DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO PARA EL ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO HACIENDO USO DE HIDRÓGENO A ESCALA PLANTA PILOTO, REUTILIZANDO LOS METALES RESIDUALES DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA TERMOZIPA EN TOCANCIPÁ, COLOMBIA.

FABIÁN ALFONSO MENDOZA RIBERO JUAN ESTEBAN GONZALEZ TOVAR

Proyecto integral de grado para optar por el título de

INGENIERO MECÁNICO

Orientador

Duberney Hincapie Ladino

Ingeniero Mecánico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA

BOGOTÁ D.C

2023

NOTA DE ACEPTACIÓN

 Nombre
 Nombre

 Director de trabajo de grado
 Jurado

Nombre

Jurado 2

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA PEÑA

Vicerrector Académico de Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario General

Dr. JOSÉ LUIS MACIAS RODRÍGUEZ

Decano Facultad de Ingenierias

Ing. NALINY PATRICIA GUERRA PRIETO

Directora de programa de Ingeniería Industrial

Ing. MARÍA ANGÉLICA ACOSTA

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docenteno son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

			Pág.
RES	SUMEN		11
INT	RODU	CCIÓN	13
OB.	JETIVO	OS	16
JUS	STIFICA	ACIÓN	17
1.	FUND	AMENTOS TEÓRICOS	19
1.1	Produ	cción de hidrógeno	19
1.2	Celdas	s electrolíticas	21
	1.2.1	Electrólisis alcalina	27
	1.2.2	Electrólisis mediante membrana de intercambio protónica	28
	1.2.3	Electrolizador de membrana de intercambio aniónica (AEM)	31
	1.2.4	Electrólisis de óxido sólido (SOE)	33
	1.2.5	Electrólisis microbiana (MEC)	35
	1.2.6	Electrólisis fotoelectroquímica(PEC)	36
1.3	Almac	enamiento de hidrógeno	38
2.	CARA	CTERIZACIÓN DE VARIABLES CRUCIALES IMPLÍCITAS	EN EL
ELI	ECTRO	LIZADOR	44
2.1	Corrie	ente eléctrica	46
2.2	Condu	ictividad del agua	47
2.3	Voltaj	e	47
	2.3.1	Voltaje de circuito abierto	49
	2.3.2	Sobrepotencial de activación	50
	2.3.3	Sobre-potencial de difusión	50
	2.3.4	Pérdidas óhmicas	51

2.4	Tempe	eratura	51
3.	CARA	CTERIZACIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO DEL SISTEMA	DE
AL	MACEN	AMIENTO DE HIDRÓGENO	53
3.1	Reacto)r	53
	3.1.1	Termodinámica	53
	3.1.2	Cinética	57
	3.1.3	Selección del reactor	59
3.2	Separa	ación y sistemas de reciclo	60
3.3	Sistem	a de recuperación de calor	62
3.4	Reque	rimientos de calentamiento y enfriamiento	64
3.5	Sistem	as de bombeo y automatización del proceso	66
4.	GENE	RACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE MODELO MATEMÁTICO	69
4.1	Electro	olizador PEM	69
	4.1.1	Balance de masa	69
	4.1.2	Consumo de energía del electrolizador	72
	4.1.3	Proceso Steam-Iron	73
	4.1.4	Resultados	73
5.	DIME	NSIONAMIENTO DE EQUIPOS A NIVEL PLANTA PILOTO	78
5.1	Electro	olizador	80
	5.1.1	Membrana	81
	5.1.2	Capas de difusión	82
	5.1.3	Capas de flujo	83
	5.1.4	Simulación del flujo de agua dentro del electrolizador ANSYS	84
5.2	Reacto	or de hidrógeno	85
	5.2.1	Simulación en ANSYS	87

6. CONCLUSIONES	91
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXOS	99

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 Consumo de energía primaria según su fuente	13
Figura 2 Principio de funcionamiento del proceso "Steam-iron"	15
Figura 3 Celda electrolítica	21
Figura 4 Voltamperograma cíclico para agua pura y H_2SO_4 en electrodos de microdisco	
de Pt	24
Figura 5 Demanda energética necesaria para separar H ₂ O a 1 bar de presión	25
Figura 6 Tecnologías de la electrólisis para la producción de hidrógeno	27
Figura 7 Esquema de la electrólisis alcalina	28
Figura 8 Diagrama del funcionamiento de una celda electrolítica PEM	30
Figura 9 Diagrama del funcionamiento esquemático de una celda electrolítica CuCl-HCl	
PEM	31
Figura 10 Diagrama esquemático de un electrolizador AEM	32
Figura 11 Esquema de funcionamiento de un electrolizador de óxido sólido	35
Figura 12 Esquema del funcionamiento de un electrolizador microbiano	36
Figura 13 Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica	39
Figura 14 Diagrama de los métodos de almacenamiento de hidrógeno	40
Figura 15 Diagrama de procesos para la descarga y almacenamiento de H2	41
Figura 16 Esquema de la demanda energética para de los diferentes procesos del	
almacenamiento de hidrógeno	43
Figura 17 Modelo de cebolla para el diseño de procesos químicos	53
Figura 18 Diagrama de separación para el proceso de reducción	61
Figura 19 Diagrama de separación para el proceso de oxidación	62
Figura 20 Propuesta inicial para el proceso de reducción de hierro	63
Figura 21 Propuesta inicial para el proceso de oxidación de hierro	64
Figura 22 Balance de masa dentro del electrolizador	70
Figura 23 Consumo de energía según el área	74
Figura 24 Eficiencia de la celda electrolítica según el área transversal de la membrana y la	
densidad de corriente	75

Figura 25 Flujo de hidrógeno producido [mol/s] según el área de trabajo de la celda	
electrolítica	76
Figura 26 Gráfica de la conversión en función del tiempo	77
Figura 27 Esquema de la central Termozipa	79
Figura 28 Esquema 3D del electrolizador PEM	81
Figura 29 Mallado del volumen de flujo de la placa bipolar	84
Figura 30 Velocidad de flujo a lo largo de la placa bipolar	85
Figura 31 Mallado del reactor	88
Figura 32 Flujo de hidrógeno a través del reactor	88
Figura 33 Presión a lo largo del reactor	89
Figura 34 Datos de temperatura a lo largo de los tubos del reactor	89

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Esquema de color, clasificación y capacidades de producción del hidrógeno	20
Tabla 2 Comportamiento electrolítico con base al pH	22
Tabla 3 Resumen de los sistemas de electrólisis AEM para producción de hidrógeno	33
Tabla 4 Artículos de desarrollo de generación de hidrógeno usando MEC	37
Tabla 5 Comparación de sistemas REDOX para el almacenamiento de hidrógeno	42
Tabla 6 Matriz Pugh de los tipos de electrolizadores	45
Tabla 7 Parámetros cinéticos calculados de la reacción de oxido-reducción	59
Tabla 8 Parámetros usados dentro del modelo PEM	72

Pág.

RESUMEN

La implementación de energías renovables requiere tanto la transformación de energía como de su transporte, distribución y almacenamiento. En el siguiente trabajo se evalúa el almacenamiento de hidrógeno como vector energético usando la reacción de oxido-reducción del hierro, acoplándolo a la producción de hidrógeno a través de un electrolizador PEM

A lo largo de la investigación, se definen las variables y parámetros de mayor importancia teniendo en cuenta el comportamiento de los procesos utilizados. Donde se encuentra que el proceso de la electrolisis en un electrolizador PEM depende en gran medida de la temperatura, las presiones del cátodo y el ánodo y de la densidad de carga que se aplica al sistema. Así mismo, los parámetros del proceso están relacionados con el tamaño de construcción, los materiales de implementación y sus espesores.

El proceso Steam-Iron es altamente dependiente de la temperatura y presión del sistema, debido principalmente a su termodinámica. Además, la velocidad del proceso también se ve influenciada por la concentración de agua como producto de la reducción de los óxidos de hierro. Los parámetros están relacionados con sus condiciones físicas, tales como su porosidad y el diámetro de partícula. Dado lo anterior, las variables mencionadas se incluyeron en conjunto con los parámetros de control dentro de los diagramas de proceso.

Para evaluar el comportamiento del modelo se realiza un programa en MATLAB donde se desarrolla el balance de masa dentro de un electrolizador PEM, utilizando como base la metodología mostrada por Marangio et al y la cinética del proceso de reducción de óxidos de hierro mencionada por Peña et al [1, 2]. Lo anterior, permite describir el comportamiento del sistema de manera aproximada mostrando la relación del consumo de energía dentro del electrolizador y del tiempo de retención de hidrógeno dentro del reactor.

Por último, se realiza un análisis de elementos finitos usando el programa ANSYS. Para la simulación del flujo de las especies involucradas en el electrolizador se tiene en cuenta el tipo de membrana, sus coeficientes de difusión y sus propiedades. Para el proceso Steam-Iron dentro del reactor se toma en consideración las características superficiales del óxido de hierro, (pellets de Hierro, etc.).

Cómo resultado se obtiene que los óxidos de hierro pueden ser utilizados para almacenar energía usando un vector energético al hidrógeno. Siempre que, se tenga un control de la temperatura y la corriente suministrada al sistema.

INTRODUCCIÓN

La matriz energética global ha evolucionado a lo largo del desarrollo de la humanidad, la tecnología que se tiene disponible, su conocimiento y sobre todo de sus necesidades. Hasta 1850 se utilizaba la madera como fuente energética primaria a través de su combustión, después se añadió el carbón seguido del petróleo en 1910, el gas en 1940, la energía nuclear y la energía hidráulica en 1970 y por último las demás fuentes de energía renovables (energía solar, eólica, biomasa, biocombustibles, etc.) en los últimos 30 años [3].

El crecimiento poblacional, industrial y tecnológico de la sociedad ha sido el principal motor en la diversificación de la matriz energética global. Actualmente la demanda energética está siendo cubierta en un 80 % a través del uso combustibles fósiles (ver figura 1), dejando afectaciones ambientales graves que de no tratarse podrían implicar la destrucción de la vida tal como la conocemos.

Figura 1



Consumo de energía primaria según su fuente

Nota. Muestra el cambio en el porcentaje de participación de dife- rentes tipos de energía en el consumo energético durante el tiempo y las proyecciones de este cambio para 2050. Tomado de: U. E. I. Administration. (2021) International energy outlook consumption - 2021 - u.s. energy information administration (eia). [Online]. Availa- ble: https://www.eia.gov/outlooks/ieo/narrative/consumption/sub- topic-01.php

Esto ha llevado a buscar sistemas energéticos de transición, que permitan una producción de energía sostenible en el tiempo. Dentro de estos se ha destacado aquellos que usan al hidrógeno

como vector energético, debido a que este presenta una gran versatilidad, y a que en su combustión no se generan gases de efecto invernadero. Debido a esto, en los últimos años ha habido un incremento en la generación de políticas públicas e investigaciones científicas que ayuden con su implementación, las cuales buscan disminuir las brechas técnicas, sociales y políticas que limitan su uso.

Dentro de la parte técnica existen varias etapas diferentes a la producción de hidrógeno como: separación y purificación, transporte y almacenamiento, que deben ser tenidas en cuenta en el mejoramiento del sistema cuando se realiza una transición energética que permita su uso [4]. Este trabajo de grado se enfoca en su almacenamiento ya que actualmente la metodología más usada industrialmente es la implementación de bajas temperaturas y altas presiones para lograr su licuefacción (almacenar el hidrógeno en estado líquido), proceso que requiere equipos robustos y complejos, implicando altos costos fijos y operativos limitando su implementación. En esta medida ha reaparecido el proceso Steam-Iron desarrollado a finales del siglo XIX el cual consta de dos etapas cíclicas, en la primera ocurre la reducción de un oxido metálico usando hidrógeno generado en la electrolisis (se quitan los oxígenos presentes en su composición química) dando como resultado un metal y agua, seguida de su oxidación usando vapor, liberando así el hidrógeno contenido en el agua y formando nuevamente el óxido metálico. Así como lo muestra la figura 2 en el caso del hierro.



Principio de funcionamiento del proceso "Steam-iron"

Nota. Se muestra la interacción de las especies involucradas dentro de la reacción de oxido-reducción. Tomado de: R. Na- gar, S. Srivastava, S. L. Hudson, S. L. Amaya, A. Tanna, M. Sharma, R. Achayalingam, S. Sonkaria, V. Khare, and S. S. Srinivasan, "Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies – review of hydrogen storage materials," Solar Compass, vol. 5, p. 100033, 3 2023. [Online]. Available: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772940023000012

En el presente trabajo se realiza un modelo matemático que permite realizar el diseño conceptual de los principales equipos presentes en la generación y almacenamiento de hidrógeno usando el proceso Steam-Iron (electrolizador y reactor). Para esto primero se realiza una búsqueda bibliográfica de los parámetros y variables presentes más relevantes en el proceso al momento de hacer el modelo matemático, así como los datos cinéticos y termodinámicos necesarios para realizar una correcta simulación del proceso.

OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar el diseño conceptual de un proceso para el almacenamiento energético haciendo uso de hidrógeno a escala piloto, reutilizando los metales residuales de la planta de producción de energía Termozipa en Tocancipá, Colombia.

Objetivos específicos

- Determinar las variables y los parámetros que gobiernan los procesos de electrólisis y de almacenamiento de hidrógeno.
- Implementar un modelo matemático que describa el comportamiento de la producción de hidrógeno a través de la electrolisis y la acumulación energética usando hidrógeno a través del proceso "steam-iron".
- Dimensionar los equipos necesarios para el proceso de generación y almacenamiento energético de hidrógeno evaluando su viabilidad técnica.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente, uno de los principales retos de la industria es generar y almacenar suficiente energía para satisfacer la creciente demanda, no obstante, la contaminación ambiental es cada vez mayor debido a los métodos de obtención y almacenamiento energéticos convencionales, tales como los combustibles fósiles. Por lo cual, una de las principales alternativas para combatir el cambio climático y suplir la demanda energética actual es el uso de hidrógeno para el almacenamiento de energía, ya que este presenta la posibilidad de generación de energía sin la producción de gases de efecto invernadero, los cuales representan una de las grandes amenazas modernas para la humanidad.

El proyecto de investigación planteado pretende diseñar conceptualmente un proceso de generación y almacenamiento de hidrógeno verde no convencional a escala experimental. La etapa de generación se diseñó haciendo uso de una celda electrolítica y la etapa de almacenamiento se realizó implementando el método "Steam-iron" en el que se necesitó emplear como materia prima los metales residuales de la planta de generación de energía térmica Termozipa.

Por consiguiente, este proyecto incrementará el conocimiento técnico de la producción de hidrógeno y el almacenamiento del mismo, lo cual beneficia ampliamente al sector energético colombiano a futuro. Esto facilita y resuelve las problemáticas que se tienen actualmente con respecto al cuidado ambiental y a los residuos industriales que generan las grandes empresas al momento de la generación de energía por métodos convencionales (carbón y petróleo) y no convencionales (digestión anaerobia, gasificación de biomasa, etc), además facilita la generación y almacenamiento de hidrógeno verde en la industria. Para el proyecto se pretende realizar inicialmente un modelo matemático que permita predecir el comportamiento del proceso, usando como insumo datos experimentales extraídos de fuentes bibliográficas bajo la variación de las condiciones de entrada de la generación y almacenamiento de hidrógeno. Luego proceder con la selección y dimensionamiento de equipos a escala experimental. Posteriormente, realizar un diagrama P&ID (Piping and Intumentation Diagram) que permita evaluar el flujo de control del proceso junto con su distribución de equipos y tubería. Finalmente, se realiza un estudio de factibilidad con base a variables de respuesta del modelo matemático, tales como la cantidad de hidrógeno generado o la eficiencia técnica global del proceso planteado para el proyecto.

En principio, como datos de entrada del proyecto, se requieren datos de composición y cantidad de metales residuales de la planta de Termozipa ubicada en Tocancipá, Colombia, ya que con base a estos se estima la capacidad y la eficiencia del proceso de almacenamiento de hidrógeno.

Durante la realización de este proyecto se requieran diversos conceptos vistos a lo largo de la carrera, entre los que se encuentran la mecánica de fluidos, modelos matemáticos y la dinámica de fluidos computacionales (CFD) para poder transportar y controlar el flujo de agua hacia el electrolizador y hacia el sistema "steam iron". Por otro lado, es necesario la aplicación de conceptos de mecánica de materiales y diseño para la selección y dimensionamiento de equipos para el proceso, además se deben emplear conceptos de máquinas eléctricas y electrónica para comprender y seleccionar el tipo de electrolizador que presente mejor eficiencia para el tipo de agua empleada en el proceso.

