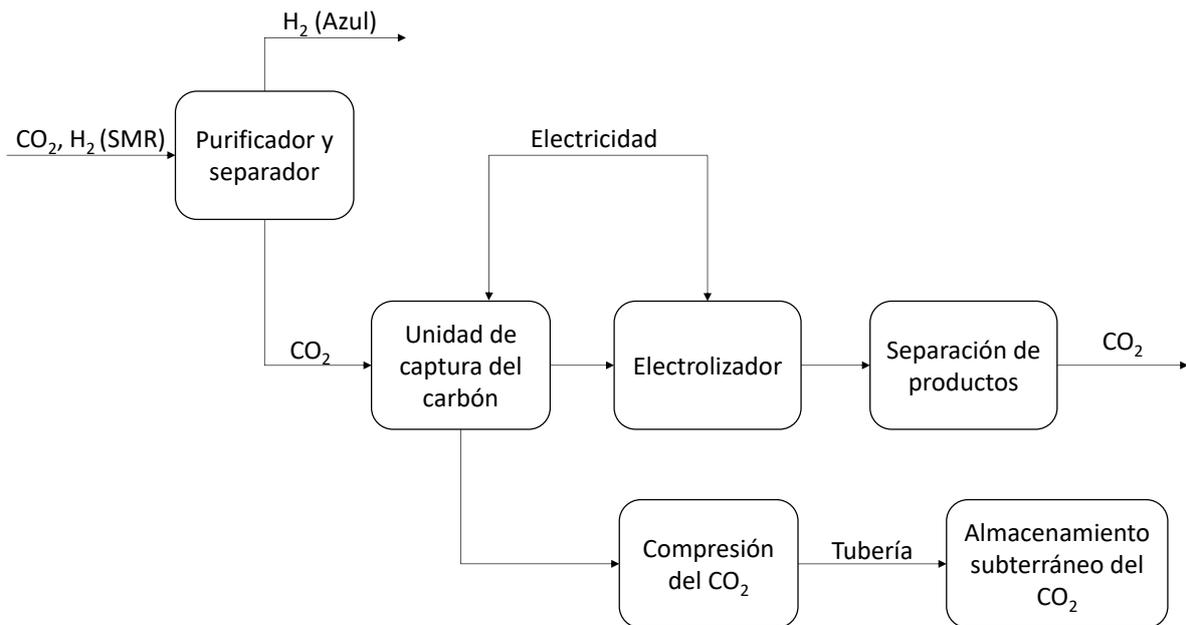


Figura 5. Diagrama de bloques del proceso de Captura, Uso y Almacenamiento del Carbono. Adaptado de Ajanovic et al., 2022.

Asimismo, específicamente hablando sobre el reformado con vapor, el dióxido de carbono se puede capturar en 3 etapas distintas: (1) tras la reacción WGS; (2) tras la purificación de la corriente final; (3) tras el proceso de reformado. En el primero de los casos, el CO₂ contenido en el syngas obtenido después de la reacción *Water Gas Shift* es absorbido químicamente mediante soluciones acuosas de metildietanoamina, MDEA. Este hecho se debe a la elevada presión parcial del dióxido de carbono en esa etapa (16 vol-% CO₂ a 25 bar). Por el contrario, si se realiza una comparación de la absorción del CO₂ tras la etapa de purificación respecto al primer caso, se puede observar que esta segunda es económicamente menos ventajosa, puesto que el dióxido de carbono en esta etapa tiene una menor presión parcial (51 vol-% CO₂ a 2 bar) (Collodi et al., 2017). Por último, para capturar el CO₂ después de la combustión en el reformador (21 vol-% CO₂ a 1 bar) se emplea la absorción química, mediante soluciones acuosas de MEA o MDEA, logrando la separación del dióxido de carbono de la corriente de gas principal con el fin de poder usarlo posteriormente. Para suplir las pérdidas del disolvente por los procesos de evaporación y degradación, se requiere una corriente *make-up* del disolvente utilizado (Hermesmann & Müller, 2022). En la Figura 6 se muestran los tres posibles procesos de captura del dióxido de carbono en el reformado con vapor de gas natural.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

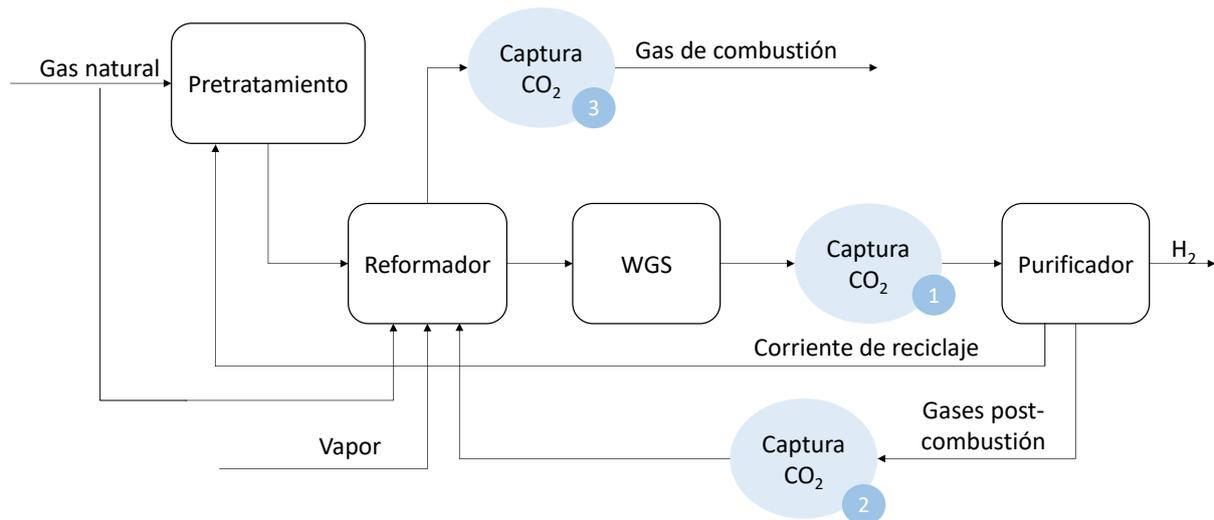


Figura 6. Diagrama de bloques de las etapas de la captura del dióxido de carbono: (1) Captura tras WGS; (2) Captura tras purificación de gases; (3) Captura tras combustión en el reformador. Adaptado de Hermesmann & Müller (2022).

Las tecnologías CCUS comentadas con anterioridad, resultan en unas emisiones menores de dióxido de carbono, y aunque el hidrógeno azul se considera la transición hacia el hidrógeno verde, no es la solución para detener el cambio climático, puesto que se siguen emitiendo contaminantes a la atmósfera. El impacto negativo que genera esta tecnología depende, en su gran mayoría, de la fase del proceso en el que se estén aplicando, dado que no se emite la misma cantidad de dióxido de carbono en todas las etapas de la obtención del hidrógeno. De acuerdo a un estudio realizado por un grupo de investigadores, aun aplicando la energía necesaria para las tecnologías de captura y almacenamiento del carbono a través de fuentes renovables, se emiten cantidades sustanciales de metano durante la producción y el transporte del gas natural. Teniendo en cuenta esas emisiones, la tecnología CCUS únicamente reduce a la mitad la totalidad de las emisiones de dióxido de carbono emitidas (Alvarez et al., 2018).

Cabe destacar que, para el transporte del dióxido de carbono, éste se ha de comprimir, licuefactar o solidificar, si bien la manera más eficaz de transportarlo es en forma de gas comprimido. Además, el traslado mediante tubería es el método más efectivo para conducir el gas, puesto que pueden soportar presiones de hasta 110 bar con dióxido de carbono supercrítico. En el caso de la licuefacción, donde el dióxido de carbono se conduce en forma de líquido supercrítico, se necesita una cantidad de energía alrededor de 0,11 kWh/kg CO₂ mientras que para almacenarlo en estado sólido, en forma de hielo seco, se requiere una muy elevada cantidad de energía, debido a que el dióxido de carbono se ha de enfriar hasta temperaturas que se sitúan en los -78 °C (Hermesmann & Müller, 2022).

Otro de los grandes problemas que conlleva esta técnica, es el almacenamiento del gas. Para una acumulación temporal de grandes cantidades de gas se emplean cavernas de sal mientras que, para almacenamientos de larga duración, el dióxido de carbono ha de ser transportado a formaciones geológicas más adecuadas, como son los acuíferos, reservas agotadas de gas natural o petróleo o formaciones de lecho de carbón (Kelemen et al., 2019). Tal y como ocurre en el caso del transporte, el gas se ha de introducir comprimido en condiciones supercríticas (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015). De acuerdo a un estudio realizado por Williston Basin durante los años 2000 y 2012, no se han observado fugas del dióxido de carbono almacenado en las reservas y, de las notificadas, únicamente han sido de hasta el 1% en función de la permeabilidad de la roca en el resto de almacenamientos (Brown et al., 2017). Cabe destacar

que, el almacenamiento subterráneo, a pesar de que evitaría las fugas, demanda un coste muy elevado (Newborough & Cooley, 2020). Para limitar el aumento de la temperatura de la tierra a 1,5 °C, se estima que se requeriría una captura a nivel global de más de 1.200 GT/año, teniéndose que secuestrar en Europa hasta 300 MT/año para 2050. Actualmente, la capacidad de almacenamiento del CO₂ varía entre 3.900 y 55.000 GT (Rogelj et al., 2019), limitándose la de Europa a 134 GT (The Potential for CCS and CCU in Europe, 2019), que corresponde a una capacidad de almacenamiento durante 400 años (Terlouw & Peters, 2019).

La primera planta de captura y almacenamiento del carbono se puso en marcha en 1972 en Estados Unidos, como parte de un proyecto de recuperación de petróleo mejorado (2017 Global Status Report, 2017) y en Europa esta tecnología inició en 1996, con una planta en Noruega (International Association of Oil & Gas Producers, 2019). Actualmente existen, distribuidas por todo el mundo, 26 plantas operativas dedicadas a la captura y almacenamiento del carbono, que cuentan, conjuntamente, con una capacidad de captura de CO₂ de 40 MT/año. Asimismo, 6 de ellas son empleadas como almacenamiento geológico, mientras que las 20 restantes emplean el dióxido de carbono capturado en procesos de mejora de petróleo. Por último, otras 34 plantas piloto se encuentran en operación o en desarrollo (Global Status of CCS Report, 2020).

1.1.3 HIDRÓGENO VERDE

El hidrógeno verde es el hidrógeno obtenido a través de fuentes renovables, como la biomasa o el agua. Más concretamente, las fuentes energéticas renovables que se pueden emplear para generarlo son la energía solar y eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica, la energía de las mareas y las olas y la biomasa. Todas ellas cuentan con un gran potencial que, en conjunto, podrían suplir la demanda energética global. Aun así, esta potencia solo se puede aprovechar parcialmente, debido a las diversas restricciones sociales, geográficas y técnicas que existen en la actualidad. De hecho, a día de hoy, únicamente se emplea el agua como proceso industrial, dado que la obtención de hidrógeno a través de biomasa aún se encuentra en vías de desarrollo (Hermesmann & Müller, 2022).

Al igual que con el hidrógeno gris, el hidrógeno verde se puede producir mediante diversos procesos, mostrados en la Figura 7. En ella se observa que las principales fuentes renovables empleadas son la biomasa y el agua, si bien cada una de ellas cuenta con ventajas y desventajas técnicas que facilitan o imposibilitan su actual empleo a nivel industrial. De hecho, la biomasa se clasifica también en 3 subgéneros, en función de qué materia se esté empleando en el proceso (obsérvese Figura 8), que delimitan su aplicación.

Hoy en día, el único proceso que se emplea para obtener hidrógeno de manera verde es la electrólisis del agua, que, al trabajar de manera continua y durante largos periodos de tiempo, se vuelve económicamente competitivo con las fuentes convencionales. Sin embargo, las fuentes energéticas renovables como la energía eólica o la radiación solar trabajan alternativamente, en procesos discontinuos y en momentos de disponibilidad; es decir, la energía eólica no se logra en momentos en los que no hay viento y la energía fotovoltaica no se genera durante la noche (Hermesmann et al., 2021).

En el caso de la biomasa, hay fuentes bibliográficas que no consideran los procesos de obtención a partir de la misma dentro del color verde, aunque, actualmente, está comúnmente extendido su pertenencia a esa categoría. Como se observa en la Figura 8, la biomasa se puede emplear en diversos procesos, siendo la gasificación el proceso más investigado (Lepage et al.,

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

2021). El uso de esta materia prima como medio para producir hidrógeno está muy debatido, dado que ese empleo provoca que no se utilice en otros procesos industriales como la obtención de biogás, entre otros. Por lo que, en la actualidad, una mínima fracción es empleada para lograr H_2 . Este hecho genera que, como se ha mencionado con anterioridad, exista cierta controversia a la hora de asignarle un color.

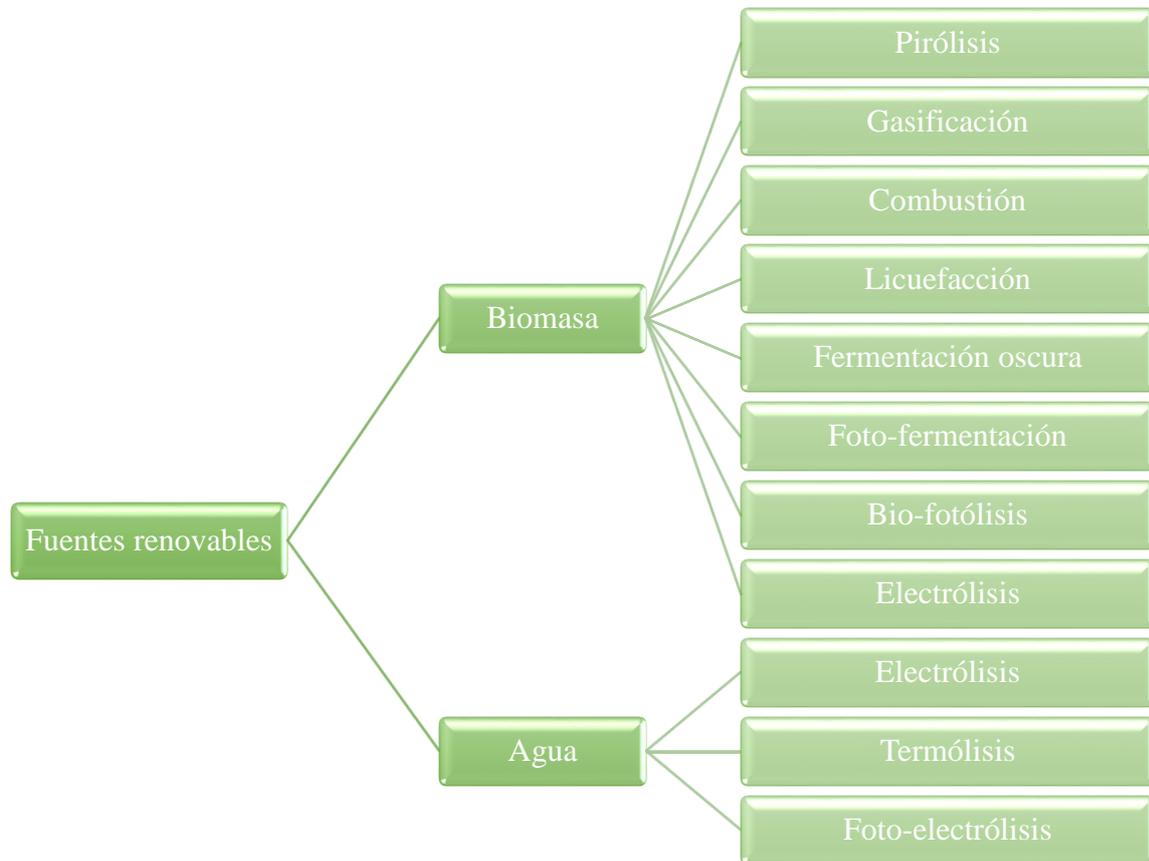


Figura 7. Procesos de obtención de Hidrógeno Verde. Adaptado de Hermesmann & Müller (2022).

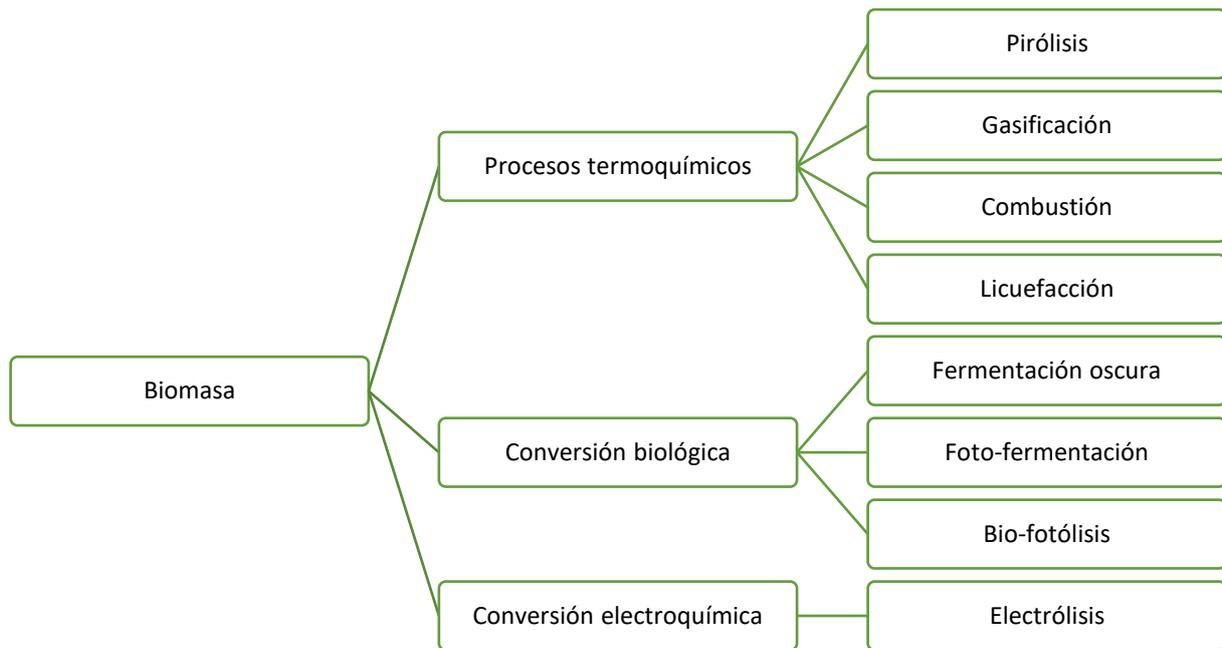


Figura 8. Clasificación de los procesos de conversión de la biomasa.

A continuación, se explicarán, brevemente, los procesos más importantes surgidos a partir de la biomasa y los tres principales procesos generados a partir del agua.

1.1.3.1 Procesos de la biomasa

Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos de la biomasa se basan en el mismo concepto que los procesos explicados en el apartado 1.1.1, con la diferencia que, en estos, la fuente empleada como combustible es renovable. Estos mismos se dividen en otros cuatro procesos: pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción, siendo los dos primeros los más empleados y avanzados en cuanto a obtención de hidrógeno a partir de biomasa se refiere (Stenberg et al., 2018). La combustión y la licuefacción, en comparación, producen una menor cantidad de hidrógeno, además de, en el caso de la combustión, emitir subproductos contaminantes, y en el caso de la licuefacción, requerir condiciones de operación difíciles de lograr, como los 5-20 MPa en ausencia de aire (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

- Gasificación

La gasificación es un proceso endotérmico que se lleva a cabo en condiciones deficientes de oxígeno y con temperaturas de aproximadamente 1000 °C. El resultado de este proceso es el gas de síntesis, compuesto de hidrógeno, metano, monóxido de carbono, nitrógeno y dióxido de carbono. En función del agente oxidante empleado, puede denominarse gasificación de aire, gasificación de oxígeno o gasificación de vapor. Además de las moléculas de gas mencionadas, también se forman, en menor medida, compuestos orgánicos como los hidrocarburos ligeros y moléculas inorgánicas como el ácido sulfhídrico, el ácido clorhídrico y el amoníaco, entre otras (Lepage et al., 2021). Respecto a reactores, los más empleados en la gasificación de la biomasa son el reactor de lecho fijo, el de lecho fluidizado y el gasificador indirecto. En la Ec. (8) se muestra la transformación de la biomasa en gas de síntesis tras reaccionar con aire y en la Ec. (9) tras reaccionar con vapor (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde



El proceso de la gasificación proviene de la pirólisis, por lo que se basa en la oxidación parcial. En primer lugar, la biomasa se introduce en el gasificador para lograr un secado de la materia prima, obteniendo agua. Tras ello, se lleva a cabo una pirólisis, donde se liberan los gases y el alquitrán. Finalmente, se produce una reacción de reducción y tras la combustión del alquitrán, la biomasa en estado sólido, se logra hidrógeno. El alquitrán que no ha reaccionado se transporta al combustor, en el cual se transforma en dióxido de carbono y se emplea como fuente de calor para el proceso de gasificación (Lepage et al., 2021). Se ha de mencionar que, la cantidad de hidrógeno obtenida depende, en gran medida, del tamaño de la partícula de la biomasa, la temperatura, la relación vapor-biomasa y el tipo de catalizador empleado. En la gasificación con vapor el hidrógeno obtenido es mayor que con la pirólisis, logrando eficiencias del 52% (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). De acuerdo a un estudio realizado por un grupo de investigación dirigido por Mandenĝlu, la mayor cantidad de hidrógeno se produce al disponer de biomasa compuesta de gran cantidad de celulosa y una baja cantidad de lignina. Si se analizan los dos procesos explicados recientemente, el más adecuado es la gasificación con vapor, dado que, al emplear aire, se forma nitrógeno y una mayor cantidad de dióxido de carbono, lo que disminuye la eficiencia del proceso y complica la etapa de purificación, ya que el nitrógeno es inerte. Se ha de señalar que, además del vapor, también podría emplearse oxígeno. Así se lograría un hidrógeno de alta pureza, sin nitrógeno y con una menor cantidad de carbón y alquitrán, y el incremento de un 16% a un 36% de la concentración del hidrógeno en el gas de síntesis en comparación con la reacción con aire. Aun así, este proceso no es económicamente viable, ya que el uso de oxígeno puro a nivel industrial es muy costoso. Es por ello que se emplea la gasificación con vapor, mediante la cual se logra, de manera más rentable, una concentración de hidrógeno similar que en el caso del oxígeno, pero se generan gases y materia no deseada. Además, en comparación con la gasificación con aire, se obtiene una mayor cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis, 40%, la relación H₂-CO es mayor, 1,6, y se reducen las impurezas. Por último, en la gasificación con vapor se puede emplear biomasa húmeda, de entre el 5-35% de humedad en fracción másica, mientras que con aire la biomasa ha de estar seca (Lepage et al., 2021).

En la Figura 9 se muestra el diagrama de bloques del proceso de gasificación.

