



# Operación y mantenimiento de equipos electrolizadores de tecnología PEM

## TEMA 2:

### Tecnologías de electrolisis

Título del Proyecto: “Desarrollo de tecnologías avanzadas de producción, almacenamiento y distribución de Hidrógeno, y su transferencia industrial para la Nueva Era del Hidrógeno en España”.

Órgano concedente: Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y del CDTI - Centro de Excelencia Cervera:  
CER-20211002



“Financiado por la Unión Europea –



NextGenerationEU”

## CONTENIDO

TEMA 2: Tecnologías de electrolisis .....	4
2.1 Métodos de producción de hidrógeno .....	4
2.1.1 Reformado de gas .....	5
2.1.2 Oxidación parcial .....	6
2.1.3 Reformado autotérmico .....	6
2.1.4 Gasificación .....	7
2.1.5 Pirólisis .....	7
2.1.6 Termólisis y ciclos termoquímicos .....	8
2.1.7 Procesos electrolíticos .....	8
2.1.8 Procesos biológicos .....	9
2.2 Obtención de hidrógeno mediante electrolisis .....	10
2.2.1 Tipos de electrolisis .....	11
2.2.2 Influencia del pH en el potencial de celda .....	12
2.2.3 Termodinámica del proceso .....	12
2.2.4 Aspectos cinéticos: Sobrepotenciales del proceso .....	15
2.2.5 Curva de polarización .....	15
2.2.6 Configuración de celda .....	16
2.2.7 Eficiencia de Faraday .....	17
2.2.8 Eficiencia de voltaje .....	18
2.2.9 Eficiencia global .....	19
2.2.10 Consumo energético .....	19
2.3 Electrolisis alcalina .....	20
2.3.1 Reacciones electroquímicas .....	20
2.3.2 Diseño de un electrolizador alcalino .....	21
2.3.3 Balance de planta .....	22
2.3.4 Condiciones de operación .....	24
2.4 Electrolisis PEM .....	25
2.4.1 Reacciones electroquímicas .....	25
2.4.2 Diseño de un electrolizador PEM .....	25
2.4.3 Membranas de intercambio protónico .....	27
2.4.4 Balance de planta .....	29
2.4.5 Condiciones de operación .....	29

2.5 Electrolisis AEM .....	30
2.5.1 Reacciones electroquímicas .....	30
2.5.2 Diseño de un electrolizador AEM.....	30
2.6 Electrolisis de óxido sólido.....	31
2.6.1 Reacciones electroquímicas .....	31
2.6.2 Diseño de un electrolizador de óxido sólido .....	31
2.6.3 Condiciones de operación .....	32

## TEMA 2: TECNOLOGÍAS DE ELECTROLISIS

### 2.1 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Antes de profundizar en la tecnología asociada a la producción de hidrógeno mediante electrolisis del agua, es conveniente revisar los principales métodos de obtención de hidrógeno que se utilizan actualmente en la industria. Debemos ser conscientes de que del hidrógeno producido a nivel mundial, solamente es producido por electrolisis entre el 2-4%, del cual, solo el 0,1% es producido por electrolisis del agua.

El proceso de obtención de hidrógeno más habitual y económico a día de hoy es el reformado de gas con vapor de agua. Además, existen otros métodos de producción de hidrógeno basados en procesos de conversión química o biológica. Tratando de resumir, podemos clasificarlos métodos de producción de hidrógeno del siguiente modo:

Método	Materias primas	Proceso de obtención
<b>Procesos de conversión química</b>		
Reformado de gas con vapor de agua	Gas natural (principalmente) Otros: Hidrocarburos, alcoholes	Reacción de metano con vapor de agua a alta temperatura (SMR) Desplazamiento de monóxido de carbono con agua (WGS)
Oxidación parcial	Hidrocarburos (como gas natural)	Oxidación incompleta de hidrocarburos (POX)
Reformado autotérmico	Hidrocarburos (como gas natural)	Combinación SMR y POX
Gasificación	Carbón (principalmente) Otros: Biomasa, residuos industriales.	Combustión incompleta de carbón, para obtener gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )
Pirólisis	Biomasa, carbón, residuos sólidos urbanos (RSU)	Descomposición combustible por acción directa del calor, en ausencia de agua y oxígeno.
Termólisis y ciclos termoquímicos	Hidrocarburos, agua.	Descomposición del hidrocarburo o agua por acción directa del calor, mediante ciclos termoquímicos.
<b>Procesos electrolíticos</b>		
Electrolisis del agua	Agua	Descomposición del agua mediante la aplicación de una corriente eléctrica continua. Diferentes tecnologías: alta temperatura (SOEC) y baja temperatura (electrolisis alcalina, PEM, AEM)
Fotoelectrolisis	Agua	Descomposición del agua mediante energía solar.
<b>Procesos biológicos</b>		
Fermentación oscura (DF)	Bacterias anaerobias, sustrato: residuos agrícolas, industriales, aguas residuales.	Digestión anaerobia en biorreactor. Producción de $\text{H}_2$ en etapa acidogénica.
Electrolisis microbiana (MEC)	Bacterias anaerobias, materia orgánica biodegradable.	Uso de bioánodos en la celda electrolítica

Hemos de destacar también, que el hidrógeno se obtiene como **subproducto en numerosos procesos químicos**. El hidrógeno es un gas bien conocido en la industria química en este sentido, así como los métodos de aprovechamiento del mismo en otros procesos. Así, podemos poner como ejemplo clásico la obtención de hidrógeno como producto secundario en la electrolisis del NaCl o del KCl para la obtención de  $\text{Cl}_2$  y NaOH o KOH, respectivamente. El hidrógeno producido puede ser utilizado para la obtención de HCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y  $\text{NH}_3$ , siendo estos productos de gran demanda.

La industria de los fertilizantes, consumidora de  $\text{NH}_3$  para la producción de diferentes derivados nitrogenados, se encuentra muy ligada a la producción de hidrógeno, por poner un ejemplo.

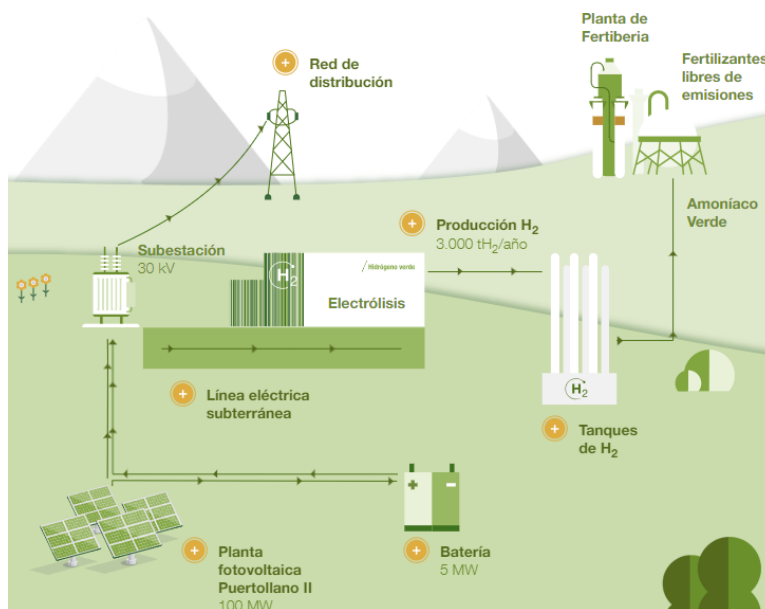


Ilustración 1: Producción de hidrógeno verde para obtención de amoníaco. Puertollano (Ciudad Real).