Se deben tener amplios conocimientos en el área de ingeniería química, ya que se trabaja con reacciones electroquímicas (oxidación-reducción) y es requerido aplicar conceptos de cinética química y diseño de procesos químicos que permitan obtener una eficiencia técnica global alta. En adición a esto, se aplican conceptos de automatización, electrónica, instrumentación, hidráulica y neumática para los sistemas de control que se requieren para realizar el diagrama P&D mediante electroválvulas que permitan controlar variables cruciales del proceso, tales como la temperatura, presión, caudal o nivel.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Producción de hidrógeno

Existen diferentes procesos de producción de hidrógeno que utilizan materias primas renovables y no renovables que en conjunto generan 87 millones de toneladas al año. Estos se pueden clasificar según la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero que liberan al ambiente por cantidad de hidrógeno producido, donde se relaciona también la materia prima utilizada. La tabla 1 muestra diferentes tipos de procesos productivos, con el porcentaje de participación en la producción de hidrógeno a escala mundial en el 2020 y el costo relacionado de cada uno.

Tabla 1

Fuente	Método	Color	Clasificación	% de Producción	Costo \$ kg/H ₂
Carbón negro	Gasificación	H ₂ Negro	Alta huella de carbono	19 %	1.2 – 2.1
Lignito	Gasificación	H ₂ Marrón			1.2–2.1
Gas natural	Reformado de gas natural	H ₂ Gris		59 %	1–2.1
Subproducto del Petroleo	Oxidación parcial	H ₂ Gris		0.6 %	
	Reformado de Nafta	H ₂ Gris		21 %	
	Proceso Cloroalcalino	H ₂ Blanco	Limpio		
CCS*	Reformado de gas natural	H ₂ Azul		0.7 %	1.5 – 2.9
Metano	Pirólisis	H ₂ Turquesa		NPC *	
Energía nuclear	Electrolisis del agua	H ₂ Amarillo			
Electricidad de red mixta	Electrolisis del agua	H ₂ Amarillo			
Energías Renovables	Electrolisis del agua	H ₂ Verde	Verde	0.03 %	3.6–5.8

Esquema de color, clasificación y capacidades de producción del hidrógeno

Nota. Este esquema es basado en proceso de producción y en materia prima y/o fuente de energía. *CCS=Gas natural con captura y almacenamiento de carbón, NPC= No hay producción comercial. Tomado de: M. Wappler, D. Unguder, X. Lu, H. Ohlmeyer, H. Teschke, and W. Lueke, "Building the green hydrogen market – current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing," International Journal of Hydrogen Energy, 9 2022. & S. S. Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production," Energy Reports, vol. 8, pp. 13 793–13 813, 11 2022.

Actualmente cerca del 95 % de la producción de hidrógeno proviene del uso de combustibles fósiles, donde la materia prima de mayor uso es el gas natural [5] [6] [7]. Donde los principales procesos de producción de hidrógeno son:

- Reformado por vapor
- Pirólisis
- Gasificación

• Electrolisis

1.2 Celdas electrolíticas

Las celdas electrolíticas son dispositivos que permiten el almacenamiento de energía eléctrica, a partir de reacciones de oxidación y reducción (REDOX), lo cual produce una polarización, provocando que se genere un ánodo (+) y un cátodo (-) [8].

Figura 3

Celda electrolítica



Nota. El gráfico representa el funcionamiento de una celda electrolítica. Tomado de: A. K. Samantara and S. Ratha, "Types of Electrolysis and Electrochemical Cell," SpringerBriefs in Materials, pp. 5–9, 2019.

La celda electrolítica, como lo muestra la figura 3, consta de un ánodo y cátodo, (usual- mente se utilizan metales tales como el platino, hierro o cobre, los cuales se caracterizan por poseer una alta conductividad eléctrica) en donde ocurren reacciones simultáneas, una corriente eléctrica externa, (la cual es la fuerza impulsora del proceso) y un electrolito (agua con iones disueltos), cuyo fin es provocar reacciones de reducción y oxidación.

En la ecuación 1 se observa la reacción global (resultado de la suma de la reacción que ocurre en el cátodo y en el ánodo), en donde se observa una reacción reversible, una reacción exotérmica de

oxidación en donde se produce agua y una reacción endotérmica de reducción cuando ocurre la disociación del agua.

$$H_2 O \coloneqq H_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{1}$$

La reacción que ocurre en la superficie del cátodo se conoce como reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en ingles), donde se forma hidrógeno molecular mientras que la reacción que ocurre en el ánodo se conoce como la reacción de evolución de oxígeno (OER) donde ocurre la oxidación del agua formando oxigeno molecular. Este tipo de sistemas reactivos se pueden modificar con base al control del pH de la solución acuosa, existiendo principalmente reacciones en electrolito ácido y en electrolito alcalino las cuales se puede observar en la tabla 2 [9]. Cuando el medio es ácido los protones hidratados son las especies de transferencia de carga, mientras que cuando el medio es alcalino los iones hidroxilo son las especies que transfieren carga [10].

Tabla 2

Comportamiento	electrolítico	con base	al pH
----------------	---------------	----------	-------

Tipos de reacción	En electrolito ácido	En electrolito alcalino
HER	$4H^+ + 4e^- \leftrightarrows 2H_2 \uparrow$	$4H_2O + 4e^- \leftrightarrows 2H_2 \uparrow + 4OH^-$
OER	$2H_2O \leftrightarrows O_2 \uparrow +4H^+ + 4e^-$	$4OH^- \leftrightarrows 4H_2O + 2O_2 \uparrow +4e^-$

Nota. Tipos de reacción con base a las condiciones de pH. Tomado de: A. K. Samantara and S. Ratha, "Types of Electrolysis and Electrochemical Cell," SpringerBriefs in Materials, pp. 5–9, 2019.

000 aparte de las reacciones electroquímicas explicadas anteriormente existen procesos de adsorción y desorción entre los electro catalizadores (materiales encontrados en el ánodo y en el cátodo) y los reactivos (hidrógeno y oxígeno) necesarias para que pueda ocurrir el proceso los cuales se pueden ver en la figura 4. Se evidencia también la dependencia del pH dentro del proceso al evidenciar corrientes y voltajes diferentes cuando el electrolito es agua pura o una disolución de ácido sulfúrico.

La electrólisis al ser un proceso no espontáneo requiere energía para que suceda. La energía que requiere se divide en una demanda energética eléctrica y una calorífica. Esta relación se puede representar por la ecuación Gibbs-Helmotz 2.

$$\Delta H(T,P) = \Delta G(T,P) + T\Delta S(T,P)$$
⁽²⁾

Donde ΔH es el requerimiento energético total, ΔG es el cambio de la energía libre de Gibbs o le demanda energética eléctrica que se debe suplir y ΔS es el cambio en la entropía o la demanda calorífica del sistema, donde todas las variables son dependientes de la temperatura y presión absoluta del sistema, T y P respectivamente [10].

En la figura 5 se puede ver el comportamiento de la variación de la demanda energética entre un amplio rango de temperaturas, donde le energía libre de Gibbs disminuye con el aumento de la temperatura mientras que la variación de le entropía se puede tomar como contante, representando una variación debido al cambio de la temperatura.

La demanda eléctrica mínima del sistema para que ocurra la disociación del agua (E0) se puede calcular usando la ecuación 3 la cual hace referencia a que solo se necesitara suplir la energía del punto en el que la reacción es completamente reversible, donde 9 hace referencia al número de electrones consumidos durante la separación de un mol de agua y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

Voltamperograma cíclico para agua pura y H₂SO₄ en electrodos de microdisco de Pt



Nota. El sistema PEM es utilizado como electrodo de referencia. Tomado de: A. K. Samantara and S. Ratha, "Types of Electrolysis and Electrochemical Cell," SpringerBriefs in Materials, pp. 5–9, 2019.



Demanda energética necesaria para separar H₂O a 1 bar de presión

Nota. Se presenta gráfico, en donde se observa la demanda energética necesaria para la separación del agua a 1 bar. Tomado de:D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao, "Pem electrolysis for hydrogen pro- duction: Principles and applications," PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications, pp. 1–382, 2 2016

$$\vartheta F E^0 = \Delta G_{rev}$$
(3)

Donde despejando podemos obtener lo siguiente:

$$E^0 = \frac{\Delta G_{rev}(T, P)}{2F} \tag{4}$$

Con base a la ecuación 4, se puede calcular el potencial del cátodo y del ánodo, teniendo en cuenta la energía libre de Gibbs de las reacciones dadas, haciendo que sea posible calcular el potencial neto mínimo teórico o llamado el voltaje reversible de la celda electrolítica despreciando las perdidas, usando la ecuación 5 [9].

$$E^0_{celdarev} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo} \tag{5}$$

Así como lo muestra la ecuación 6, 6, para obtener el voltaje real (E) de la celda se debe tener en cuenta el voltaje de activación (Eact), las pérdidas de voltaje relacionadas con la transferencia de masa (Etrans) y finalmente las perdidas óhmicas (Eohm) debidas a la resistencia del conjunto de la celda [11].

$$E = E_{celdarev}^{0} + E_{act} + E_{trans} + E_{ohm} \tag{6}$$

El sobrepotencial de activación hace referencia a la energía necesaria para vencer los enlaces químicos entre el hidrógeno y el agua. Las pérdidas de transferencia de masa se deben a las restricciones de flujo que se generan entre el agua y los sitios activos (como colectores de corriente o placas de separación) debido a la creación de burbujas en la reacción. Finalmente, las perdidas óhmicas se deben por la resistencia al flujo de electrones a través de los colectores de corriente y de los platos de separación, y de los protones por la membrana (en el caso del electrolizador PEM) [11].

La electrólisis es el principal método para la producción de hidrógeno verde, por lo cual se han desarrollado diferentes tecnologías, según se evidencia en la figura 6, lo cual implica funcionamiento diferente que serán explicados a detalle a continuación.

Con base a la producción de hidrógeno, se deben tener en cuenta las siguientes tecnologías:

Tecnologías de la electrólisis para la producción de hidrógeno



Nota. Se presentan la mayoría de las tecnologías utilizadas para la ruptura del agua a través de la electrólisis. Tomado de: M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021

1.2.1 Electrólisis alcalina

La electrólisis alcalina es un tipo de electrólisis, la cual consta de un pH alto, con el fin de incrementar la conductividad del agua; dicho proceso presenta bajos costos y una alta confiabilidad y durabilidad. No obstante, este proceso presenta un intervalo de pureza mas bajo (99.5 %-99.998 %) comparado con el resto de las tecnologías (>99.99 %), una densidad de corriente limitada (por debajo de 400 mA/cm2), bajas presiones operativas con eficiencia energética baja (entre 60-80 %) [12]- En la figura 7, se puede ver un esquema de su funcionamiento.



Esquema de la electrólisis alcalina

Nota. Esquema del funcionamiento de una celda elctrolítica alcalina. Tomado de: M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021.

La reacción HER comienza en el instante en que la molécula de agua es reducida por un cátodo, produciendo una molécula de hidrógeno (H2) y dos iones hidroxilos (OH–). Posteriormente, los iones hidroxilo se mueven a través de la membrana porosa, debido al potencial eléctrico y reaccionan con ambos electrodos, generando una molécula de agua (H2O).

Usualmente, los electrolizadores alcalinos requieren de un 30 wt % de soluciones de KOH y un 25 wt % NaOH, operando entre un rango de temperaturas de 30-80 °C.

1.2.2 Electrólisis mediante membrana de intercambio protónica

Las membranas de intercambio protónicas (PEMs) son comúnmente utilizadas en celdas de combustible para producir electricidad y en electrolizadores para la producción de hidrógeno. En adición a esto, las PEMs son también utilizadas para generar una barrera superficial entre el ánodo y el cátodo. Algunos materiales como el NafionT M (copolímero perfluorado (con átomos de fluor

en lugar de hidrógeno) con grupos sulfonatos polares) son de los más populares, debido a su alta conductividad iónica, termo estabilidad, gran resistencia mecánica, excelente estabilidad química, y durabilidad a bajas temperaturas, con altos niveles de humedad relativa.

No obstante, el NafionT M tiene varios inconvenientes, tales como su alto precio, el inseguro proceso de síntesis de membrana y el hecho de que la conductividad iónica decae con temperaturas superiores a 90 °C a humedades relativas bajas [13].

Por otro lado, las principales ventajas para la producción de hidrógeno, a partir de electrolizadores PEM son sus capacidades para para operar a densidades de corriente altos (mayor a 2 A / cm2), altas eficiencias, voltajes altos y una producción de hidrógeno al 99.995 % de pureza [12].

No obstante, las principales desventajas son los altos costos del catalizador y la necesidad de una membrana costosa, la cual solo tiene una durabilidad promedio.

Las ecuaciones 7, 8 y 9 muestran las reacciones químicas que se presentan en el ánodo, en el cátodo y a nivel general respectivamente dentro de una celda:

$$H_2 O \to 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$
 (7)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (8)

$$H_2 O \to H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (9)

El diagrama de funcionamiento de la celda PEM se observa en la figura 8.

En adición, hay otro tipo de celda PEM que también es muy utilizada, la cual emplea el uso de cloruro de cobre-ácido clorhídrico (CuCl-HCl) como electrolitos. Estudios



Diagrama del funcionamiento de una celda electrolítica PEM

Nota. Diagrama del funcionamiento de una celda electrolítica PEM, a partir de una membrana permeable protónica. Tomado de: D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao, "Pem elec- trolysis for hydrogen pro- duction: Principles and applications," PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Ap- plications, pp. 1–382, 2 2016.

Pasados [14] revelaron que la implementación de una membrana PEM a bajas temperaturas de operación (<80°C) arrojaron resultados prometedores en cuanto a la producción de hidrógeno.



Diagrama del funcionamiento esquemático de una celda electrolítica CuCl-HCl PEM

Nota. Diagrama del funcionamiento de una celda electro-lítica CuCl-HCl PEM junto con sus reacciones químicas pertinentes. M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membranebased electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021

1.2.3 Electrolizador de membrana de intercambio aniónica (AEM)

Es un método híbrido similar a la electrólisis alcalina convencional donde se reemplazan los diafragmas por una membrana AEM y dos metales de transición (iridio (Ir), platino (Pt)) como electrodos. Las ventajas del proceso comparado con la electrólisis alcalina es el uso de agua con bajas concentraciones de electrolitos alcalinos o agua destilada, en vez de soluciones con altas concentraciones de KOH, lo cual posibilita el uso de catalizadores libres del grupo del platino para la reacción de evolución de hidrógeno y la reacción de evaluación de oxígeno en cámaras de reacción separadas, disminuyendo el costo de capital del proceso [15], [12].

No obstante, esta celda actualmente presenta bajas conductividades iónicas y eficiencias, rangos medios de estabilidades de la membrana, lo cual implica gran pérdida de resistencia óhmica y cargas significativas de catalizador. A continuación, en la figura 10 se presenta un diagrama esquemático del funcionamiento de un electrolizador con membrana de intercambio aniónica.



Diagrama esquemático de un electrolizador AEM

Nota. Se presenta diagrama esquemático del funciona- miento de un electrolizador AEM. Tomado de: M. F. Ah- mad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021

La reacción presente en el ánodo para un electrolizador AEM es mostrada en la ecuación 10.

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$
(10)

La reacción presente en el cátodo para un electrolizador AEM es mostrada en la ecuación 11.

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2$$
 (11)

Por lo cual, la reacción general para un electrolizador AEM es presentada en la ecuación 12.

$$4H_2O \rightarrow 2H_2O + O_2 + 2H_2 \tag{12}$$

Con base a los diferentes tipos de electrolizadores AEM, se procede a realizar una recopilación con los posibles sistemas estudiados previamente presentados en la tabla 3 con el fin de conocer las condiciones de operación y los requerimientos técnicos para cada configuración.