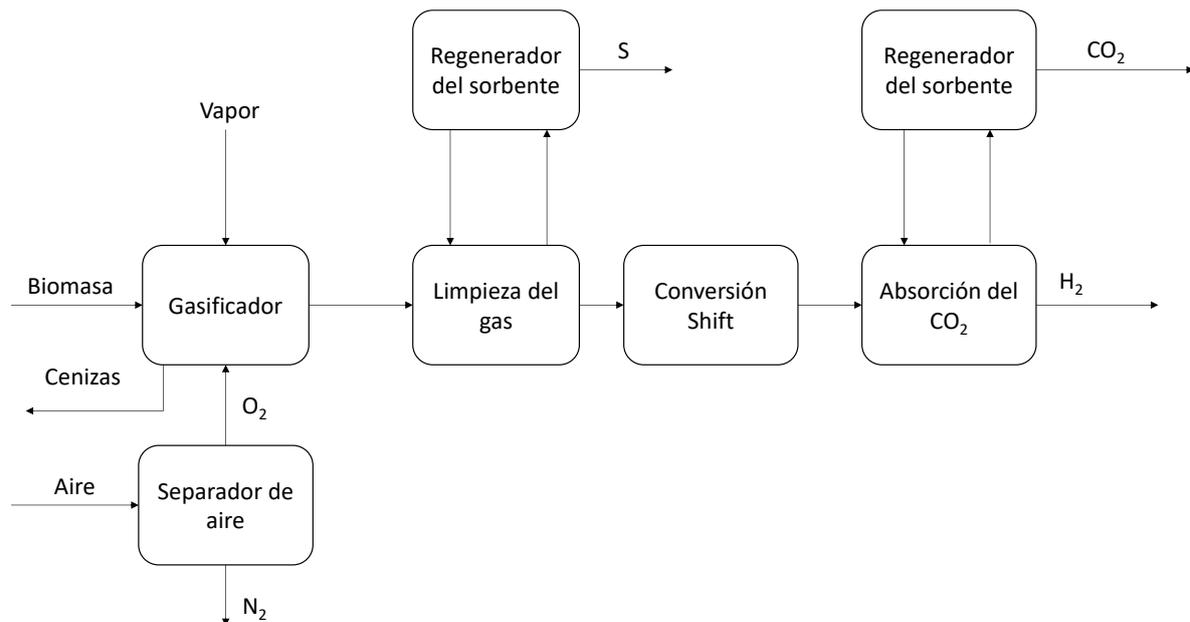


Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de gasificación. Adaptado de Nikolaidis & Poullikkas (2017).

Como se observa, tras la obtención del gas de síntesis se ha de llevar a cabo un proceso de purificación y limpieza que consiste en una reacción WGS y una absorción del CO₂ restante, mediante la reacción PSA.

- **Pirólisis**

La pirólisis ocurre a una temperatura de 400-800 °C y con una presión de entre 1-5 bar. El proceso termoquímico se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, excepto cuando se emplea la oxidación parcial para aportar calor. Como resultado de quemar la biomasa se obtienen aceites líquidos, carbón sólido y compuestos gaseosos. Al igual que con la gasificación, la mezcla gaseosa obtenida se introduce en un reformador con vapor para reaccionar el metano y los hidrocarburos obtenidos y, así, lograr más hidrógeno. Finalmente, el CO₂ se elimina mediante el proceso PSA. Cabe mencionar que la cantidad de hidrógeno obtenida varía en función del tipo de biomasa, el catalizador, la temperatura y el tiempo de residencia de la reacción (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

En función de la temperatura empleada, la pirólisis se divide en 3 clases: (1) pirólisis convencional o lenta; (2) pirólisis rápida; (3) pirólisis “flash”. La primera de ellas ocurre con temperaturas por debajo de 450 °C y se logran grandes cantidades de carbón, mientras que en la segunda el rango es de 450-600 °C, con grandes cantidades de aceites como productos finales. Cabe resaltar que, en esta clase, se requiere una gran cuantía de calor, aproximadamente 300 °C/min, y un corto tiempo de residencia. Por último, la pirólisis “flash” es similar a la pirólisis rápida, pero con temperaturas superiores a 600 °C, necesidades de calor por encima de los 1000 °C/min y tiempos de residencia por debajo de 1 segundo. Aun así, tal y como se ha mencionado previamente, el hidrógeno que se obtiene en los 3 casos es inferior al logrado con la gasificación, dado que en esta última la temperatura de trabajo es mayor (Lepage et al., 2021).

En la Figura 10 se muestra el diagrama de bloques de la pirólisis de la biomasa y en las Ec. (10), (11) y (12) se muestran las reacciones que ocurren durante el proceso. La primera, es la

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

reacción que se da durante la pirólisis, la segunda es la reacción WGS y la tercera, en cambio, la reacción PSA (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

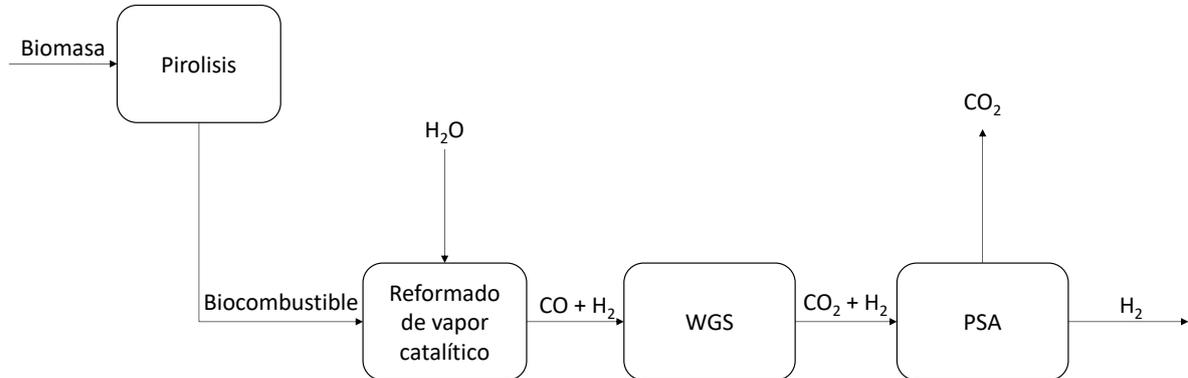
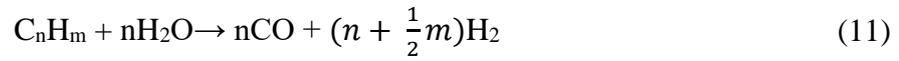


Figura 10. Diagrama de bloques de la pirólisis de la biomasa. Adaptado de Nikolaidis & Poullikkas (2017).

Conversión biológica

Los procesos de conversión biológica se dividen en: (1) fermentación oscura; (2) fotofermentación; (3) bio-fotólisis. Estos procesos son una alternativa única para generar hidrógeno, dado que, al ser medioambientalmente favorables, requieren de una menor energía y operan a temperatura y presión atmosférica. Se ha de mencionar que, como recursos biológicos se emplean los residuos de la agricultura, la celulosa, la sacarosa y el almidón (Kumar et al., 2021).

- **Fermentación oscura**

El proceso de fermentación ocurre en bacterias anaeróbicas y algas verdes a temperaturas de 25-80 °C y en condiciones denominadas “oscuras”; esto es, sin la presencia de luz solar. Éste se realiza a través de un proceso bioquímico que puede ocurrir tanto en presencia de O₂ como sin él, y del que se obtiene CO₂, acetona, alcoholes e hidrógeno gracias a la transformación microbiana de la materia orgánica empleada como reactivo (G. Kumar et al., 2018). La obtención de hidrógeno mediante la fermentación oscura depende de diversos parámetros tales como el tiempo de retención hidráulico (HRT), el valor del pH y la presión parcial del gas. El pH, por ejemplo, se debe mantener en un rango de 5-6 para lograr una producción óptima de hidrógeno (Eker & Sarp, 2017). La fermentación oscura ocurre mediante dos procesos químicos, que se muestran en las Ec. (13) y (14), y en las cuales se ha empleado glucosa como reactivo. En la Ec. (13) se generan 4 moles de hidrógeno por cada mol de glucosa empleado, además de producirse ácido acético como subproducto. En la Ec. (14), por el contrario, se producen 2 moles de hidrógeno por cada mol de glucosa, además de ácido butírico (Kumar et al., 2021).



Como se observa en la Figura 11, antes de comenzar la fermentación oscura se requiere un pretratamiento y un proceso de hidrólisis, dado que, en función de esta etapa previa, la eficiencia del proceso varía considerablemente (Kamran, 2021).

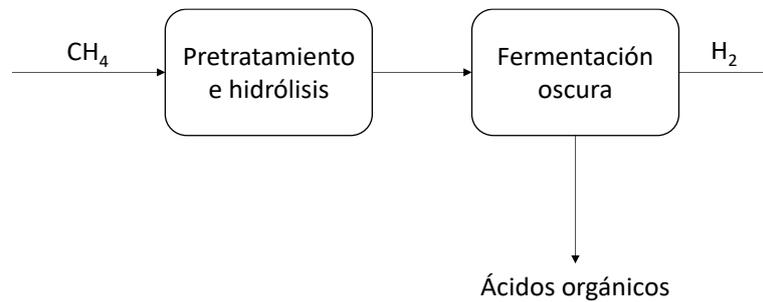


Figura 11. Diagrama de bloques de la fermentación oscura. Adaptado de Kamran (2021).

- **Foto-fermentación**

La foto-fermentación es un proceso bioquímico que ocurre mediante el empleo de ácidos orgánicos y energía solar, en condiciones de deficiencia de nitrógeno y en presencia de luz solar. Las bacterias fotosintéticas, gracias a la presencia de la enzima nitrogenasa, convierten los ácidos orgánicos, como el ácido butírico o el ácido acético, en dióxido de carbono e hidrógeno. En la Ec. (15) se muestra la reacción química entre el ácido acético y el agua, que da como resultado 4 moles hidrógeno por cada mol de ácido empleado (Kumar et al., 2021).



La eficiencia de este proceso es inferior a la de la fermentación oscura puesto que la tasa de crecimiento de la bacteria empleada en la foto-fermentación es menor a la de la bacteria de la fermentación oscura.

La foto-fermentación puede llevarse a cabo en una única etapa o en dos etapas. La gran ventaja de la reacción en una única etapa es que se reduce el coste económico pero dispone de una importante desventaja, que es la gran demanda energética de las enzimas nitrogenadas y su baja conversión solar. Por el contrario, en la conversión en dos etapas, primero, ocurre la fermentación oscura y, a través de los ácidos orgánicos logrados, se genera la foto-fermentación, lo que posibilita una mayor producción de hidrogeno. La principal desventaja es que esta secuencia dificulta el control de las diferentes bacterias y parámetros empleados en cada proceso (Lepage et al., 2021).

La integración de ambos procesos se muestra en la Figura 12 (Kamran, 2021).

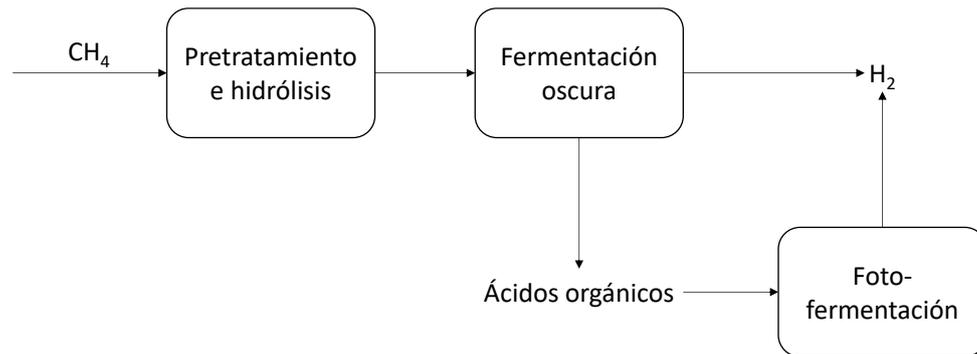


Figura 12. Diagrama de bloques de la combinación de procesos entre la fermentación oscura y la foto-fermentación. Adaptado de Kamran (2021).

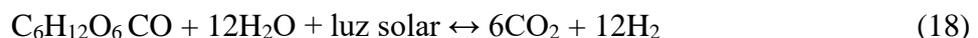
- **Bio-fotólisis**

La bio-fotólisis se emplea durante el proceso fotosintético, aprovechando la capacidad de las plantas, principalmente de las algas, de disociar el agua. Así, este compuesto molecular se disocia en hidrógeno y oxígeno en presencia de la luz solar gracias al empleo de membranas fotosintéticas aisladas y otros catalizadores. El proceso es, por tanto, una descomposición del agua que se logra empleando fotones y catalizadores biológicos, pudiendo darse de manera directa o de manera indirecta (R. Kumar et al., 2021).

En el caso de la bio-fotólisis directa se emplean microalgas, algas verdes con cianobacterias, en presencia de energía solar. Este proceso, mostrado en la Ec. (16), consiste en llevar a cabo reacciones fotosintéticas donde las microalgas disocian el agua en oxígeno e iones de hidrógeno, los cuales, a través de la enzima hidrogenasa se transforman en hidrógeno gas.



En cambio, la bio-fotólisis indirecta se basa en el mismo proceso, dándose en dos etapas. En la primera, tiene lugar la fotosíntesis, que genera glucosa y oxígeno (Ec. (17)), mientras que, en la segunda, se emplea agua y la glucosa obtenida en la primera etapa para generar dióxido de carbono e hidrógeno (Ec. (18)) (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).



Conversión electroquímica

- **Electrólisis**

La electrólisis no es un proceso único del agua, dado que también puede darse en la biomasa. De hecho, solamente difieren en la reacción que ocurre en el ánodo: mientras que en el caso del agua se produce oxígeno en estado gaseoso, en el caso de la biomasa, ésta se oxida.

La electrólisis de la biomasa se lleva a cabo a través de dos tecnologías diferentes, las pilas combustibles de membranas polimérica (PEMEC, de sus siglas en inglés) y las pilas de combustible microbianas (MEC, de sus siglas en inglés). Ambas son ampliamente empleadas con etanol o glicerol, aunque también se pueden utilizar moléculas poliméricas tales como la celulosa o la madera, pero en su caso, la electrólisis no puede llevarse a cabo directamente y se

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

requieren una o dos cámaras que contengan una pareja de ánodo/cátodo. Tal y como se ha mencionado con anterioridad, la materia orgánica se convierte en hidrógeno en el ánodo, gracias a una reacción de oxidación donde se liberan protones, H^+ . En el cátodo, por el contrario, tiene lugar una reacción de reducción, que permite la formación del H_2 . Las pilas PEMEC, como su nombre indica, contienen membranas poliméricas que transfieren los protones para obtener una fracción de hidrógeno gas muy elevada. En las pilas MEC, por otra parte, se emplean microorganismos activos como catalizadores, que favorecen la oxidación (Kadier et al., 2016).

Cabe destacar que en las pilas PEMEC se requieren catalizadores metálicos nobles que, además de ser económicamente muy inaccesibles, son extremadamente sensibles al monóxido de carbono y otras impurezas que se generan durante la electrólisis de la biomasa. Además, se consumen grandes cantidades de moléculas alcalinas para neutralizar los ácidos orgánicos producidos durante el proceso, lo que incrementa aún más el precio. En las pilas MEC las desventajas son similares, siendo la más destacable que la biomasa se ha de fermentar previamente para poder ser transformada en ácidos orgánicos o alcoholes, dado que es en estos en los que se puede llevar a cabo la electrólisis. Asimismo, aunque el consumo eléctrico sea menor que en la electrólisis del agua, el ratio de conversión es demasiado lento para que sea competitivo, por lo que, a día de hoy, esta tecnología es inviable (Liu et al., 2016).

1.1.3.2 Procesos del agua

El agua es una de las materias primas más abundantes de la Tierra, pero, además, es inagotable, lo que lo convierte en uno de los recursos más importantes para la generación de hidrógeno verde. El hidrógeno a través del agua se logra gracias a la disociación de la molécula de H_2O a través de procesos como la electrólisis, termólisis y foto-electrólisis. Asimismo, si la energía que requieren estos procesos se obtiene de manera renovable, el hidrógeno generado es el más limpio que podría lograrse. De hecho, el hidrógeno obtenido mediante la electrólisis puede conocerse también como “hidrógeno amarillo” si la electricidad empleada en el proceso proviene de la red eléctrica. En este caso, además de hidrógeno, también se podría obtener de manera indirecta dióxido de carbono, dado que esa electricidad podría proveer o no, de combustibles fósiles.

- **Electrólisis**

La electrólisis es el principal proceso para obtener hidrógeno renovable, por lo que, la gran mayoría de las veces, al hablar de hidrógeno verde se habla del hidrógeno generado mediante la electrólisis del agua y en el que se ha empleado electricidad proveniente de fuentes renovables (Ajanovic et al., 2022). Se trata de un proceso electroquímico donde el agua se disocia en oxígeno e hidrógeno. Este hecho ocurre en una celda de combustible que contiene un ánodo y un cátodo, y en la cual se induce una corriente eléctrica través de un electrolito conductivo situado en el agua. Esta corriente eléctrica provoca que el agua se descomponga de manera rápida y directa, generándose en el ánodo oxígeno y en el cátodo hidrógeno, este último con una pureza superior al 99,95%.

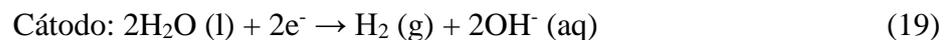
Al tratarse de una fuente renovable y sostenible, no se generan sub-productos que contengan carbón, sulfuros o nitrógenos, por lo que no se requieren etapas de purificación. Esta tecnología está limitada por los parámetros de la termodinámica, puesto que para lograr un rendimiento adecuado, se requiere un consumo mínimo de 45 kWh/kg de hidrógeno (Lepage et al., 2021).

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

La electrólisis del agua es una tecnología muy desarrollada, que puede llevarse a cabo mediante múltiples electrolizadores. Los tres principales son el electrolizador de agua alcalina (AEL, de sus siglas en inglés), el electrolizador de membrana polimérica o membrana de intercambio de protones (PEM, de sus siglas en inglés) y el electrolizador de óxido sólido (SOEC, de sus siglas en inglés). Respecto a la primera de ellas, la electrólisis de agua alcalina es la tecnología más madura, dado que se emplea desde 1920. Gracias a sus bajos costes y larga vida útil, abarca el 70% del mercado, pero, al tener que realizarse de manera continua para evitar posibles daños, imposibilita el empleo de electricidad proveniente de energías renovables, puesto que éstas se generan de manera discontinua. Asimismo, tiene una respuesta lenta, la densidad de corriente es baja y al encontrarse el electrolito en un medio alcalino, se generan condiciones corrosivas (Holm et al., 2021). La membrana polimérica, por su parte, ha sido empleada desde 1960 y es más adecuada para entornos urbanos, puesto que el sistema requiere de un menor tamaño. Además, tiene una mayor eficiencia y una respuesta más rápida, lo que permite la inyección de electricidad renovable. Esta tecnología trabaja a altas presiones, por lo que el hidrógeno generado se encuentra ya presurizado, lo que facilita su transporte o almacenamiento. Por el contrario, se necesitan catalizadores y materiales muy costosos, requisito que eleva su coste económico (Minke et al., 2021). Por último, la tecnología SOEC es la más moderna. Tiene una eficiencia muy elevada con un coste económico muy bajo. Mediante estos electrolizadores se favorece la termodinámica del proceso, ya que se trabaja a unas temperaturas de entre 700-1000 °C, por lo que se necesita una menor cantidad de electricidad. Cabe destacar que, además de electricidad, también se requiere una fuente de calor, que puede ser proporcionada por energía solar o corrientes residuales de calor. Aun así, se ha de indicar que los electrodos de este proceso sufren delaminación, es decir, separación en láminas, lo que, añadido a la inestabilidad del proceso y los problemas de seguridad, provoca grandes desventajas para poder implementarse industrialmente (Ozturk & Dincer, 2021).

En la electrólisis alcalina, los electrolitos más empleados son las soluciones alcalinas de hidróxido de potasio, KOH, y de hidróxido de sodio, NaOH. En esta tecnología, el agua se introduce en el cátodo, donde, gracias a la electricidad, se reduce y genera hidrógeno e iones de hidróxido. Estos iones, debido a la corriente eléctrica externa, se transfieren al ánodo a través de la membrana porosa y se transforman en oxígeno, agua y electrones (e^-), cerrando el ciclo.

Las reacciones que ocurren simultáneamente se muestran en las Ec. (19) y (20):



En la Figura 13 se muestra el Electrolizador de Agua Alcalina, AEL.

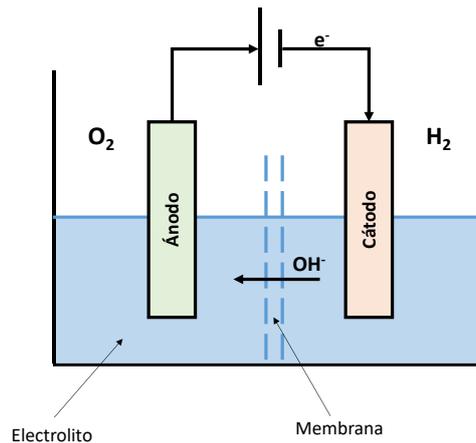
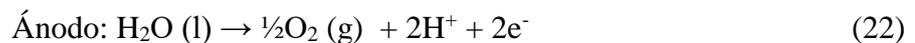
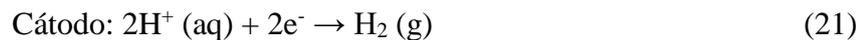


Figura 13. Electrolizador de Agua Alcalina. Adaptado de Sebbahi et al. (2022).

En las membranas poliméricas PEM, el electrolito está inmerso en un ambiente ácido, por lo que las reacciones ocurren a la inversa. El agua se introduce en el ánodo, donde se oxida y genera oxígeno, protones (H^+) y electrones. Los iones, protones y electrones, se transfieren al cátodo a través de la membrana, donde se reducen y generan hidrógeno, cerrando el ciclo.

Las reacciones que ocurren en el electrolito se muestran en las Ec. (21) y (22) (Sebbahi et al., 2022):



En la Figura 14 se muestra el Electrolizador de Membrana Polimérica, PEM.

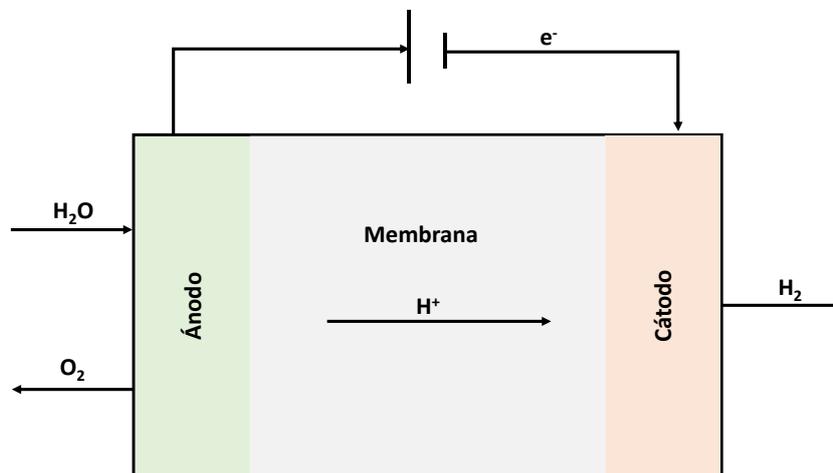
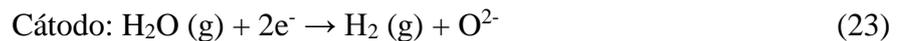


Figura 14. Electrolizador de Membrana Polimérica. Adaptado de Sebbahi et al. (2022).

Tal y como se ha comentado anteriormente, la tecnología PEM tiene una densidad de corriente más elevada y una respuesta más rápida, lo que provoca que su eficiencia sea ligeramente superior a la tecnología AEL. Además, al ser un sistema más compacto, favorece su uso industrialmente. Una de sus mayores desventajas es que, al trabajar en medios ácidos, se requieren metales nobles como el iridio, rutenio o platino, mientras que las AEL pueden emplear electrodos de níquel o hierro. Este hecho propicia que la vida útil de las membranas poliméricas sea inferior a las alcalinas, lo que favorece una mayor rentabilidad de las últimas (Ji & Wang, 2021).