Fuente: <https://www.iberdrola.com/>

Se realiza a continuación una breve explicación de los métodos de obtención citados en la tabla anterior que no están basados en la electrolisis del agua:

### 2.1.1 REFORMADO DE GAS

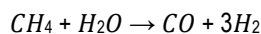
El reformado de gas natural con vapor de agua, ha sido durante décadas el método predominante para la producción industrial de hidrógeno, debido a la abundancia de gas natural y su eficiencia relativa. Este proceso implica varias etapas:

#### Desulfurización del gas natural:

El primer paso es la eliminación de compuestos sulfurados presentes en el gas natural, ya que estos pueden envenenar los catalizadores utilizados en las etapas posteriores.

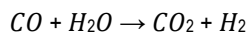
#### Reformado de metano con vapor de agua (Steam Methane Reforming, SMR):

En esta etapa, el metano ( $\text{CH}_4$ ) reacciona con vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en presencia de un catalizador a altas temperaturas, típicamente entre 900-950°C. Esta reacción endotérmica se representa por la siguiente ecuación:



#### Desplazamiento con agua (Water Gas Shift, WGS):

El monóxido de carbono (CO) producido en la etapa de reformado reacciona adicionalmente con vapor de agua en una reacción exotérmica para producir dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). La ecuación de esta reacción es:



El calor liberado en esta reacción se utiliza para compensar parte de la energía requerida en la reacción de reformado. El resto de la energía necesaria para mantener la temperatura del reformador se obtiene del uso como combustible de una parte del propio gas natural.

#### **Purificación del Hidrógeno:**

El gas resultante contiene  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , vapor de agua y  $CH_4$ . Para obtener hidrógeno de alta pureza (99,99%), se emplean condensadores para eliminar el vapor de agua, seguido por un sistema de adsorción por oscilación de presión (**Pressure Swing Adsorption, PSA**).

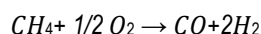
---

#### **2.1.2 OXIDACIÓN PARCIAL**

La oxidación parcial (partial oxidation, POX) es un proceso basado en la combustión incompleta de hidrocarburos con oxígeno para producir hidrógeno y monóxido de carbono.

##### **Oxidación parcial de metano:**

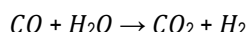
La oxidación parcial implica la combustión incompleta del metano ( $CH_4$ ) con oxígeno ( $O_2$ ). La reacción se puede representar como sigue:



##### **Eliminación del Monóxido de Carbono:**

El monóxido de carbono ( $CO$ ) producido puede ser tratado de dos maneras:

- Oxidación para formar dióxido de carbono ( $CO_2$ ).
- Desplazamiento con agua (reacción Water Gas Shift, WGS) para producir más hidrógeno y  $CO_2$ , según la reacción:



El monóxido de carbono formado se puede eliminar oxidándolo para formar dióxido de carbono o bien desplazándolo con agua, de la misma forma que en el reformado con vapor de agua, para obtener más hidrógeno y nuevamente dióxido de carbono.

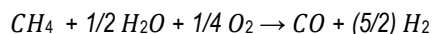
Una de las principales ventajas del POX es que utiliza aire en lugar de vapor de agua para la combustión. En situaciones donde se requiere hidrógeno de alta pureza, se emplea oxígeno puro en vez de aire para minimizar la cantidad de subproductos. La reacción de POX es exotérmica, lo que elimina la necesidad de un aporte energético externo. La temperatura operativa es generalmente superior a 800°C.

En comparación con el reformado con vapor de agua, la cantidad de hidrógeno producido es menor, sin embargo el proceso presenta una cinética rápida y requiere de equipos de menor tamaño, lo que supone una disminución de los costes asociados. No obstante, su uso ha disminuido en los últimos años debido a los problemas de desactivación de los catalizadores que presenta.

---

#### **2.1.3 REFORMADO AUTOTÉRMICO**

El reformado autotérmico (autothermal reforming, **ATR**) combina las reacciones de SMR y POX de manera simultánea, de modo que el calor liberado en la oxidación parcial se aprovecha para el reformado.



Es crucial controlar la alimentación de entrada de metano, vapor de agua y oxígeno para garantizar que el calor generado por la reacción exotérmica de oxidación parcial sea suficiente para cubrir las necesidades energéticas de la reacción endotérmica de reformado. Las temperaturas de operación para el ATR oscilan entre 800 y 1300°C. Estas altas temperaturas favorecen que los compuestos sulfurados presentes en los hidrocarburos no afecten significativamente al catalizador, aumentando su vida útil y eficiencia.

El monóxido de carbono producido, igual que en los métodos anteriores, es desplazado con agua para producir más hidrógeno y dióxido de carbono.

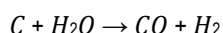
---

#### 2.1.4 GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso de tratamiento de combustibles carbonosos con defecto de oxígeno y/o vapor de agua para producir un gas sintético rico en monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). Se aplica generalmente al carbón, aunque también puede utilizarse biomasa o residuos industriales. Las etapas del proceso son las siguientes:

##### **Gasificación de combustibles carbonosos:**

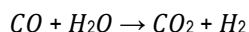
La reacción general de gasificación se lleva a cabo a temperaturas superiores a 700°C:



Cuanto mayor es la temperatura, menor es el porcentaje de inquemados, mejorando así la eficiencia del proceso.

##### **Reacción de desplazamiento con agua (WGS):**

El gas sintético producido en la gasificación se somete a una reacción de desplazamiento de gas de agua (Water Gas Shift, WGS) para aumentar la producción de hidrógeno y convertir el CO en CO<sub>2</sub>:



##### **Captura y Secuestro de CO<sub>2</sub>:**

Para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, es crucial implementar técnicas de captura y secuestro de CO<sub>2</sub> (CCS). Esto es especialmente relevante cuando se utilizan residuos industriales y biomasa como combustibles.

---

#### 2.1.5 PIRÓLISIS

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica de combustibles sólidos, como el carbón y la biomasa, en ausencia de oxígeno. Las temperaturas típicas son aproximadamente 450°C para la biomasa y 1.200°C para el carbón. La pirólisis produce un gas de síntesis que puede ser tratado y purificado para obtener hidrógeno de alta pureza.

##### **Productos de la pirólisis:**

La naturaleza del combustible, junto con las condiciones de temperatura, presión y tiempos de residencia, determina los productos finales de la pirólisis.

Los productos obtenidos de la pirólisis incluyen:

- Gases: Compuestos por hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos.
- Líquidos hidrocarbonados.
- Residuos carbonosos, también conocidos como coque.

Desde la perspectiva de la producción de hidrógeno, el objetivo es controlar la pirólisis para maximizar la producción de gas de síntesis. Este gas, rico en hidrógeno y monóxido de carbono, puede ser acondicionado mediante la reacción de desplazamiento con vapor de agua (Water Gas Shift, WGS) para incrementar la proporción de hidrógeno.

### **Purificación del hidrógeno:**

El gas de síntesis resultante se purifica utilizando métodos similares a los empleados en el reformado con vapor de gas natural. Esto incluye procesos de condensación para eliminar vapor de agua y sistemas de adsorción por oscilación de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) para obtener hidrógeno de alta pureza.