Tabla 3

Degrade	1.1.		1.	al a atmáliai a			mun der and der	1.	hiduá a ana
Resumen	<i>ae</i> 10.		ae	PIPCIPOLISIS	ALIVI	Dara	Droauceion	ae	marogena
100000000000000000000000000000000000000	<i>ac io</i> .	5151011005	uv	010011011515	1121/1	porter	produceron	uv	nuen ogenio

Autor(es)	Electrodos GDL	Temperatura	Membrana	Electrolito	Voltaje
	(Ánodo7Cátodo)	(°C)			
[13]	Espuma Ti/espuma	50	A-201,	Agua	1.8
	Ti		Takuyama	desionizada	
[16]	Espuma Ni/Tela	50	A-201,	1 %	1.9
	carbón		Takuyama	K2CO3/KHCO3	
[17]	Espuma Ni/Fieltro	70	xQAPS	Agua ultrapura	1.9
	acero inox				
[18]	Fieltro acero			Fieltro acero	
	inox/fieltro ace-			inox/fieltro ace-	
[19]	NiO/NiO	80	Selemión	0-5.36 M KOH	1.9
			AMV		
[20]	Óxido Ni/Ni	30	Selemión	Agua	2.0
			AMV	desionizada	

Nota. Se presenta una recopilación de los sistemas estudiados de electrólisis con AEM para producción de hidrógeno planteados por diferentes autores. Tomado de: M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021

1.2.4 Electrólisis de óxido sólido (SOE)

Este tipo de tecnología es una de las más interesantes del mercado ya que permite alcanzar altas eficiencias del proceso para conversión de energía eléctrica a energía química, y además es posible producir hidrógeno con un alto grado de pureza [21].

Este tipo de tecnologías trabaja en un rango de temperaturas entre 500-1000°C, lo

cual implica mantener una temperatura similar a la de un reactor nuclear, por otro lado, la SOE utiliza una membrana cerámica sólida, lo que permite una estructura compacta y un rápido tiempo de respuesta, muy cercano al que puede proveer una celda electrolítica PEM. Tener este tipo de tecnologías presenta diversas ventajas, tales como la posibilidad de tener una función híbrida entre celda de combustible y electrolizador con eficiencias altas, además, presenta una conductividad iónica superior comparada con otros tipos de electrolizadores.

No obstante, este proceso implica tener en cuentas algunas desventajas significativas, tales como lo relativamente joven que es la tecnología, altos costos, baja durabilidad y el requerimiento de temperaturas de operación altas, además requieren de energía adicional para las altas temperaturas descritas previamente [21].

La reacción general dada en este tipo de celda y un esquema de funcionamiento básico son presentadas a continuación:

$$H_2 O \to H_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{13}$$

Esquema de funcionamiento de un electrolizador

de óxido sólido



Nota. Se presenta diagrama esquemático del funciona- miento de un electrolizador SOE. Tomado de: O. E. S. Alegre, "Análisis conceptual constructivo y experimental de un electrolizador con diferentes electrodos," Universidad de Chile, pp. 11–12, 2020

1.2.5 Electrólisis microbiana (MEC)

Este tipo de electrólisis permite producir hidrógeno a partir de materia orgánica, incluyendo aguas no tratadas y residuos industriales orgánicos. Usando MEC, la energía eléctrica es transformada en energía química. Este tipo de tecnología es muy similar a las celdas de combustible microbiano (MFCs), exceptuando que el principio de funcionamiento es contrario [22].

Este proceso presenta una ventaja interesante la cual es la generación de hidrógeno a partir de moléculas orgánicas bajo la influencia de un voltaje externo bajo. No obstante, este proceso presenta desventajas que se deben tener en cuenta, entre las cuales se encuentran la alta resistencia interna, un diseño complicado, alta fabricación, costos operativos y cuenta con una tecnología que aún se encuentra en desarrollo [23].

En adición, la reacción química global de la producción de hidrógeno mediante este proceso es la observada en la ecuación 14 y el diagrama de funcionamiento del MEC se observa en la figura 12.

Por otro lado, en la tabla 4 se presentan los datos históricos que se tienen respecto al avance tecnológico de MECs.

$$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO^{3-} + H^+ + 4H_2$$
 (14)

Figura 12

Esquema del funcionamiento de un electrolizador microbiano



Microbial Electrolysis

Nota. Se presenta diagrama esquemático del funciona- miento de un electrolizador microbiano. Tomado de: E. S. Alegre, "Análisis conceptual constructivo y experimental de un electrolizador con diferentes electrodos," Universidad de Chile, pp. 11–12, 2020

1.2.6 Electrólisis fotoelectroquímica (PEC)

Este sistema es capaz de generar hidrógeno a partir de la energía solar, lo cual implica que se logra descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, a partir de la absorción de fotones solares en un material semiconductor junto con electrocatalizadores [34].
La reacción general para esta celda electrolítica es la observada en la ecuación 15 la cual presenta el principio químico de funcionamiento de dicha celda.

$$2H_2O + 4H^+ \to 4H^+ + O_2 + 2H_2 \tag{15}$$

En adición, se presenta en la figura 13 un esquema del funcionamiento de la electrólisis fotoelectroquímica.

Tabla 4

Artículos de desarrollo de generación de hidrógeno usando MEC

Año	Descripción	Referencias
2005	Gas de hidrógeno generado a partir de acetato usando una celda de	[23]
	combustible	
2008	Biocátodo se utilizó en MEC	[24]
2009	Esfuerzo para aumentar la producción de hidrógeno mediante el uso de	[25]
	un cátodo	
2010	Establecimiento de una evaluación del ciclo de vida de las celdas de	[26]
	electrólisis microbiana	
2012	Conversión de CO2 a metano usando tecnología MEC	[27]
2015	La fermentación oscura y MEC se integraron y evaluaron mediante la	[28]
	producción de	
2016	Eliminación de cadmio mediante el uso de MEC	[29]
2018	Prefermentación de MEC como medio para comprobar el papel del ácido	[30]
	nitroso libre	
2019	Método para cuantificar la resistencia interna de los MEC	[31]
2020	Demostración de la eficacia del cloroformo como inhibidor del	[32]
	homoacetógeno	
2021	Estudio del efecto de altos voltajes aplicados en bioánodos en presencia	[33]
	de cloruros	

Nota. Se muestran los artículos en orden cronológico relacionados con la generación de hidrógeno usando electrolisis microbiana

1.3 Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno ha sido uno de los principales motivos de estudio durante los últimos años, debido a su alta volatilidad, difusión y baja densidad energética a temperatura ambiente, por lo tanto, se han venido desarrollando diferentes tecnologías, las cuales tienen el potencial de incrementar la densidad energética [35]. A continuación, se resumen estas tecnologías en la figura 14.

Actualmente, los métodos más usuales de almacenamiento de hidrógeno suelen ser físicos, tales como la compresión del gas de hidrógeno o la compresión crioscópica, cuyo fin es reducir la presión de compresión, mediante el enfriamiento del gas, logrando producir un condensado del mismo.

No obstante, estos métodos presentan algunas desventajas, tales como el incremento del costo debido a la necesidad de manejar condiciones de temperatura bajas y de presión altas, las cuales a su vez presentan riesgos de seguridad elevadas para los operadores de la planta, ya que este gas es altamente explosivo y se tiende a difundir con facilidad.





Nota. Se presenta diagrama esquemático de funcionamiento de la celda fotoelectroquímica. Tomado de: B. Zhang, S. X. Zhang, R. Yao, Y. H. Wu, and J. S. Qiu, "Progress and prospects ofhydrogen production: Opportunities and challenges," Journal of Electronic Science and Technology, vol. 19, pp. 1–15, 2021.

Por consiguiente, se hace un breve resumen del método de almacenamiento químico haciendo uso de metales del cual se basa este proyecto, el cual es mejor conocido como steam iron process (SIP).

El proceso SIP consiste en utilizar una reacción reversible REDOX, mediante la cual el hidrógeno es utilizado para reducir un óxido metálico, obteniendo metal y vapor de agua, como se observa en la ecuación 16. Posteriormente, cuando sea requerido, se oxide dicho metal empleando el agua efluente de la primera reacción, produciendo el óxido metálico y la cantidad de hidrógeno requerido.

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O \tag{16}$$

En adición el SIP posee dos subprocesos para el almacenamiento de hidrógeno y la liberación del mismo, por lo tanto, en la figura 15, se observa un diagrama de bloques de dichos procesos.



Diagrama de los métodos de almacenamiento de hidrógeno

Nota. Se presenta diagrama de las diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Tomado de: U. department of energy, "Hydrogen storage," 2023

Este proceso implica condiciones de proceso y requerimientos energéticos que deben ser cumplidos para que la reacción reversible se dé satisfactoriamente, las cuales se pueden ver en la tabla 5, en donde también se pueden encontrar diferentes metales a parte del hierro, asumiendo reducción y oxidación completas estequiométricas.



Diagrama de procesos para la descarga y almacenamiento de H2

Nota. Diagrama de flujo de procesos para el almacenamiento y la liberación de hidrógeno utilizando la reducción del óxido de hierro y la oxidación del hierro respectivamente. Tomado de: L. Brinkman, B. Bulfin, and A. Steinfeld, "Ther- mochemical hydrogen storage via the reversible reduction and oxidation of metal oxides," Energy and Fuels, vol. 35, pp. 18 756–18 767, 11 2021

Según la tabla 5 se observa como el sistema Fe3O4/Fe es de lo más interesantes debido a la alta densidad de almacenamiento comparada con otros sistemas. El sistema GeO2/Ge es el único que presenta densidades mayores, no obstante, el costo de material del primer sistema es más bajo y requiere de una menor demanda energética. Por lo tanto, el sistema basado en hierro es el más eficiente comprado con el resto de sistemas analizados. En adición, en la figura 16 se observa una comparativa entre las demandas energéticas de diversos métodos de almacenamiento de hidrógeno presentes en la industria.

En adición, es posible modificarlas condiciones del proceso, tales como temperaturas de 400°C para favorecer cinéticamente el proceso y disminuir la demanda energética del proceso o adicionar aditivos que mejoren algunas propiedades del proceso, tales como la estabilidad cíclica, la cual se refiere a la capacidad de repetir el ciclo de oxidación-reducción, sin embargo, este se disminuye debido a la posible fractura y sinterizado que sufre el hierro al ser sometido a temperaturas altas [36].

Tabla 5

	Condiciones de proceso		Demanda energética	Densidad de almacenamiento		
Ciclo	$\mathrm{T}_{red}(\mathrm{x}_{H2O}{>}0.1),^{\circ}\mathrm{C}$	$T_{ox}(x_{H_2}>0.5), ^{\circ}C$	$\Delta_{\tau} H^\circ_{298K}, \mathrm{kJ/mol}_{H_2}$	Costo del material, kg_{H_2}	wrt M, $(wt \%)_{H_2}$	Wrt OM, $(Wt \%)_{H_2}$
$\rm Fe_3O_4/Fe$	>420	<670	38	4	4.8	3.5
Zno/Zn	>1055	<1220	109	81	3.1	2.5
${\rm SnO}_2/{\rm Sn}$	>365	$<\!55$	47	1001	3.4	2.7
GeO ₂ /Ge	>425	<750	48	36037	5.5	3.9
WO _{2.722} /W	>590	<640	39	358	3	2.4
MoO ₂ /Mo	>590	<1110	52	476	4.2	3.2

Comparación de sistemas REDOX para el almacenamiento de hidrógeno

Nota. Se presenta la comparación de sistemas de reacción con diferentes óxidos metáli- cos(OM) y metales(M). Tomado de: L. Brinkman, B. Bulfin, and A. Steinfeld, "Thermoche- mical hydrogen storage via the reversible reduction and oxidation of metal oxides," Energy and Fuels, vol. 35, pp. 18 756–18 767, 11 2021

Esquema de la demanda energética para de los diferentes procesos del almacenamiento de hidrógeno



Nota. Se presenta esquema de la demanda energética de los diferentes procesos de almacenamiento de hidrógeno. Tomado de: L. Brinkman, B. Bulfin, and A. Steinfeld, "Thermochemical hydrogen storage via the reversible reduction and oxidation of metal oxides," Energy and Fuels, vol. 35, pp. 18 756–18 767, 11 2021

En conclusión, el sistema REDOX Fe3O4/Fe es el más eficiente con demandas energé- ticas bajas, densidad de almacenamiento altas e incluso según Brinkman [36], estos tipos de procesos permiten la operación a presiones cercanas a las atmosféricas, evitando la implementación de equipos a alta presión, lo que mejora la confiabilidad y seguridad del proceso.

2. CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES CRUCIALES IMPLÍCITAS EN EL ELECTROLIZADOR

Las variables implícitas en la generación y almacenamiento de hidrógeno siempre son factores que pueden alterar el funcionamiento de estos procesos, por lo cual se requiere realizar una caracterización de estas. En consiguiente, se realiza el modelo matemático presentado en el capítulo 5.1.3. Debido a esto, se presentan las variables cruciales implícitas en la generación y almacenamiento de hidrógeno.

Según la investigación realizada en el capítulo 1, es posible encontrar diversos tipos de electrolizadores en la industria, no obstante, cabe recalcar que cada uno de los modelos de electrolizadores poseen ventajas y desventajas. Por lo anterior, se debe tener en cuenta factores como la temperatura y el costo de operación, la eficiencia y el voltaje consumido en la hidrólisis.

Para seleccionar el tipo de electrolizador a usar se usó una matriz Pugh (Tabla 6), la cual otorga un valor cuantitativo a diferentes criterios (como temperatura de trabajo, grado de pureza de hidrógeno, eficiencia, durabilidad o el costo de los materiales involucrados) para cada tipo de electrolizador.

Como resultado de esta actividad se seleccionó el electrolizador tipo PEM. Este tipo de electrolizador posee eficiencias en un rango del 60-80 %, adicional, permite manejar bajas temperaturas de operación (30-80°C), a presiones de operación desde la presión ambiente hasta 30 bares; además de un fácil mantenimiento, un tiempo de vida útil entre 7-10 años y purezas de hidrógeno del 99.995% [37].

Tabla 6

Criterios					
Tipo	Alcalina	PEM	AEM	SOE	MEC
Temperatura	1	1	1	-1	0
Sustancias corrosivas	1	1	1	0	-1
Pureza de H2	-1	1	1	1	-1
Costo de catalizador	0	-1	1	0	0
Tecnología establecida	1	1	0	-1	-1
Costo del electrolito	-1	-1	1	1	-1
Eficiencia	-1	1	-1	1	-1
Durabilidad	1	1	-1	-1	-1
Costo de materiales	1	-1	1	0	1
Densidad de corriente	-1	1	0	1	-1
Confiabilidad	1	1	0	1	1
TOTAL	2	5	4	2	-5

Matriz Pugh de los tipos de electrolizadores

Nota. Se presenta la matriz Pugh para determinar que tipo de electrolizador posee mayor factibilidad, por lo cual si el criterio analizado es una ventaja para el sistema electrolítico analizado se simboliza con un 1, si es neutro un 0 y si es una desventaja considerable un -1. Tomado de: M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021.

No obstante, el costo de estos electrolizadores tiende a incrementarse en función de su tamaño y capacidad. Presentan algunas dificultades importantes cuando se trata de operar a gran escala. Por otro lado, los electrolizadores alcalinos pueden ser más adecuados para aplicaciones industriales a gran escala debido a su menor costo y mayor durabilidad.

En el proyecto piloto presentado en el presente documento, el costo, la simplicidad y la facilidad de uso llevan a que el electrolizador PEM sea la opción viable. Usualmente para diseñar y modelar este tipo de electrolizadores se deben tener en cuenta las variables que se describirán a continuación.

2.1 Corriente eléctrica

En principio, según la ecuación 8, se observa que la producción de hidrógeno es directamente proporcional a la cantidad de electrones que pasan a través de la celda por segundo. Es decir, depende de la corriente eléctrica de entrada al sistema. Por lo tanto, en las ecuaciones 17 y 18, se presenta una correlación entre ambas variables a partir del significado teórico de un amperio.

$$\dot{n}(mol/s) = \frac{\frac{C(e^{-})}{t(s)}}{2N_A} \tag{17}$$

$$q(L/min/A/cell) = \frac{\dot{n}RT}{60P}$$
(18)

En donde, *n* se refiere al flujo molar de hidrógeno, $\frac{C(e^-)}{t(s)}$ a la cantidad de electrones en un coulomb de carga por segundo, cuya definición corresponde a la de 1 A, el número 2 de la ecuación 17 es debido al valor estequiométrico que tiene el hidrógeno y los electrones en la ecuación 8, finalmente *NA* se refiere al número de Avogadro.

Para la ecuación 18, el valor de q se refiere al caudal que se obtiene de hidrógeno por cada Amperio suministrado de corriente eléctrica al sistema. Por otro lado, los valores de T y P se refieren a la temperatura y presión a la cual saldría el hidrógeno de la celda.

Por lo tanto, si se tiene un electrolizador PEM, al cual se le suministra una corriente de 1A, asumiendo presión y temperatura estándar se obtendría un caudal de 0.007 L/min

aproximadamente, no obstante, se podrían conectar más celdas en serie, obteniendo un incremento directamente proporcional; para este caso en concreto si incrementamos la cantidad de celdas de 1 a 10 se obtendrían 0.7 L/min de H2 [38].