Por último, las membranas de óxido sólido actúan igual que los electrolizadores alcalinos, pero las reacciones que ocurren internamente varían. El agua se introduce en el cátodo, donde se reduce y produce hidrógeno e iones de oxígeno, en lugar de iones de hidróxido. Estos iones se transfieren al ánodo a través del electrolito sólido, donde se recombinan para formar oxígeno y electrones, que cierran el ciclo. La diferencia reside en que, para poder llevar a cabo las reacciones, los electrodos, el ánodo y el cátodo, han de estar en contacto con una fase gas o vapor, al contrario que en los electrodos alcalinos o poliméricos.

Las reacciones que ocurren en el electrolito se muestran en las Ec. (23) y (24) (Sebbahi et al., 2022):



La eficiencia de la tecnología SOEC es superior a las dos tecnologías previamente comentadas. En ésta, además de electricidad, se necesita una corriente térmica para llevar a cabo la descomposición del agua. De hecho, es la corriente térmica la que mejora la eficiencia del proceso, ya que, gracias a ella, se requiere una menor cantidad de electricidad. Tal y como se ha mencionado, el calor se puede obtener a través de corrientes residuales de calor o mediante energía solar, lo que propicia una reducción en los costes. Se espera que, cuando esta tecnología esté disponible comercialmente, los costes de obtención de hidrógeno se reduzcan (Ji & Wang, 2021)

En la Figura 15 se muestra el Electrolizador de Óxido Sólido.

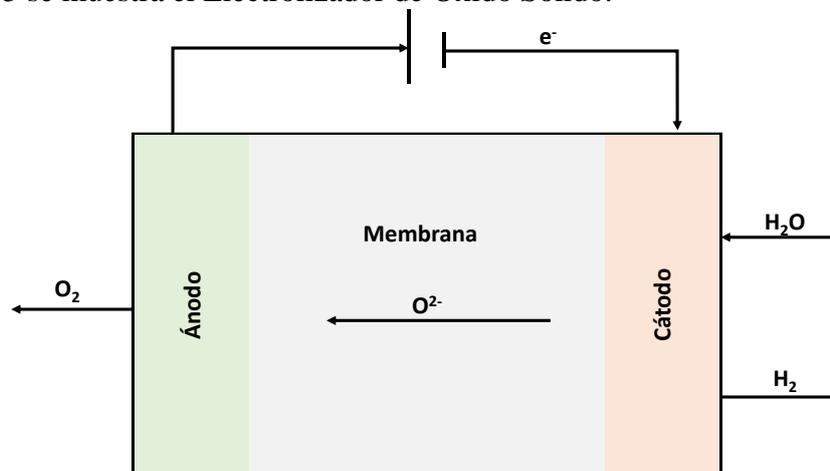


Figura 15. Electrolizador de óxido sólido. Adaptado de Sebbahi et al. (2022).

- **Termólisis**

La termólisis o la separación termoquímica del agua, es un proceso en el que agua se calienta hasta elevadas temperaturas, superiores a los 2500 °C, generando que la función de Gibbs (ΔG) se vuelva 0 y facilitando, por tanto, la descomposición directa del agua en hidrógeno y oxígeno (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). Alcanzar esa temperatura de manera directa y sostenible no es posible, por lo que, con el objetivo de disminuir la temperatura de descomposición y mejorar la eficiencia global del proceso, se han propuesto diversos ciclos termoquímicos que ayudan a conseguir la descomposición mencionada. Estos se basan en la realización de una serie de reacciones químicas, cada una de ellas a diferentes temperaturas, para lograr la descomposición del agua. El calor necesario para alcanzar esas temperaturas puede provenir de cualquier fuente,

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

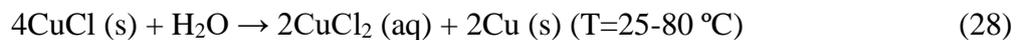
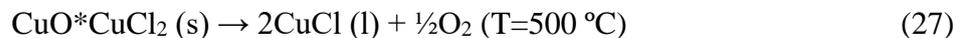
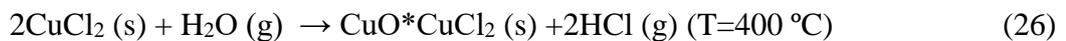
pero se espera que en el futuro provenga de energía solar, por lo que la termólisis se considera uno de los procesos más prometedores para lograr hidrógeno a través del agua (De Falco et al., 2011).

En la Ec. (25) se muestra la termólisis en una única etapa, donde se puede observar que la temperatura necesaria supera los 2500 °C. En las siguientes ecuaciones, desde la Ec. (26) a la (32), se muestran dos ejemplos de ciclos termoquímicos, el primero de ellos con CuCl₂ como principal reacción química y, el segundo, con SnO₂.

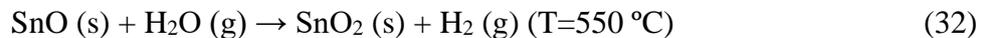
Descomposición del agua en una única etapa (Nikolaidis & Poullikkas, 2017):



Descomposición del agua mediante un ciclo Cu-Cl multietapa (Orhan et al., 2008):



Descomposición del agua mediante un ciclo SnO₂/SnO de dos etapas (Abanades et al., 2008):



Como se observa, en el primer ciclo termoquímico, Ec. (26) - (30), se llevan a cabo 5 reacciones químicas, en las que, partiendo de CuCl₂ y H₂O se logra 2CuCl y H₂. Para ello, se requieren temperaturas que no superan los 500 °C, lo que lo convierte en un proceso más viable.

Por otra parte, en el segundo ciclo, Ec. (31) y (32), el hidrógeno se obtiene en dos únicas reacciones, donde, partiendo de SnO₂ y mediante el posterior empleo de H₂O, se logra H₂. En este ciclo, aun así, las temperaturas ascienden hasta los 1600 °C.

En la actualidad, los ciclos Cu-Cl y Mg-Cl son los más prometedores, dado que ninguno de los dos emite gases contaminantes a la atmósfera y sus temperaturas de operación son inferiores a los 550 °C (Fremaux et al., 2015). Cabe destacar que, la eficiencia de estos ciclos se incrementa a medida que la eficiencia en la captura de energía solar aumenta, debido a que facilita el incremento de temperatura del agua (Ratlamwala & Dincer, 2015).

En la Figura 16 se muestra un diagrama de bloques del proceso de termólisis con energía solar como fuente térmica.

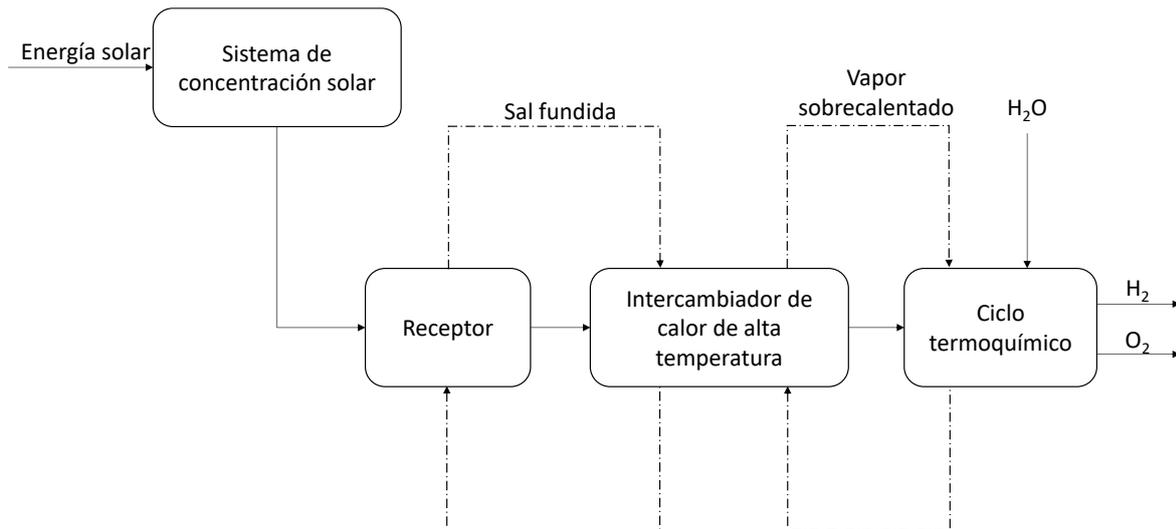


Figura 16. Diagrama de bloques del proceso de termólisis con energía solar como fuente térmica. Adaptado de Nikolaidis & Poullikkas (2017).

- **Foto-electrólisis**

La foto-electrólisis o fotólisis, es el proceso que emplea la energía visible de la luz para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Esta energía visible procedente de la luz solar es absorbida mediante foto-catalizadores, materiales semiconductores, y el proceso que se lleva a cabo es similar a la electrólisis. En la fotólisis, si un fotón, p^+ , con una banda o brecha energética igual o superior a la del semiconductor llega a la superficie del ánodo, se genera una pareja de huecos de electrones que se separan mediante el campo magnético existente entre el semiconductor y el electrolito (Kothari et al., 2008). Los huecos generados en el ánodo separan el agua en H^+ , el cual se transporta a través del electrolito al cátodo, y O_2 , que se mantiene en el ánodo. Los electrones fluyen, a su vez, por el circuito externo del cátodo, donde interactúan con el H^+ para formar H_2 . Desafortunadamente, aunque la energía libre requerida para llevar a cabo la descomposición del agua sea únicamente de 1,23 eV, la separación del electrón del hueco sin el empleo de ningún potencial externo requiere una brecha energética muy grande, lo que provoca una disminución muy elevada de la eficiencia del proceso, volviéndolo inviable (Aroutiounian et al., 2005).

En las Ec. (33) y (34) se muestran las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, mientras que la Ec. (35) es la reacción global del proceso.



En la Figura 17 se muestra un esquema del proceso de fotólisis, donde $h\nu$ hace referencia a la energía visible de la luz solar (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

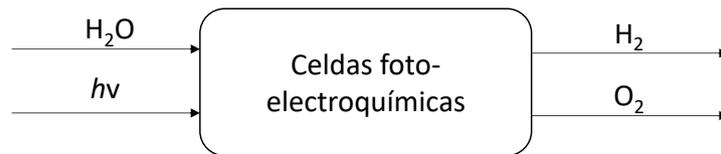


Figura 17. Diagrama de bloques del proceso de obtención de hidrógeno a través de la fotólisis. Adaptado de Nikolaidis & Poullikkas, 2017.

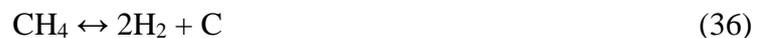
1.1.4 OTROS COLORES DEL HIDRÓGENO

A continuación, se muestran, de manera genérica, las denominaciones menos comunes del hidrógeno.

1.1.4.1 Hidrógeno turquesa

El hidrógeno turquesa hace referencia al hidrógeno obtenido mediante la pirólisis del metano, por lo que su procedencia es de origen fósil. El fundamento de este proceso se basa en la descomposición del metano en hidrógeno en estado gaseoso y carbón sólido, este último tanto en forma de filamentos como de nanotubos de carbón (Leal Pérez et al., 2021).

Dicho procedimiento pirolítico se puede realizar mediante 3 procesos distintos: (1) descomposición catalítica; (2) descomposición plasmática (Proceso de Kvaerner); (3) descomposición térmica, siendo éste el más interesante por ser el más prometedor para conseguir hidrógeno (Ec. (36)). Asimismo, cabe mencionar que, aunque la pirólisis del metano se haya empleado en diversos procesos industriales desde hace décadas, todavía no se ha comercializado como método de obtención de H₂, dado que se encuentra en vías de desarrollo con el fin de mejorar el mecanismo de reacción y cinética y determinar el catalizador más idóneo (Schneider et al., 2020).



Todos los procesos mencionados en el párrafo superior constan de 3 etapas: (1) descomposición del metano en hidrógeno gaseoso y carbón sólido; (2) eliminación del carbón de la corriente gaseosa a través de sistemas de filtrado; (3) purificación del hidrógeno mediante el proceso PSA o membranas (véase Figura 18) (Sánchez-Bastardo et al., 2020).

Respecto a condiciones del proceso, debido a la gran estabilidad química del metano, se han de emplear altas temperaturas. Generalmente, en la descomposición térmica se emplean temperaturas por encima de los 700 °C, que se reducen a los 500 °C mediante el empleo de un catalizador. En un proceso industrial, aun así, para este proceso se requerirían temperaturas de 1000 °C, mientras que para la descomposición térmica disminuirían hasta los 800 °C y para la plasmática serían superiores a los 2000 °C (Schneider et al., 2020).

Se ha de mencionar que, una gran ventaja de la obtención de productos derivados del carbón reside en su posterior venta directa en el mercado, donde los precios pueden ascender hasta a 1 millón de euros en función del tipo de producto (Leal Pérez et al., 2021). Por otro lado, también se ha de considerar como factor crítico la contaminación ambiental. En la actualidad, si se compara la pirólisis del metano con el reformado con vapor, cabría esperar emisiones mayores por parte de la primera de ellas, puesto que el ratio de obtención de hidrógeno es únicamente 2:1 en lugar de 4:1. Debido a ello, se requiere mayor cantidad de metano para lograr la misma cantidad de hidrogeno que en caso del reformado con vapor. Aun así, esta suposición no se

cumple, ya que mediante la pirólisis del metano se evita la formación del monóxido de carbono y del dióxido de carbono, los mayores causantes del calentamiento global. Es concretamente este hecho el que origina el nombre de “hidrogeno turquesa” o “hidrógeno libre de emisiones de CO₂”. Por tanto, no se puede considerar a este tipo de hidrógeno ni verde, dado que no proviene de fuentes renovables, ni gris, porque no se emite CO₂ (Newborough & Cooley, 2020).

Por desgracia, en la actualidad, aún se han de superar diversas dificultades para poder aplicar este proceso a nivel industrial. Entre ellas se encuentran la ya mencionada elevada temperatura, que se habría de lograr mediante una fuente calorífica suficientemente elevada como para obtener un rendimiento espacio-tiempo razonable, el tratamiento del carbón sólido depositado en la superficie del catalizador y/o en el interior del reactor, el empleo de gas natural en lugar de metano puro como reactivo, teniendo en cuenta el impacto de la composición del gas en el rendimiento del proceso y la pureza del gas generado y la comercialización del carbón sólido obtenido, ya que aunque se pueda vender, se habría de analizar cómo encaja un procesamiento del producto a gran escala (Schneider et al., 2020).

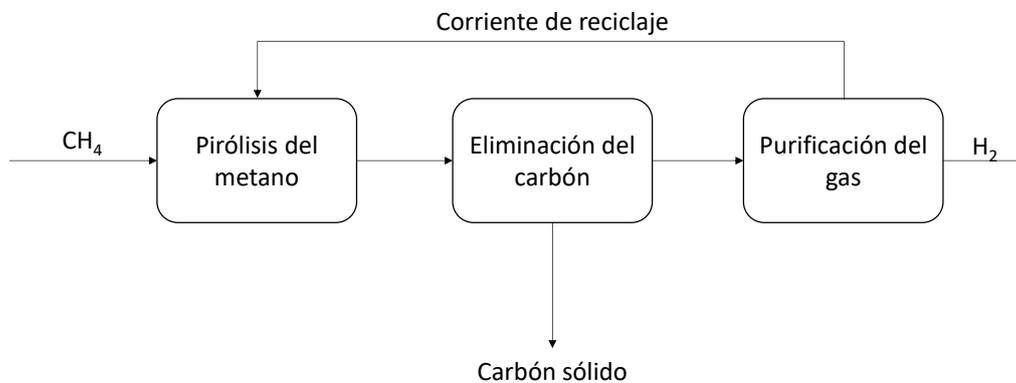


Figura 18. Diagrama de bloques de la pirólisis del metano. Adaptado de Hermesmann & Müller (2022).

1.1.4.2 Hidrógeno morado o rosa

La denominación “morado” del hidrógeno, también llamado “rosa”, hace referencia al hidrógeno obtenido con electricidad nuclear (El-Emam et al., 2020). Además, en función de la fuente bibliográfica consultada, también puede verse clasificado como “hidrógeno amarillo”, aunque, de acuerdo a la explicado en el apartado 1.1.3.2, en este trabajo ese hidrógeno proviene de la electrolisis a través de la electricidad disponible en la red eléctrica (Ajanovic et al., 2022). Para poder producir hidrógeno morado, se lleva a cabo una electrolisis a través de una corriente atómica. De esta manera, se espera que la posibilidad de conseguir hidrógeno empleando energía nuclear minimice o elimine las restricciones que existen sobre esta misma.

De acuerdo al grupo de investigación liderado por Milewski, la combinación entre la electrolisis con celdas de sólido óxido, SOEC, a alta temperatura y las plantas de energía nuclear proporciona una mejora de eficiencia energética debido al mayor aprovechamiento del vapor. En esta combinación, el vapor y la electricidad necesarias para realizar la electrolisis son proporcionadas mediante las plantas nucleares, lo que favorece la eficiencia energética dado que no se requiere ninguna fuente de calor externa. En esta ocasión, las temperaturas del vapor de entrada se sitúan entre los 750-950 °C y las presiones entre 10-50 bar. Además, la corriente de entrada contiene hidrógeno para mantener las condiciones de operación del electrolizador. Así, la celda electrolizadora SOEC trabaja de manera inversa y la energía nuclear se emplea,

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

por un lado, para generar el vapor necesario y, por otro, para proporcionar la electricidad que se requiere para la electrólisis. Este hecho logra que se incremente un 50% la eficiencia a la hora de obtener hidrógeno (Milewski et al., 2021).

Por último, cabe mencionar que esta alternativa no está siendo muy empleada en Europa, pero sí se contempla en países como China o Rusia (El-Emam et al., 2020).

1.1.4.3 Hidrógeno “aqua” e hidrógeno blanco

Estas dos últimas denominaciones del hidrógeno aún se encuentran en estudio y no hay una concordancia global respecto a la fuente de origen. Para poder realizar, por tanto, una descripción genérica de estos dos hidrógenos, se va a tener en cuenta lo descrito por el grupo de investigación dirigido por Boretti.

El hidrógeno “aqua” o aguamarino, al igual que el hidrógeno turquesa, proviene de la pirólisis del gas natural, pero, en esta ocasión, la fuente energética es suministrada por centrales térmicas solares. Tal y como ocurre con la pirólisis del metano, los productos obtenidos son hidrógeno y carbón sólido. El nombre, por su parte, procede de la mezcla de colores originada entre el azul y verde, el aguamarino, ya que aunque provenga de fuentes fósiles como el hidrógeno azul, no se emiten gases contaminantes como el dióxido de carbono, como ocurre en el hidrógeno verde. De hecho, la diferencia principal entre el hidrógeno azul y el aguamarino es que el segundo no requiere de técnicas de captura ni almacenamiento de CO₂, lo que lo convierte en una alternativa medioambiental más beneficiosa (Boretti, 2021b).

En el caso del hidrógeno blanco, éste es obtenido directamente a través de la separación termoquímica de las moléculas de agua gracias a la energía generada por las centrales térmicas solares, sin necesidad de ninguna etapa intermedia, a diferencia del hidrógeno verde, por lo que los únicos producto resultantes son el hidrógeno y el oxígeno (Boretti, 2021a)

Para finalizar, en la Figura 19 se muestra un esquema del origen del hidrógeno y su color asociado.

Fuente	Gas natural, carbón, crudo + agua + aire	Gas natural + agua + aire	Metano + agua	Fuentes renovables + agua	Energía nuclear + agua	Electricidad de la red + agua	Energía solar térmica + metano + agua	Energía solar térmica + agua
Proceso	Reformado con vapor, gasificación, pirólisis, etc.	Reformado con vapor + CCSU	Pirólisis	Electrólisis	Electrólisis	Electrólisis	Pirólisis	Electrólisis
Producto	H ₂ + CO ₂	H ₂ + CO ₂ (parcialmente capturado)	H ₂ + C	H ₂ + O ₂	H ₂ + O ₂ + residuos nucleares	H ₂ + CO ₂	H ₂ + C	H ₂ + O ₂

Figura 19. Origen del hidrógeno y su denominación por colores. Adaptado de Ajanovic et al. (2022).

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

1.2 ELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE

Tras el análisis realizado de las diferentes alternativas existentes o en vías de desarrollo para obtener hidrógeno, se puede concluir que las opciones más viables son los combustibles fósiles mediante los cuales se logra hidrógeno gris o azul y las fuentes renovables a través de las cuales se produce hidrógeno verde.

En el primer grupo, queda claro que el hidrógeno azul aún no es generable a nivel industrial y que la aplicación de la captura y almacenamiento del hidrógeno se reduce al proceso de reformado con vapor. Por otra parte, en el segundo grupo, predomina indiscutiblemente el uso de la electrólisis del agua como vía de obtención de hidrógeno verde, puesto que la biomasa se emplea globalmente para lograr otros productos químicos de alto valor añadido, y, por tanto, no está extendida como fuente de hidrógeno.

Por consiguiente, los dos principales recursos para producir hidrógeno se resumen a los combustibles fósiles, concretamente el gas natural, y al agua. Entre ambos, debido al origen renovable del agua y la nula contaminación medioambiental que genera la electrólisis, con el objetivo de desarrollar una alternativa viable a través de fuentes renovables, se ha decidido escoger este recurso para llevar a cabo este Trabajo de Fin de Máster.

2. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

El presente Trabajo de Fin de Máster, TFM, tiene como objetivo principal analizar la viabilidad industrial del electrolizador que se encuentra implementado en el software Aspen Plus, para llevar a cabo la producción de Hidrógeno Verde. Para ello, se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Verificar la validez del modelo de electrolizador ubicado en el Aspen Plus con respecto al desarrollado por el grupo de investigación, para comprobar que las modificaciones efectuadas son adecuadas y no alteran el sistema.
- Estudiar el efecto de la temperatura, presión y potencia eléctrica sobre la producción de hidrógeno y oxígeno, mediante la simulación de diversos modelos de electrolizadores industriales.
- Establecer los parámetros de operación óptimos del electrolizar desarrollado a través de la generación de hidrógeno lograda y en función de los modelos industriales analizados.

3. BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO

El beneficio principal de este Trabajo de Fin de Máster es la obtención de hidrógeno verde y sostenible, sin contaminación al medio ambiente ni emisiones de dióxido de carbono, contribuyendo, por tanto, a la descarbonización de la sociedad. Asimismo, mediante la simulación de una planta de electrólisis, los costes energéticos y económicos se ven disminuidos, puesto que se puede analizar la producción obtenida en función de múltiples condiciones de operación y determinar las óptimas o requeridas, sin necesidad de llevar a cabo la instalación real de los equipos.

La verificación del modelo analizado viabiliza una flexibilidad en la electrólisis, ya que, mediante ello, además de modificar las condiciones de operación, también se puede modular la composición del electrolito o el caudal de agua aplicado, lo que da como resultado la posibilidad de maximizar la cantidad de hidrógeno lograda.

Por último, al realizar todos los cálculos en un ámbito tecnológico, sin necesidad de ninguna instalación existente, la contaminación generada se disminuye, puesto que, una vez construida la planta final, no se requerirán cambios en la misma. Además, al tratarse de electrólisis de agua, la emisión de dióxido de carbono y otros compuestos contaminantes a la atmósfera es nula, contribuyendo, a través de ello, a la disminución del cambio climático y favoreciendo la descarbonización.

Como conclusión, en definitiva, los beneficios aportados son múltiples y se clasifican en dos ámbitos distintos como son la maximización de la producción de hidrógeno minimizando los costes energéticos y económicos y la contribución a la mejora medioambiental, a través de la descarbonización y reducción de emisiones nocivas a la atmósfera.