---

## **2.1.6 TERMÓLISIS Y CICLOS TERMOQUÍMICOS**

La termólisis es un proceso que extrae el hidrógeno de moléculas portadoras, como hidrocarburos o agua, mediante la aplicación directa de calor de una fuente externa, como energía solar concentrada o energía nuclear. Sin embargo, la termólisis directa del agua a temperaturas extremadamente altas es poco viable, por lo que se recurre a ciclos termoquímicos que utilizan una serie de reacciones intermedias para reducir la temperatura del proceso.

Uno de los ciclos termoquímicos más utilizados para la producción de hidrógeno es el del azufre-yodo (S-I), que se describe a continuación:

### **Ciclo Termoquímico Azufre-Yodo (S-I):**

Este ciclo implica una serie de reacciones en las que el ácido sulfúrico se descompone en dióxido de azufre, agua y oxígeno a 850°C. Luego, el dióxido de azufre y el agua reaccionan con yodo para formar ácido yodhídrico, que se descompone en yodo e hidrógeno en un proceso exotérmico. La eficiencia global de este ciclo es del 40%.

Etapas:

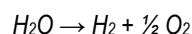
- |  |   |
|--|---|
| 1. Descomposición del ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ):             | $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + O_2$         |
| 2. Reacción del dióxido de azufre ( $SO_2$ ) con yodo ( $I_2$ ): | $SO_2 + 2I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ |
| 3. Descomposición del ácido yodhídrico (HI):                     | $2HI \rightarrow I_2 + H_2$                     |

---

## **2.1.7 PROCESOS ELECTROLÍTICOS**

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico ampliamente estudiado y utilizado para la producción de hidrógeno. En este proceso, se aplica una corriente eléctrica continua a una celda o conjunto de celdas electrolíticas, que produce la descomposición de la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno. Este método ofrece una solución limpia y sostenible para la producción de hidrógeno, especialmente cuando la electricidad utilizada proviene de fuentes renovables como la solar, eólica o hidroeléctrica.

La reacción global se representa como:



### **Ventajas y Aplicaciones:**

La electrólisis del agua ofrece varias ventajas significativas, lo que la convierte en una opción atractiva para la producción de hidrógeno:



- **Versatilidad Energética:** Utiliza la electricidad como fuente primaria, lo que permite su integración con una variedad de fuentes de energía renovable, incluyendo solar, eólica y hidroeléctrica.
- **Escalabilidad y Modularidad:** Los sistemas de electrólisis son fácilmente escalables, lo que permite su implementación en una amplia gama de aplicaciones, desde sistemas de baja potencia hasta instalaciones industriales de gran escala.
- **Alta Pureza del Hidrógeno:** El hidrógeno producido mediante electrólisis es de alta pureza, lo que lo hace adecuado para aplicaciones industriales y comerciales, incluyendo la industria química, la electrónica y el transporte.

### **Tecnologías de Electrólisis:**

Existen varias tecnologías de electrólisis del agua, incluyendo la electrólisis alcalina (AWE), la electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEMWE) y la electrólisis de óxido sólido (SOWE). Cada una de estas tecnologías tiene sus propias características y aplicaciones específicas, que se detallan en el siguiente apartado.

La electrólisis del agua representa una opción prometedora para la producción limpia y sostenible de hidrógeno. Su capacidad para integrarse con fuentes de energía renovable, su alta eficiencia y su versatilidad la convierten en una herramienta clave en la transición hacia un futuro energético más limpio y sostenible. Se espera que la investigación continua y el desarrollo tecnológico mejoren la eficiencia y la viabilidad económica de la electrólisis del agua en los próximos años.

---

## **2.1.8 PROCESOS BIOLÓGICOS**

### **Fermentación oscura (Dark Fermentation, DF)**

La fermentación oscura (Dark Fermentation, DF) es un proceso biológico mediante el cual bacterias anaerobias producen hidrógeno a partir de materia orgánica rica en carbohidratos. Este método ofrece una alternativa versátil y sostenible para la producción de hidrógeno a partir de una variedad de sustratos, que van desde residuos agrícolas e industriales hasta aguas residuales.

El proceso se basa en la etapa acidogénica de la digestión anaerobia, un proceso biológico económico y bien desarrollado. La producción de hidrógeno por fermentación oscura está influenciada por varios factores, incluyendo el tipo de biorreactor, el sustrato utilizado, las condiciones de operación (temperatura, pH, presión parcial de H<sub>2</sub>) y los microorganismos presentes. Una ventaja clave de la fermentación oscura es la producción de ácidos grasos volátiles como coproductos, los cuales tienen aplicaciones biotecnológicas significativas.

Las etapas son las siguientes:

- **Hidrólisis de la materia orgánica:** En esta etapa inicial, las enzimas extracelulares secretadas por las bacterias descomponen los carbohidratos presentes en la materia orgánica en monosacáridos más simples como glucosa, fructosa y otros azúcares.
- **Fermentación de los monosacáridos:** Los monosacáridos resultantes son metabolizados por las bacterias anaerobias a través de la fermentación, un proceso que implica la degradación parcial de los azúcares sin la participación de oxígeno. Durante la fermentación, los azúcares se descomponen en ácidos orgánicos más simples, como ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico.
- **Producción de Ácidos Grasos Volátiles:** Los ácidos orgánicos producidos son convertidos por las bacterias acidogénicas en ácidos grasos volátiles (AGV), que incluyen acetato, propionato, butirato y otros. Estos ácidos grasos volátiles son compuestos cruciales en la producción de hidrógeno, ya que actúan como sustratos para las bacterias productoras de hidrógeno en la etapa posterior de la fermentación.

- **Formación de Hidrógeno:** Los ácidos grasos volátiles son entonces utilizados por las bacterias productoras de hidrógeno en la etapa siguiente de la fermentación oscura para generar hidrógeno molecular ( $H_2$ ) como producto final, junto con otros subproductos metabólicos.

Aunque la tecnología de fermentación oscura ha progresado hasta alcanzar un estado semiindustrial, todavía enfrenta varios desafíos importantes. Estos incluyen la escalabilidad a nivel industrial, la operación continua y la mejora de la eficiencia del proceso. A pesar de estos desafíos, numerosos estudios han demostrado la viabilidad y el potencial de la fermentación oscura para la producción sostenible de hidrógeno.

### Electrólisis Microbiana

Las celdas de electrólisis microbiana (Microbial Electrolysis Cell, MEC) representan una innovadora forma de producir hidrógeno mediante el proceso de electrohigénesis, utilizando material biodegradable como sustrato. En contraste con las tecnologías convencionales de electrólisis, donde los electrodos son inorgánicos, en las MECs la oxidación ocurre en un bioánodo, donde bacterias forman un biofilm sobre un sustrato de base carbonosa.

La degradación de la materia orgánica ocurre en el bioánodo bajo condiciones anaeróbicas, gracias a la actividad bacteriana que actúa como biocatalizador del proceso. La producción de hidrógeno ocurre en el cátodo, generalmente compuesto de una mezcla de carbón y platino (Pt), donde la reducción de protones se lleva a cabo con la ayuda de una fuente de energía eléctrica. Debido al elevado coste del platino, se está investigando acerca del desarrollo de biocátodos como alternativa.