Esta variable se debe considerar como una variable de entrada dentro del modelo, mediante la cual se puedan realizar cálculos acertados de cuantas celdas son requeridas, fijando la corriente eléctrica como parámetro.

2.2 Conductividad del agua

Para obtener la mejor eficiencia posible, debe tener agua en óptimas condiciones, para el caso de un electrolizador PEM, es requerido utilizar agua desionizada, es decir, con valores de conductividad inferiores al 5µS/cm, ya que internamente podría llegar a colmatarse rápidamente la celda PEM, debido a la formación de precipitados de hidróxidos metálicos que podrían llegar a aumentar la resistencia de la celda al flujo de protones a través de la misma, provocando funcionamientos anormales e ineficientes, además provocan un mayor esfuerzo cortante en la membrana, lo cual ocasiona la posibilidad de que esta se rompa [39].

No obstante, es posible que independientemente de que al sistema se ingrese agua desionizada, es probable que después de cierto periodo de uso, se generen corrientes con contenido de óxidos metálicos tales como titanio o hierro, por lo cual se debe instalar un tanque con resinas de intercambio catiónico fuerte, ya que tienen la capacidad de intercambiar iones con una alta afinidad por los cationes presentes en el agua. Esto significa que la resina puede capturar y retener iones como el hierro y el titanio, que pueden estar presentes en el agua y afectar negativamente el proceso de electrólisis. Al retener estos iones, la resina ayuda a purificar el agua y mejorar su calidad para su posterior uso en un electrolizador PEM.

2.3 Voltaje

Teóricamente, el voltaje mínimo para lograr correctamente la separación del agua a hidrógeno y oxígeno se calcula mediante la diferencia de potencial entre la reacción evolutiva de oxígeno (OER) presentada en la ecuación 7 la reacción evolutiva de hidrógeno (HER) presentada en la ecuación 8, las cuales ocurren en el ánodo y el cátodo respectivamente. Dicho potencial, asumiendo condiciones reversibles (sin pérdidas) es llamado como el potencial reversible de celda (E0 rev), correspondiente al trabajo eléctrico mínimo para llevar a cabo la separación del agua.

A condiciones estándar (P=1 atm y T=298.15 K), la energía libre de Gibbs de la reacción global observada en la ecuación 9 es de 236.48 kJ/mol, lo cual indica que el proceso llevado a cabo es no espontáneo, por ende, para llevar a cabo la reacción, es requerido el suministro de energía externa al sistema. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible calcular un voltaje mínimo requerido mediante la ecuación 19 que tiene en cuenta el número de moles de electrones requeridos (*n*) y la constante de Faraday (*F*)[40].

$$E_{rev}^0 = \frac{\Delta G_R^0}{nF}$$

Habiendo reemplazado todos los valores de la ecuación 19, se obtiene que, por cada celda, el voltaje mínimo teórico reversible es de alrededor de 1.229 V. Por otro lado, asumiendo un proceso adiabático, es decir, sin ingreso de calor externo, la energía teórica para llevar a cabo la reacción, es la conocida como la entalpía total de la reacción global, cuyo valor en condiciones estándar es de -285.83 kJ/mol. En consecuencia, al aplicar la ecuación 19 para este valor, se obtendría un voltaje de 1.481 V, cabe recalcar que este valor es mayor comparado con el de E0 y es conocido como el voltaje termoneutral a condiciones estándar (E0).

No obstante, para poder separar el agua, se requiere de un mayor voltaje que el potencial reversible de la celda, debido a pérdidas irreversibles que se dan debido a varios factores, uno de estos se debe a la activación electroquímica de la reacción, lo que se refiere a que, durante una reacción electroquímica, los electrones se transfieren de un electrodo a otro a través de un circuito externo. Esto puede provocar una acumulación de carga en los electrodos y en la solución dentro de la celda. Los cambios en la acumulación de carga en la celda pueden afectar el potencial eléctrico y el equilibrio químico dentro de la celda, lo que puede afectar la velocidad y el rendimiento de la reacción.

La forma más habitual de mostrar el comportamiento del electrolizador es la curva de polarización que indica la relación entre el voltaje y la densidad de corriente que pasan por el interior del electrolizador [40].

Usualmente se emplea la ecuación 20 para calcular el voltaje del electrolizador, teniendo en cuenta diversa irreversibilidad es ocasionadas en la operación del mismo.

$$V = N_c (E_{cell} + V_{act,C} + V_{act,a} + iR_{cell})$$

$$\tag{20}$$

En donde Nc es el número de celdas electrolíticas, Ecell es el voltaje abierto del circuito, Vact,a y Vact,c son los sobre potenciales de activación del ánodo y el cátodo respectivamente, i es la densidad de corriente y Rcell es la resistencia óhmica del electrolizador (pérdidas óhmicas).

En la literatura se pueden observar algunas ecuaciones empíricas usadas para deter- minar el voltaje, teniendo en cuenta la corriente que pasa por el electrolizador PEM, no obstante, estas expresiones se deben usar cuidadosamente ya que el rango y los tipos de electrolizadores implementados pueden llegar a hacer que no aplique a algún caso en concreto.

2.3.1 Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto es la diferencia de potencial eléctrico entre dos terminales cuando no hay carga conectada entre ellos, este es calculado haciendo uso de la ecuación de Nernst, la cual es presentada en la ecuación 21, en donde PN se refiere a la presión parcial del reactivo/producto "N", T es la temperatura del sistema, F es la constante de Faraday y E0 se refiere al potencial de la celda reversible a condiciones estándar calculado mediante la ecuación 19

$$E_{cell} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2F} \left[ln(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}) \right]$$
(21)

El potencial reversible por celda se puede calcular de muchas formas, una de estas es a partir de correlaciones netamente empíricas que varían en función de la temperatura, entre las que se tienen las ecuaciones 22 y 23 [41] [42].

$$E_{rev}^{0} = 1.5241 - 1.2261x10^{-3}T + 1.1858x10^{-5}Tln(T) + 5.6692x10^{-7}T^{2}$$
(22)

$$E_{rev}^0 = 1.229 - 0.9x10^{-3}(T - 298)$$
⁽²³⁾

Incluso es posible emplear una ecuación netamente empírica para determinar el potencial de circuito abierto, asumiendo presión de trabajo atmosférica, dependiendo netamente de la temperatura [43].

$$E_{cell} = 1.5184 - 1.5421x10 - 3T + 9.523x10 - 5Tln(T) + 9.84x10^{-8}T^2$$
(24)

2.3.2 Sobrepotencial de activación

La representación más habitual del desempeño de un electrolizador es la curva de polarización, cuyo fin es representar la relación entre el voltaje y la densidad de corriente, con base a esto, se han obtenido expresiones para modelar el sobre potencial de activación de estos equipos, teniendo en cuenta diversas pérdidas que se pueden ocasionar por diversos factores, una de estas se refiere a la resistencia óhmica provocada por la conductividad electrónica e iónica [44], por lo cual se plantea la siguiente ecuación:

$$V_{act} = \frac{RT_a}{\alpha_a F} arcsenh(\frac{i}{2i_{0,a}}) + \frac{RT_c}{\alpha_c F} arcsenh(\frac{i}{2i_{0,c}})$$
(25)

En donde i0,a e i0,c se refieren a las densidades de corriente de intercambio en el ánodo y el cátodo, respectivamente y α a y α c son los coeficientes de transferencia de carga en el ánodo y el cátodo respectivamente. Estos valores se pueden obtener teniendo en cuenta datos experimentales de las cinéticas químicas de las reacciones involucradas, un buen resumen de datos reportados por diferentes autores fue realizado por Falcao [40].

2.3.3 Sobre-potencial de difusión

Las pérdidas por transporte de masa se producen cuando la densidad de corriente es tan alta que los reactivos no pueden llegar a los sitios activos debido a la gran cantidad de moléculas que están reaccionando en ese momento, lo cual provoca una disminución significativa en la velocidad de reacción.

En estos tipos de electrolizadores, este fenómeno no es observado hasta que se alcanzan densidades de corriente por encima de 1.6 A/cm2. Por lo cual, la densidad de corriente debe ser limitada, en aras de alcanzar eficiencias más altas; por esto mismo se calcula el sobre-potencial de difusión (VDiff) haciendo uso de la ecuación 26 [1].

$$V_{Diff} = \frac{RT}{nF} ln \frac{C}{C_0}$$
(26)

En donde C es la concentración de oxígeno o hidrógeno en la interfase entre el electrodo y la membrana y C0 es la concentración de referencia. Esta ecuación se puede aplicar tanto para el ánodo como para el cátodo.

2.3.4 Pérdidas óhmicas

El sobrepotencial óhmico está relacionado a la resistencia que presentan los materiales al flujo protónico a través de la celda; por lo cual esta variable depende fundamentalmente de las propiedades de los materiales. A continuación, se presentan las ecuaciones 27 y 28, las cuales permiten el cálculo del sobre potencial óhmico y la conductividad de la membrana ^{NafionTM} permeable a protones

$$V_{ohm} = \frac{\delta}{\sigma}I\tag{27}$$

En donde δ se refiere al espesor del material y σ a la conductividad del material.

$$\sigma = (0.005139\lambda - 0.00326)exp[1268(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})]$$
(28)

En donde T se refiere a la temperatura del electrolizador y λ es el contenido de agua de la membrana. Esta ecuación es comúnmente empleada para el cálculo de la resistencia que genera la membrana y es de vital importancia para la estimación de pérdidas.

2.4 Temperatura

Considerar los efectos térmicos son vitales para poder diseñar y modelar correctamente un electrolizador de este tipo, ya que la distribución de la temperatura en el interior de la celda puede llegar a tener un impacto significativo en la eficiencia y durabilidad de esta. Por esto mismo, se han desarrollado algunos modelos interesantes, los cuales tienen en cuenta la acumulación de calor, la producción, el intercambio y el transporte del calor a partir de solucionar los balances energéticos correspondientes.

Uno de los modelos más interesantes es el planteado por Toghyani [42], el cual propone un modelo tridimensional de un nuevo arreglo de campo de flujo con una sección transversal de 64 cm2, con el fin de estudiar la distribución interna de la densidad de corriente, la temperatura y las caídas de presión. Este estudio realiza suposiciones tales como flujos estacionarios, una sola fase y condiciones no isotérmicas basados en el método de volumen de control finito [42].

En conclusión, la temperatura puede acarrear cambios significativos en el equilibrio de fases tanto en el cátodo como en el ánodo. Esto implica que, si hay una mayor concentración de vapor de agua

junto con hidrógeno a la salida del electrolizador, es probable que se requiera más energía externa para separar ambos compuestos. Por otro lado, es importante asegurar una distribución uniforme de agua en las placas anódicas y catódicas. Esto facilita el flujo constante de protones a través de la membrana y permite aprovechar toda el área transversal de la misma.

3. CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO DEL SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Para el diseño y la caracterización de las variables, se tuvo en cuenta el modelo de cebolla planteado por Robin Smith [45], el cual es utilizado como pauta en la síntesis de procesos químicos observado en la figura 17, el cual provee una jerarquización de los subsistemas que hay en un proceso químico.

Figura 17



químicos



Nota. La figura presenta un diagrama de jerarquización para el diseño de los sistemas implícitos en un proceso químico, comenzando con el diseño del reactor y finalizando con el tratamiento de agua y efluentes. Tomado de: R. Smith, Chemical Process Design and Integration, 2005.

3.1 Reactor

3.1.1 Termodinámica

Teniendo en cuenta el diagrama presentado en la figura 17, es de vital importancia el estudio de las variables y el diseño de un reactor basado en el método steam iron que permita llevar a cabo

las reacciones propuestas en la ecuación 16, cuando estas sean requeridas, por lo cual se procede a realizar la consulta bibliográfica, con el fin de obtener las velocidades de reacción para la oxidación y la reducción respectivamente.

Según Brinkman [36], los estudios termodinámicos presentados para las reacciones de oxidación y reducción no las afecta la presión, por lo que es posible modificar esta variable en función de otros requerimientos tales como la demanda energética del proceso o la cinética de las reacciones. Además, la termodinámica provee un límite de temperatura para la reacción de oxidación ya a temperaturas superiores a 570°C se puede dar la formación de wustita (FeO).

Con base a la termodinámica de la oxidación del hierro se puede decir que es una reacción exotérmica y espontánea desde el punto de vista termodinámico, lo que significa que libera energía y tiende naturalmente a ocurrir. La energía libre de Gibbs (Δ G) para esta reacción es negativa, lo que indica que la reacción es termo dinámicamente favorable. La energía libre de Gibbs estándar de esta reacción a 25 °C y 1 atm de presión es -249 kJ/mol, lo que indica que la reacción es altamente exotérmica y espontánea en condiciones estándar.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la termodinámica de una reacción solo indica si una reacción es teóricamente posible desde el punto de vista energético. La cinética y la eficiencia de la reacción en condiciones prácticas dependen de muchos factores, como la temperatura, la concentración de reactivos, la presencia de catalizadores, entre otros.

Por otro lado, la reacción de reducción del óxido del hierro es endotérmica y no es espontánea a temperatura ambiente, lo que significa que se necesita una entrada de energía para que esta ocurra. La energía libre de Gibbs estándar de esta reacción a 25°C y 1 atm de presión es 183 kJ/mol, lo que indica que la reacción no es termo dinámicamente favorable en condiciones estándar.

No obstante, esta reacción puede ocurrir bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, si se

proporciona una fuente de calor para aumentar la temperatura y se elimina el agua para evitar la reacción inversa, se puede producir óxido de hierro e hidrógeno.

Es importante tener en cuenta que la reacción inversa también puede ser catalizada para aumentar la velocidad de la reacción y mejorar la eficiencia del proceso. Por ejemplo, se pueden utilizar catalizadores para reducir la energía de activación necesaria para que ocurra la reacción, entre los que se pueden encontrar óxidos de aluminio o molibdeno, los cuales ayudan a mejorar la cinética de reacción y permiten llevarla a cabo a condiciones más bajas de temperatura.

Estos óxidos también se pueden encontrar en las plantas de generación. Por ejemplo, los pulverizadores de carbón en Termozipa, internamente funcionan empleando cuerpos moledores que trituran el carbón hasta obtener el diámetro de partícula requerido; estos están compuestos de diversos materiales, pero el de mayor concentración es el molibdeno y muchos de ellos, debido a pérdidas de masa durante su funcionamiento, deben ser cambiados por otros nuevos.

Adicionalmente suelen encontrarse algunas tuberías y elementos mecánicos hechos a base de aluminio que también acaban cambiándose debido a corrosión o a desgastes por funcionamiento, por lo que también se podrían utilizar estos materiales para mejorar la eficiencia del hierro al momento de reaccionar con el agua o hidrógeno según sea requerido. Lo fundamentalmente importante al momento de analizar la termodinámica de una reacción, es calcular la conversión en el equilibrio de esta, teniendo en cuenta parámetros tales como la temperatura, la presión y la concentración de reactivos y productos.

Inicialmente, la conversión (variable fundamental para el modelo termodinámico) se refiere al grado en que un reactivo se ha transformado en producto durante una reacción química, por lo cual esta solo puede ser medida en función de las condiciones iniciales del proceso y asumiendo que se llega al equilibro termodinámico, es decir cuando el tiempo de reacción tiende a ser infinito.

La termodinámica de la reacción planteada en la ecuación 16 depende de la energía libre de Gibbs (ΔG), la cual se refiere a una propiedad de estado que mide la energía disponible en un sistema para realizar trabajo útil, lo que implica que permite predecir la espontaneidad de una reacción química, es decir, si esta ocurrirá o no o si se requiere de adicionar energía extra al sistema.

Esta variable se puede calcular mediante la aplicación de la ecuación 29 la cual la relaciona con la entalpía (Δ H), la temperatura y la entropía del sistema.

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S \tag{29}$$

Además, se puede relacionar la energía libre de Gibbs estándar de una reacción química con la energía libre de Gibbs de cada uno de sus reactivos y productos a condiciones estándar, como se presenta en la ecuación 30.

$$\Delta G_{rx}^{\circ} = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \Delta G_i^{\circ} \tag{30}$$

En donde vi se refiere al coeficiente estequiométrico de la especie i, siendo negativo para reactivos y positivo para productos y ΔG° se refiere a la energía libre de Gibbs para la especie i del sistema reactivo.

La energía libre de Gibbs varía a su vez en función de la temperatura y la presión, por lo cual también es requerido calcular dicha variable a las condiciones de proceso requeridas, lo cual se logra mediante la ecuación 29; tanto la entalpía como la entropía se pueden calcular a diferentes temperaturas mediante las ecuaciones 31 y 32.