4. METODOLOGÍA

En este Trabajo de Fin de Máster se va a llevar a cabo la simulación de la electrólisis del agua mediante un electrolito alcalino de hidróxido de potasio, KOH, con el objetivo de determinar las condiciones de operación óptimas para lograr una producción de hidrógeno determinada.

Para lograr este objetivo, se ha empleado un simulador de procesos químicos como es el Aspen Plus, el cuál es un software líder en simulación de procesos en la industria química. Este programa cuenta con diversas funcionalidades entre las que destacan: diseño de procesos industriales, simulación del funcionamiento real de las plantas partiendo de condiciones de operación reales, cálculo de las propiedades de las corrientes, predicción de la conducta de un proceso y optimización energética y económica del proceso. Para llevar a cabo alguno de los procedimientos mencionados, el Aspen Plus dispone de varias pestañas en las que se ha de introducir la información de la que se dispone.

En primer lugar, al iniciar el programa, para desarrollar un proceso se ha de seleccionar la opción “*Blank Simulation*” (Figura 20). Tal y como se observa en dicha Figura 20, el programa dispone de cuatro niveles de trabajo, que se clasifican en: “*Properties*”, “*Simulation*”, “*Safety Analysis*” y “*Energy Analysis*”. El primer nivel hace referencia a las propiedades del sistema a simular y es en esta categoría en la que se han de fijar las unidades (“*Setup*”), seleccionar los compuestos a emplear (“*Components*”) y el método termodinámico con el que realizar el análisis (“*Methods*”), calcular las propiedades (“*Property Sets*”), mejorar el método o introducir nuevos datos (“*Data*”). El segundo es el que se emplea para llevar a cabo la simulación, ya que además de seleccionar y diseñar las unidades de operación, también se realizan los balances de masa y energía. Por último, los dos últimos niveles se aplican tras llevar a cabo la simulación: *Safety Analysis* analiza la seguridad y riesgo de accidente del proceso diseñado, mientras que *Energy Analysis* indica el consumo energético del proceso y se emplea para optimizar ese aspecto.

Además de estas 4 opciones, el software también incluye una alerta (recuadro rojo en la parte inferior izquierda de la Figura 20) que indica el estado de la simulación: el color rojo revela que los datos introducidos están incompletos, el amarillo que el cálculo se ha realizado con errores y el azul que la simulación está completa y correcta.

Por tanto, para llevar a cabo el proceso, primeramente se han de definir los compuestos químicos que participan en el proceso y el modelo termodinámico con el que realizar el análisis y, tras ello, se ha de diseñar la planta industrial, seleccionando las unidades de operación o equipos, definiendo las corrientes de flujo de las unidades y especificando los caudales y las condiciones de operación. A la hora de definir los equipos, el programa dispone un amplio catálogo, que incluye intercambiadores de calor, reactores, bombas, compresores, separadores, columnas de destilación y mezcladores, tal y como se puede observar en la zona inferior de la Figura 21.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

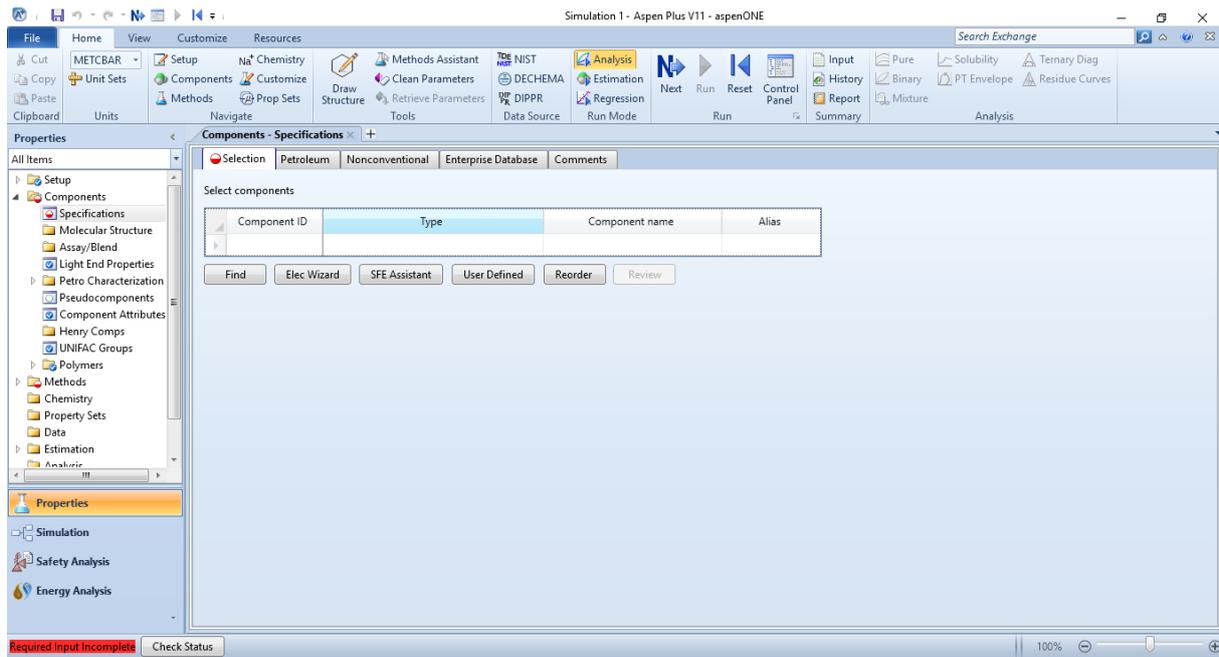


Figura 20. Primera ventana tras configurar una nueva simulación en el Aspen Plus.

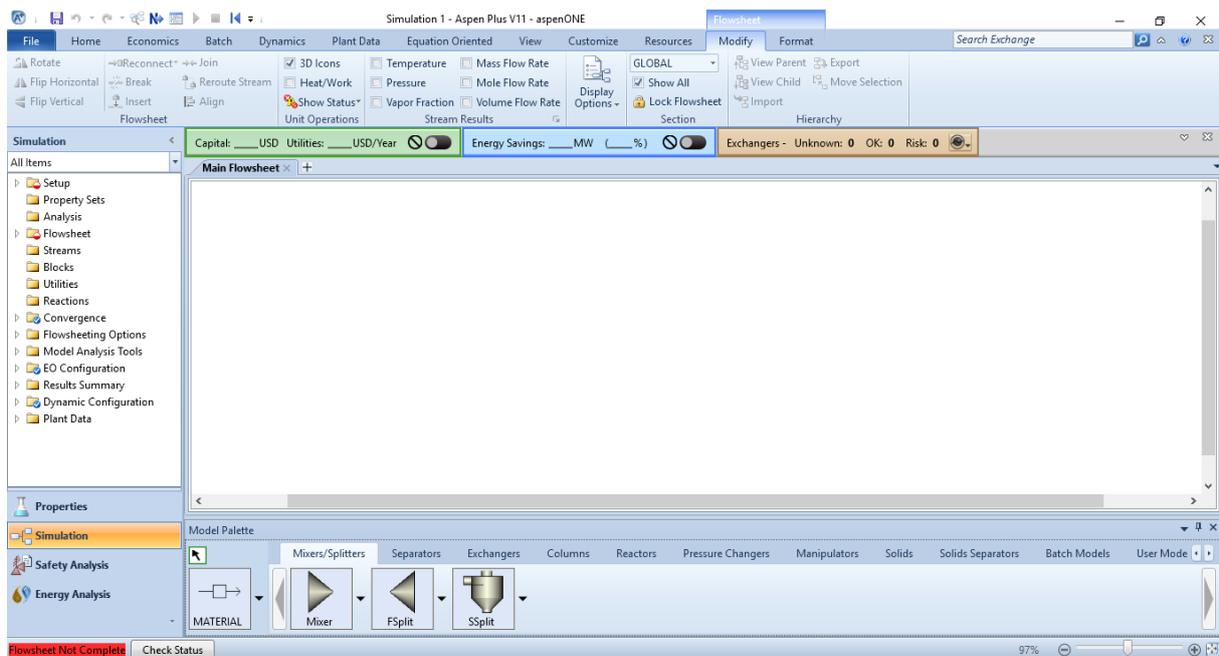


Figura 21. Unidades de operación disponibles en el Aspen Plus.

Además de observar las unidades de operación, en la zona izquierda de la Figura 21 se muestran las opciones disponibles para diseñar la simulación. La ventana “Flowsheet” es la hoja principal, puesto que es donde se va a trabajar y mostrar las unidades. Por otra parte, mediante “Streams” se definen las características de las corrientes de entrada y/o salida de los equipos y a través de “Blocks”, se especifican las propias unidades de operación. Finalmente, si el proceso a analizar contiene reacciones químicas, éstas se precisan en la opción “Reactions”.

Una vez introducidos todos los datos, se lleva a cabo la simulación. Para ello, se emplean los símbolos mostrados en la parte superior de ambas figuras y resumidos en la Figura 22. El primero de ellos es “Next”, que guía de manera sistemática en los pasos que se han de realizar previo a la simulación. El segundo se conoce como “Run” y es el icono que se ha de seleccionar

para llevar a cabo la simulación. El tercero, “*Step*”, muestra la simulación bloque a bloque, mientras que el cuarto, “*Stop*”, detiene la misma. Finalmente “*Reset*” reinicia todo el proceso dejando los cálculos a cero y tomando como datos iniciales los introducidos por el usuario (Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao, 2022).



Figura 22. Símbolos para llevar a cabo la simulación en Aspen Plus

Cabe destacar que, si bien el Aspen cuenta con diversas unidades industriales, actualmente, no dispone de ninguna unidad de electrólisis. Por consiguiente, en este trabajo se ha partido del modelo de electrolizador desarrollado por el grupo de investigación compuesto por Mónica Sánchez y cols. (Sánchez et al., 2020). Estos investigadores han desarrollado una celda electrolítica a través del programa Aspen Custom Modeler, (ACM de sus siglas en inglés), que es capaz de ser implementada en al Aspen Plus a través de una ruta del programa. Para ello, una vez iniciado el programa Aspen, se ha de seleccionar la pestaña *Resources* y dentro de ella *Models*. En esta pestaña se muestran los diversos modelos con los que cuenta el programa, por lo que buscando la palabra *Electrolysis* se exponen todos los relacionados con la electrolisis. Concretamente, se obtienen como resultado 5 modelos diferentes. Para llevar a cabo este trabajo se ha seleccionado el identificado con el nombre *Integrated custom model of alkaline electrolysis system for H2 production*, que, tras descargarse, da como resultado una carpeta comprimida que contiene cuatro archivos, además de un documento en .pdf y otro en .txt. Los archivos son los siguientes: .acmf, .atmlz, .aprbkp y .bkp. El documento en .pdf explica el sistema de electrólisis desarrollado y el .txt., indica qué es cada archivo. Así, el archivo .acmf es el electrolito desarrollado, a partir de ahora identificado como “electrolito”, .atmlz el paquete ACM que se ha de instalar en la unidad del ordenador para poder ejecutar la simulación, a partir de ahora nombrado como “paquete de instalación”, .aprbkp contiene las propiedades que se han de emplear en el modelo, conocido como “propiedades” y .bkp el sistema de electrólisis desarrollado en su totalidad, denominado “electrólisis”. Para poder analizar el sistema, en primer lugar, se ha de instalar el paquete de instalación y cargar las propiedades, para, posteriormente, abrir la electrólisis.

De acuerdo a lo explicado por este grupo de investigación, el modelo desarrollado está basado en ecuaciones semi-empíricas que describen el voltaje de la celda, la eficiencia de Faraday y la pureza del gas en función de la corriente aplicada. Por lo tanto, este modelo es capaz de predecir con exactitud el voltaje de la celda, la producción de oxígeno e hidrógeno y la cantidad de hidrógeno difundida en el oxígeno, asumiendo que la cantidad de oxígeno en el hidrógeno es despreciable, ya que se sitúa alrededor del 0,1-0,5%. El resto de componentes de la planta electrolítica se han modelado con las unidades de operación incluidas en el propio Aspen Plus. Tanto el electrolito alcalino como el sistema al completo están desarrollados en estado estacionario y el sistema incluye todos los componentes del Balance de Planta (del inglés *Balance of Plant, BPO*) como el abastecimiento del agua desionizada, el circuito de refrigeración, recipientes separadores de gas-líquido, intercambiadores de calor o bombas.

En la Figura 23 se muestra diagrama de proceso desarrollado por los investigadores en el Aspen Plus.

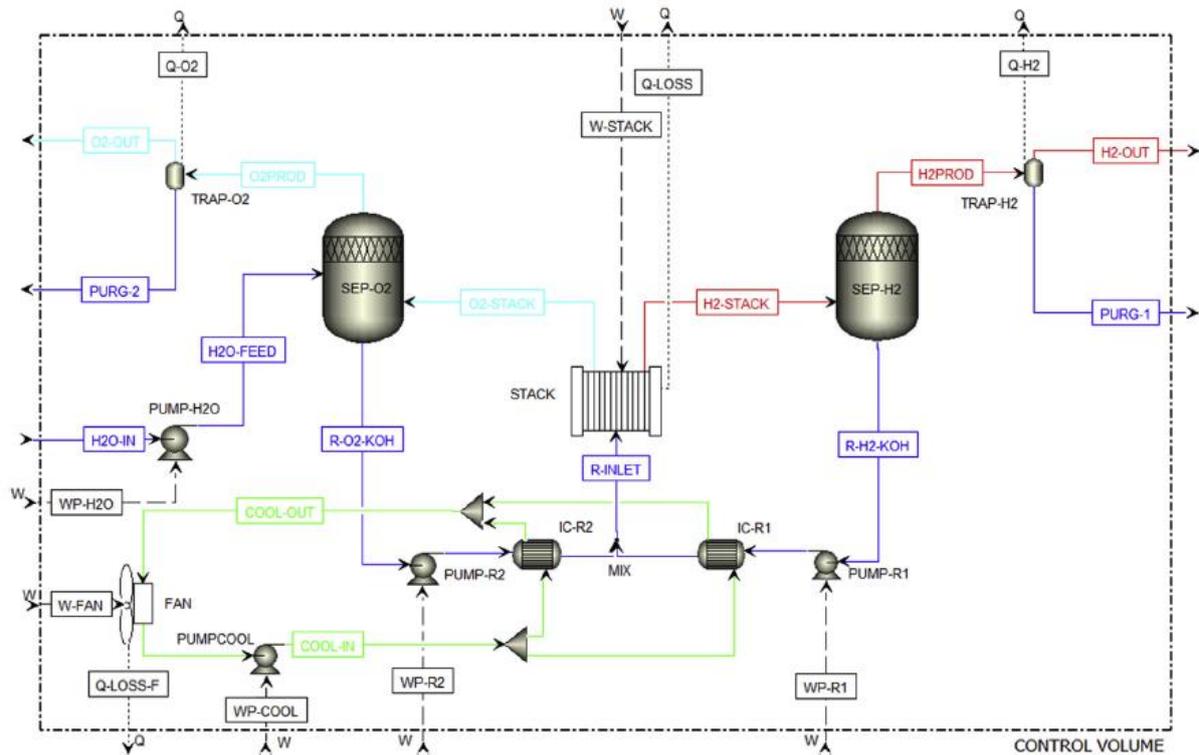


Figura 23. Diagrama de proceso de la planta electrolítica alcalina desarrollada por el grupo de investigación en el Aspen Plus. Adaptado de Sánchez et al. (2020).

Tal y como se observa en la Figura 23, el sistema desarrollado por el grupo de investigación dispone, además del electrolizador, de todos los componentes necesarios para llevar a cabo una planta de electrólisis en su totalidad. De acuerdo a lo mencionado al inicio del apartado, para proceder a analizar un sistema se han de incluir, en primer lugar, los compuestos químicos que participan, así como las condiciones de operación y las unidades de la planta. En esta ocasión, al no disponer el programa de un electrolizador que crear y tener que partir de un modelo previamente diseñado, no se ha tenido que incluir dicha información y se ha hecho uso directamente de las propiedades incluidas en el modelo empleado, las cuales se encuentran resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación del electrolito.

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de operación de la celda electrolítica, T_{STACK}	75	°C
Presión de operación del sistema, P_{STACK}	7	bar
Caudal total para la electrólisis	900	kg/h
Concentración del electrolito	35	wt% KOH
Área activa del electrodo, A_{cell}	1000	cm ²
Número de celdas alcalinas bipolares, N	12	celdas
Potencia eléctrica de entrada, W_{STACK}	10	kW

Además, se ha de destacar que, para simplificar la simulación, se han considerado diversas suposiciones:

- Todos los procesos operan en estado estacionario, si bien el Aspen es capaz de simular procesos de arranque de planta.
- Todos los gases del sistema se comportan como gases ideales.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

- El 10% del total del calor producido por la celda se pierde (debido a la convección y radiación).
- Se alimenta agua líquida desionizada con una conductividad de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al sistema a temperatura ambiente de 298 K.
- El hidrógeno y oxígeno se obtienen a 298 K.
- La recirculación del electrolito se ha fijado a 15 L/min.
- El electrolito alcalino AEL opera a la misma presión en el cátodo y en el ánodo. (Sánchez et al., 2020).

Tras iniciar el archivo que contiene el sistema, se observa que el diagrama de proceso no coincide completamente con el mostrado en el artículo empleado como referencia. De acuerdo a lo explicado en el documento .pdf incluido en la carpeta comprimida, el modelo se ha modificado ligeramente. En primer lugar, se ha incluido la concentración del KOH en el electrolito, ya que, si bien el artículo indicaba que se había aplicado, el modelo no disponía de la concentración. Por otro lado, el circuito de refrigeración también se ha variado, debido a que el original no aporta suficiente información sobre cómo se determina el caudal de refrigeración y de los intercambiadores de calor, ni sobre el diseño del ventilador empleado, además de no contar con un equilibrio entálpico. De acuerdo al artículo de Sánchez et al., 2020, en los intercambiadores de calor se absorben 2.400 W pero de estos únicamente se eliminan 718 W en el ventilador. Por tanto, en el modelo disponible en el Aspen Plus este valor se ha visto modificado, fijándose una temperatura de salida del refrigerante de 41 °C e indicando que el software calcule el caudal de agua necesario para lograr la temperatura de operación del electrolito, siendo, en este caso, de 324 kg/h. Asimismo, el ventilador se ha diseñado como un calentador, donde la potencia requerida no es calculada y solamente se especifica la temperatura de salida del agua. Finalmente, en lugar de disponer de un circuito de refrigeración cerrado, en el modelo actual se observan una corriente de salida del ventilador y una idéntica de entrada a la bomba, en lugar de una única corriente que conecte ambos equipos. El resto del sistema se mantiene análogo: el electrolito opera adiabáticamente con el 10% de la pérdida de calor especificada, el equilibrio energético de la reacción se transfiere a las corrientes de salida, por lo que éstas aumentan ligeramente su temperatura, el hidrógeno se elimina a la salida del cátodo y el oxígeno a la salida del ánodo, se ha supuesto que tanto el cátodo como el ánodo trabajan a la misma presión y con el mismo caudal, los gases de salida se separan mediante una unidad *flash* y el electrolito se recircula a través de dos intercambiadores de calor (Aspen Tech, 2021).

En la Figura 24 se muestra el diagrama del proceso modificado, que será aplicado a lo largo del trabajo. Al tratarse de un modelo publicado en una revista científica, las corrientes del diagrama de proceso de la Figura 24 se nombran en inglés. Para no modificar dicho plano, a lo largo del trabajo se va a hacer uso de las mismas corrientes, pero, con el objetivo de facilitar la comprensión de las mismas y conocer más sencillamente a qué hace referencia cada una, en la Tabla 2 se ha explicado el significado de la nomenclatura aplicada.

Una vez identificada cada unidad y corriente a través de la Tabla 2, se procede a detallar el sistema de electrólisis a aplicar a lo largo de este Trabajo de Fin de Máster.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

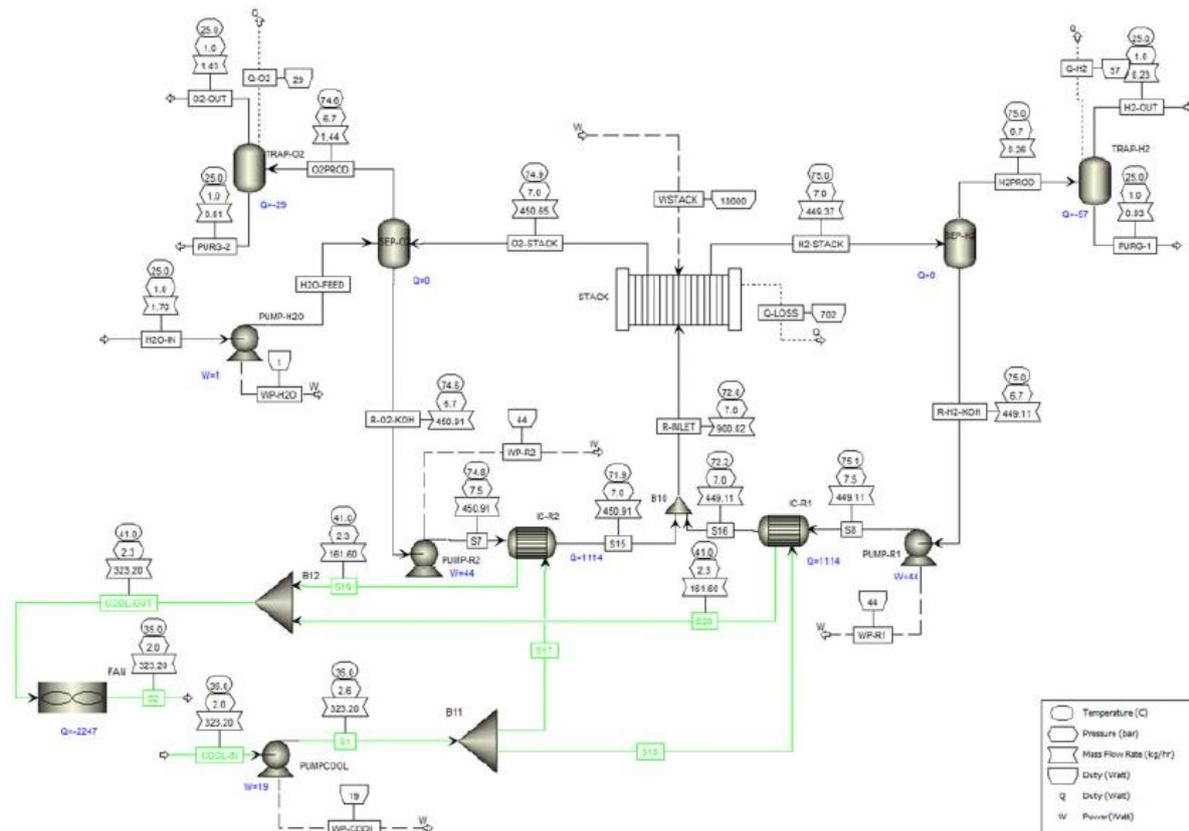


Figura 24. Diagrama de proceso de la planta electrolítica modificada y aplicado a lo largo del Trabajo de Fin de Máster. Adaptado de Aspen Tech (2021).