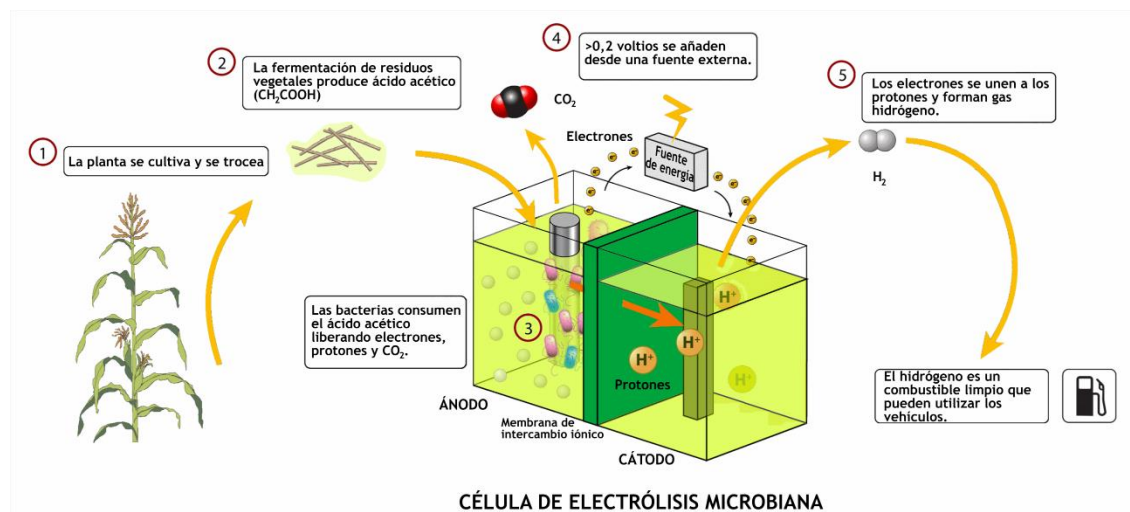


Ilustración 2: Zina Deretsky, National Science Foundation (NSF)

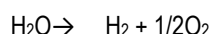
Las MEC tienen el potencial de convertir la materia orgánica residual en una valiosa fuente de energía. Algunos desafíos que requieren optimización para su desarrollo completo, incluyen la presencia de metano en la corriente de hidrógeno, la tolerancia de los microorganismos a impurezas, o el escalado del sistema.

## 2.2 OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTROLISIS

La electrólisis del agua consiste en la descomposición de la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno mediante la aplicación de energía en forma de corriente eléctrica continua.

La corriente eléctrica se aplica a través de un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica. El electrodo positivo se denomina ánodo, donde tiene lugar la semirreacción de producción de oxígeno (Oxygen Evolution Reaction, OER). El electrodo negativo se llama cátodo, donde se produce la semirreacción de producción de hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction, HER). En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones presentes en la solución. Los iones negativos (aniones) ceden electrones al ánodo (+), mientras que los iones positivos (cationes) toman electrones del cátodo (-).

La reacción global de descomposición del agua es la siguiente:



Las semirreacciones que tienen lugar dependen de las condiciones de la celda (tipo de electrolisis), según se indica en la siguiente tabla:

	Electrolisis alcalina Electrolisis AEM ( <i>Anion Exchange Membrane</i> )	Electrolisis PEM ( <i>Proton Exchange Membrane</i> )	Electrolisis SOEC ( <i>solido oxide electrolysis cell</i> )
Semirreacciones	Ánodo: $2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Cátodo: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Ánodo: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Cátodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Ánodo: $2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ Cátodo: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$

## 2.2.1 TIPOS DE ELECTROLISIS

En base a la temperatura de operación, la electrólisis del agua se puede clasificar en dos categorías, de baja y alta temperatura. Dentro de cada tipo destacaremos las principales tecnologías:

### A) Electrólisis de Baja Temperatura

Este tipo de electrólisis se realiza típicamente a temperaturas de 60-80 °C. Aunque el consumo eléctrico es elevado, este método es viable para la producción insitu de pequeñas cantidades de hidrógeno en ausencia de otros suministros. Además, es útil para la producción a gran escala de hidrógeno cuando se integra con fuentes de energía renovable, permitiendo almacenar el exceso de energía generada de estas fuentes.

Dentro de la electrolisis a baja temperatura podemos distinguir:

- **Electrolisis alcalina:** Es la tecnología más desarrollada, ya que históricamente es el proceso que más se ha utilizado.

La celda de electrolisis alcalina está formada por un ánodo y un cátodo, que están en contacto con un electrolito alcalino (generalmente KOH 25-35% o NaOH 15-20%) y separados por un medio poroso o diafragma, (generalmente de Zirfon®), que permite el paso de los iones OH<sup>-</sup> del cátodo al ánodo, y la separación de los gases generados (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>).

El Zirfon®, comercializado por la empresa AGFA, está formado por una red de sulfuro de polifenilo recubierto simétricamente con una mezcla con una mezcla de un polímero y óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>). Ver [ficha técnica](#).

- **Electrolisis PEM** (Proton Exchange Membrane):

La electrolisis PEM, o de membrana de intercambio protónico, se basa en la utilización de un medio sólido como electrolito, que permite el paso de los iones H<sup>+</sup> del ánodo al cátodo. Este medio sólido es una membrana polimérica, generalmente de Nafion®, que deja pasar selectivamente estos iones e impide el paso de un lado al otro de los gases y de otros iones o moléculas.

### - Electrolisis AEM (Anion Exchange Membrane):

Este tipo de electrolisis está a medio camino entre la electrolisis alcalina y la electrolisis PEM, ya que igual que en la electrolisis alcalina el electrolito es una disolución conductora iónica, aunque de concentración más baja (entorno al 2%), y al igual que en la electrolisis PEM, se utiliza una membrana de tipo polimérico, aunque en este caso para el intercambio selectivo de los iones OH<sup>-</sup>,

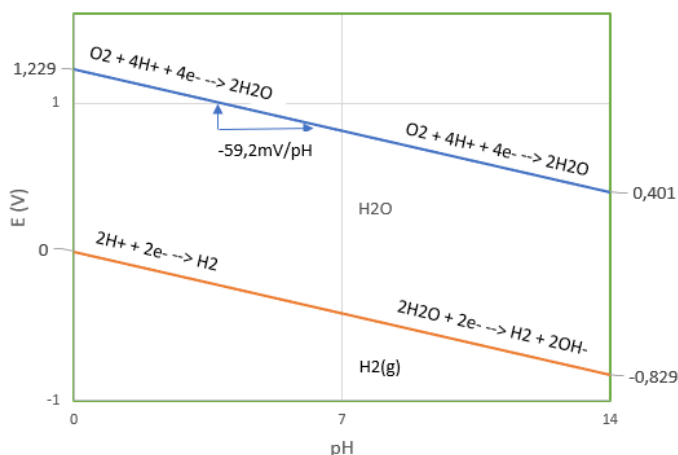
### B) Electrolisis de alta temperatura:

#### - Electrolisis SOEC (Solid oxide Electrolysis Cell):

En este caso la electrolisis se realiza sobre vapor de agua a elevadas temperaturas, entre 800 y 1000°C. La demanda eléctrica de este proceso es menor que en la electrolisis de baja temperatura. Sin embargo, requiere de una fuente de energía térmica elevada y de una tecnología específica, que se encuentra en desarrollo.