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + \int_{298.15}^{T_{op}} Cp(T)dT \tag{31}$$

El calor específico a presión constante, denotado por Cp(T), se describe como un polinomio en función de la temperatura, utilizando correlaciones experimentales encontradas en diversas fuentes bibliográficas. De manera similar, las entropías y entalpías a condiciones estándar también se expresan mediante tablas presentadas en fuentes bibliográficas.

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} + \int_{298.15}^{T_{op}} \frac{Cp(T)}{T} dT$$
(32)

Posteriormente, es necesario calcular la constante termodinámica, la cual establece una relación entre las concentraciones al final de la reacción y la conversión alcanzada termodinámicamente, para las condiciones previamente descritas; las expresiones se pueden observar en las ecuaciones 33 y 34.

$$K = exp(-\frac{\Delta G}{RT}) \tag{33}$$

$$K = \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{Fi}{Fi_0}\right)^{\nu_i} \tag{34}$$

La ecuación 34 permite relacionar de manera indirecta la conversión obtenida a diversas condiciones, además, permite observar detenidamente las variaciones de la presión en función de la constante de equilibrio, lo cual puede llegar a ser una manera por medio de la cual se pueda parametrizar esta variable.

El flujo se puede expresar en función de la estequiometría de la reacción y del grado de avance de la reacción basado en el reactivo límite, el cual depende de la composición de las especies al inicio de la reacción. Por lo tanto, al aplicar la ecuación 34 y expresar cada uno de los flujos en función de la conversión, es posible llegar a un valor aproximado mediante métodos numéricos, el cual va a depender de la tolerancia del modelo.

En el próximo capítulo se explica más claramente el modelo matemático planteado en MATLAB, mediante el cual se puede llegar a la obtención de la conversión en el equilibrio a diversas condiciones de operación.

3.1.2 Cinética

La cinética de este tipo de reacciones deben ajustarse a órdenes aceptables para poder obtener conversiones cercanas al límite termodinámico en poco tiempo, no obstante, estas reacciones se encuentran limitadas a la transferencia de masa entre diferentes fases (Sólido y gaseoso), lo que involucra tres fases, las cuales son adsorción, reacción y desorción; esto hace que dependa no solo de variables como temperatura y presión, sino también de otras variables como la transferencia de calor y masa, las pérdidas de presión a lo largo del reactor, la micro, la macro estructura y el área superficial de la fase sólida en el reactor. Para acelerar la cinética de la reacción de oxidación y reducción, es común utilizar temperaturas elevadas por encima de los 600°C. Sin embargo, este enfoque conlleva un mayor consumo de energía, lo que disminuye la rentabilidad del proceso. Por lo tanto, es posible sacrificar la velocidad de reacción en beneficio de la eficiencia energética del proceso.

Una forma de lograr esto es mediante la optimización de las condiciones del proceso, como la selección de catalizadores adecuados y la modificación de la composición del electrolito. Además, es posible utilizar técnicas de diseño de sistemas para maximizar la eficiencia energética del proceso, como el uso de intercambiadores de calor y la recuperación de energía del proceso.

Este enfoque podría ser especialmente útil para sistemas de almacenamiento a largo plazo, ya que la velocidad de reacción no es un factor crítico en estos casos. Al disminuir los requerimientos energéticos del proceso, se reduciría el costo y se mejoraría la eficiencia del sistema, lo que lo haría más viable para su aplicación a gran escala.

Lorente y Peña [2] afirmaron que se puede aplicar un modelo basado en la nucleación dada a lo largo de la reacción, el cual predice el comportamiento de la reacción a diferentes temperaturas. Este modelo presenta las ecuaciones 35, 36 y 37, la cual describe el comportamiento cinético del proceso de oxidación del hierro [2].

$$DR = \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3\right)\left(0.11 + 0.89\left(1 - exp(-Mt^N)\right)\right)$$
(35)

$$\tau = \frac{1}{C^{n_1} k_1 exp(-\frac{E_1}{RT})} \tag{36}$$

$$M = C^{n_2} k_2 exp(-\frac{E_2}{RT}) \tag{37}$$

En donde DR se refiere al grado de reducción del metal, t se refiere al tiempo de residencia dentro del reactor, tanto τ como M son parámetros característicos del modelo de núcleo encogido, n1 y n2 son los órdenes de reacción para las etapas dentro de y C es la concentración de hidrógeno dentro del reactor.

Esta ecuación cinética se puede utilizar para calcular la cinética global de la reacción, teniendo en cuenta el proceso de reducción de la magnetita hasta hierro, siendo esta la etapa de almacenamiento de hidrógeno. Permitiendo obtener curvas que determinan el tiempo de retención necesario para que todo el material dentro del reactor sea reducido según la temperatura de operación.

Según el autor se presentan los parámetros cinéticos en la tabla 7, los cuales fueron calculados mediante regresiones no lineales de los experimentos llevados a cabo dentro de un tipo de reactor a escala laboratorio.

3.1.3 Selección del reactor

Para las reacciones heterogéneas reversibles en fases sólidas y gaseosas, como la presentada, es de vital importancia asegurar una alta transferencia de masa y calor para maximizar la conversión a un menor volumen posible, para ello se consideran dos tipos de reactores, los cuales son:

Tabla 7

Parámetros cinéticos	Valores respectivos
n_1	0.82
$k_1 \ [m^3/mol \ min]$	3.78x10 ⁷
N	2.31
n_2	2.10
$k_2 \ [m^6/mol^2 \ min^2]$	1.10x10 ¹⁰
$E_2 [kJ/mol]$	179.52

Parámetros cinéticos calculados de la reacción de oxido-reducción

Nota. Se presentan los parámetros cinéticos calculados, teniendo en cuenta datos experimentales, los datos se ajustan según coeficiente de correlación presentado. Tomado de: J. A. Peña, E. Lorente, E. Romero, and J. Herguido, "Kinetic study of the redox process for storing hydrogen. reduction stage," Catalysis Today, vol. 116, pp. 439–444, 8 2006.

Reactor de lecho fijo: Estos tipos de reactores ofrecen varias ventajas, como su menor costo en comparación con los reactores de lecho fluidizado y su menor requerimiento de energía externa para operar. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la transferencia de calor y masa en este tipo de reactor no es simétrica, lo que puede resultar en un comportamiento no estacionario durante la operación. Además, la cinética de las reacciones puede verse gravemente afectada por las variaciones de temperatura y la baja adsorción.

Sin embargo, se pueden emplear diversas técnicas para mejorar el funcionamiento de este tipo de reactores, una de estas puede ser la implementación de dos o más etapas de empaques compuestos

por hierro que permitan un mejor control en la concentración y la temperatura entre cada una de las etapas.

Reactor de lecho fluidizado: En estos reactores, los sólidos se mantienen en suspensión en un flujo de gas o líquido, lo que permite un mayor contacto entre los reactivos. Esto aumenta la eficiencia de la reacción y permite el control de la temperatura y la transferencia de masa.

En el proceso de "steam iron", es común utilizar reactores de lecho fluidizado, debido a las ventajas que ofrecen en términos de transferencia de masa y control de la temperatura, asegurando estabilidad y confiabilidad al proceso. Sin embargo, debido a la densidad del hierro, se requiere una velocidad del gas muy alta, por lo cual se requiere emplear otro método, como alternativa se puede utilizar un mecanismo de agitación mecánico que permita fluidizar las partículas de hierro combinado con gas nitrógeno, no obstante, esto implicaría un incremento significativo en la energía demandada para llevar a cabo el proceso.

Para este proyecto, se ha decidido utilizar un reactor de lecho fijo debido a varias razones. En primer lugar, el alto requerimiento energético necesario para fluidizar el hierro en un lecho fluidizado es una limitación importante. Además, la generación de pellets de hierro en un lecho fluidizado requeriría procesos adicionales complejos. También se necesita un gas inerte para la reacción, y aunque el costo del nitrógeno no es prohibitivo, no actuaría como un gas completamente inerte a las temperaturas de la reacción. Esto podría resultar en la formación de subproductos no deseados como amoniaco y ácidos de nitrógeno, lo cual afectaría la competitividad del producto final y aumentaría la corrosión en los equipos del proceso.

3.2 Separación y sistemas de reciclo

Es importante realizar la separación y recirculación de corrientes teniendo en consideración los compuestos que son liberados del reactor. Si se identifica que los efluentes contienen una cantidad considerable de reactivos, es necesario recircular la corriente de nuevo al reactor con el objetivo de mejorar la conversión total del proceso.

Con base a esto, se realizan dos diagramas de flujo observados en las figuras 18 y 19 donde se proponen dos sistemas de separación para la reducción y la oxidación del hierro, respectivamente.

Diagrama de separación para el proceso de reducción



Nota. La figura presenta el tren de separación propuesto para el proceso de reducción de la magnetita.



Diagrama de separación para el proceso de oxidación

Nota. La figura presenta el tren de separación propuesto para el proceso de oxidación del hierro

Estos sistemas permiten el almacenamiento del agua después de reducir la magnetita presente en el reactor, al mismo tiempo que generan energía utilizando celdas PEM a través del proceso de condensación del agua al reducir la temperatura de la corriente de salida del reactor. Esto se logra mediante un proceso conocido como "flash", que involucra un intercambiador de calor y un tanque con una entrada y dos salidas, lo que permite que el vapor de agua se condense y el hidrógeno siga siendo gas.

Debido a que el hidrógeno se separa fácilmente del agua, es posible almacenar esta última en un tanque a condiciones atmosféricas y temperaturas lo suficientemente bajas para evitar la evaporación y minimizar su volumen. Sin embargo, no es viable reducir la temperatura por debajo del ambiente, ya que enfriar el agua utilizando agua de río sería termodinámicamente inviable. Además, esto implicaría un mayor consumo de energía para la evaporación y posterior calentamiento del agua previo a su ingreso al reactor.

3.3 Sistema de recuperación de calor

Para la red de intercambiadores de calor se requiere identificar las necesidades energéticas de cada corriente implícita en el proceso, con el fin de suplir las demandas energéticas del proceso y

verificar cuánta energía térmica se requiere; este parámetro es fundamental para calcular la eficiencia térmica del proceso.

Adicionalmente, a partir del planteamiento inicial de la red de intercambiadores de calor, es posible estudiar la viabilidad de integrar térmicamente algunas corrientes y disminuir el costo energético del proceso llevado a cabo, con el fin de maximizar la eficiencia de la planta piloto planteada.

El diagrama de flujo de proceso (PFD) inicial del proceso a llevar acabo es el observado en la figura 20, el cual presenta dos intercambiadores de calor debidamente enumerados y catalogados, cuyos requerimientos energéticos son estudiados más adelante.

Figura 20

Propuesta inicial para el proceso de reducción de hierro



Nota. Se presenta una primera propuesta para la reacción de reducción mediante un diagrama PFD, en el cual se puede observar la posición de los intercambiadores de calor involucrados en el proceso.

En la figura 20 se observa que, para llevar a cabo el proceso, se requieren dos intercambiadores de calor (E-101 y E-102), los cuales proveen el calentamiento del hidrógeno a la entrada del reactor y el enfriamiento para la condensación del agua respectivamente.

Por otro lado, en la figura 21 se observa el diagrama PFD del sistema de oxidación del hierro para la generación de hidrógeno propuesto.



Propuesta inicial para el proceso de oxidación de hierro

Nota. Se presenta una primera propuesta para la reacción de oxidación mediante un diagrama PFD, en el cual se puede observar la posición de los intercambiadores de calor involucrados en el proceso.

Al analizar detenidamente el diagrama PFD, se puede identificar una oportunidad de integración térmica entre los intercambiadores de calor. Esto se debe a que una corriente requiere calentamiento mientras que otra requiere enfriamiento. Esta integración térmica podría mejorar la eficiencia energética del proceso al aprovechar mejor la energía disponible, lo que a su vez podría reducir la demanda energética del proceso de manera significativa. Sin embargo, para implementar esta integración térmica, sería necesario instalar dos intercambiadores de calor adicionales para precalentar la corriente 5 y enfriar la corriente 7, como se muestra en la figura 20. Esto implicaría costos variables más bajos pero un aumento en los costos fijos del proceso.

Con el objetivo de reducir los costos fijos del proyecto, se ha decidido no implementar la integración térmica en esta etapa, y en su lugar, avanzar con las dos propuestas de diseño presentadas en las figuras 20 y 21. Estas propuestas ofrecen una mayor viabilidad operativa.

La posibilidad de integración térmica podría ser considerada en estudios posteriores.

3.4 Requerimientos de calentamiento y enfriamiento

Este proceso consta de dos corrientes: una que necesita ser calentada a una temperatura de entre 400 y 500 °C, dependiendo del tipo de reacción que se lleva a cabo, y otra que debe ser enfriada hasta temperaturas entre 70 y 80 °C. Para lograr esto, se requiere el uso de corrientes externas para suministrar y retirar calor, así como la implementación de corrientes que mantengan temperaturas

constantes en el reactor. Esto último es necesario para asegurar una velocidad de reacción estable a lo largo del reactor y mantener temperaturas constantes.

Es esencial calcular y estudiar cuidadosamente la cantidad de energía necesaria, ya que esto tiene un impacto significativo en la viabilidad técnica del proyecto propuesto en este documento. Es aún más importante llevar a cabo un análisis técnico exhaustivo de las diferentes opciones disponibles para alcanzar el calentamiento requerido a la entrada del reactor R-102. A continuación, se plantean algunas de las opciones consideradas:

Calderas de alta presión: Las calderas industriales de alta presión son sistemas que generan vapor de agua a temperaturas y presiones extremadamente altas. Estos equipos utilizan combustibles fósiles como gas natural, carbón o combustible líquido para generar calor en una cámara de combustión, y luego transfieren ese calor al agua para producir vapor a altas temperaturas.

La instalación de este equipo en el proyecto planteado carece de sentido, ya que resultaría en una contaminación excesiva y requeriría una cantidad de energía desproporcionada, incluso superando la utilidad neta del hidrógeno.

Hornos de alta temperatura: Los hornos industriales de alta temperatura, como los hornos de inducción o los hornos de combustión, son capaces de generar temperaturas extremadamente altas en un ambiente controlado. Estos hornos utilizan fuentes de energía eléctrica o combustibles como gas o coque para generar calor en su interior, y luego transfieren ese calor al agua para calentarlo a altas temperaturas [46].

Esta opción de proceso podría ser considerada, no obstante, implicaría un notable aumento en el consumo de energía del proceso. Además, se requeriría una cantidad significativa de energía eléctrica, lo cual podría poner en riesgo la viabilidad del proyecto.

Intercambiadores de calor: Los intercambiadores de calor se pueden emplear para transferir calor de un fluido a otro sin que haya mezclado entre ambos; estos intercambiadores de calor pueden ser de varios tipos, entre los cuales se tienen intercambiadores de calor coraza - tubos o de placas, que permiten un intercambio de calor significativo.

Teniendo en cuenta que el proyecto se lleva a cabo en la planta de generación térmica Termozipa, es posible emplear los gases de combustión efluentes de la caldera como fluido de intercambio de

calor que permita aprovechar la energía no aprovechable de la generación de energía y utilizarlo para proveer esta energía al sistema de almacenamiento de hidrógeno.

Con base a lo anteriormente descrito, se seleccionó un intercambiador de calor, el cual permita incrementar la temperatura del agua o hidrógeno hasta obtener la temperatura de ingreso del reactor. En este proyecto no se validó exactamente que fluido externo intercambiaría calor con la corriente de entrada al reactor peor si se calcula cuanta energía térmica se requiere para llevar a cabo el proceso.

Haciendo uso del modelo matemático planteado en el siguiente capítulo, se procede a calcular esta energía mediante las entalpías de cada uno de los fluidos a ser calentados o enfriados (ecuación 38), teniendo en cuenta el calor sensible del hidrógeno, y para el agua el calor latente ya que esta sufre un cambio de fase.

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{vap} + \int_{T_0}^T C_p dT \tag{38}$$

En donde ΔH_{vap} se refiere a la entalpía de vaporización si hay cambio de fase (para el caso del hidrógeno sería 0) y ${}^{J}T C dT$ se refiere al cambio de la entalpía en función de la temperatura, el cual aplicaría en cada uno de las especies implicadas.

3.5 Sistemas de bombeo y automatización del proceso

Para esta sección de diseño es necesario analizar e implementar el consumo energético de los sistemas de bombeo y de ser requerido, compresores implicados en el proceso, además se necesita la implementación de sistemas de control coherentes que permitan, dependiendo de algunos factores operativos, controlar las variables más importantes del proceso.