En primer lugar, la unidad principal es el STACK o la celda electrolítica. En ella se da lugar a la electrólisis, mediante la cual se logran dos corrientes, una de ellas con oxígeno como primer compuesto, O2-STACK, y la otra con hidrógeno, H2-STACK. Ambas corrientes, además de los mencionados compuestos, disponen también del agua empleada en la electrólisis y del electrolito de la celda. Para recuperar el electrolito perdido, las mencionadas corrientes se dirigen a un separador flash donde, al disminuir ligeramente la presión (de 7 bar a 6,7 bar), se obtiene por un lado el compuesto principal gaseoso y agua y, por el otro, el KOH. En el caso del oxígeno, este proceso tiene lugar en la unidad denominada SEP-O2, mientras que para el hidrógeno, se hace uso del SEP-H2. De esta manera, se logran dos corrientes en cada separador: H2-PROD y O2-PROD para las corrientes de hidrógeno y oxígeno separadas, respectivamente, y R-H2-KOOH y R-O2-KOOH, para el electrolito recuperado de las propias corrientes. Con el objetivo de purificar completamente el H₂ y el O₂ y eliminar el agua condensada que se encuentra mezclada con los gases, ambos elementos se introducen en otra unidad flash, denominada TRAP-H2 para el hidrógeno y TRAP-O2 para el oxígeno. En estos equipos, la presión y la temperatura se reducen hasta las condiciones normales de operación, 25 °C y 1 bar, obteniendo una corriente de gran pureza de oxígeno, O2-OUT e hidrógeno, H2-OUT, además de la purga compuesta principalmente de H₂O (PURG-1 y PURG-2). En el caso del separador de oxígeno, SEP-O2, cabe destacar que se le introduce una corriente de agua desionizada, H2O-FEED, que ha sido previamente bombeada por la bomba PUMP-H2O hasta la presión de operación, partiendo del agua de alimentación H2O-IN.

Por otro lado, con el objetivo de lograr una presión más elevada (7,5 bar) las corrientes de KOH recuperadas se introducen en sus respectivas bombas, PUMP-R1 para el electrolito recuperado de la corriente de hidrógeno y PUMP-R2 para el del oxígeno. Asimismo, tras el aumento de

presión, para mantener la celda estable, se procede a reducir la temperatura del KOH (hasta 71 °C) a través de sendos intercambiadores de calor (IC-R1 para el KOH procedente del H₂ e IC-R2 para el proveniente del O₂). Finalmente, ambas corrientes se unen en la R-INLET para introducirse conjuntamente a la celda y distribuirse por el ánodo y el cátodo.

Por último, el diseño dispone de un sistema de refrigeración compuesto de un ventilador de aire que actúa como quemador, FAN, y que enfría el agua introducido en los intercambiadores de calor IC-1 e IC-2. El agua, COOL-IN, se introduce a una temperatura de 35 °C y presión de 2 bar y se bombea hasta los 2,6 bar. Esta corriente se divide en dos para introducirse equitativamente a los intercambiadores de calor y refrigerar, de esta manera, el electrolito. Finalmente, el agua calentada, COOL-OUT, se enfría mediante el FAN.

Tabla 2. Leyenda del PID.

Corriente	Referencia
STACK	Celda
H2-STACK	H ₂ producido en la celda
O2-STACK	O ₂ producido en la celda
SEP-H2	Unidad flash donde el KOH se separa del H ₂
SEP-O2	Unidad flash donde el KOH se separa del O ₂
H2-PROD	H ₂ obtenido tras la separación del KOH
O2-PROD	O ₂ obtenido tras la separación del KOH
TRAP-H2	Unidad flash para eliminar el H ₂ O de la corriente de H ₂ separada
TRAP-O2	Unidad flash para eliminar el H ₂ O de la corriente de O ₂ separada
H2-OUT	H ₂ producido tras la eliminación del H ₂ O, producto final
O2-OUT	O ₂ producido tras la eliminación del H ₂ O, producto final
PURG-1	H ₂ O eliminado de la corriente de H ₂
PURG-2	H ₂ O eliminado de la corriente de O ₂
H2O-IN	Agua desionizada necesaria para la electrólisis
PUMP-H2O	Bomba de impulsión para enviar el agua desionizada al SEP-O2
H2O-FEED	Corriente de agua alimentada a la unidad SEP-O2
R-H2-KOH	Electrolito KOH separado del H ₂ en SEP-H2
R-O2-KOH	Electrolito KOH separado del O ₂ en SEP-O2
PUMP-R1	Bomba para recircular el electrolito KOH al cátodo de la celda
PUMP-R2	Bomba para recircular el electrolito KOH al ánodo de la celda
IC-R1	Intercambiador de calor para enfriar el KOH separado del H ₂
IC-R2	Intercambiador de calor para enfriar el KOH separado del O ₂
R-INLET	Corriente de entrada a la celda del KOH recuperado
FAN	Ventilador de aire para enfriar el agua de refrigeración
PUMP-COOL	Bomba para enviar el agua de refrigeración a los intercambiadores
COOL-IN	Corriente de agua para refrigerar el KOH en los intercambiadores
COOL-OUT	Corriente de agua tras la refrigeración del KOH

Partiendo de la información mostrada y explicada con anterioridad, se ha procedido a variar las condiciones de operación de la planta con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para maximizar la producción de hidrógeno. Para ello, en primer lugar, se ha modificado la temperatura con intención de observar y determinar la manera en la que este parámetro influye en la producción y, tras esto, se ha llevado a cabo el mismo procedimiento con la presión y potencia aplicada al electrolito, para analizar así cual sería el valor adecuado y si éste podría ser aplicable a escala industrial. Además de la cantidad de hidrógeno generado, también se ha estudiado la eficiencia energética global del sistema, que corresponde al ratio de energía

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

contenida en los productos obtenidos por la cantidad de energía que se le ha de aplicar al sistema, a través de ecuación implementada en el propio modelo y expuesta en la Ec. (37).

$$\eta = \frac{C_{m,H_2} \cdot LHV_{H_2} \cdot 1000000}{W_{NET} \cdot 3600} \times 100 \quad (37)$$

Donde,

η representa la eficiencia energética del sistema, %

C_{m,H_2} caudal molar de hidrógeno obtenido, kmol/h,

W_{NET} potencia eléctrica aplicada a la planta, correspondiente a la suma de la potencia eléctrica de las bombas, el ventilador y el electrolizador, W (Sánchez et al., 2020),

LHV valor calorífico inferior del hidrógeno, 241,80 MJ/kmol (da Rosa, 2013).

Asimismo, la potencia eléctrica aplicada a la planta es la suma de todas las potencias eléctricas empleadas, que corresponde a la Ec. (38).

$$W_{NET} = W_{STACK} + W_{PUMP-R1} + W_{PUMP-R2} + W_{PUMP-H2O} + W_{PUMP-COOL} + W_{FAN} \quad (38)$$

Donde,

W_{STACK} hace referencia a la potencia eléctrica aplicada al electrolizador, W,

$W_{PUMP-R1}$ potencia eléctrica de la bomba para recircular el electrolito KOH al cátodo de la celda, W,

$W_{PUMP-R2}$ potencia eléctrica de la bomba para recircular el electrolito KOH al ánodo de la celda, W,

$W_{PUMP-H2O}$ potencia eléctrica de la bomba de impulsión para enviar el agua desionizada al SEP-O2, W

$W_{PUMP-COOL}$ potencia eléctrica de la bomba para enviar el agua de refrigeración a los intercambiadores, W

W_{FAN} potencia eléctrica del ventilador, W.

En vistas a determinar con exactitud si la simulación realizada se asemeja al modelo expuesto, además de realizar los mismos cálculos, también se han generado unos gráficos comparativos en los que se han plasmado la temperatura y la presión en función de la densidad de corriente, siendo ésta última dependiente de la potencia eléctrica y el voltaje de la celda. Este valor se encuentra definido en el propio simulador y se logra por medio de iteraciones entre las Ec. (39) y (40):

$$W_{stack} = V_{stack} \cdot I = (V_{cell} \cdot N) \cdot (i \cdot A_{cell}) \quad (39)$$

$$V_{cell} = V_{rev} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T + d_2 \cdot P]i + S \cdot \log \left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right) i + 1 \right] \quad (40)$$

Donde,

V_{stack} hace referencia al voltaje del electrolito, V,

V_{cell} voltaje de la celda, V,

V_{rev} voltaje mínimo necesario para que la reacción ocurra, denominado voltaje reversible y cuyo valor es 1,23 V en condiciones de operación estandar (1 bar y 25 °C),

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

I intensidad, A,
 N número de celdas del electrolito,
 A_{cell} área activa de la celda, cm^2 ,
 i densidad de corriente, A/cm^2 ,
 T temperatura, $^{\circ}C$,
 P presión, bar.

El resto de parámetros mostrados (r_1 , r_2 , d_1 , d_2 , t_1 , t_2 , t_3 y S) son constantes pertenecientes a la ecuación y se encuentran resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Coeficientes considerados para el cálculo de la densidad de corriente.

Coeficiente	Valor	Unidades
r_1	$4,4513 \times 10^{-5}$	Ωm^2
r_2	$6,88874 \times 10^{-9}$	$\Omega m^2 ^{\circ}C^{-1}$
d_1	$-3,12996 \times 10^{-6}$	Ωm^2
d_2	$4,47137 \times 10^{-7}$	$\Omega m^2 bar^{-1}$
t_1	-0,01539	$m^2 A^{-1}$
t_2	2,00181	$m^2 ^{\circ}C A^{-1}$
t_3	1,24178	$m^2 ^{\circ}C^2 A^{-1}$
S	0,33824	V

Asimismo, en el artículo de referencia en el que está basado este trabajo, el caudal de hidrógeno obtenido se indica en condiciones normales (Nm^3) a través del empleo de la Ec. (41).

$$Q_{H_2} = C_{m,H_2} \cdot a \quad (41)$$

Donde,

Q_{H_2} hace referencia al caudal de hidrógeno en condiciones normales de operación, en Nm^3/h , a constante que indica el volumen de un mol de gas en condiciones de operación normales, a $0^{\circ}C$ y 1 bar; su valor es $22,414 L/mol$.

Cabe destacar que, las condiciones normales de operación hacen referencia a una presión atmosférica unitaria ($P=1 atm$) y a una temperatura de $0^{\circ}C$. Por el contrario, las condiciones estándar de operación señalan una temperatura de $25^{\circ}C$ y presión de 1 atm. Por ello, si bien el cálculo realizado es correcto, no deberían indicarse las unidades Nm^3/h , debido a que el hidrógeno generado se encuentra a $25^{\circ}C$ y 1 atm, correspondiendo, por tanto, a unas condiciones estándar. Por consiguiente, la ecuación que debiera aplicarse, y de la que se ha valido este trabajo para calcular correctamente las condiciones normales de operación, es la Ley de Gases Ideales, indicada en la Ec. (42). A través de las Ec. (43)-(46) se resume el procedimiento para calcular el volumen de hidrógeno producido en condiciones normales partiendo de las estándar.

$$PV = nRT \quad (42)$$

En condiciones estándar:

$$n = \frac{P_E \cdot V_E}{R \cdot T_E} \quad (43)$$

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

En condiciones normales:

$$n = \frac{P_N \cdot V_N}{R \cdot T_N} \quad (44)$$

Igualando ambas ecuaciones:

$$\frac{P_E \cdot V_E}{R \cdot T_E} = \frac{P_N \cdot V_N}{R \cdot T_N} \quad (45)$$

Trabajando a presión constante (1 bar):

$$V_N = V_E \frac{T_N}{T_E} \quad (46)$$

Empleando caudales:

$$Q_{H2} = Q_{E,H2} \frac{T_N}{T_E} \quad (47)$$

Donde,

$Q_{E,H2}$ caudal del hidrógeno en condiciones estándar de operación, m³/h,
 T_N temperatura normal, 0°C (273 K),
 T_E temperatura estándar, 25 °C (298 K).

A su vez, también se logra el caudal en condiciones normales partiendo del caudal molar y haciendo uso de la Ec. (48):

$$Q_{H2} = C_{m,H2} \frac{R \cdot T_N}{P_N} \quad (48)$$

Donde,

R constante universal de los gases ideales, 0,082 $\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$,
 P_N presión normal, 1 bar.

Finalmente, para determinar la difusión del hidrógeno en el oxígeno, HTO, se ha hecho uso de la ecuación incluida en el modelo matemático del electrolizador y mostrada mediante la Ec. (49).

$$HTO = \left[C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp\left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i}\right) \right] + \left[E_1 + E_2 \cdot P + E_3 \cdot P^2 + (E_4 + E_5 \cdot P + E_6 \cdot P^2) \cdot \exp\left(\frac{E_7 + E_8 \cdot P + E_9 \cdot P^2}{i}\right) \right] \quad (49)$$

Tal y como ocurre en la Ec. (40), los coeficientes aplicados se resumen en la Tabla 4 (Sánchez et al., 2020).

Tabla 4. Coeficientes considerados para el cálculo de la difusión del hidrógeno en el oxígeno.

Coefficiente	Valor	Unidades
C ₁	0,09901	-
C ₂	-0,00207	°C ⁻¹
C ₃	1,31064 x 10 ⁻⁵	°C ⁻²
C ₄	-0,08483	-
C ₅	0,00179	°C ⁻¹
C ₆	-1,13390 x 10 ⁻⁵	°C ⁻²
C ₇	1481,45	A m ⁻²
C ₈	-23,60345	A m ⁻² °C ⁻¹
C ₉	-0,25774	A m ⁻² °C ⁻²
E ₁	3,71417	-
E ₂	-0,93063	bar ⁻¹
E ₃	0,05817	bar ⁻²
E ₄	-3,72068	-
E ₅	0,93219	bar ⁻¹
E ₆	-0,05826	bar ⁻²
E ₇	-18,38215	A m ⁻²
E ₈	5,87316	A m ⁻² bar ⁻¹
E ₉	-0,46425	A m ⁻² bar ⁻²

5. PROCESOS Y RESULTADOS DEL PROYECTO

5.1 VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN

A continuación, en este apartado del trabajo se procede a analizar, en primer lugar, el modelo de electrólisis aplicado, para, tras verificar que los resultados obtenidos son equivalentes a los expuestos en el artículo publicado por el grupo de investigación compuesto entre otros por Mónica Sánchez, proceder a analizar la viabilidad técnica en un proceso industrial a gran escala. Para ello, se ha hecho uso de la información pública disponible sobre electrolizadores.

En el estudio presente, el modelo de electrólisis se encuentra diseñado para trabajar con una potencia de 10 kW, a 7 bar de presión y 75 °C de temperatura. Sin embargo, los investigadores publicaron los resultados obtenidos para distintas presiones y temperaturas de trabajo, así como para diversas densidades de corrientes. Es por ello que, con el objetivo de lograr esos mismos resultados y confirmar que el modelo empleado, con la modificación realizada, es válido, se han llevado a cabo las mismas configuraciones que las del artículo científico.

Para desarrollar las diversas simulaciones, se han utilizado los parámetros originales del electrolizador que han sido mostrados previamente a través de la Tabla 1. De esta manera, en primer lugar, se ha variado la temperatura de operación manteniendo la presión de la celda constante a 7 bar y, posteriormente, se ha realizado el proceso inverso, mantener la temperatura constante a 75 °C y variar la presión. Los primeros resultados se muestran en la Tabla 5, mientras que los segundos en la Tabla 6.

Tabla 5. Producción de hidrógeno en función de la temperatura y a presión constante de 7 bar.

Parámetro	1ª Simulación	2ª Simulación	3ª Simulación	4ª Simulación
T _{STACK} (°C)	50	60	70	80
P _{STACK} (bar)	7	7	7	7
H ₂ -OUT (kg/h)	0,1716	0,1735	0,1752	0,1769
O ₂ -OUT (kg/h)	1,3661	1,3818	1,3962	1,4105
COOL-IN (kg/h)	356,17	345,79	332,39	310,17

Tabla 6. Producción de hidrógeno en función de la presión y a temperatura constante de 75 °C.

Parámetro	1ª Simulación	2ª Simulación	3ª Simulación
T _{STACK} (°C)	75	75	75
P _{STACK} (bar)	5	7	9
H ₂ -OUT (kg/h)	0,1765	0,1761	0,1758
O ₂ -OUT (kg/h)	1,4057	1,4033	1,4009
COOL-IN (kg/h)	310,88	323,20	330,57

Analizando los resultados se determina que, para una potencia eléctrica de 10 kW, un aumento de temperatura favorece la producción de hidrógeno, mientras que el incremento de presión lo disminuye.

Con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos, y dado que el producto deseado es el hidrógeno, se ha realizado una gráfica en la que se compara la producción de hidrógeno y la difusión del mismo en oxígeno, H₂O, en función de la densidad de corriente a distintas temperaturas y presión constante de 7 bar (Figura 25).

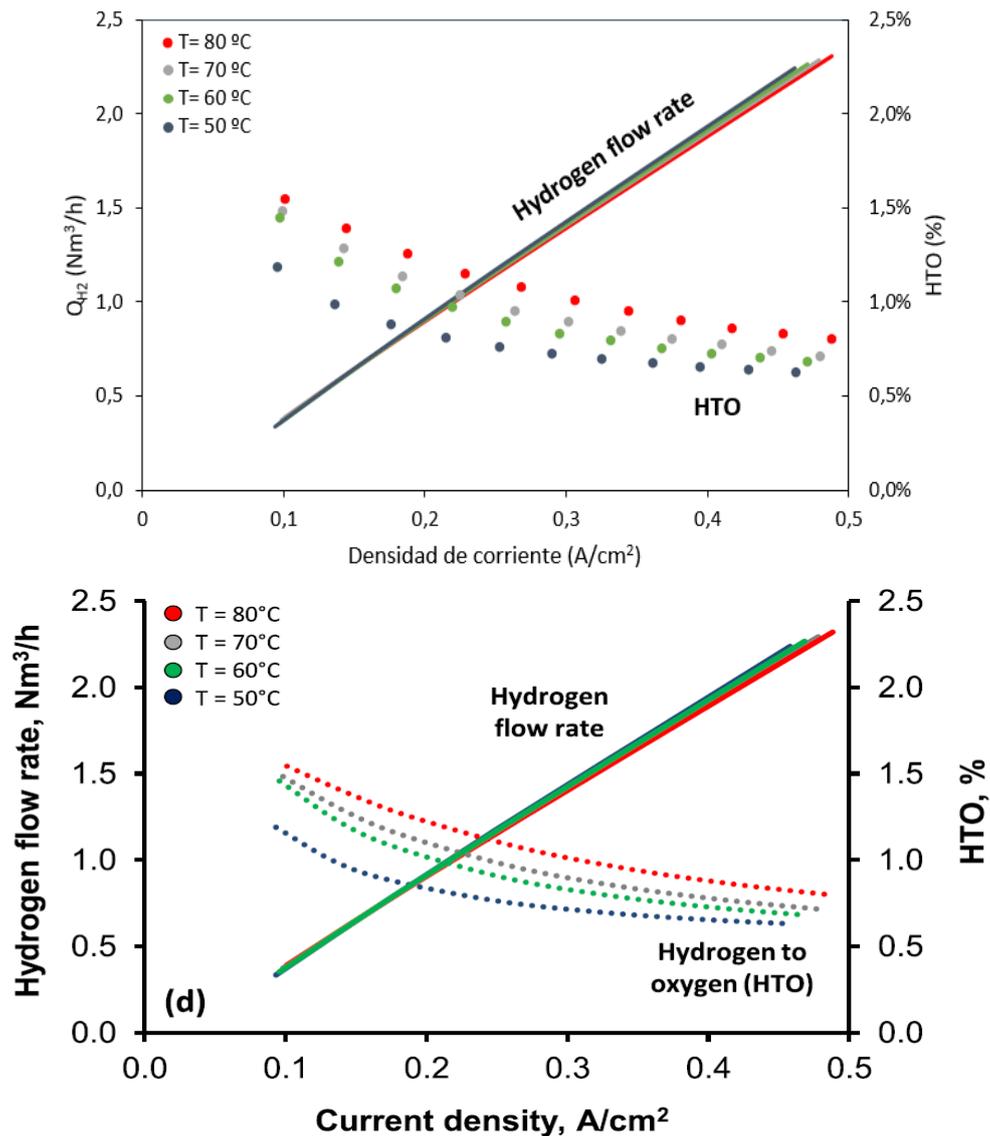


Figura 25. Caudal de H₂ y difusión de hidrógeno en oxígeno, HTO, en función de la densidad de corriente, a diversas temperaturas y a presión constante de 7 bar. Superior: resultados de la simulación. Inferior: resultados del artículo.

Tal y como se observa, los resultados obtenidos en la simulación son muy similares a los que deberían obtenerse, siendo la variación más destacable la difusión del hidrógeno en oxígeno a 50 °C, donde la curva obtenida es menos pronunciada.

A su vez, en la Figura 26 se ha realizado la misma comparativa pero, en esta ocasión, a temperatura constante (75 °C) y modificando los valores de presión.

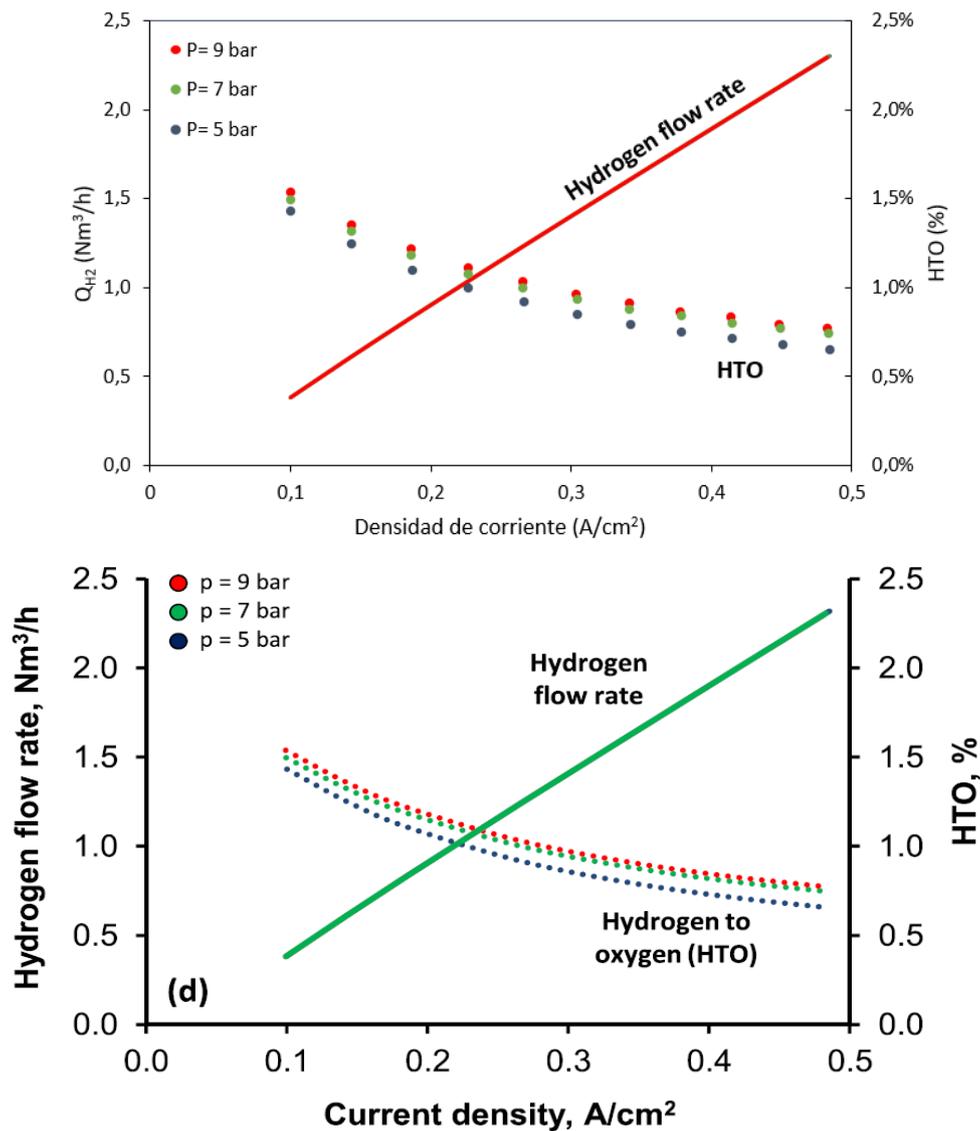


Figura 26. Caudal de H₂ y difusión de hidrógeno en oxígeno, HTO, en función de la densidad de corriente, a diversas presiones y a temperatura constante de 75 °C. Superior: resultados de la simulación. Inferior: resultados del artículo.