## 2.2.2 INFLUENCIA DEL PH EN EL POTENCIAL DE CELDA

En La diferencia teórica de potencial entre las semirreacciones de producción de oxígeno (OER) y de hidrógeno (HER) es de 1.23V, sea cual sea el pH del medio, es decir, independientemente del tipo de electrolisis que se esté llevando a cabo, como se puede ver en el siguiente gráfico, conocido como Diagrama de Pourbaix. A la derecha se adjunta una tabla con ejemplos de cálculo de potenciales de celda a diferentes pH.



pH = 0:	
Ánodo: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E^\circ = 1,229\text{V}$
Cátodo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^\circ = 0\text{V}$
$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0 - 1,229 = -1,229\text{V}$	
pH = 14:	
Ánodo: $2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 0,401\text{V}$
Cátodo: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$E^\circ = -0,829\text{V}$
$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,829 - 0,401 = -1,23\text{V}$	

Ilustración 3: Diagrama de Pourbaix para el agua. Fuente: Elaboración propia.

## 2.2.3 TERMODINÁMICA DEL PROCESO

La electrólisis del agua es una reacción endotérmica que requiere un aporte energético externo para tener lugar ( $\Delta G > 0$ ). Esta energía puede suministrarse en forma de electricidad o calor. De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, la energía total necesaria para la ruptura de la molécula de agua (entalpía,  $\Delta H$ ) puede expresarse como la suma de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la energía asociada con las irreversibilidades del sistema (entropía,  $T \cdot \Delta S$ ).

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

En condiciones estándar (25°C, 1 bar), estas variables termodinámicas tienen los siguientes valores:

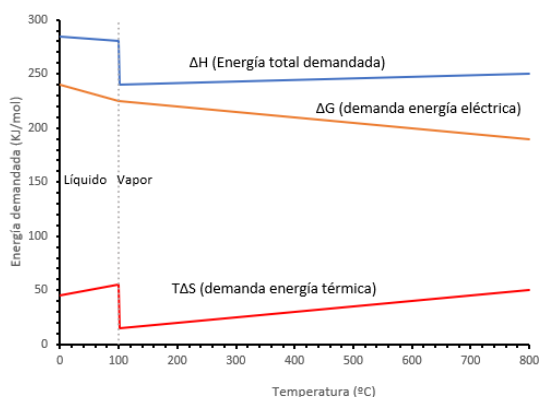
$$\Delta H^0 = 285.88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0 = 237.23 \text{ kJ/mol}$$

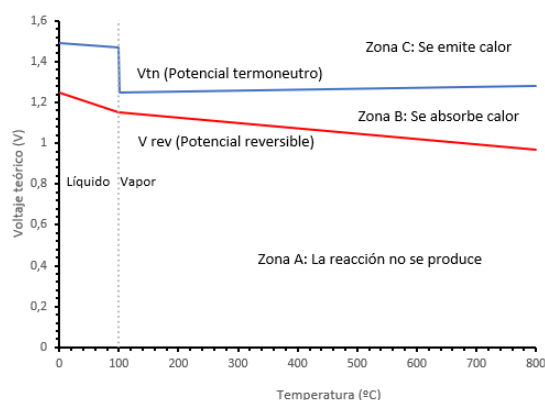
$$T \cdot \Delta S^0 = 48.65 \text{ kJ/mol}$$

### Influencia de la Temperatura:

A medida que aumenta la temperatura, la demanda eléctrica ( $\Delta G$ ) para la electrólisis disminuye, siendo esta reducción más pronunciada cuando se utiliza vapor de agua en lugar de agua líquida. La vaporización del agua a 100°C causa un cambio abrupto en  $\Delta H$  y  $T \cdot \Delta S$ . La presión apenas afecta a la energía total requerida ( $\Delta H$ ).



**Ilustración 4: Influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del agua a 1 bar. Fuente: Elaboración propia.**



**Ilustración 5: dependencia del voltaje reversible y termoneutro con la temperatura a 1 bar. Fuente: Elaboración propia.**

### Voltaje reversible

El voltaje reversible ( $V_{rev}$ ) o termodinámico es el voltaje mínimo necesario que ha de aplicarse entre ánodo y cátodo para que se produzca la electrólisis del agua. Desde un punto de vista termodinámico, el trabajo que se necesita suministrar para llevar a cabo este proceso, a temperatura y presión constante, es igual al incremento de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Si el electrolizador solo tiene capacidad de intercambiar trabajo en electricidad y no aporta calor se cumple:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z F}$$

Donde:

- $V_{rev}$  Voltaje reversible o de equilibrio (V)
- $z$  Número de electrones transferidos en la electrólisis del agua ( $2e^-$ )
- $F$  Constante de Faraday (96485 C/mol)

Cuando se trabaja en condiciones de equilibrio (25 °C, 1 bar), el potencial reversible o de equilibrio ( $V_{rev_0}$ ) se puede definir a través de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar. De este modo, sustituyendo  $\Delta G^0$  en la ecuación anterior, se obtiene la cantidad de energía eléctrica mínima que se necesita aportar para producir hidrógeno en esas condiciones:

$$\text{Si } \Delta G = \Delta G^0 = 237.23 \text{ KJ/mol} \Rightarrow V_{rev} = V_{rev}^0 = \frac{\Delta G^0}{z F} = 1.23V$$

Por lo tanto, la tensión termodinámica mínima para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno a 25°C y 1 bar es 1.23V, si todo fuese ideal y no hubiese resistencias. El valor del voltaje reversible en otras condiciones queda descrito por la ecuación de Nernst, que establece la relación existente entre el potencial electroquímico y la presión parcial de las especies implicadas.

### Voltaje termoneutro

Cuando el proceso electrolítico se realiza bajo condiciones adiabáticas, la entalpía de la reacción total ( $\Delta H$ ) debe ser suministrada únicamente por corriente eléctrica, la cual es requerida para mantener la reacción sin generación ni absorción de calor. Así, de forma análoga al voltaje reversible, la variación de entalpía permite definir el voltaje termoneutro ( $V_{tn}$ ) o entálpico mediante la ecuación:

$$V_{tn} = \frac{\Delta H}{z F}$$

$$\text{Si } \Delta H = \Delta H^0 = 285.88 \text{ KJ/mol} \Rightarrow V_{tn} = V_{tn}^0 = \frac{\Delta H^0}{z F} = 1.48V$$

La diferencia entre el voltaje reversible y termoneutro se conoce como voltaje térmico o entrópico y representa la sobretensión mínima con respecto al voltaje reversible que debe aplicarse a la celda de electrólisis para iniciar la reacción de descomposición del agua. En condiciones estándar este potencial es de 0.25 V

### Zonas de trabajo de una celda de electrólisis

Tal y como se ha indicado con anterioridad, en condiciones estándar de operación se cumple que  $V_{rev}^0 = 1.23V$  y  $V_{tn}^0 = 1.48V$ . La ilustración 4 muestra como varían estos potenciales con la temperatura. Tal y como se observa, el voltaje termoneutro permanece casi constante debido al hecho de que la variación del voltaje reversible (asociado con  $\Delta G$ ) ante cambios en la temperatura, es compensado por la variación de la energía térmica ( $T \cdot \Delta S$ ), en consonancia con lo indicado en la ecuación  $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$  y en la ilustración 3.