Para este fin, se propone un diagrama de procesos P&ID que exhiba de forma esquemática los lazos de control de la planta piloto anteriormente planteada, este se puede encontrar en anexo, es válido recalcar que los sistemas de control se requieren con el fin de simular el proceso de una forma más sencilla y que se pueda modificar todas las condiciones del proceso, mediante apertura y cierre de válvulas, solenoides y controladores según requerimiento.

La configuración de las variables controladas se da mediante el análisis previamente realizado de viabilidad técnica, no obstante, en el tablero de control el operador podrá modificar las condiciones de trabajo según se requiera, esto con el fin de asegurar el correcto funcionamiento de la planta piloto y mantener una alta confiabilidad en el proceso llevado a cabo.

Culminado el diseño conceptual de los procesos de generación y almacenamiento de hidrógeno, se cumple el primer objetivo propuesto, el cual implica la determinación de las variables y parámetros que gobiernan estos procesos.

Las variables fueron estudiadas mediante un diseño completo conceptualmente de las variables de diseño descritas a lo largo de este capítulo, el cual buscó principalmente presentar de forma clara las variables que fueron tomadas en cuenta para realizar el próximo capítulo, el cual tiene como objetivo principal la implementación del modelo matemático que permita identificar y modificar las variables presentadas en este capítulo.

A continuación, se explica el proceso llevado a cabo junto con los lazos de control presentados en el diagrama P&ID de la planta piloto.

El proceso requiere inicialmente de agua desionizada, con el fin de no colmatar los filtros en el electrolizador, dicha agua se transporta mediante la corriente 1, la cual ingresa al tanque TK-101, cuya función es almacenar el agua, en donde se verifican varios parámetros, tales como el nivel del tanque, la conductividad catiónica y la temperatura mediante transmisores de nivel y conductividad y un indicador de temperatura, los cuales regulan las válvulas LV 101 y LV 102, que dependiendo el "set point" definido de nivel y conductividad catiónica controlan la apertura y cierre de las válvulas.

Posteriormente, se presenta la bomba P-101, cuyo motor se acciona mediante la lógica de control planteada en el lazo de control 103, el cual se basa en un requerimiento de flujo másico solicitado para el intercambiador de calor E-101, con el fin de obtener la temperatura requerida a la salida del intercambiador de calor, cabe recalcar que el sistema de apertura y cierre de la válvula 103, con el fin de regular de mejor forma el flujo de agua hacia este intercambiador.

Para el intercambiador de calor E-101, se realiza una integración térmica entre la corriente 3 y la corriente 13, con el fin de calentar la primera corriente mencionada hasta alcanzar temperaturas entre 40 y 70 °C, por lo tanto, la corriente 13 debe enfriarse para lograr ingresar al tanque TK-101,

donde es almacenada para su posterior uso. En este intercambiador se emplean los lazos de control 104 y 105 que tienen como fin verificar los requerimientos térmicos de la corriente, si la temperatura es muy baja o muy alta, la válvula TV 104 se cerrará y la válvula TV 105 se abrirá, permitiendo el reciclo de la corriente hasta cumplir con la temperatura adecuada.

Cabe recalcar que en dicho caso que el flujo de la corriente 13 sea bajo, la corriente automáticamente será sustituida por agua de servicio a mayores temperaturas, con el fin de suplir la demanda energética de la corriente 4.

Al ingreso del reactor se toma en cuenta varias variables, tales como corriente eléctrica, presión y temperatura. Para el tanque TK-102 se emplean varios elementos, tales como válvulas con retención para la corriente 5, con el fin de evitar el retorno de oxígeno por esa línea, una válvula de alivio para evitar presiones negativas en el interior del tanque y una vávula de control que controla mediante un sistema neumático, el retorno del oxígeno a la celda, si es requerido para la obtención de agua, según se requiera.

Por la corriente 7, se obtiene hidrógeno y vapor de agua a temperaturas altas, por lo cual, con el fin de separar estas dos especies, se emplea un separador flash, el cual funciona mediante la extracción de energía de la corriente y la pérdida de presión provocada por el tanque TK-202, permitiendo que el agua salga por fondos como condensado y el hidrógeno salga por la zona superior del tanque, en donde será nuevamente recirculado al reactor de lecho fijo mediante la corriente 14.

La función del TK-201 es concentrar el hidrógeno hasta obtener una presión de hidrógeno superior para posteriormente, cuando se obtenga la presión requerida, la válvula se abra y este fluya al interior del reactor de lecho fijo R-201, el cual posee un transmisor indicador de temperatura y de presión que permite controlar la apertura de la válvula con el lazo de control 205, que tiene como fin asegurar presiones y temperaturas estables; además mediante la presión y la temperatura, es posible verificar el flujo de la corriente 11, haciendo que sea más fácil enfriar la mezcla para posteriormente lograr la separación de estas especies.

Una simulación del proceso es realizada en el próximo capítulo, el cual emplea todos los principios técnicos y variables operativas estudiadas detenidamente este capítulo con el fin de que el modelo presente resultados de mayor confiabilidad.

4. GENERACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE MODELO MATEMÁTICO

En primer lugar, en el presente escrito se procederá a exponer detalladamente el proceso del modelo matemático en cuestión, así como los supuestos y parámetros que lo conforman.

De igual manera, es relevante destacar que la utilización del lenguaje de programación Matlab fue fundamental para llevar a cabo la modelación, debido a que este software provee herramientas adecuadas para el desarrollo de modelos y la visualización de los resultados obtenidos.

4.1 Electrolizador PEM

El sistema de ecuaciones que se utilizaron para la celda electrolítica PEM se deriva del balance de masa de las especies relacionadas con la reacción. Por otro lado, las ecuaciones que conectan el consumo de energía son las que se describen en el capítulo 2 del documento.

4.1.1 Balance de masa

La figura 22 muestra los flujos molares de las diferentes especies dentro del electrolizador en unidades de mol/s que se tuvieron en cuenta para el balance de masa. Donde $\dot{N}_{H2O,in}$ denota el flujo molar de agua entrando al sistema, $\dot{N}_{H2O,out,an}$ es el flujo molar de salida de agua a través del ánodo y $\dot{N}_{H2O,out,cat}$ es el flujo de salida de agua molar a través del cátodo, la cual es equivalente al flujo molar de agua que atraviesa la membrana $\dot{N}_{H2O,m}$.

 $\dot{N}O_{2,prod}$ y $\dot{N}H_{2,prod}$ son el flujo molar de oxigeno e hidrógeno, respectivamente, producidos en el ánodo y en el cátodo, y $\dot{N}H_{2}O, cons$ es la cantidad de agua consumida por la reacción. Para encontrar estos valores se usaron las ecuaciones 39, 40 y 41 siguiendo la ley de Faraday [1].

$$\dot{N}_{O_2,prod} = \frac{I}{4F} \tag{39}$$

$$\dot{N}_{H_2,prod} = \frac{I}{2F} \tag{40}$$



Balance de masa dentro del electrolizador

Nota. Se presenta un diagrama que presenta el balance de masa dentro del electrolizador. Tomado de: F. Maran- gio, M. Santarelli, and M. Calì, "Theoretical model and experimental analysis of a high pressure pem water elec- trolyser for hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1143–1158, 2 2009

$$\dot{N}_{H_2O,cons} = \frac{I}{2F} \tag{41}$$

El flujo molar de agua a través de la membrana está relacionado con tres mecanismos de transferencia independientes, tal como lo muestra la ecuación 42 El primero es el flujo molar de agua obtenido por el gradiente de concentración entre el cátodo y el ánodo $\dot{N}_{H_2O,dd}$, el segundo es el flujo de agua molar del ánodo al cátodo debido al arrastre electro osmótico generado por el movimiento de los iones H^+ a través de la membrana proteica $\dot{N}_{H_2O,eo}$ y el tercero es el flujo molar debido al efecto del posible gradiente de presión existente a través de la membrana $\dot{N}_{H_2O,pe}$ [1].

$$\dot{N}_{H_2O,m} = \dot{N}_{H_2O,dd} + \dot{N}_{H_2O,eo} - \dot{N}_{H_2O,pe} \tag{42}$$

 $\dot{N}_{H_2O,dd}$ se puede definir usando la ecuación 43. Donde *A* es el área activa de la membrana, D_w es el coeficiente de difusión del agua en la membrana, δ_m es el espesor de la membrana y $C_{H_2O,me,cat}$, $C_{H_2O,m,an}$ representan la concentración de agua en los dos extremos de la membrana.

$$\dot{N}_{H_2O,dd} = \frac{AD_w}{\delta_m em} (C_{H_2O,me,cat} - C_{H_2O,m,an})$$
(43)

Las ecuaciones 44 y 45 muestran cómo se puede calcular individualmente $\dot{N}_{H_2O,eo}$ y $\dot{N}_{H_2O,po}$.

$$\dot{N}_{H_2O,pe} = \frac{K_{darcy} A\rho_{H_2O} \Delta P}{\delta_{mem} \mu_{H_2O} M_{H_2O}} \tag{45}$$

$$\dot{N}_{H_2O,eo} = n_d \frac{I}{F} \tag{44}$$

Donde n_d es el coeficiente de arrastre electro osmótico, K_{darcy} es el coeficiente de permeabilidad que tiene la membrana por el agua, ρ_{H_2O} es la densidad del agua y μ_{H_2O} es la viscosidad del agua. Para este modelo, no se evidencio una teoría cuantitativa para el cálculo exacto de n_d , se utilizó como parámetro de ajuste de los datos experimentales al modelo matemático, sin embargo, se evidencia que no es constante y depende de la presión en el cátodo, la densidad de corriente en el sistema y su temperatura [47]. Los valores usados para los parámetros de este modelo se muestran en la tabla 8 con sus respectivas unidades.

Una propuesta para simplificar el modelo fue dada por Marangio et al [1], el cuál propone reemplazar la ecuación 43, en la ecuación42, donde después de una serie de sustituciones y simplificaciones se obtiene la siguiente ecuación:

$$\dot{N}_{H_2O,m} = \frac{\dot{N}_{H_2O,m,A}}{\dot{N}_{H_2O,m,B}} \tag{46}$$

$$\dot{N}_{H_2O,m,A} = \dot{N}_{H_2O,eo} - \dot{N}_{H_2O,pe} + \frac{AD_w}{\delta_m} \left[\frac{\rho_{H_2O}(T_{cat}) - \rho_{H_2O}(T_{an})}{M_{m,H_2O}} + \frac{\delta_{e,an}}{D_{eff,an}} \frac{\dot{N}_{H_2O,cons}}{A} \right]$$
(47)

$$\dot{N}_{H_{2}O,m,B} = 1 - \frac{D_W}{\delta_m} \left(\frac{\delta_{e,cat}}{D_{ef,cat}} + \frac{\delta_{e,an}}{D_{ef,an}}\right) \tag{48}$$

Donde $\delta_{e,an}$ y $\delta_{e,cat}$ son el espesor del ánodo y del cátodo respectivamente, y $D_{ef,cat}$ son los coeficientes de difusión binarios del ánodo y el cátodo respectivamente, los cuales se calculan de acuerdo a lo explicado por Marangio et al [1].

4.1.2 Consumo de energía del electrolizador

Para calcular la eficiencia del proceso se usó la ecuación 49. Donde *LHV* es el valor mínimo de calefacción del hidrógeno, una medida de la cantidad de energía por unidad de mol producido.

$$\eta_{electrolizador} = \frac{\dot{N}_{H_2,prod} \times LHV_{H_2}}{V \times I} \tag{49}$$

Tabla 8

Parámetros usados dentro del modelo PEM

Parámetro	Unidades	Referencias
$N_{c} = 10$		
$n_{d} = 0.27$	mol _{H2O} /mol _{H+}	[48] [1]
$D_w = 1.28e^-6$	cm²/s	[1]
K _{darcy} = 1.58e ⁻ 18	<i>m</i> ²	[1]
$M_{H_2O} = 18$	g/mol	[1]
$\alpha_a = 0.257$		[40]
$\alpha_{c} = 0.5$		[40]
$i_{0}, a = 1.9 x$	A/cm ²	[40]
10-3		
--------------------------------------	-------------------	------
$i_{0}, c = 0.303$	A/cm ²	[40]
$\delta_m = 50$	μm	[49]
$\delta_{e,an} = \delta_{e,cat} = 1$	mm	
D _{eff,an} =0.3831	cm²/s	[1]
D _{eff,cat} =1.6084	cm²/s	[1]

Nota. Se presentan los parámetros usados dentro del modelo PEM

4.1.3 Proceso Steam-Iron

Para el modelamiento del proceso Steam-iron se usaron las ecuaciones 35, 36 y 37 tomando a t como una variable independiente que muestra el tiempo de residencia del flujo obtenido en el electrolizador dentro del reactor. Para calcular la concentración de H2 se tuvo en cuenta un volumen de reactor de 0.01 m3 (determinado en la sección 5.2) usando la ecuación 50 y 51.

$$C = \frac{\dot{N}_{H_2, prod} t}{V_{reactor}} \tag{50}$$

$$V_{reactor} = \frac{\pi d^2 L}{4} \tag{51}$$

4.1.4 Resultados

La figura 23 y la figura 24 muestran el consumo de energía del electrolizador respecto al área transversal de la celda y la variación de la eficiencia de cada arreglo según la densidad de carga que se utilice respectivamente. El aumento de la energía en relación con el aumento del área de trabajo dentro de la celda, se puede explicar con la energía extra que se necesita para mantener una misma densidad de corriente, también la eficiencia del sistema se ve afectada por las perdidas óhmicas que son directamente proporcionales a la intensidad dímetro del circuito como lo muestra la ecuación 27.





Nota. Muestra el consumo energético del electrolizador según el área transversal de la membrana

Eficiencia de la celda electrolítica según el área transversal de la membrana y la densidad de corriente



Nota. Se muestra la variación de la eficiencia del proceso según el área transversal

La caída súbita de eficiencia mostrada en todos los arreglos en la figura 24 se debe a que las perdidas inherentes a la actividad y a la resistividad de los componentes de la celda, las cuales son proporcionales a la intensidad de corriente, dando como resultado que el área del electrolizador es inversamente proporcional a la eficiencia del sistema.

La figura 25 muestra el flujo molar de hidrógeno producido respecto a la densidad de corriente y al área de trabajo del electrolizador.





Nota. Se presenta la variación del voltaje de la celda en función del área transversal y la densidad de corriente producida

La temperatura dentro del reactor para la reducción de óxidos de hierro tiene una relación directa con el tiempo de retención de la corriente de hidrógeno dentro del reactor y por ende en el caudal de alimentación de hidrógeno al reactor, así como lo muestra la figura 26. Esta información se puede usar para realizar un análisis energético de los equipos periféricos en el proceso como bombas, válvulas y demás para seleccionar las condiciones de operación que garantice el menor consumo de energía.



Gráfica de la conversión en función del tiempo

Nota. Muestra el comportamiento en el tiempo del grado DR (grado de reducción) para diferentes temperaturas de operación.

El cambio de pendientes que se ve en los grados de reducción cerca de un DR de aproximadamente 10 % se debe a la reducción simultanea de la hematita (Fe2O3) y de la magnetita (Fe3O4) que se muestra en la reducción de los óxidos de hierro (52 y 53). Cabe resaltar que un DR de un implica que todo el material de óxido de hierro fue reducido a hierro (Fe) por ende no se puede almacenar más hidrógeno en el sistema [2].

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$\tag{52}$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$
 (53)

5. DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS A NIVEL PLANTA PILOTO

Para el proceso de generación y almacenamiento, se debe tener en cuenta la ubicación física de la planta hipotética dentro del ciclo Rankine regenerativo llevado a cabo en Termozipa; por consiguiente; se propone la derivación del agua de tratamiento a la salida de la planta de tratamiento de aguas principal (WTP), debido a la capacidad que tiene esta planta de generar continuamente agua desionizada; cabe recalcar que toda el agua efluente de la WTP se dirige hacia la caldera, pasando por los intercambiadores de calor de precalentamiento, por lo cual es imprescindible generar una corriente secundaria de agua hacia la planta propuesta en este proyecto.

Es importante tener en cuenta la inactividad del proceso de generación en Termozipa, ya que habitualmente se solicita, en primera instancia, la producción de energía por medio de plantas hidroeléctricas y es solo cuando la producción de energía por este medio se encarece, que se le solicita a Termozipa generar energía con una de sus unidades capacitadas, lo que permite ampliamente generar sistemas inteligentes internos que produzcan agua para un proceso u otro, según disponga operación.