Aplicando los parámetros mencionados, la desviación lograda ha sido mínima y es prácticamente inapreciable en el gráfico, por lo que se concluye que la simulación es correcta y apta para ser modificada.

Analizando ambas figuras (Figura 25 y Figura 26), se observa que la presión tiene una tendencia lineal en la producción de hidrógeno, por lo que a una temperatura constante este parámetro puede considerarse insignificante, mientras que la variación de la temperatura muestra un mayor efecto en la generación del producto, ya que, al incrementar la densidad de corriente, el aumento de temperatura disminuye la producción de hidrógeno. Este hecho es debido a que, al incrementar la temperatura la eficiencia del electrolizador disminuye. Por otra parte, observando el HTO, se concluye que la difusión del hidrógeno aumenta cuanto mayor sean las temperaturas o presiones y menor sea la densidad de corriente.

5.2 VIABILIDAD REAL

Tras confirmar que la simulación es correcta y se asemeja al modelo presentado, se ha procedido a comprobar la viabilidad industrial del electrolizador mediante la simulación de las características principales de los diversos modelos de los que dispone la marca McPhy (McPhy, 2022), con el objetivo de observar el efecto de la presión, temperatura y potencia eléctrica en la generación de hidrógeno y verificar la aplicabilidad real del modelo. Cabe indicar que, la bibliografía obtenida sobre estos equipos, si bien especifica tanto la presión de operación como la potencia eléctrica, no indica ninguna temperatura de operación ni composición del electrolito. Por ello, a lo largo de las simulaciones realizadas se ha mantenido constante el tanto por ciento de hidróxido de potasio en un 35% y se ha ido variando el valor de la temperatura para tratar de estipular el más adecuado.

Para ello, en primer lugar, se han aplicado los parámetros del electrolizador denominado “Baby”, que se resumen a continuación en la Tabla 7:

Tabla 7. Parámetros de operación y características del modelo *Baby*, de McPhy.

Modelo	P _{STACK} (barg)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{O2} (Nm ³ /h)	W _{STACK} (kW)
Baby	1	0,4	0,2	3

Al aplicar una presión de 1 barg y una potencia eléctrica de 3 kW, modificando la temperatura de operación, se logra el siguiente gráfico (Figura 27):

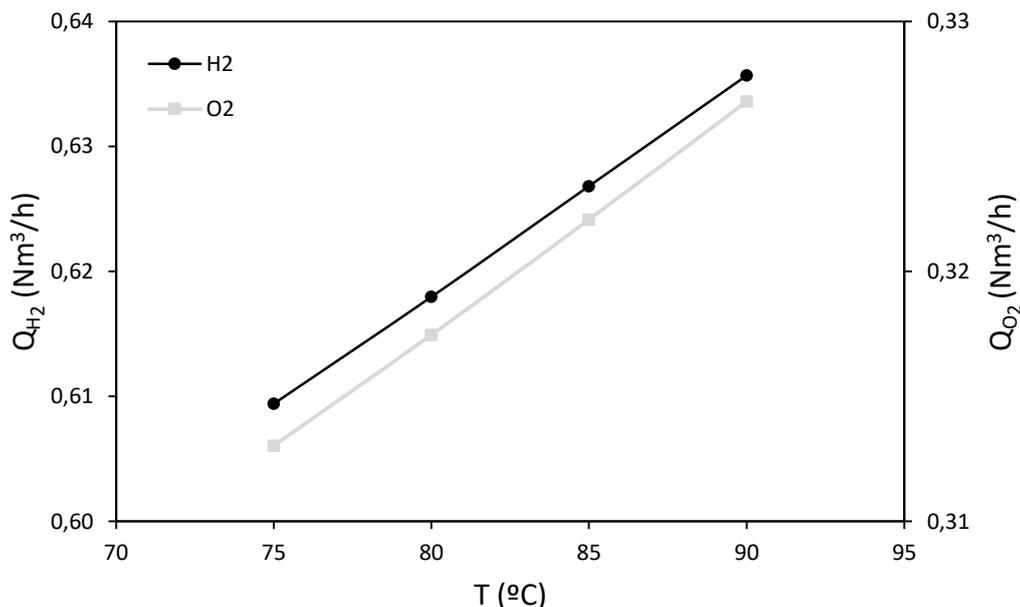


Figura 27. Producción de hidrógeno y oxígeno en función de la temperatura, a presión (1 barg) y potencia eléctrica (3 kW) constantes.

Analizando la figura superior, se concluye que el modelo es capaz de obtener la cantidad de hidrógeno que se genera en el electrolizador industrial, superando incluso el que debería obtenerse, 0,6 Nm³/h en lugar de 0,4 Nm³/h. El efecto de la temperatura se determina lineal y mínimamente influyente en la producción, puesto que aunque un incremento de la misma suponga una aumento de hidrógeno, la diferencia entre el obtenido a una temperatura de 75 °C y de 95 °C es de apenas 0,02 Nm³/h. En el caso del oxígeno, su generación también es superior, 0,3 Nm³/h en lugar de 0,2 Nm³/h, siendo su aumento con la temperatura también de 0,02 Nm³/h. Este hecho se ha visto idéntico en el resto de los modelos, por lo que, a nivel real, cualquier

temperatura dentro de ese rango sería factible. Por último, se establece como determinante en este modelo la cantidad de KOH del electrolito. Al ser un modelo diseñado previamente, este valor no es modificable, por lo que, tal y como se ha explicado anteriormente, se ha mantenido constante un 35% de potasio hidróxido, hecho que podría influir en la producción de hidrógeno, ya que, al tratarse de una electrólisis en solución acuosa, el propio electrolito aporta reactivos (Esquerre, 2019). Por consiguiente, una disminución tendría el mismo efecto en el hidrógeno y se obtendría una menor cantidad. Debido a ello, se determina que el tanto por ciento de hidróxido de potasio del electrolizador industrial es menor que 35%.

Una vez verificado que la simulación es válida para los parámetros de un electrolizador real, se ha realizado el mismo procedimiento con el resto de los modelos, mediante los cuales se ha analizado la influencia de la presión y potencia eléctrica. Como se ha explicado previamente, la variación de la temperatura tiene un efecto ínfimo en la producción de hidrógeno y oxígeno, por lo que los resultados mostrados son los logrados con una temperatura intermedia de 85 °C. De acuerdo a diversos modelos de electrolizadores consultados, el rango de operación de la temperatura oscila entre los 80-90 °C, por lo que se estima que la idónea es de 85 °C (Sunfire, 2022; Fundación Hidrógeno Aragón, 2015; Kern Strategies & Developements, 2021; Longi, 2022). A continuación, en la Tabla 8 se detallan los parámetros aplicados para cada electrolizador, así como los resultados obtenidos en cada caso. En el Anexo 7.2, aun así, se pueden observar todos los valores obtenidos para las distintas temperaturas de operación y para cada modelo de electrolizador.

Tabla 8. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H₂ y O₂ de los electrolizadores P, M y H de McPhy y de las simulaciones realizadas.

McPhy – P – 1 barg					
Modelo	P_{STACK} (barg)	T_{STACK} (°C)	Q_{H2} (Nm³/h)	Q_{O2} (Nm³/h)	W_{STACK} (kW)
Real	1,0	-	1,00	0,50	6
Simulado	1,0	85	1,25	0,63	6
McPhy – P – 2,5 barg					
Real	2,5	-	1,60	0,80	9
Simulado	2,5	85	1,81	0,91	9
McPhy – M – 1 barg					
Real	1,0	-	2,40	1,20	14
Simulado	1,0	85	2,66	1,33	14
McPhy – M – 2,5 barg					
Real	2,5	-	4,40	2,20	26
Simulado	2,5	85	4,45	2,23	26
McPhy – H – 4 barg					
Real	4,0	-	3,00	1,50	18
Simulado	4,0	85	3,28	1,64	18
McPhy – H – 8 barg					
Real	8,0	-	10,00	5,00	60
Simulado	8,0	85	8,44	4,23	60

En primer lugar, en el electrolizador P, trabajando bajo una presión de operación de 1 barg y 6 kW, se han obtenido 1,25 Nm³/h de H₂ y 0,63 Nm³/h de O₂. Estos resultados difieren ligeramente a la alza de los resultados reales, desviándose 0,25 Nm³/h en el caso del hidrógeno y 0,13 Nm³/h en el oxígeno. Al trabajar a 2,5 barg y aplicando una potencia eléctrica de 9 kW, por el contrario, la generación ha sido de 1,81 Nm³/h y 0,91 Nm³/h de hidrógeno y oxígeno,

respectivamente. Estos valores varían en apenas 0,21 Nm³/h y 0,11 Nm³/h respecto a la producción real de H₂ y O₂ del electrolizador.

Respecto al electrolizador M, al trabajar 1 barg de presión y 14 kW de potencia eléctrica, se han logrado 2,66 Nm³/h de H₂ y 1,33 Nm³/h de O₂, habiendo aumentado la desviación en la cantidad lograda respecto al caso previo y asemejándose a la del primer caso. Concretamente, se han obtenido 0,26 Nm³/h de hidrógeno y 0,13 Nm³/h de oxígeno más que lo estipulado. Por otra parte, al emplear una mayor presión, 2,5 barg, y una potencia superior, 26 kW, los valores de la simulación son muy similares a los reales, siendo la diferencia entre ambos de 0,05 Nm³/h en el caso del hidrógeno y 0,03 Nm³/h en el oxígeno. En esta ocasión, al ser dicho cambio el mínimo, puede determinarse que una temperatura ligeramente inferior proporcionaría una producción menor, ya que, tal y como se ha observado en la Figura 27, el incremento de este parámetro afecta, principalmente, al segundo decimal de la producción, lo que serviría para disminuir la cantidad de hidrógeno desde los 4,45 Nm³/h hasta los 4,44 Nm³/h. Considerando esta condición, se puede concluir que el modelo teórico del proceso de electrólisis alcalina es perfectamente válido para estas condiciones de trabajo (2,5 barg y 26 kW).

Finalmente, el modelo H trabaja bajo unas condiciones más elevadas, tanto en la presión como en la potencia eléctrica. En la primera simulación, 4 barg y 18 kW, la producción de hidrógeno y oxígeno es de 3,28 Nm³/h y 1,64 Nm³/h respectivamente, en lugar de 3 Nm³/h y 1,50 Nm³/h, siendo, por tanto, la desviación de 0,28 Nm³/h en el primer caso y de 0,14 Nm³/h en el segundo. Analizando esta diferencia, se determina que la tendencia es la misma que trabajando a 1 barg, pudiendo ser la causa el incremento de la potencia. En comparación al caso anterior, 2,5 barg y 26 kW, la potencia ha disminuido pero la presión ha aumentado, factor que ha podido ser determinante. Por último, bajo las condiciones más severas, 8 barg y 60 kW, los resultados no mantienen el patrón esperado puesto que no se logra la producción de 10 Nm³/h de H₂ ni los 5 Nm³/h de O₂. Estos valores se pueden deber tanto a la presión como a la potencia, siendo el parámetro más determinante la potencia eléctrica, ya que se ha visto considerablemente incrementada en comparación a la presión.

Para lograr un análisis más completo y concreto, se ha realizado una comparativa entre los electrolizadores cuya presión es idéntica, ya que, en dichas situaciones únicamente ha variado la potencia. Estos casos ocurren con los modelos P y M, ya que ambos han empleado 1 barg y 2,5 barg. Bajo la primera presión, en ambos casos se logra una mayor producción tanto de hidrógeno como oxígeno y la desviación es prácticamente la misma, 0,25-0,26 Nm³/h más de H₂ y 0,13 Nm³/h de O₂. Además, la potencia se ha aumentado en 8 kW, de 6 kW a 14 kW y los resultados son idénticos, por lo que se concluye que a una presión de operación de 1 barg, el incremento de la potencia eléctrica mantiene un efecto lineal en la generación de productos y no influye destacablemente, lo que favorece la implementación del modelo en un electrolizador real (véase Figura 28). Por el contrario, al trabajar a una presión superior, 2,5 barg, los resultados no son correspondientes. Así pues, aplicando 14 kW la producción es mayor y la desviación se sitúa en 0,21 Nm³/h de hidrógeno y 0,11 Nm³/h de oxígeno, mientras que con 26 kW los resultados son prácticamente idénticos a los reales. Este hecho concluye que, al incrementar la presión, la potencia se vuelve un parámetro más decisivo, fijándose, bajo esas condiciones, la potencia óptima del electrolizador en 26 kW (véase Figura 29).

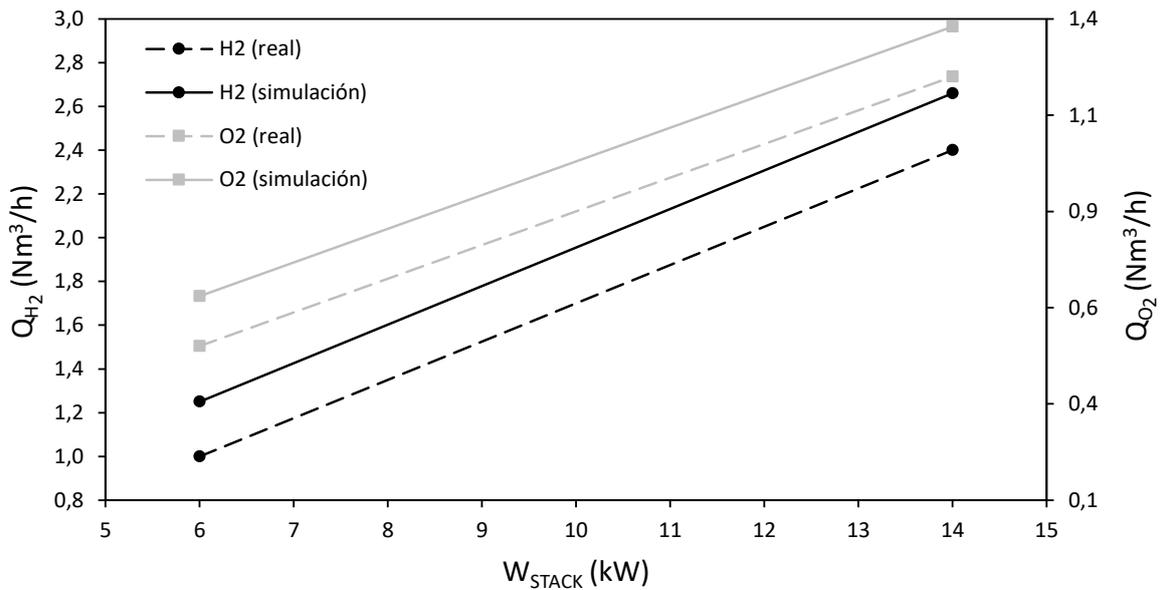


Figura 28. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la potencia eléctrica y a presión constante (1 barg) entre los electrolizadores McPhy P y M y el modelo simulado.

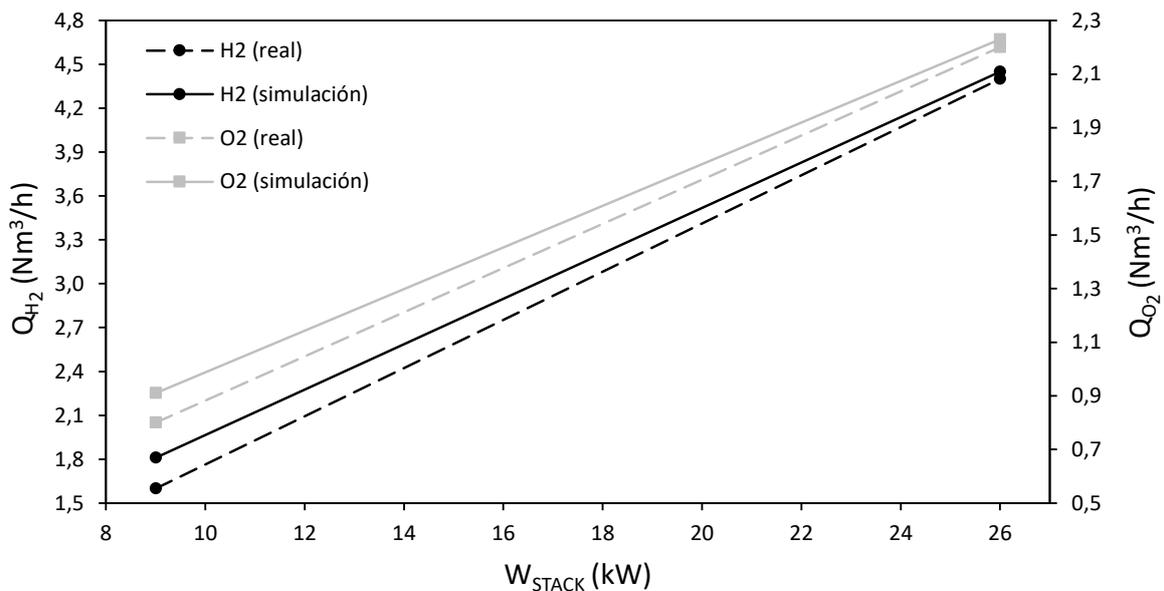


Figura 29. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la potencia eléctrica y a presión constante (2,5 barg) entre un los electrolizadores McPhy P y M y el modelo simulado.

Respecto a los dos últimos casos, se ha de mencionar que la comparativa entre ambos no puede estudiarse debido a que se emplean presiones distintas. Aun así, el modelo H a 4 barg puede ser comparable al modelo M a 1 barg, ya que la potencia aplicada es similar, 18 kW y 14 kW, respectivamente, tal y como se muestra en la Figura 30. En ambos casos se genera más producto del estipulado y la desviación es muy similar, 0,26 Nm³/h de H₂ para el modelo M y 0,28 Nm³/h para el H. Este hecho determina que, al aplicar una potencia similar, la presión deja de ser influyente a la hora de lograr resultados, pudiéndose trabajar sin dificultad en un rango entre 1-2,5 barg. Se concluye de nuevo que, entre los posibles parámetros determinantes, la potencia eléctrica es mucho más influyente que la presión.

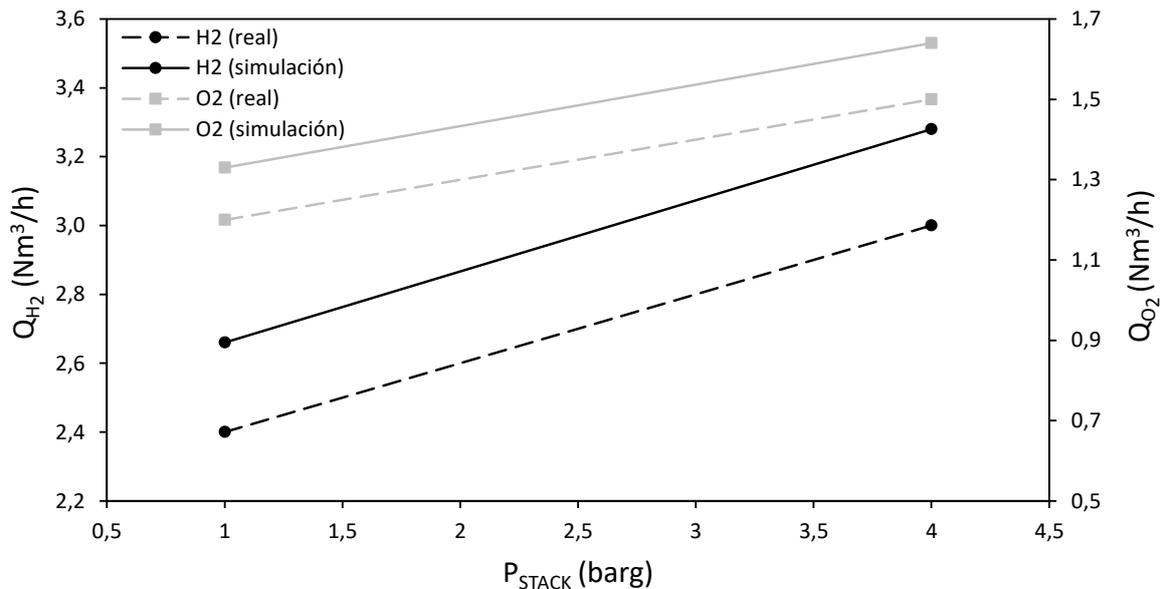


Figura 30. Comparativa de la producción de hidrógeno y oxígeno en función de la presión entre los electrolizadores M y H y el modelo simulado. Parámetros de operación: 14 kW de potencia eléctrica y 1 barg (modelo M); 18 kW y 4 barg (modelo H).

Asimismo, a través del modelo H a 8 barg se confirma la conclusión señalada, puesto que, al incrementarse la potencia en 34 kW hasta los 60 kW, los resultados logrados no mantienen el patrón estipulado y se desvían completamente, situándose, por ejemplo, la producción de H₂ 1,56 Nm³/h por debajo del valor real. Analizando el efecto de la presión, se determina que no es influyente, puesto que, únicamente se ha incrementado en 4 barg y la desviación ha sido muy amplia, dado que, en los modelos previos, al aplicar un incremento de 3 barg y 12 kW (modelo P a 1 barg y modelo H a 4 barg) la cantidad de hidrógeno y oxígeno ha sido superior a la estipulada realmente. Por tanto, se concluye definitivamente que, en este modelo de electrolizador, el principal parámetro a tener en cuenta es la potencia eléctrica, mediante la cual se obtienen unos resultados idóneos a 26 kW pero unos ilógicos con 60 kW.

A su vez, con el objetivo de analizar más en profundidad el efecto de la potencia, y comprobar el claro efecto que genera, se han realizado otras 3 simulaciones, en este caso del modelo HySTAT de la marca de electrolizadores Cummins (Cummins Inc., 2021; Hydrogenics, 2022). Los valores reales y los resultados obtenidos de este prototipo se han resumido en la Tabla 9.

Tabla 9. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H₂ de los electrolizadores 10-10, 15-10 y 10-25 de Cummins y de las simulaciones realizadas.

HySTAT 10-10				
Modelo	P_{STACK} (barg)	T_{STACK} (°C)	Q_{H_2} (Nm ³ /h)	W_{STACK} (kW)
Real	10	-	10,0	50
Simulado	10	85	7,3	50
HySTAT 15-10				
Real	10	-	15,0	75
Simulado	10	85	9,9	75
HySTAT 10-25				
Real	25	-	10,0	50
Simulado	25	85	6,3	50

Analizando los resultados logrados en las simulaciones del electrolizador HySTAT, se observa una clara diferencia respecto al equipo de McPhy, ya que, en esta ocasión, en ninguno de los tres casos se ha logrado la composición deseada. Estos 3 nuevos modelos trabajan a una presión superior o igual a 10 barg y una potencia eléctrica mayor a 50 kW, lo que contrasta con los empleados anteriormente, debido a un aumento genérico en los dos parámetros. En los dos primeros casos, HySTAT 10-10 y 15-10, la presión de operación aplicada ha sido de 10 barg, modificando, únicamente, la potencia desde los 50 kW a los 75 kW. Tal y como se observa en la Figura 31, en estas simulaciones se logra una cantidad de hidrógeno inferior a la estipulada, ampliándose la diferencia proporcionalmente a la potencia. Aplicando 50 kW, se han generado 7,3 Nm³/h en lugar de 10 Nm³/h, 2,7 Nm³/h menos, mientras que con 75 kW se han producido 5,1 Nm³/h menos, 9,9 Nm³/h frente a los 15 Nm³/h estipulados. Este hecho resalta claramente la gran influencia de la potencia eléctrica, puesto que, a una presión constante, un elevado aumento en el parámetro señalado provoca una mayor desviación en los resultados logrados. Asimismo, concuerda con los resultados de la simulación del electrolizador McPhy H a 8 barg (véase Tabla 8), en el cual con 60 kW la generación del producto no ha logrado el valor real, situándose 1,56 Nm³/h por debajo.