La ilustración 3 permite además definir las diferentes zonas donde puede operar una celda de electrólisis si se fija la tensión aplicada entre los electrodos de la celda ( $V$ ) y se deja variable la temperatura de operación ( $T$ ), para cualquier valor de intensidad ( $I$ ) que circula por la celda electrolítica

- La **Zona A** es la situación que se origina al aplicar un voltaje inferior al voltaje reversible ( $V < V_{rev}$ ), cuya consecuencia es la imposibilidad de llevar a cabo la electrólisis, por lo que la intensidad consumida en la celda electrolítica es nula.
- La **Zona B** es aquella en la que se aplica un potencial comprendido entre el voltaje termoneutro y el reversible ( $V_{tn} < V < V_{rev}$ ), en la que la electrólisis se produce siempre que se aporte energía térmica ( $Q$ ) de igual valor al correspondiente del producto de la diferencia entre el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado, la intensidad que recorre el electrolizador, y el tiempo.

$$Q_{\text{zona B}} = (V_{tn} - V) \cdot I \cdot t$$

- La **Zona C** se produce cuando, a una determinada temperatura, aplicamos un voltaje superior al voltaje termoneutro para esa presión y temperatura. En esta región, se produce la electrólisis y el exceso de energía se degrada en forma de energía térmica ( $Q$ ) que ha de ser evacuada por el sistema de refrigeración del electrolizador:

$$Q_{\text{zona C}} = (V - V_{tn}) \cdot I \cdot t$$

## 2.2.4 ASPECTOS CINÉTICOS: SOBREPOTENCIALES DEL PROCESO

A efectos prácticos, cuando una celda de electrólisis entra en operación, la tensión siempre es mayor que el voltaje reversible ( $V_{rev}$ ) e incluso mayor que el voltaje termoneutro ( $V_{tn}$ ), a causa de las irreversibilidades del proceso real de electrólisis. Por este motivo los electrolizadores habitualmente trabajan en la Zona C de la ilustración 4 (apdo.2.1.5). En general, el voltaje de una celda de electrólisis ( $V_{celda}$ ) puede expresarse por la suma del voltaje reversible y las irreversibilidades del proceso, que pueden expresarse como sobrepotenciales. El comportamiento de un electrolizador está influenciado por la cinética de la reacción, por la estructura física y geometría de la celda, por el tipo de electrolito y por los materiales utilizados. Estos factores se manifiestan en pérdidas de eficiencia o aumento del voltaje requerido respecto al teórico. Estos sobrepotenciales pueden clasificarse como:

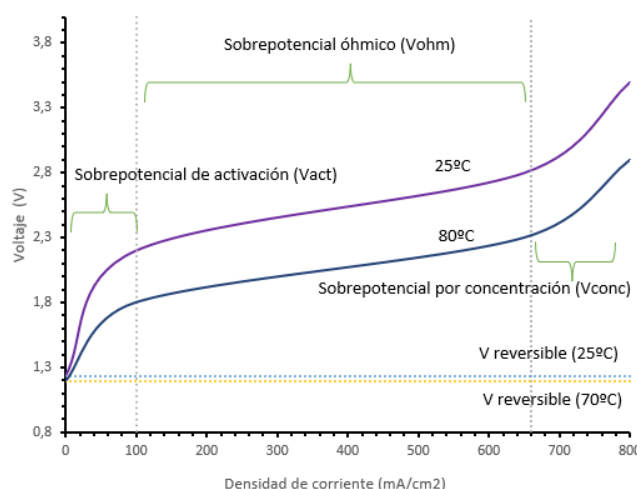
- **Sobrepotencial de activación o de transferencia ( $V_{act}$ ):** se deben a la energía de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. Se trata de una pérdida motivada por el hecho de estar limitada la velocidad de transferencia de carga. La elección de un catalizador adecuado y el incremento de la temperatura de operación pueden disminuir el valor de este sobrevoltaje. Para el cálculo de los sobrepotenciales de activación de ambos electrodos se utiliza la ecuación de Butler-Volmer, que describe la dependencia de la densidad de corriente con el potencial del electrodo.
- **Sobrepotencial óhmico ( $V_{ohm}$ ):** son debidos a la resistencia iónica en el electrolito, a la resistencia eléctrica en los electrodos y colectores, y a la resistencia de contacto. Son proporcionales a la densidad de corriente y dependen del tipo de material utilizado, el diseño y la temperatura. Este sobrepotencial puede calcularse como la suma de las diferentes resistencias eléctricas del proceso según la ley de Ohm.
- **Sobrepotencial de concentración o de difusión ( $V_{conc}$ ):** tiene en consideración las limitaciones en el transporte de masa que ocurre especialmente a altas densidades de corriente. La mayor influencia viene dada por las limitaciones en el transporte de los productos  $H_2$  y  $O_2$ , ya que si no son eliminados tan rápido como se producen, su concentración en el lugar de reacción incrementa disminuyendo de esta manera la cinética de la reacción. Las pérdidas por concentración pueden ser despreciadas a bajas corrientes. Los sobrevoltajes por difusión pueden ser estimados a partir de la ecuación de Nernst.

## 2.2.5 CURVA DE POLARIZACIÓN

El potencial total de un proceso de electrólisis estará dado por la suma algebraica de, en principio, todos los sobrepotenciales indicados anteriormente, ya que en la práctica no se presentan aislados. Sin embargo, normalmente algunos de estos sobrevoltajes son despreciables frente a los otros según la corriente, y la cinética de la reacción global estará dominada por aquella etapa cuyo sobrepotencial sea mayor:

$$V = V_{rev} + (V_{act} + V_{ohm} + V_{conc})$$

La curva característica de un electrolizador modela la cinética de la reacción de la electrólisis del agua y determina los diferentes puntos de operación donde trabaja. Además pone de manifiesto el efecto de las irreversibilidades producidas y permite determinar la eficiencia del proceso.



**Ilustración 6: Curva de polarización característica de una celda de electrólisis a diferentes temperaturas. Fuente: Elaboración propia.**

En la ilustración se observa que para densidades de corriente intermedias el comportamiento de la curva es lineal debido a que predominan los sobrepotenciales óhmicos. Sin embargo, para muy bajas densidades de corriente ( $<100 \text{ mA/cm}^2$ ), cuando los fenómenos de transferencia de masa son despreciables, se observa una pendiente mucho más pronunciada debido a los sobrepotenciales de activación.

Por otro lado, se observa, que las curvas correspondientes a una mayor temperatura, están por debajo de las de menor temperatura. Esto quiere decir, que es conveniente trabajar a las mayores temperaturas posibles de cara a reducir el voltaje necesario para llevar a cabo el proceso electrolítico, siempre que no se produzca un daño en los materiales y en los componentes que constituyen el electrolizador.

Del mismo modo, los electrolizadores comerciales suelen trabajar con densidades de corriente tales, que evitan entrar en la zona de sobrepotenciales de concentración, ya que el potencial aumentaría demasiado y la eficiencia del sistema se reduciría de forma muy significativa, pudiendo originar graves daños en los componentes del sistema.

## 2.2.6 CONFIGURACIÓN DE CELDA

Un electrolizador está formado por un conjunto de celdas, que pueden estar conectadas en serie o en paralelo. La configuración de celdas en serie recibe el nombre de configuración Bipolar, y la configuración en paralelo se denomina Monopolar.

**Configuración monopolar** (celdas en paralelo): Los ánodos de cada celda están conectado al polo positivo y los cátodos al negativo. La reacción de evolución de hidrógeno o de oxígeno tiene lugar en ambas caras del electrodo. En esta disposición el voltaje aplicado a todo el sistema es el mismo que para cada celda individual, y la intensidad de corriente se divide. De este modo se utiliza un voltaje bajo y una elevada intensidad de corriente. La fabricación de este tipo de celdas es más sencilla y presenta menos problemas de fugas, pero los equipos son más voluminosos. Además, el uso de elevados valores de intensidad de corriente genera pérdidas óhmicas significativas en forma de calor.