La ubicación de la planta repercute en una ventaja significativa y en una mejora para el proceso de generación, ya que permite generar energía o almacenarla, según se disponga; en un futuro se podría considerar la idea de la generación de energía en otras plantas hidroeléctricas y los excesos de esta se podrían enviar a Termozipa, en donde se almacenaría haciendo uso de la planta propuesta y de esta manera, utilizarla cuando se encarezca, generando mayores ingresos y mejorando la confiabilidad de la planta.

En la figura 27 se observa un esquema informativo, en donde se propone la ubicación de la planta piloto de este proyecto dentro de la central Termozipa.

Esquema de la central Termozipa



Nota. Se observa un esquema, en donde se propone la ubicación aproximada de la planta propuesta en este proyecto, cuyo nombre es "Planta de H2", adicionalmente, las flechas hacen referencia a las corrientes de agua que fluyen entre cada una de las zonas de la planta. El río hace referencia al río de Bogotá, de donde se toma el agua para el proceso.

En este proyecto se consideraron dos equipos fundamentales para el proceso de generación y almacenamiento de hidrógeno: el electrolizador y el reactor de lecho fijo con hierro. El objetivo fue seleccionar las mejores características técnicas para mejorar la eficiencia del proceso, tomando en cuenta la tasa de producción y almacenamiento de hidrógeno. Se fijó una masa inicial hipotética de hierro de 15 kg, lo que implica una capacidad de almacenamiento máxima de hasta 0.360 kg aproximadamente y se presentan a continuación los detalles de ambos equipos.

Habitualmente en Termozipa, se encuentran en su mayoría diferentes tipos de acero, de los cuales, los más comunes suelen ser aceros de fácil mecanizado y con bajo contenido de carbono, tales como aceros al carbono (1020 y 1018) o aceros aleados (4130 y 4140), los cuales suelen ser muy utilizados en zonas de calderas de baja, media y alta presión. Los tipos de aceros ideales para la aplicación planteada en este proyecto, son aquellos con bajo contenido de carbono, ya que entre más puro sea el hierro, se obtendrán reacciones con mayor conversión, comparados con aquellos que presente mayor grado de impureza, debido a la formación de compuestos extraños y la pérdida de la capacidad de transporte de calor a lo largo del lecho empacado.

5.1 Electrolizador

Además del diseño CAD estandarizado por Ahmed Seyam [50] para el electrolizador, se consideraron otros factores importantes para su diseño, como la elección de materiales para las diferentes capas internas, la selección del tamaño de los electrodos y la determinación de la cantidad de celdas necesarias para alcanzar la producción de hidrógeno requerida. También se evaluaron las condiciones de operación del electrolizador, como la temperatura y la presión de operación, y se consideraron posibles mejoras para aumentar la eficiencia y reducir los costos de producción.

En la figura 28 se presenta el diagrama de ensamble del electrolizador PEM propuesto, en donde se observan diferentes capas, las cuales tienen como fin la correcta operación de la celda. A continuación, se hace énfasis en el funcionamiento de cada una de las capas observadas en el modelo.

Esquema 3D del electrolizador PEM



Nota. Se presenta un diagrama de ensamble de la composición del electrolizador PEM estandarizado, en donde se observan cada una de sus placas internas. Tomado de: *A. Seyam, "Proton exchange membrane (pem) or polymer electrolyte membrane [water electrolyzer], " 3 2022. [Online]. Available: <u>https://grabcad.com/library/proton - exchange-membrane-pem-or-polymer-electrolyte-membrane-water-electrolyzer-1</u>*

En el diagrama se aprecia el ensamblaje de un electrolizador PEM, el cual cuenta con varias capas y placas diseñadas para garantizar su correcto funcionamiento. A continuación, se detallan las funciones de cada una de estas capas y placas.

5.1.1 Membrana

La membrana es el núcleo principal para el funcionamiento de un electrolizador PEM, ya que se trata de que permite únicamente el paso de elementos con carga positivo a través de ella, por lo cual impide el paso de partículas de oxígeno o agua, permitiendo que a la salida se obtenga hidrógeno con un alto grado de pureza (superior al 99.99 %).

Esta membrana suele estar compuesta fundamentalmente por materiales poliméricos, tales como el ácido perfluorosulfónico (PFSA), el politetrafluoroetileno (PTFE) o el ácido perfluoroalcanoico

(PFAA), los cuales son altamente hidrófilos y poseen propiedades de conductividad iónica. Además, la membrana también puede contener rellenos inorgánicos como sílices y arcillas para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas.

Las membranas más ampliamente utilizadas en el proyecto son las Nafion, las cuales poseen diferentes propiedades según el modelo. Para este proyecto se recomiendan las membranas N211 y N212, con espesores de 25 y 50 micras respectivamente. Es importante destacar que el espesor de la membrana influye en las resistencias óhmicas de la celda, lo que puede resultar en una menor eficiencia del proceso debido a la presencia de más irreversibilidades, este fenómeno se observa claramente en la ecuación 27. Sin embargo, también se debe tener en cuenta que un espesor mayor implica una mayor capacidad para resistir esfuerzos cortantes causados por el paso de los cationes.

Con base a lo previamente descrito, se opta por el empleo de la membrana Nafion N212, con el fin de asegurar una mayor durabilidad y confiabilidad en el proceso.

5.1.2 Capas de difusión

Las capas difusivas en un electrolizador PEM (membrana de intercambio de protones) son capas porosas que se colocan a ambos lados de la membrana para facilitar la difusión de gases en la celda, según se observa en la figura 28. Estas capas están diseñadas para permitir el paso de gases (hidrógeno y oxígeno) a través de la membrana, mientras que, al mismo tiempo, evitan que la reacción de oxidación-reducción ocurra en las capas difusivas. Las capas difusivas están compuestas por materiales porosos, como el grafito, y están recubiertas con un catalizador que ayuda a promover la reacción electroquímica en la superficie de la membrana. Las capas difusivas también tienen la función de distribuir uniformemente los gases a través de la celda, para asegurar una reacción electroquímica eficiente en toda la superficie de la membrana.

En la industria se suelen emplear diversos materiales para la fabricación de las papas difusoras gaseosas, con el fin de obtener propiedades de permeabilidad altas para los gases y evitar el paso del agua, algunos de estos materiales suelen ser carbón activado, grafito y materiales cerámicos que poseen una alta porosidad, lo que les permite difundirse fácilmente y mantener presiones homogéneas al interior de la celda.

Para este proyecto se proponen capas difusivas de grafito, con el fin de asegurar una alta porosidad y el flujo gaseoso constante a lo largo de la celda, mejorando el desempeño del electrolizador en

su totalidad; adicionalmente; este material presenta una alta disponibilidad, por lo cual reduce considerablemente su coste, comparado con otras capas difusivas estudiadas en el mercado.

5.1.3 Capas de flujo

Las capas de flujo sirven para distribuir uniformemente el gas o líquido en el interior de la celda, evitando que hayan cambios en la velocidad de reacción significativos, en función de la ubicación de la celda, mejorando la transferencia de calor y masa por la membrana y por cada uno de las capas de difusión, además permite el contacto directo con la corriente eléctrica suministrada a la celda electroquímica, ya que esta capa se encuentra en contacto con la barra de cobre, por medio de la cual pasa la electricidad requerida para llevar a cabo el proceso.

Estas capas pueden ser diseñados de diferentes materiales, los cual deben tener como característica principal, una buena conductividad térmica y eléctrica que permita trans- portar corrientes eléctricas al interior de estas placas y permitan transferirla de manera eficiente hacia el fluido, minimizando resistencias.

No obstante, se ha estudiado rigurosamente que no todos los metales son especialmente adecuados, debido a que pueden llegar a sufrir efectos de corrosión, erosión y pérdidas de espesor que provocan una disminución importante en la eficiencia del electrolizador. Por lo tanto, se propone el uso de acero inoxidable 316L, el cual posee una alta resistencia a la corrosión, una buena conductividad eléctrica y térmica; además, diversos estudios aseguran altas eficiencias y una buena transferencia de masa al interior del electrolizador empleando como ánodo y cátodo estos materiales [15].

Como desventaja principal de emplear este acero, es el incremento de peso de la celda, debido fundamentalmente a la densidad que maneja este material, sin embargo, para el proceso planteado en este documento, se prioriza el costo del material y el tiempo de duración de la celda y no tanto el peso de la misma, ya que materiales más ligeros que no se corroan bajo las condiciones del ánodo o cátodo respectivo tales como aleaciones de Ti o super aleaciones a base de níquel, implicaría un incremento importante en el coste del material.

Con base a lo anteriormente descrito, se procede a realizar una simulación en CFD, con el fin de validar el desempeño del diseño del electrolizador seleccionado y observar la distribución del calor, la velocidad, la turbulencia y las especies implicadas en el proceso. Adicionalmente, se

puede estudiar las curvas de intensidad de corriente vs voltaje y el comportamiento de todos los parámetros y variables descritas previamente a lo largo del capítulo

5.1.4 Simulación del flujo de agua dentro del electrolizador ANSYS

Con base a lo previamente descrito, se procede a realizar una simulación del flujo de las capas de flujo, con el fin de verificar las propiedades de flujo al interior del mismo y uniformidad a lo largo del sistema, mediante el módulo fluent de ANSYS [52], el cual es un sistema que usa el método de volumen finito para calcular aproximaciones a la realidad. Inicialmente, se generó el mallado, con el fin de poder llevar a cabo el método de volumen finito, el cual se puede observar en la figura 29, en donde se presentan cada uno de los nodos que fueron calculados posteriormente, en función de las condiciones de frontera establecidas en el modelo planteado en ANSYS. La placa bipolar permite un flujo constante a lo largo de la placa y evita la acumulación de las sustancias en zonas puntuales de la celda, haciendo que la reacción se efectué a lo largo del área de la membrana.

Figura 29



Mallado del volumen de flujo de la placa bipolar

Nota. Se presenta el mallado del volumen de flujo de la plata bipolar.

Posteriormente, se plantearon condiciones de frontera, tales como el flujo de agua a la entrada de la placa o la temperatura, dando como resultado del post-procesado de la simulación la figura 30,

en donde se observa velocidad parcialmente constante a lo largo de la placa, lo cual certifica la distribución uniforme de la misma.

Figura 30



Velocidad de flujo a lo largo de la placa bipolar

Nota. Se presenta resultado final de la velocidad del flujo de agua a lo largo de la placa bipolar.

Dentro del proceso de generación de hidrógeno, esto repercute positivamente, ya que la reacción se da más uniformemente en todas las zonas y reduce significativamente la resistencia óhmica de la celda, lo que afecta positivamente a la eficiencia. Cabe recalcar que en la literatura es posible encontrar otros tipos de capas de flujo que pueden, de igual forma, mejorar el flujo al interior de la celda, como lo sugiere Xiejing Luo [52], el cual realiza análisis de transferencia de masa, metalográfias y demás pruebas experimentales, con el fin de determinar la eficiencia de esta y propone potenciales modelos de este tipo de componentes.

5.2 Reactor de hidrógeno

Para un reactor convencional, se emplea como parámetro de diseño principal el volumen del reactor, por lo cual se utiliza la ecuación 54 cuyo fin es presentar una ecuación de diseño mediante la relación entre el flujo inicial, la cinética.

$$V = \int_0^x \frac{F_{A0}}{-r_A} dx \tag{54}$$

En donde F_{A0} se refiere al flujo de reactivo límite inicial, y $-r_A$ se refiere a la velocidad de desaparición del reactivo límite, por lo cual es requerido validar el mejor esquema posible de reactor para llevar a cabo el proceso.

Otro parámetro indispensable para el correcto funcionamiento del reactor es el diámetro de partícula del acero que ingresa al reactor, ya que este va a afectar el área de contacto entre reactivos, por lo cual se parametriza este valor a $2x10^{-4}$ m [53], provocando un incremento significativo en la velocidad de reacción, este proceso se puede llevar a cabo mediante la implementación de un alimentador, un triturador, un molino y una clasificadora con tamiz, que permita retornar gruesos al molino y seleccionar finos para ingreso al reactor y así obtener un diámetro de partícula del hierro o acero ideal.

Por otro lado, para parametrizar el diámetro de la tubería se requiere validar la caída de presión al interior de la misma, con el fin de requerir menor cantidad de energía y evitar posible contraflujo.

A continuación, en anexos se presenta un diseño CAD que busca plantear un modelo de reactor con base a diversas propiedades de flujo a lo largo del reactor, para los cálculos de la cantidad de tubos requeridos y el largo de los mismos, cabe recalcar que se utilizaron datos del acero AISI 1020, debido fundamentalmente a ser uno de los aceros más habituales en la industria y al bajo costo del mismo.

Con base en la densidad y la masa utilizada en el proceso de diseño (15 kg), se puede determinar un volumen mínimo de 1.28 L. Sin embargo, este cálculo no tiene en cuenta los espacios existentes entre los granos del material. Por lo tanto, es necesario calcular la densidad aparente teniendo en cuenta la porosidad deseada del lecho, la cual se puede establecer en función de los requisitos de flujo dentro del lecho. Para este fin, se asume una porosidad (ϵ) de 0.5 según Lorente [53], ya que se ha determinado que estas condiciones son óptimas para facilitar la difusión del gas a través de la membrana.

La relación entre la porosidad y la densidad aparente se puede apreciar en la ecuación 55, en donde se aprecia que la variación porcentual entre la densidad aparente y la densidad convencional del

grano define la porosidad de un material, por lo cual es válido inferir que esta variable puede asociarse con la compactación del lecho al interior del reactor.

$$\varepsilon = \frac{\rho_{real} - \rho_{apa}}{\rho_{real}} \tag{55}$$

Con base a la porosidad, se asume una densidad aparente de 3930 kg/m3, obteniendo como volumen ocupado aproximado de 5.9 L, por lo cual se estima un volumen mayor con el fin de evitar atascamientos y poder fluidizar el acero al interior del reactor. El volumen real al interior del reactor se incrementa bajo un factor de diseño del 200 % para asegurar un mejor flujo de gas y evitar atascamientos por acumulación de hierro en los tubos; si se asumiese un factor mayor, implicaría un incremento considerable de costos para la fabricación del reactor, no obstante, si se asume un factor menor podría acarrear problemas de atascamiento al interior de la tubería y una disminución considerable en el tiempo de vida del reactor. Por lo que se obtiene un volumen de 12 L para el respectivo reactor. Se asume exceso del 300 % de hidrógeno, por lo que el flujo másico de hidrógeno sería de 8.7 kg/h, según la estequiometría de la reacción; esto con el fin de asegurar un tiempo de residencia que maximice la conversión final obtenida.

Considerando los parámetros de diseño mencionados, se ha seleccionado un reactor de tipo tubular que consta de 41 tubos separados individualmente por un espejo y posee como método de refrigeración, una coraza con dos directores de flujo. Cada uno de estos tubos tiene un diámetro nominal de 1 in con una clasificación de cédula 80. Además, se ha optado por utilizar acero inoxidable AISI 316L debido a su excelente resistencia a la corrosión. Esta elección es fundamental, dado que los materiales dentro del reactor se encuentran expuestos a altas temperaturas y a posibles puntos calientes debido al lecho empacado.

5.2.1 Simulación en ANSYS

Con el fin de verificar la eficiencia y las fiabilidades del diseño planteado, se presenta una simulación en ANSYS [52], mediante el módulo fluent, en donde se pudieron observar diversos parámetros del proceso, tales como temperaturas, presiones y flujos en diversas zonas del proceso y el comportamiento de las caídas de presión, debido al lecho empacado dentro.

En la figura 31 se presenta el mallado del reactor propuesto para el proceso llevado a cabo en el simulador.

Mallado del reactor



Nota. Se presenta el mallado del reactor requerido para llevar a cabo el método de volumen finito

Posteriormente, se procede a colocar algunas condiciones de frontera, tales como temperatura a 450°C, o flujos de entrada de hidrógeno de 1 kg/h, generando los gráficos observados en las figuras 32, 33 y 34, en donde se presentan los resultados de la simulación llevada a con en fluent.



Figura 32

Flujo de hidrógeno a través del reactor

Nota. Se presentan resultados del flujo másico de hidró- geno a lo largo del reactor.

En la figura 33 se observa la caída de presión del hidrógeno a lo largo de la tubería, debido al contacto con el lecho empacado al interior, lo que genera una disminución del 40.5 % de la presión al interior de los tubos, lo cual es un parámetro importante a considerar.