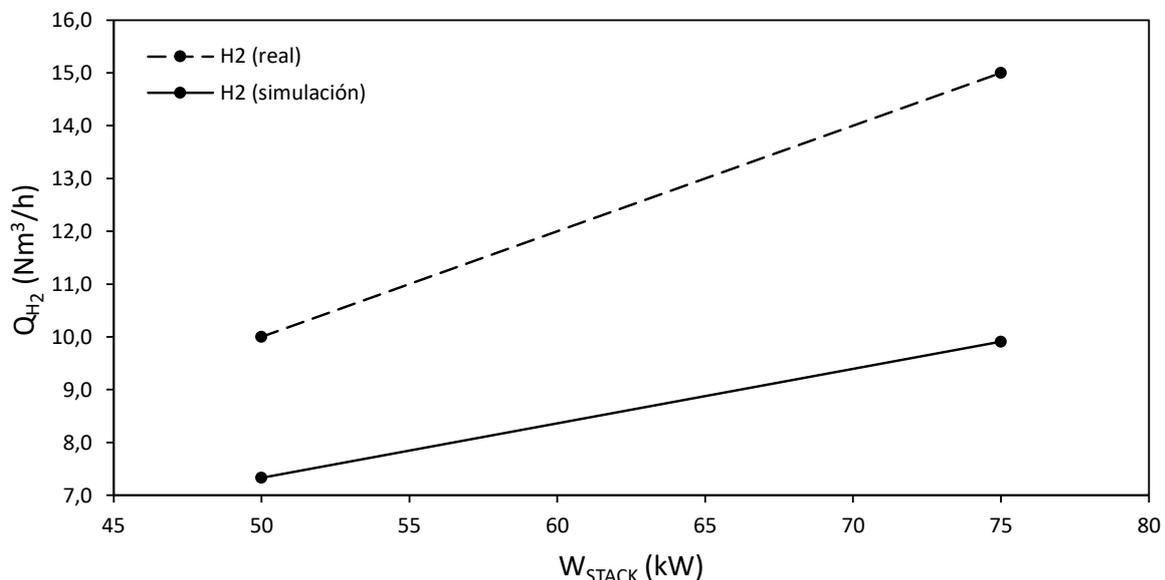


Figura 31. Comparativa de la producción de hidrógeno en función de la potencia eléctrica y a presión constante (10 barg) entre los electrolizadores HySTAT 10-10 (50 kW) y HySTAT 15-10 (75 kW) y el modelo simulado.

Por otro lado, el electrolizador HySTAT 10-25 trabaja a una presión significativamente superior, 25 barg, y a una potencia eléctrica elevada, 50 kW. Los resultados de la simulación mantienen el patrón de las dos simulaciones de HySTAT previas, en las que la generación de hidrógeno ha sido notablemente inferior a la esperada. En esta ocasión, en lugar de 10 Nm³/h de H₂ únicamente se han obtenido 6,3 Nm³/h, una visible diferencia, de 3,7 Nm³/h. Esta discrepancia concuerda con los dos casos anteriores y se sitúa entre la mostrada al aplicar 50 kW y 75 kW, ambos a 10 barg. Estos resultados indican una evidente influencia de la potencia eléctrica, ya que, bajo la misma presión, 10 barg, un incremento en la misma ha supuesto una menor generación de hidrógeno, mientras que a diferentes presiones, 10 y 25 barg, la menor producción se ha obtenido al emplear la potencia eléctrica más elevada, 75 kW, en lugar de con la presión superior, 25 barg. El efecto de la presión al aplicar en ambos casos 10 kW de potencia, por tanto, ha sido mínimo, induciendo una producción ligeramente inferior al aplicar 25 barg en lugar de 10 barg. Esta correlación se observa en la Tabla 10.

Tabla 10. Diferencia en la producción de hidrógeno entre los electrolizadores 10-10, 15-10 y 10-25 de Cummins y de las simulaciones realizadas.

HySTAT 10-10				
Modelo	P_{STACK} (barg)	W_{STACK} (kW)	Q_{H2} (Nm³/h)	Diferencia (Nm³/h)
Real	10	50	10,00	2,67
Simulado	10	50	7,33	
HySTAT 15-10				
Real	10	75	15,00	5,09
Simulado	10	75	9,91	
HySTAT 10-25				
Real	25	50	10,00	3,63
Simulado	25	50	6,27	

Para concluir, se han realizados dos simulaciones más, ambas a elevada presión, 50 barg, pero a diferente potencia eléctrica, con el objetivo de demostrar el ínfimo efecto que genera una elevada presión en comparación a la potencia. Para ello, se ha hecho uso de las características del electrolizador FDQ5 de la empresa Tianjin Mainland Hydrogen Equipment (Tianjin Mainland Hydrogen Equipment, 2022) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparativa entre los parámetros de operación y producción de H₂ del electrolizador FDQ5 y de las simulaciones realizadas.

FDQ5 – 2 Nm³/h				
Modelo	P_{STACK} (barg)	T_{STACK} (°C)	Q_{H2} (Nm³/h)	W_{STACK} (kW)
Real	50	90	2,0	10
Simulado	50	90	1,9	10
FDQ5 – 8 Nm³/h				
Real	50	90	8,0	40
Simulado	50	90	5,8	40

Analizando los resultados logrados, se observa el claro efecto de la potencia eléctrica. En ambos casos se ha realizado una simulación a 50 barg y 90 °C, pero únicamente se han obtenido parámetros válidos bajo una potencia eléctrica de 10 kW, donde la cantidad de hidrógeno lograda ha sido de 1,9 Nm³/h, valor muy similar al estipulado, que se sitúa en los 2 Nm³/h. Por el contrario, mediante una potencia de 40 kW, solamente se han generado 5,8 Nm³/h de producto, un valor que dista mucho de los 8 Nm³/h esperados, mostrando una diferencia en la producción de 2,2 Nm³/h. Cabe destacar que, el modelo de electrolizador está diseñado para trabajar a 7 barg y 10 kW, por lo que, al haber realizado las simulaciones con la potencia de diseño especificada, se puede prever que el resultado sea válido, al contrario que ocurre con una potencia significativamente superior, aunque la presión sea mayor. Por consiguiente, y teniendo en cuenta el modelo McPhy M a 2,5 barg (véase Tabla 8), se determina que, a presiones menores a 10 barg ambos parámetros, potencia eléctrica y presión, generan gran impacto, ya que una menor presión influye en una mayor producción, mientras que para presiones superiores, el parámetro determinante es, únicamente, la potencia eléctrica.

Realizando una comparativa global, en la Tabla 8 los resultados logrados han sido favorables hasta una potencia eléctrica de 26 kW, mientras que, al incrementarla a 60 kW, la producción se ha visto significativamente afectada. Este hecho se verifica en la Tabla 9, en la que, aun disminuyendo la potencia a 50 kW, tampoco se ha generado el hidrógeno estipulado. Finalmente, en la Tabla 11 se muestran los resultados logrados bajo una misma presión pero a

diferentes potencias eléctricas, y el resultado exclusivamente ha sido válido a una potencia de 10 kW, ya que a 40 kW el resultado ha vuelto a ser desfavorable. Teniendo en cuenta todos los resultados y parámetros aplicados, se concluye que el modelo de electrolizador es válido en un amplio rango de presión, hasta los 50 barg, pero la potencia aplicable es limitada, lográndose resultados viables hasta los 26 kW e inválidos a partir de los 40 kW. Además, se han logrado dos condiciones en las que la producción obtenida ha sido muy similar a la esperada, por lo que los parámetros óptimos en los que el electrolizador es capaz de trabajar son los mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros óptimos del electrolizador para generación de hidrógeno en condiciones industriales.

McPhy – M – 2,5 barg				
Modelo	P_{STACK} (barg)	T_{STACK} (°C)	Q_{H2} (Nm³/h)	W_{STACK} (kW)
Real	2,5	-	4,40	26
Simulado	2,5	85	4,45	26
FDQ5 – 2 Nm³/h				
Real	50	90	2,0	10
Simulado	50	90	1,9	10

De esta manera, los parámetros de operación óptimos se sitúan, por tanto, en una potencia eléctrica de hasta 26 kW, en los que una baja presión, aproximadamente 2,5 barg, favorece la producción o una potencia de hasta 10 kW con una elevada presión, de hasta 50 barg. Al incrementar la potencia eléctrica, la producción de hidrógeno disminuye hasta situarse por debajo de la estipulada mientras que con una potencia y presión inferior, la cantidad de hidrógeno es superior a la indicada.

Tras determinar cuáles son los parámetros más apropiados, se ha procedido a calcular la eficiencia del sistema a través de la Ec. (37), con el objetivo de observar el rendimiento de la simulación en cada modelo. Este procedimiento ha requerido, primeramente, lograr la potencia eléctrica total de la planta mediante la Ec. (38) y cuyos resultados se han resumido en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de cálculo de la eficiencia del sistema para las simulaciones de los modelos industriales McPhy – M a 2,5 barg y FDQ5.

	McPhy – M – 2,5 barg	FDQ5 – 2 Nm³/h	Unidades
W_{STACK}	26.000	10.000	W
W_{PUMP-R1}	43,89	44,09	W
W_{PUMP-R2}	44,30	44,22	W
W_{PUMP-H2O}	0,95	7,35	W
W_{PUMP-COOL}	13,89	4,83	W
W_{FAN}	7.330,71	2.564,71	W
Q_{H2}	0,1987	0,0850	kmol/h

Cabe destacar que, tal y como se ha explicado previamente en el apartado 4, el modelo empleado difiere del modelo presentado en el artículo, principalmente, en el circuito de refrigeración, debido a que, en el primero de ellos, este sistema es abierto y, en el segundo, cerrado. Este hecho provoca que, para el cálculo de la potencia eléctrica total de la planta, y, por consiguiente, la eficiencia, en el electrolizador desarrollado por el grupo de investigación compuesto entre otros por Mónica Sánchez, el ventilador se haya de tener en cuenta, mientras que en el incluido en Aspen, en función del destino final del agua de refrigeración, se pueda

obviar o no. Por ende, considerando ambos aspectos, la eficiencia del electrolizador variará, tal y como se muestra en la Figura 32.

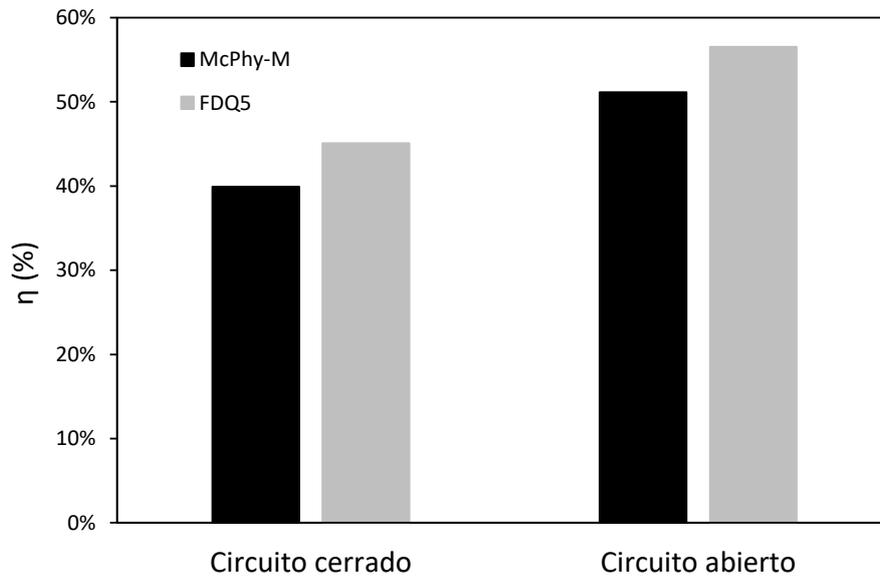


Figura 32. Comparativa entre la eficiencia energética de la planta con un sistema de refrigeración cerrado y uno abierto, para los modelos FDQ5 y McPhy-M.

Analizando los resultados, se concluye que, en primer lugar, en ambas situaciones el electrolizador trabaja más eficazmente en las condiciones de operación del modelo FDQ5, que corresponden a una elevada presión y una reducida potencia eléctrica del electrolizador y, en segundo lugar, que el sistema de refrigeración abierto proporciona una mayor eficiencia que el cerrado. Ambas conclusiones son lógicas y están intrínsecamente relacionadas con la potencia eléctrica aplicada. En la primera, el ligero incremento de la cantidad de hidrógeno generada respecto del elevado aumento de la potencia eléctrica de la celda provoca una gran disminución en la eficiencia energética. En la segunda, por otra parte, el empleo de un circuito cerrado de refrigeración obliga a tener que incluir la potencia eléctrica del ventilador en la potencia eléctrica global, lo que, analizando la Ec. (37), disminuye la eficiencia.

Con todo esto se puede concluir que, para lograr un mejor funcionamiento y rendimiento del electrolizador, en primer lugar el equipo ha de trabajar a elevadas presiones y bajas potencias eléctricas en el electrolizador y, en segundo lugar, sería recomendable aprovechar el agua de refrigeración caliente sin necesidad de llevar a cabo su enfriamiento en la propia planta, siendo una de sus posibles aplicaciones alguna instalación que emplee corrientes de agua residuales o que ya disponga de un sistema de refrigeración donde reutilizar el agua.

5.3 COSTES DE LA PLANTA

En el apartado previo, se ha determinado que las características de los electrolizadores McPhy M a 2,5 barg de operación y FDQ5 con 10 kW de potencia eléctrica son las más adecuadas para el modelo de electrolizador analizado, además de destacar la mayor eficiencia del sistema bajo las condiciones del segundo. Asimismo, se ha determinado que, emplear un circuito de refrigeración cerrado incrementa en gran medida la potencia eléctrica total del sistema, además de provocar una significativa disminución en la eficiencia. Por consiguiente, con el objetivo de determinar el electrolizador más económico, se ha realizado una comparativa del coste del ventilador en ambos modelos, mediante el análisis energético del que dispone el Aspen,

denominado *Energy Analysis*, el cual da como resultado el coste económico de la refrigeración. Este precio se detallada en la Figura 33.

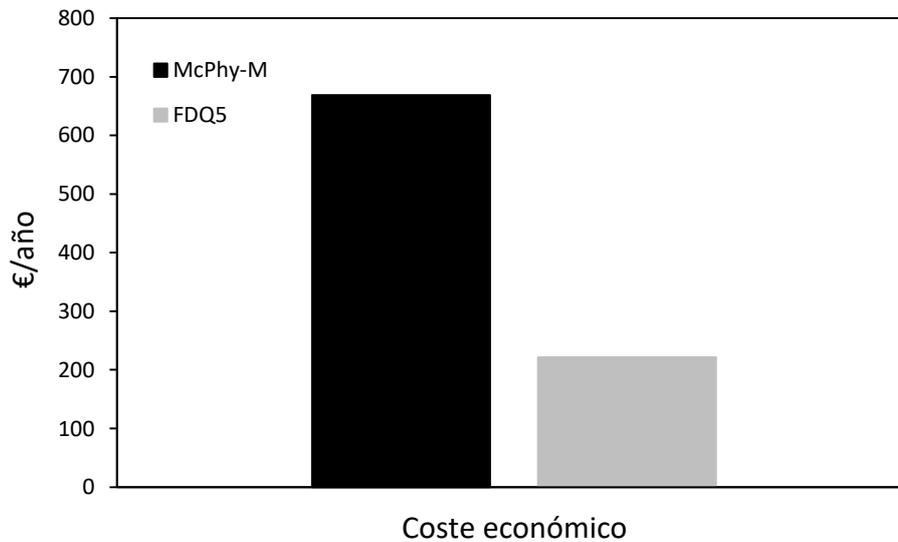


Figura 33. Comparativa del coste económico del ventilador en los modelos FDQ5 y McPhy-M.

El coste económico del ventilador es proporcional a la potencia eléctrica del mismo, por lo que, mientras que en el modelo FDQ5 se eleva hasta los 220 €/año aproximadamente, en el caso de McPhy, este valor asciende hasta un orden de tres veces más, situándose en los 670 €/año. La diferencia entre ambos es evidente y, aunque la cuantía no es excesiva dado que ninguno llega a 1000 €/año, una reducción puede proporcionar un elevado ahorro, situado entre 2.220 € y 6.700 € en 10 años.

Con todo esto se concluye que, lo más adecuado desde el punto de vista energético y económico es emplear las condiciones de operación del electrolizador FDQ5, a una presión de 50 barg y 10 kW de potencia eléctrica, mediante las cuales se obtienen 1,9 Nm³/h y una eficiencia energética de entre el 45-55%, en función del sistema de refrigeración aplicado.

6. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos se pueden extraer varias conclusiones.

En primer lugar, se ha demostrado que la variación realizada en el sistema de refrigeración de la planta de electrólisis no ha afectado al funcionamiento de la instalación, puesto que los resultados obtenidos son muy similares a los publicados en el artículo en el que está basado este trabajo, tanto en la variación de temperatura como en el de la presión. En el primer caso, concretamente a 50 °C, se observa una mayor desviación, puesto que la curva obtenida es menos pronunciada, mientras que en el segundo caso, la diferencia entre los resultados es ínfima. Con ello, se ha concluido que la presión tiene una tendencia lineal en la producción de hidrógeno, pudiendo considerarse insignificante, mientras que la variación de la temperatura muestra un mayor efecto en la generación del producto, ya que, al incrementar la densidad de corriente, el aumento de temperatura disminuye la producción de hidrógeno. Por otra parte, observando el HTO, se concluye que la difusión del hidrógeno aumenta cuanto mayor sean las temperaturas o presiones y menor sea la densidad de corriente.

En segundo lugar, se ha demostrado que el modelo simulado es factible en cuanto a aplicación industrial, ya que es capaz de simular casi a la perfección los modelos FDQ5 y McPhy-M, el primero trabajando a 50 barg y 10 kW de potencia eléctrica y el segundo a 2,5 barg y 26 kW. Asimismo, se ha concluido que el incremento de la temperatura desde los 75 °C hasta los 95 °C no proporciona un gran aumento en la producción de hidrógeno, puesto que, la variación ha sido únicamente detectable en el segundo decimal. Además, se ha obtenido una correlación clara entre la potencia eléctrica aplicada y la producción de hidrógeno generada, ya que esta última disminuye al aumentar considerablemente la primera, provocando que a 50 kW y 75 kW, los resultados obtenidos no se hayan acercado a los esperados. Por el contrario, se ha observado que, a presiones y potencias eléctricas menores, la producción de hidrógeno lograda es igual o superior a la estipulada. Al mismo tiempo, trabajando con presiones no superiores a 1 barg, el incremento de la potencia eléctrica mantiene un efecto lineal en la generación de productos y no influye destacablemente. En cambio, al incrementar ligeramente la presión, la potencia se vuelve un parámetro más decisivo y genera que el efecto de la presión en la producción de hidrógeno se vea reducido, dejando como único parámetro influyente la potencia eléctrica del electrolizador.

Por último, analizando la viabilidad energética y económica del electrolizador bajo las condiciones de operación los modelos FDQ5 y McPhy-M se ha concluido que éste trabaja mejor en el primer caso, lográndose eficiencias energéticas de entre el 45-55% en función de la ventilación del sistema, respecto al 40-50% obtenido en el segundo caso, además de un coste económico anual muy inferior, del orden de 3 veces menos.

Teniendo en cuenta todo lo explicado en este apartado, se concluye de manera clara que el parámetro más influyente en el electrolizador analizado es la potencia eléctrica, puesto que, aunque a presiones inferiores o iguales a 1 barg el efecto de ambos parámetros sea el mismo, al incrementar la presión, el de la potencia eléctrica se acentúa sobre el resto y proporciona un mayor o menor rendimiento, generando, por tanto, una cantidad de hidrógeno muy variable. Asimismo, destacan dos condiciones de operación favorables: la correspondiente al modelo FDQ5, el cual trabaja a elevada presión pero baja potencia eléctrica (50 barg, 10 kW), y al McPhy-M, a baja presión y elevada potencia (2,5 barg, 26 kW), logrando un mejor rendimiento energético y económico en el primer caso.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

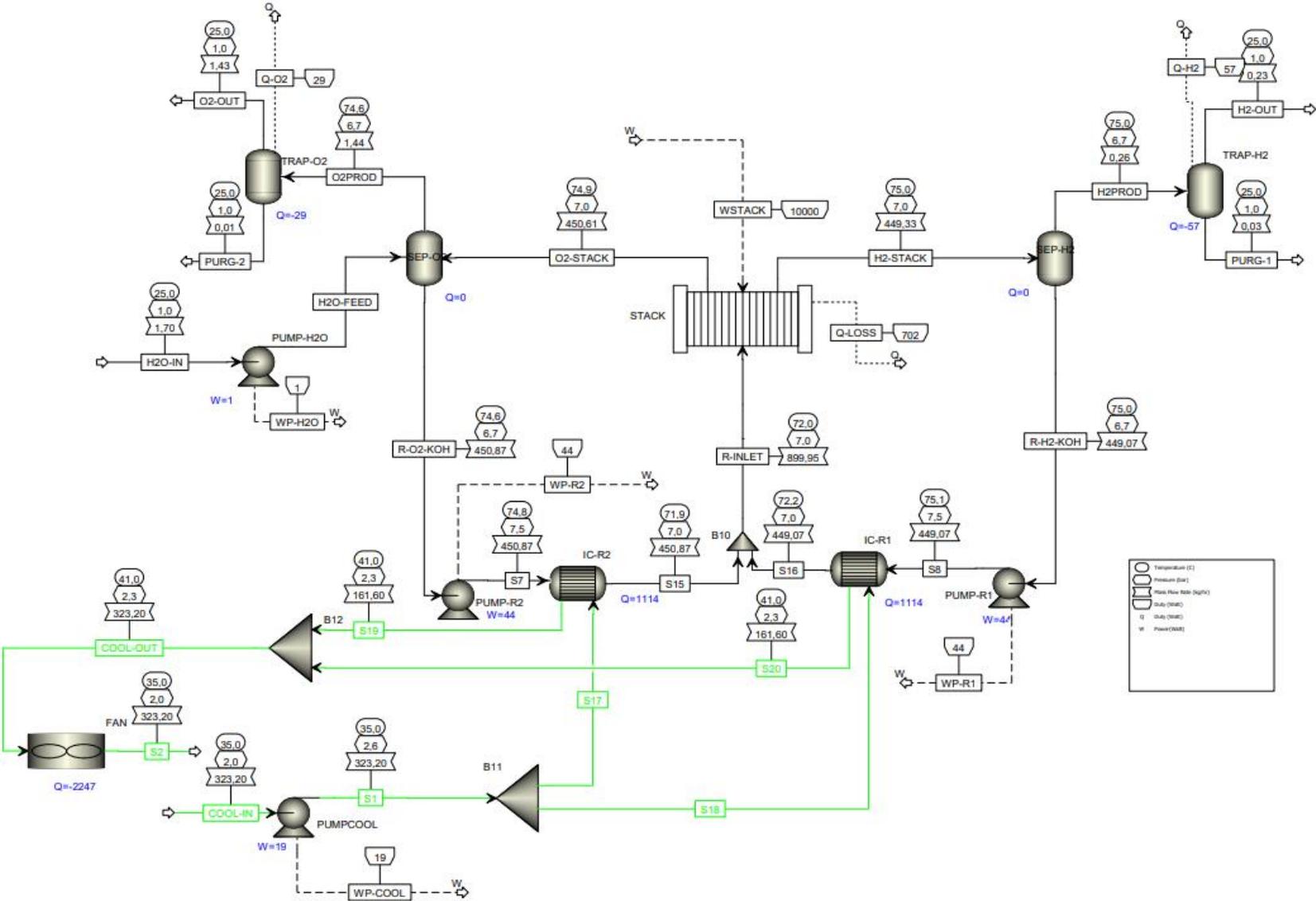
7. ANEXOS

7.1 DIAGRAMA DEL PROCESO ORIGINAL

7.2 RESULTADOS DE TODAS LAS SIMULACIONES

7.3 DIAGRAMA DE GANTT DEL PROYECTO

7.1 DIAGRAMA DEL PROCESO ORIGINAL



7.2 RESULTADOS DE TODAS LAS SIMULACIONES

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas, para cada temperatura de operación y modelo de electrolizador.