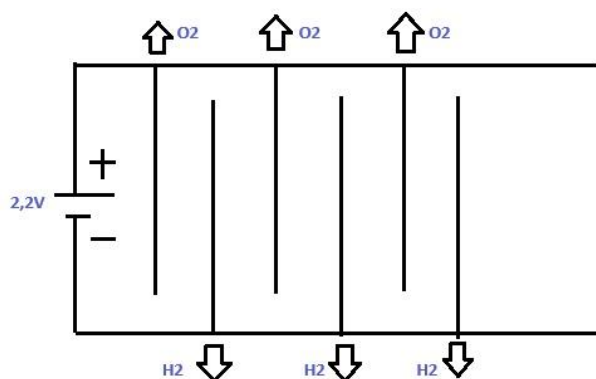


Ilustración 7: Configuración monopolar. Fuente: Elaboración propia.

**Configuración bipolar** (celdas en serie): En esta configuración solamente están conectados a la fuente de alimentación el primer y el último electrodo, de modo que la intensidad que circula por cada una de las celdas es la misma, y el voltaje total es igual a la suma de los voltajes de cada una de las celdas. Cada electrodo, exceptuando los de los extremos, que solo tienen una polaridad, actúan por un lado como cátodos y por otro como ánodos, generándose hidrógeno por un lado y oxígeno por el otro. Por este motivo los electrodos intermedios reciben el nombre de placas bipolares. En comparación con la configuración monopolar, este diseño es más complejo, pero los equipos pueden ser más compactos.

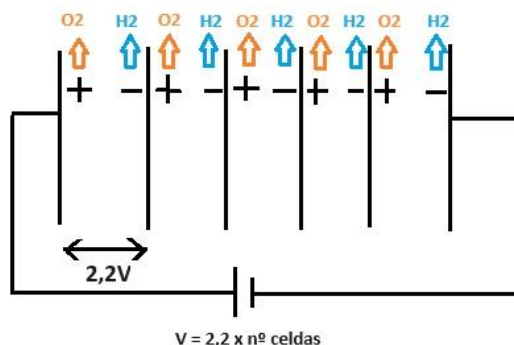


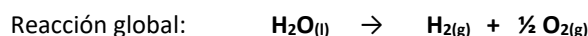
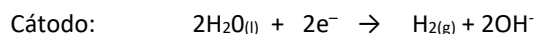
Ilustración 8: Configuración bipolar. Fuente: Elaboración propia.

## 2.2.7 EFICIENCIA DE FARADAY

Podemos calcular el rendimiento de un electrolizador, como el cociente entre la cantidad de hidrógeno producido y la cantidad de hidrógeno teórica en base a la primera ley de Faraday, con la que se relaciona la intensidad de la corriente que circula durante un determinado tiempo con el número de moles de hidrógeno teóricos producidos.

Los moles de hidrógeno y de oxígeno teóricos se calculan en base a los valores de intensidad de la corriente (A) y tiempo (s), teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción y la constante de Faraday, que representa la carga, en culombios, que transporta un mol de electrones.

Un ejemplo de cálculo, para un electrolizador alcalino en el que se disponen las celdas en serie (configuración bipolar) es el siguiente:



Los moles de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> teóricos, se pueden determinar mediante la primera ley de Faraday:

$\text{mol H}_2\text{teóricos} = \frac{Ixt}{Fxn} \cdot z$	$\text{mol O}_2\text{teóricos} = \frac{Ixt}{Fxn} \cdot z$
---	---

donde:

I = Intensidad de la corriente (A)

t = tiempo (s)

F (constante de Faraday) = 96485 C /mol e<sup>-</sup>

n = n° moles de electrones que circulan por cada mol de H<sub>2</sub> producido (n =2 para el H<sub>2</sub>, y n = 4 para el O<sub>2</sub>).

z = n° de celdas

Para el cálculo de los moles de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> reales, puede disponerse de un caudalímetro, de un dispositivo de medida de volumen de gas, o bien de una botella de almacenamiento en la que se determine la cantidad de hidrógeno producido mediante la medida del aumento de presión en la misma en un determinado tiempo.

$\text{mol H}_2\text{reales} = \frac{PxV_{\text{H}_2}}{RxT}$	$\text{mol O}_2\text{reales} = \frac{PxV_{\text{O}_2}}{RxT}$
--	--

donde:

P es la presión en atm

V es el volumen en L

R es la constante de los gases ideales = 0.082 atmL/(molK)

T es la temperatura en K

El rendimiento Farádico se calcula:

$\eta_{\text{Faraday H}_2} = \frac{\text{mol H}_2\text{reales}}{\text{mol H}_2\text{teóricos}} \times 100$	$\eta_{\text{Faraday O}_2} = \frac{\text{mol O}_2\text{reales}}{\text{mol O}_2\text{teóricos}} \times 100$
--	--

## 2.2.8 EFICIENCIA DE VOLTAJE

Relaciona el voltaje termoneutro bajo las condiciones de operación de la celda con el voltaje real aplicado, cuantificando las pérdidas debidas a las irreversibilidades del proceso. Es posible lograr eficiencias superiores al 100% siempre que se aporte parte de la energía requerida en forma de calor hasta lograr operar a potenciales inferiores al voltaje termoneutro.

$\eta_{\text{voltaje}} = \frac{V_{tn}}{V_{\text{celda}}} \times 100$	<p>A 25°C, 1 bar:</p> $\eta_{\text{voltaje}} = \frac{1,48}{V_{\text{celda}}} \times 100$
--	--

Si trabajamos con celdas en serie dividiremos el voltaje del stack entre el número de celdas(z):

$$V_{\text{celda}} = \frac{\text{Voltaje stack}}{z}$$

## 2.2.9 EFICIENCIA GLOBAL

Se define como el cociente entre la energía contenida en el hidrógeno producido (variación de entalpía del proceso) y la energía total suministrada al sistema, que es la suma de sus componentes eléctrica y térmica.

$$\eta_{\text{Global}} = \frac{\Delta H}{E_{\text{eléctrica}} + E_{\text{térmica}}} \times 100$$

Para aquellos casos donde la celda opere a voltajes superiores al voltaje termoneutro, no existe aporte de energía en forma de calor, y la eficiencia global se puede expresar de dos modos. O bien como:

$$\eta_{\text{Global}} = \frac{\Delta H}{E_{\text{eléctrica}}} \times 100$$

En condiciones estándar (25°C, 1 bar):  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$   $\Delta H^0 = 285,88 \text{ KJ/mol}$

$E_{\text{eléctrica}} \text{ suministrada (KJ/mol)} = I \text{ (A)} \times V \text{ (V)} \times t \text{ (s)} \times 10^{-3} / \text{mol H}_2$

O bien como el producto de las eficiencias farádica y de voltaje (en tanto por uno), ya que ambas expresiones son equivalentes:

$$\eta_{\text{Global}} = \eta_{\text{Faraday}} \times \eta_{\text{Voltaje}} \times 100$$

Es importante resaltar que las eficiencias anteriormente definidas se refieren al proceso electrolítico. Para determinar el rendimiento global del proceso, se deberían tener en cuenta el resto de sistemas que forman parte del balance de planta (BoP, Balance of Plant) y son necesarios en el proceso (bombas, calentadores, sistemas de medida y control, etc).