Figura 33

Presión a lo largo del reactor



Nota. Se presenta el resultado de la presión a lo largo del reactor

Figura 34

Datos de temperatura a lo largo de los tubos del reactor



Nota. Se presenta el resultado de la temperatura a lo largo de los tubos.

Por otro lado, en la figura 34, se observa una distribución parcialmente uniforme de la temperatura a lo largo del tubo, debido a 2 factores importantes; el primero podría ser la distribución uniforme del lecho empacado a lo largo de las tuberías y el segundo se debe al calentamiento-enfriamiento de la corriente que se encuentra por coraza, cuyo objetivo fundamental es asegurar un proceso isotérmico al interior del reactor, lo que mejora la eficiencia del proceso.

Cabe recalcar que el punto que requeriría mayor refuerzo mecánico se encuentra en la zona inferior derecha de la tubería, previo al ingreso por el espejo, debido a la turbulencia que genera el fluido al ingresar por la tubería, por lo que es un punto que requiere un factor de seguridad mayor, con el fin de asegurar un buen funcionamiento del equipo.

El espejo de intercambiador de calor también requiere de ser resistente y con poca deformación, para no generar sobresfuerzos en la tubería o pandeos por el peso del fluido o de la misma tubería. En adición, es requerido realizar una limpieza con dióxido de carbono, con el fin de evitar posibles atascamientos en la tubería.

En anexos se presentan los planos pertinentes que permiten el correcto funcionamiento de ambos sistemas (electrolizador y reactor), lo cual desarrolla satisfactoriamente el tercer objetivo cuyo fin era el de realizar el dimensionamiento de los equipos necesarios para el proceso de generación y almacenamiento energético de hidrógeno, que permita evaluar la viabilidad técnica, mediante el empleo de la simulación llevada a cabo en el modelo matemático planteado en el capítulo anterior.

6. CONCLUSIONES

A lo largo de este proyecto se presentaron evidencias de la capacidad del hierro para almacenar hidrógeno, por tanto, el hidrógeno generado y almacenado mediante el proceso de steam iron puede utilizarse como una forma de almacenar energía producida a partir de fuentes renovables, como la energía solar o eólica, lo que permite una mayor flexibilidad en el suministro y demanda de energía a nivel nacional e internacional, partiendo del diseño conceptual realizado.

Por otro lado, es de vital importancia llevar siempre control de la corriente eléctrica y la temperatura para el caso del electrolizador, ya que mediante estos parámetros se puede regular el flujo másico de hidrógeno generado y a su vez, la cantidad de óxido de hierro requerido para almacenar este mismo, además la temperatura define en gran medida la eficiencia del proceso y la durabilidad de la membrana. Emplear celdas tipo PEM pequeñas permite reducir el incremento de la temperatura y mejora la eficiencia que, si se utilizase una de mayor tamaño, ya que esto repercutiría en mayores puntos calientes y peligrosidad para el personal en la zona.

Adicionalmente, mediante los análisis CFD llevados a cabo, se observa una distribución uniforme en la placa colectora, por lo cual permite un incremento significativo en la eficiencia del proceso y mejora la estabilidad del mismo. Consecuente a ello, durante la simulación de flujo en el reactor se observa una distribución relativamente uniforme de la temperatura a lo largo del lecho empacado, debido a la porosidad escogida (0.5) y al diseño del reactor propuesto, el cual permite un mejor rendimiento de la reacción.

Se estudió la capacidad de generación de hidrógeno dentro de Termozipa, en función de las condiciones que se tienen del agua, tales como la temperatura o la conductividad catiónica, por lo que se pudieron identificar ventajas adicionales en la operación según los requerimientos del mercado energético nacional, incrementando la confiabilidad de la planta y aprovechando la capacidad de esta para generar continuamente agua desionizada.

Durante el modelo matemático de ambos procesos, se evidencian las eficiencias de los mismos, mediante la gráfica de voltaje vs corriente para el electrolizador y el grado de reducción vs tiempo para el reactor, que permite evidenciar que ambos procesos son eficientes y viables técnicamente según la configuración planteada en este proyecto. Cabe recalcar que se requiere CO2 como subsistema adicional para extraer e ingresar las partículas de hierro al reactor, haciendo uso de un ventilador o un compresor que permita movilizar estas partículas a la reacción y que no vaya a presentar algún tipo de afectación al sistema reactivo interno y permita limpiar posibles residuos o materiales extraños que pueda haber. Se recomienda adicionalmente verificar continuamente la integridad de las tuberías de acero inoxidable, con el fin de validar espesores para poder detectar posibles roturas y realizar cada cierto periodo de tiempo limpieza ácidas y alcalinas.

BIBLIOGRAFÍA

- F. Marangio, M. Santarelli, and M. Calì, "Theoretical model and experimental analysis of a high pressure pem water electrolyser for hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1143–1158, 2 2009.
- [2] J. A. Peña, E. Lorente, E. Romero, and J. Herguido, "Kinetic study of the redox process for storing hydrogen. reduction stage," Catalysis Today, vol. 116, pp. 439–444, 8 2006.
- [3] M. D. Capua, "Webinar hidrógeno verde: la revolución del combustible y el papel de la simulación en su ciclo de vida - esss," 2022. [Online]. Available:
- [4] N. Sazali, "Emerging technologies by hydrogen: A review," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, pp. 18 753–18 771, 7 2020.
- [5] L. Mosca, J. A. M. Jimenez, S. A. Wassie, F. Gallucci, E. Palo, M. Colozzi, S. Taraschi, and G. Galdieri, "Process design for green hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, pp. 7266–7277, 3 2020.
- [6] IEA, "The future of hydrogen analysis," 6 2019. [Online]. Available:
- [7] A. Sanz, D. Nieva, and J. Dufour, "Steam-iron process as an alternative to water gas shift reaction in biomass gasification," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, pp. 5074–5080, 4 2015.
- [8] Zaki Ahmad, "Basic Concepts in Corrosion," Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, pp. 9–56, 2006.
- [9] A. K. Samantara and S. Ratha, "Types of Electrolysis and Electrochemical Cell,"SpringerBriefs in Materials, pp. 5–9, 2019.
- [10] D. Bessarabov and P. Millet, "Fundamentals of water electrolysis," pp. 43–73, 2017.
 [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128111451000034
- [11] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on pem water electrolysis," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 4901–4934, 4 2013.

- [12] S. S. Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production," Energy Reports, vol. 8, pp. 13 793–13 813, 11 2022.
- [13] M. F. Ahmad Kamaroddin, N. Sabli, T. A. Tuan Abdullah, S. I. Siajam, L. C. Abdullah, A. Abdul Jalil, and A. Ahmad, "Membrane-based electrolysis for hydrogen production: A review," Membranes, vol. 11, no. 11, pp. 1–27, 2021.
- [14] P. Edge, "The Production and Characterization of Ceramic Carbon Electrode Mate- rials for CuCl - HCl Electrolysis," Master of Science, University of Ontario Institute of Technology, vol. 1, no. July, pp. 1–155, 2013.
- [15] C. Li and J. B. Baek, "The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers," Nano Energy, vol. 87, no. May, p. 106162, 2021. [Online]. Available <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106162</u>
- [16] C. C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, andM. Comotti, "Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis," Angewandte Chemie - International Edition, vol. 53, no. 5, pp. 1378–1381, 2014.
- [17] W. Qian, Y. Shang, M. Fang, S. Wang, X. Xie, J. Wang, W. Wang, J. Du, Y. Wang, and Z. Mao, "Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, no. 17, pp. 12 919–12 924, 2012. [Online]. Available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.076</u>
- [18] X. Wu and K. Scott, "CuxCo3-xO4 (0 ≤ x < 1) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolysers," Journal of Materials Chemistry, vol. 21, no. 33, pp. 12 344–12 351, 2011.
- [19] S. Seetharaman, R. Balaji, K. Ramya, K. S. Dhathathreyan, and M. Velan, "Graphene oxide modified non-noble metal electrode for alkaline anion exchange membrane wáter electrolyzers," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, no. 35, pp. 14 934–14 942, 2013. [Online]. Available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.033</u>

- [20] J. D. Joe, D. B. S. Kumar, and P. Sivakumar, "Production Of Hydrogen By Anion Exchange Membrane Using AWE," International Journal of Scientific & Technology Research, vol. 3, no. 6, pp. 38–42, 2014.
- [21] S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, and A. Djire, "Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, no. 63, pp. 32 284–32 317, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.191
- [22] A. Kadier, Y. Simayi, P. Abdeshahian, N. F. Azman, K. Chandrasekhar, and M. S. Kalil, "A comprehensive review of microbial electrolysis cells (mec) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production," pp. 427–443, 3 2016.
- [23] H. Liu, S. Grot, and B. E. Logan, "Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate," Environmental Science and Technology, vol. 39, pp. 4317–4320, 6 2005.
- [24] R. Rozendal, "Hydrogen production with a microbial biocathode," 2007.
- [25] P. A. Selembo, M. D. Merrill, and B. E. Logan, "The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells," Journal of Power Sources, vol. 190, pp. 271–278, 5 2009.
- [26] J. M. Foley, R. A. Rozendal, C. K. Hertle, P. A. Lant, and K. Rabaey, "Life cycle assessment of high-rate anaerobic treatment, microbial fuel cells, and microbial electrolysis cells," Environmental Science and Technology, vol. 44, pp. 3629–3637, 5 2010.
- [27] M. C. V. Eerten-Jansen, A. T. Heijne, C. J. Buisman, and H. V. Hamelers, "Microbial electrolysis cells for production of methane from co 2: Long-term performance and perspectives," International Journal of Energy Research, vol. 36, pp. 809–819, 5 2012.
- [28] B. R. Dhar, E. Elbeshbishy, H. Hafez, and H. S. Lee, "Hydrogen production from sugar beet juice using an integrated biohydrogen process of dark fermentation and microbial electrolysis cell," Bioresource Technology, vol. 198, pp. 223–230, 12 2015.
- [29] N. Colantonio and Y. Kim, "Cadmium (ii) removal mechanisms in microbial elec- trolysis cells," Journal of Hazardous Materials, vol. 311, pp. 134–141, 7 2016.

- [30] Z. Liu, A. Zhou, J. Zhang, S. Wang, Y. Luan, W. Liu, A. Wang, and X. Yue, "Hydrogen recovery from waste activated sludge: Role of free nitrous acid in a prefermentationmicrobial electrolysis cells system," ACS Sustainable Chemistry and Engineering, vol. 6, pp. 3870–3878, 3 2018.
- [31] A. Miller, L. Singh, L. Wang, and H. Liu, "Linking internal resistance with design and operation decisions in microbial electrolysis cells," Environment International, vol. 126, pp. 611–618, 5 2019.
- [32] L. Wang, Y. Chen, F. Long, L. Singh, S. Trujillo, X. Xiao, and H. Liu, "Breaking the loop: Tackling homoacetogenesis by chloroform to halt hydrogen production- consumption loop in single chamber microbial electrolysis cells," Chemical Engineering Journal, vol. 389, 6 2020.
- [33] J. Xu, I. Amorim, Y. Li, J. Li, Z. Yu, B. Zhang, A. Araujo, N. Zhang, and L. Liu, "Stable overall water splitting in an asymmetric acid/alkaline electrolyzer comprising a bipolar membrane sandwiched by bifunctional cobalt-nickel phosphide nanowire electrodes," Carbon Energy, vol. 2, pp. 646–655, 12 2020.
- [34] A. Grimm, W. A. de Jong, and G. J. Kramer, "Renewable hydrogen produc- tion: A technoeconomic comparison of photoelectrochemical cells and photovoltaic- electrolysis," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, pp. 22 545–22 555, 9 2020.
- [35] U. department of energy, "Hydrogen storage," 2023.
- [36] L. Brinkman, B. Bulfin, and A. Steinfeld, "Thermochemical hydrogen storage via the reversible reduction and oxidation of metal oxides," Energy and Fuels, vol. 35, pp. 18 756– 18 767, 11 2021.
- [37] C. K. Che Ku Hitam and A. Abdul Jalil, "A review on biohydrogen production through photo-fermentation of lignocellulosic biomass," Biomass Conversion and Biorefinery, vol. 13, pp. 1–19, 11 2020
- [38] F. store, "Electrolyzer design helper," 8 2022. [Online]. Available: https: //www.fuelcellstore.com/blog-section/electrolyzer-design

- [39] Álvaro Reyes, "Balance de planta (bop) de un electrolizador," 2 2022. [Online]. Available: https://synerhy.com/2022/02/balance-de-planta-bop-de-un-electrolizador/
- [40] D. S. Falcão and A. M. Pinto, "A review on pem electrolyzer modelling: Guidelines for beginners," Journal of Cleaner Production, vol. 261, 7 2020.
- [41] N. V. Dale, M. D. Mann, and H. Salehfar, "Semiempirical model based on thermody- namic principles for determining 6 kw proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics," Journal of Power Sources, vol. 185, pp. 1348–1353, 12 2008.
- [42] S. Toghyani, S. Fakhradini, E. Afshari, E. Baniasadi, M. Y. A. Jamalabadi, and M. S. Shadloo, "Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, pp. 6403–6414, 3 2019.
- [43] F. Z. Aouali, M. Becherif, H. S. Ramadan, M. Emziane, A. Khellaf, and K. Mohamme- di, "Analytical modelling and experimental validation of proton exchange membrane electrolyser for hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, pp. 1366–1374, 1 2017.
- [44] A. Awasthi, K. Scott, and S. Basu, "Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 14 779–14 786, 11 2011.
- [45] R. Smith, Chemical Process Design and Integration, 2005.
- [46] S. Purseth, J. Dansena, and M. S. D. A. Professor, "Performance analysis and efficiency improvement of boiler-a review," pp. 326–331, 2021. [Online]. Available: <u>http://www.ijeast.com</u>
- [47] Z. Abdin, C. J. Webb, and E. M. Gray, "Modelling and simulation of a proton exchange membrane (pem) electrolyser cell," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, pp. 13 243–13 257, 10 2015
- [48] S. Shimpalee and S. Dutta, "Numerical prediction of temperature distribution in pem fuel cells," Numerical Heat Transfer; Part A: Applications, vol. 38, pp. 111–128, 8 2000.[Online]. Available:

https://www.researchgate.net/publication/254636500_Numerical_Prediction_of_Temperatu re_Distribution_in_Pem_Fuel_Cells

- [49] F. Wei, A. Kosakian, J. Liu, J. Kracher, R. Khan, and M. Secanell, "Water transport in anion and proton exchange membranes," Journal of Power Sources, vol. 557, p. 232494, 2 2023.
- [50] A. Seyam, "Proton exchange membrane (pem) or polymer electrolyte membrane [water electrolyzer]," 3 2022. [Online]. Available: <u>https://grabcad.com/library/proton-exchange-</u> membrane-pem-or-polymer-electrolyte-membrane-water-electrolyzer-1
- [51] X. Luo, C. Ren, J. Song, H. Luo, K. Xiao, D. Zhang, J. Hao, Z. Deng, C. Dong, and X. Li, "Design and fabrication of bipolar plates for pem water electrolyser," pp. 19–41, 5 2023.
- [52] J. Swanson, "Ansys," 1970.
- [53] E. Lorente, Q. Cai, J. A. Peña, J. Herguido, and N. P. Brandon, "Conceptual design and modelling of the steam-iron process and fuel cell integrated system," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 5554–5562, 7 2009.

ANEXOS



DIAGRAMAS



ANEXO 2

PLANOS

N° item	Nombre de pieza	Cantidad
1	Membrana	1
2	Colector de corriente	2
3	Cobertura de captador de corriente	2
4	Captador de corriente cobre	2
5	Cobertura	1
6	Placa de catalizador	2
7	Empaquetadura	3
8	GDL	2
9	Tornillo hexagonal	24
10	Placa aislante de hidrógeno	1
11	Placa aislante de agua	1
12	Empaquetadura externa 1	1
13	Empaquetadura externa 2	1


























4 2)		
N° item	Nombre de la pieza	Cantidad					
1	Carcaza	1		NAME	DATE		
2	Espejo	2		DIBUJÓ Fabian M	07/03/23	Universido	ad de América
3	tubería	41		DIBUJÓ Esteban G REVISADO	07/03/23	Título	
4	Тара	2		APROBADO		Anexo 2. Ei	nsamble de reactor
5	Director de flujo 1	1		AL CONTRARIO DE SER E	SPECIFICADO	SIZE Dibujo NO A4	2 REV
5601	Director de flujo 2	AGA	IDEMIC CO	MILÍMETROS		FILE NAME: Reactor pla ESCALA:	nos.dft HOJA 2 OF 8