Tabla 14. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-Baby en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 3 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{O2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,0199	0,6094	0,0103	0,0067	0,3080	18,9386
T= 80 °C	0,0202	0,6180	0,0105	0,0069	0,3125	14,7389
T= 85 °C	0,0205	0,6268	0,0106	0,0073	0,3171	9,0529
T= 90 °C	0,0208	0,6357	0,0108	0,0079	0,3218	2,2248
T= 95 °C	-	-	-	-	-	-

El programa no es capaz de simular las condiciones establecidas a 95 °C de temperatura en el electrolizador, ya que, bajo estas condiciones, el caudal de agua de refrigeración es demasiado bajo y los intercambiadores de calor no actúan bien.

Tabla 15. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-P en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 6 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{O2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,0403	1,2298	0,0205	0,0080	0,6189	32,8627
T= 80 °C	0,0406	1,2387	0,0207	0,0084	0,6236	26,0730
T= 85 °C	0,0409	1,2480	0,0209	0,0092	0,6286	16,4336
T= 90 °C	0,0412	0,0562	0,0211	0,0102	0,6337	4,5511
T= 95 °C	-	-	-	-	-	-

El programa no es capaz de simular las condiciones establecidas a 95 °C de temperatura en el electrolizador, ya que, bajo estas condiciones, el caudal de agua de refrigeración es demasiado bajo y los intercambiadores de calor no actúan bien.

Tabla 16. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-P en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (2,5 barg y 9 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)	Q _{H2} (Nm ³ /h)	Q _{O2} (Nm ³ /h)	Q _{H2O} (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,0585	1,7874	0,0296	0,0067	0,8970	66,5760
T= 80 °C	0,0588	1,7972	0,0298	0,0073	0,9022	60,3974
T= 85 °C	0,0592	1,8074	0,0300	0,0083	0,9078	52,6093
T= 90 °C	0,0595	1,8181	0,0302	0,0097	0,9139	42,9140
T= 95 °C	0,0599	1,8297	0,0305	0,0117	0,9206	30,7046

Tabla 17. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-M en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (1 barg y 14 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,0864	2,6371	0,0436	0,0086	1,3231	115,3998
T= 80 °C	0,0867	2,6483	0,0438	0,0092	1,3287	101,4892
T= 85 °C	0,0871	2,6595	0,0440	0,0103	1,3347	83,5155
T= 90 °C	0,0874	2,6706	0,0443	0,0120	1,3414	58,4745
T= 95 °C	0,0879	2,6841	0,0446	0,0143	1,3491	23,4046

Tabla 18. Caudal de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-M en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (2,5 barg y 26 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,1450	4,4280	0,0729	0,0086	2,2183	329,9338
T= 80 °C	0,1453	4,4391	0,0731	0,0094	2,2239	318,7117
T= 85 °C	0,1457	4,4544	0,0734	0,0107	2,2299	305,3316
T= 90 °C	0,1461	4,4615	0,0736	0,0126	2,2367	288,8018
T= 95 °C	0,1465	4,4727	0,0740	0,0154	2,2453	267,6112

Tabla 19. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-H en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (4 barg y 18 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,1066	3,2572	0,0537	0,0088	1,6325	202,8933
T= 80 °C	0,1070	3,2661	0,0539	0,0095	1,6381	198,1273
T= 85 °C	0,1073	3,2773	0,0542	0,0107	1,6440	189,4147
T= 90 °C	0,1077	3,2885	0,0544	0,0123	1,6504	180,5140
T= 95 °C	0,1081	3,2997	0,0548	0,0146	1,6577	171,5663

Tabla 20. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador McPhy-H en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (8 barg y 60 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,2763	8,4395	0,1391	0,0198	4,2287	1.101,1741
T= 80 °C	0,2763	8,4418	0,1392	0,0206	4,2310	1.094,7515
T= 85 °C	0,2765	8,4440	0,1393	0,0221	4,2332	1.086,6926
T= 90 °C	0,2766	8,4485	0,1395	0,0244	4,2354	1.077,2457
T= 95 °C	0,2768	8,4530	0,1397	0,0276	4,2399	1.065,5870

Tabla 21. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-10 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (10 barg y 50 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,2314	7,3225	0,1102	0,0173	3,6691	874,1397
T= 80 °C	0,2399	7,3269	0,1208	0,0181	3,6735	868,1134
T= 85 °C	0,2401	7,3337	0,1210	0,0194	3,6758	862,2817
T= 90 °C	0,2403	7,3381	0,1212	0,0215	3,6803	854,7803
T= 95 °C	0,2405	7,3471	0,1215	0,0246	3,6847	845,5215

Tabla 22. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-15 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (10 barg y 75 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,3130	9,9170	0,1462	0,0211	4,9697	1.487,4445
T= 80 °C	0,3246	9,9148	0,1634	0,0219	4,9765	1.480,9234
T= 85 °C	0,3246	9,9125	0,1634	0,0234	4,9675	1.473,9950
T= 90 °C	0,3245	9,9125	0,1635	0,0257	4,9697	1.465,5532
T= 95 °C	0,3246	9,9125	0,1637	0,0292	4,9697	1.455,2825

Tabla 23. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HySTAT10-25 en función de la temperatura y a condiciones constantes de presión y potencia eléctrica (25 barg y 50 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 75 °C	0,0808	6,2457	0,0548	0,8944	3,5706	916,2187
T= 80 °C	0,1000	6,2546	0,0674	0,8884	3,5728	913,0667
T= 85 °C	0,1227	6,2658	0,0824	0,8835	3,5750	909,8723
T= 90 °C	0,1497	6,2748	0,1002	0,8796	3,5773	906,1562
T= 95 °C	0,1816	6,2860	0,1212	0,8769	3,5818	901,7305

Tabla 24. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HFQ5 a condiciones constantes de presión, temperatura y potencia eléctrica (50 barg, 90 °C y 10 kW).

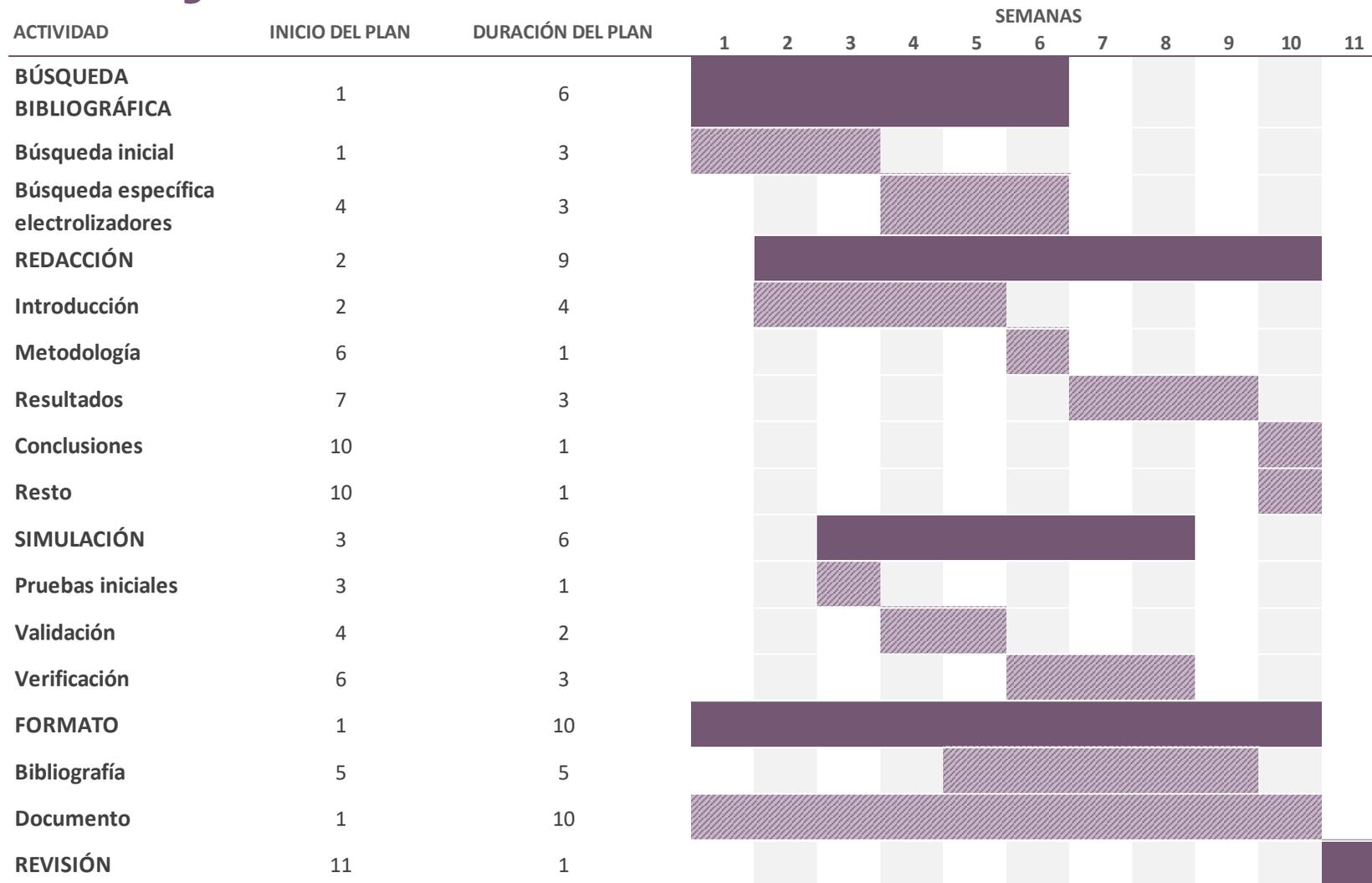
	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)	QH ₂ (Nm ³ /h)	QO ₂ (Nm ³ /h)	QH ₂ O (Nm ³ /h)
T= 90 °C	0,0227	1,9090	0,0115	0,0221	0,9626	103,8531

Tabla 25. Caudales de las corrientes de salida H2-OUT y O2-OUT y de entrada COOL-IN en la simulación del electrolizador HFQ5 a condiciones constantes de presión, temperatura y potencia eléctrica (50 barg, 90 °C y 40 kW).

	H2-OUT		O2-OUT			COOL-IN
	Q_{H2O} (Nm³/h)	Q_{H2} (Nm³/h)	Q_{H2O} (Nm³/h)	Q_{H2} (Nm³/h)	Q_{O2} (Nm³/h)	Q_{H2O} (Nm³/h)
T= 90 °C	0,0691	5,7890	0,0332	0,0261	2,9079	713,7709

7.3 DIAGRAMA DE GANTT DEL PROYECTO

Trabajo de Fin de Máster



8. BIBLIOGRAFÍA

- Abanades, S., Charvin, P., Lemont, F., & Flamant, G. (2008). Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 6021-6030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.042>
- Ahmad, M. S., Ali, M. S., & Rahim, N. A. (2021). Hydrogen energy vision 2060: Hydrogen as energy Carrier in Malaysian primary energy mix – Developing P2G case. *Energy Strategy Reviews*, 35, 100632. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2021.100632>
- Ajanovic, A., & Haas, R. (2018). Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector. *Energy Policy*, 123, 280-288. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.08.063>
- Ajanovic, A., Sayer, M., & Haas, R. (2022). The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, S0360319922007066. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>
- Alvarez, R. A., Zavala-Araiza, D., Lyon, D. R., Allen, D. T., Barkley, Z. R., Brandt, A. R., Davis, K. J., Herndon, S. C., Jacob, D. J., Karion, A., Kort, E. A., Lamb, B. K., Lauvaux, T., Maasackers, J. D., Marchese, A. J., Omara, M., Pacala, S. W., Peischl, J., Robinson, A. L., ... Hamburg, S. P. (2018). Assessment of methane emissions from the U.S. oil and gas supply chain. *Science*, eaar7204. <https://doi.org/10.1126/science.aar7204>
- Aroutiounian, V. M., Arakelyan, V. M., & Shahnazaryan, G. E. (2005). Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Solar Energy*, 78(5), 581-592. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.02.002>
- Aspen Tech. (2021). *Integrated custom model of alkaline electrolysis system for H₂ production*. 11.
- Boretti, A. (2021a). White is the color of hydrogen from concentrated solar energy and thermochemical water splitting cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(39), 20790-20791. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.178>
- Boretti, A. (2021b). There are hydrogen production pathways with better than green hydrogen economic and environmental costs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(46), 23988-23995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.182>
- Brown, K., Whittaker, S., Wilson, M., Srisang, W., Smithson, H., & Tontiwachwuthikul, P. (2017). The history and development of the IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project in Saskatchewan, Canada (the world largest CO₂ for EOR and CCS program). *Petroleum*, 3(1), 3-9. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.12.002>
- Chintala, V. (2015). *Experimental investigations on effect of different compression ratios on enhancement of maximum hydrogen energy share in a compression ignition engine under dual-fuel mode*. 15.

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

- Coleman, D., Kopp, M., Wagner, T., & Scheppat, B. (2020). The value chain of green hydrogen for fuel cell buses – A case study for the Rhine-Main area in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(8), 5122-5133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.163>
- Collodi, G., Azzaro, G., Ferrari, N., & Santos, S. (2017). Techno-economic Evaluation of Deploying CCS in SMR Based Merchant H₂ Production with NG as Feedstock and Fuel. *Energy Procedia*, 114, 2690-2712. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1533>
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82-102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- Cummins Inc. (2021). *Hydrogen: The next Generation. Discover Cummins electrolyzer technologies*. <https://mart.cummins.com/imagelibrary/data/assetfiles/0071313.pdf>
- da Rosa, A. (2013). Hydrogen Production. En *Fundamentals of Renewable Energy Processes* (pp. 371-428). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397219-4.00010-2>
- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- De Falco, M., Marrelli, L., & Iaquaniello, G. (Eds.). (2011). *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*. Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-151-6>
- Eker, S., & Sarp, M. (2017). Hydrogen gas production from waste paper by dark fermentation: Effects of initial substrate and biomass concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2562-2568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.020>
- El-Emam, R. S., Ozcan, H., & Zamfirescu, C. (2020). Updates on promising thermochemical cycles for clean hydrogen production using nuclear energy. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121424. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121424>
- Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao. (2022). *Aspectos básicos del manejo del software.pdf*.
- Esquerre, J. (2019). *Electrolizadores alcalinos*. <https://idoc.pub/documents/electrolizadores-alcalinos-d4pqzd9gjdnp>
- Fremaux, S., Beheshti, S.-M., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015). An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 91, 427-432. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.048>
- Fundación Hidrógeno Aragón. (2015). *Electrolizador Alcalino de Alta Presión*. https://hidrogenoaragon.org/wp-content/uploads/2015/03/electrolizador_es.pdf

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

Global CCS Institute. (2017). *The Global Status of CCS: 2017*. <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2018/12/2017-Global-Status-Report.pdf>

Global CCS Institute. (2020). *Global Status of CCS Report: 2020*. <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2021/09/Global-Status-of-CCS-Report-Jan-28-1.pdf>

Hermesmann, M., Grübel, K., Scherotzki, L., & Müller, T. E. (2021). Promising pathways: The geographic and energetic potential of power-to-x technologies based on regeneratively obtained hydrogen. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110644. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110644>

Hermesmann, M., & Müller, T. E. (2022). Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 100996. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2022.100996>

Holm, T., Borsboom-Hanson, T., Herrera, O. E., & Mérida, W. (2021). Hydrogen costs from water electrolysis at high temperature and pressure. *Energy Conversion and Management*, 237, 114106. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114106>

Hydrogenics. (2022). *HySTAT Hydrogen Generator*. <https://www.h2gentec.com/pdf/generators-hystat-10.pdf>

International Association of Oil & Gas Producers. (2019). *The potential for CCS and CCU in Europe*. 47.

Ji, M., & Wang, J. (2021). Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78), 38612-38635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>

Kadier, A., Simayi, Y., Abdeslahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., & Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427-443. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008>

Kamran, M. (2021). Bioenergy. En *Renewable Energy Conversion Systems* (pp. 243-264). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823538-6.00002-6>

Kelemen, P., Benson, S. M., Pilorgé, H., Psarras, P., & Wilcox, J. (2019). An Overview of the Status and Challenges of CO₂ Storage in Minerals and Geological Formations. *Frontiers in Climate*, 1, 9. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00009>

Kern Strategies & Developements. (2021). *Electrolizadores de H₂ – Serie K(40/160)*. https://kernsd.com/wp-content/uploads/2021/03/ElectrolizadoresH2_FT_v1.0.pdf

Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553-563. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.012>

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

- Kumar, G., Shobana, S., Nagarajan, D., Lee, D.-J., Lee, K.-S., Lin, C.-Y., Chen, C.-Y., & Chang, J.-S. (2018). Biomass based hydrogen production by dark fermentation—Recent trends and opportunities for greener processes. *Current Opinion in Biotechnology*, *50*, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2017.12.024>
- Kumar, R., Kumar, A., & Pal, A. (2021). An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods. *Materials Today: Proceedings*, *46*, 5353-5359. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.793>
- Leal Pérez, B. J., Medrano Jiménez, J. A., Bhardwaj, R., Goetheer, E., van Sint Annaland, M., & Gallucci, F. (2021). Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(7), 4917-4935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.079>
- Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q., & Richel, A. (2021). Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, *144*, 105920. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>
- LeValley, T. L., Richard, A. R., & Fan, M. (2014). The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *39*(30), 16983-17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
- Liu, W., Cui, Y., Du, X., Zhang, Z., Chao, Z., & Deng, Y. (2016). High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis. *Energy & Environmental Science*, *9*(2), 467-472. <https://doi.org/10.1039/C5EE03019F>
- Longi. (2022). *Electrolizador de agua alcalina—LHy-A1000*. <https://www.longi.com/es/products/hydrogen/lhy-a1000/>
- McPhy. (2022). *McPhy—Piel*. https://cellar-c2.services.clever-cloud.com/com-mcphy/uploads/2020/08/20.05.McPhy_Portfolio_ELY_Piel_EN.pdf
- Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(50), 25385-25412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>
- Milewski, J., Kupecki, J., Szczeńniak, A., & Uzunow, N. (2021). Hydrogen production in solid oxide electrolyzers coupled with nuclear reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(72), 35765-35776. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.217>
- Minke, C., Suermann, M., Bensmann, B., & Hanke-Rauschenbach, R. (2021). Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis? *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(46), 23581-23590. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.174>

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

- Mokhatab, S., & Poe, W. A. (2012). Natural Gas Sweetening. En *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* (pp. 253-290). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386914-2.00007-8>
- Mosca, L., Medrano Jimenez, J. A., Wassie, S. A., Gallucci, F., Palo, E., Colozzi, M., Taraschi, S., & Galdieri, G. (2020). Process design for green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(12), 7266-7277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.206>
- Newborough, M., & Cooley, G. (2020). Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. *Fuel Cells Bulletin*, 2020(11), 16-22. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0)
- Nicodemus, J. H. (2018). Technological learning and the future of solar H₂: A component learning comparison of solar thermochemical cycles and electrolysis with solar PV. *Energy Policy*, 120, 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.04.072>
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2020). The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustainability*, 13(1), 298. <https://doi.org/10.3390/su13010298>
- Orhan, M., Dincer, I., & Rosen, M. (2008). Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copper–chlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6456-6466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.035>
- Osman, A. I. (2020). Catalytic Hydrogen Production from Methane Partial Oxidation: Mechanism and Kinetic Study. *Chemical Engineering & Technology*, 43(4), 641-648. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900339>
- Ozturk, M., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(62), 31511-31522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.066>
- Ratlamwala, T. A. H., & Dincer, I. (2015). Comparative energy and exergy analyses of two solar-based integrated hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7568-7578. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.123>
- Ratnakar, R. R., Gupta, N., Zhang, K., van Doorne, C., Fesmire, J., Dindoruk, B., & Balakotaiah, V. (2021). Hydrogen supply chain and challenges in large-scale LH₂ storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(47), 24149-24168. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.025>

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

- Rogelj, J., Shindell, D., Jiang, K., Fifita, S., Forster, P., Ginzburg, V., Handa, C., Kobayashi, S., Kriegler, E., Mundaca, L., Séférian, R., Vilariño, M. V., Calvin, K., Emmerling, J., Fuss, S., Gillett, N., He, C., Hertwich, E., Höglund-Isaksson, L., ... Schaeffer, R. (2018). *Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development*. 82.
- Sánchez, M., Amores, E., Abad, D., Rodríguez, L., & Clemente-Jul, C. (2020). Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3916-3929. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.027>
- Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R., & Ruland, H. (2020). Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(10), 1596-1609. <https://doi.org/10.1002/cite.202000029>
- Schneider, S., Bajohr, S., Graf, F., & Kolb, T. (2020). State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. *ChemBioEng Reviews*, 7(5), 150-158. <https://doi.org/10.1002/cben.202000014>
- Sebbahi, S., Nabil, N., Alaoui-Belghiti, A., Laasri, S., Rachidi, S., & Hajjaji, A. (2022). Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange Membrane and Solid-Oxide Electrolysis. *Materials Today: Proceedings*, S2214785322024063. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.264>
- Spath, P. L., & Mann, M. K. (2000). *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming* (NREL/TP-570-27637, 764485; p. NREL/TP-570-27637, 764485). <https://doi.org/10.2172/764485>
- Stenberg, V., Rydén, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2018). Exploring novel hydrogen production processes by integration of steam methane reforming with chemical-looping combustion (CLC-SMR) and oxygen carrier aided combustion (OCAC-SMR). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 74, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.01.008>
- Sunfire. (2022). *Sunfire HyLink Alkaline—Technical Data*. [https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20\(neu\)/Sunfire-Factsheet-HyLink-Alkaline_20220520.pdf](https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-HyLink-Alkaline_20220520.pdf)
- Terlouw, W., & Peters, D. (2019). *Gas for Climate. The optimal role for gas in a net zero emissions energy system*. 231.
- Tianjin Mainland Hydrogen Equipment. (2022). *Hydrogen Generator—FDQ400*. http://www.cnthe.com/en/product_detail-35-43-29.html
- Yu, M., Wang, K., & Vredenburg, H. (2021). Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21261-21273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.016>

Estudio del estado del arte de tecnologías renovables para la simulación del proceso de producción de hidrógeno verde

Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Preethi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N. Vo., & Rajesh Banu, J. (2021). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review. *Bioresource Technology*, 319, 124175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>

Zohuri, B. (2019). *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93461-7>