## 2.2.10 CONSUMO ENERGÉTICO

El consumo energético ( $C_e$ ) se define como la potencia que debe suministrarse sobre una celda de electrólisis para producir un metro cúbico de hidrógeno en una hora:

$$Ce = \frac{P_{total}}{Q} \times 100$$

Donde:

Ce: Consumo energético (KWh/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub> producido)

P total: Suma de las contribuciones de potencia térmica y eléctrica (KW)

Q: Caudal de Hidrógeno producido (Nm<sup>3</sup> hidrógeno/h)

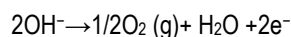
## 2.3 ELECTROLISIS ALCALINA

Esta tecnología fue la primera en desarrollarse, por ello actualmente es la más madura. Presenta la ventaja frente a otras de que permite el uso de materiales más baratos y abundantes.

En la electrólisis alcalina, los electrodos empleados están sumergidos en un electrolito líquido alcalino, generalmente una disolución de hidróxido potásico (KOH). Entre el ánodo y el cátodo se encuentra un diafragma poroso, cuyo propósito es permitir el paso de iones OH<sup>-</sup> mientras impide la mezcla de los gases producidos. El diafragma debe ser impermeable al oxígeno e hidrógeno, separando eficazmente los gases generados durante la electrólisis. Esta separación es crucial para evitar la reducción de la eficiencia del sistema y la formación de mezclas inflamables. No obstante, siempre existe una pequeña difusión de gases, conocida como "crossover", que debe ser controlada.

### 2.3.1 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, ocurren simultáneamente las reacciones anódicas y catódicas. En el ánodo, los iones OH<sup>-</sup> del electrolito se oxidan para formar oxígeno:



Mientras tanto, en el cátodo se lleva a cabo la reducción del agua, resultando en la producción de hidrógeno:

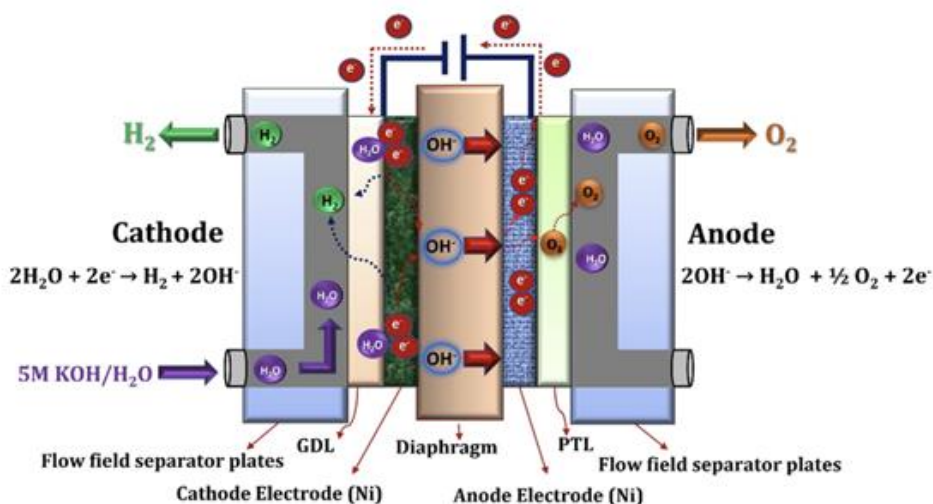
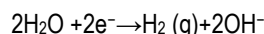
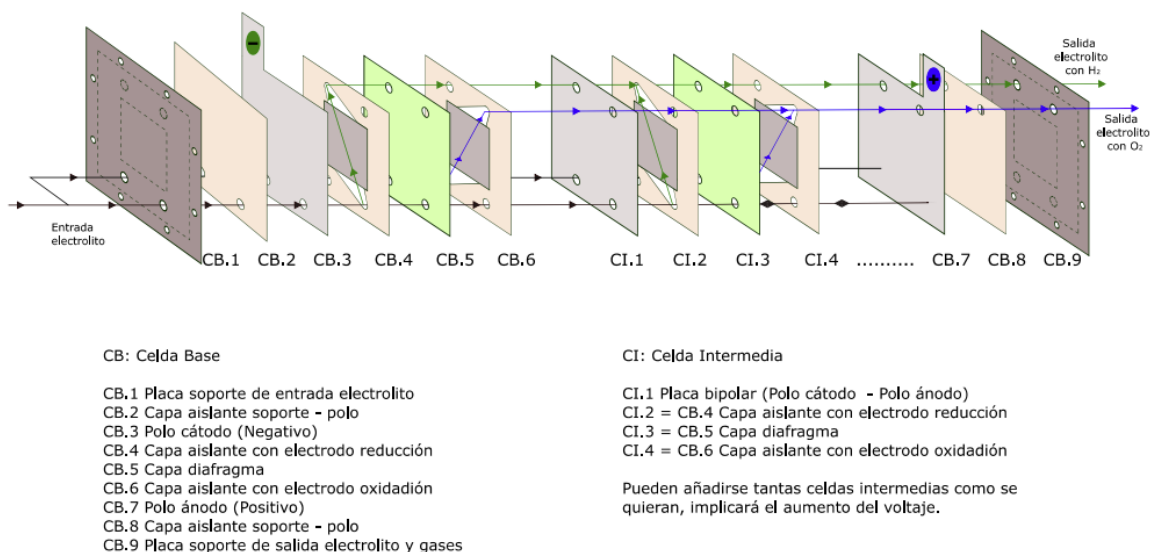


Ilustración 9: Celda de electrólisis alcalina. Fuente: "Alkaline water electrolysis technologies". Zhongpeng Guo.

## 2.3.2 DISEÑO DE UN ELECTROLIZADOR ALCALINO

Existen diferentes diseños y configuraciones. Se muestra aquí, como ejemplo, una de las configuraciones posibles:



**Ilustración 10: Montaje de electrolizador alcalino. Fuente: Elaboración propia.**

El electrolizador mostrado en la figura, consta de dos celdas conectadas en serie (configuración bipolar). Se compone de:

- **Cubiertas externas** (CB1 y CB9): Su función es agrupar y sujetar las diferentes partes del sistema.
- **Capas o sellos aislantes** (C.B.2, C.B.4, C.B.6, C.B.8): son los elementos que permiten garantizar la estanqueidad del stack, impidiendo fugas de gas y electrolito. Además, dirigen el flujo de electrolito a las cámaras anódica y catódica, y permiten la salida de los gases al exterior mediante orificios que conectan las cámaras anódicas y catódicas entre sí, respectivamente.
- **Placas terminales** (C.B.3, C.B.7): Las placas finales a un lado y al otro del electrolizador, a las que se conecta la fuente de alimentación de corriente continua cuando las celdas están dispuestas en serie (polo positivo: ánodo, y polo negativo: cátodo).
- **Placas bipolares** (C.I.1) : en electrolizadores formados por celdas en serie, separan una celda de otra, actuando por un lado como cátodo y por el otro como ánodo. Las placas bipolares y terminales en los electrolizadores alcalinos suelen ser de Ni o de acero recubierto de Ni.
- **Diafragma separador**(C.B.5, C.I.3): Su función es garantizar la separación de los gases generados (H2 y O2), y permitir la difusión de los iones hidróxido de la cámara catódica a la anódica. Es aislante eléctrico y estable en medio alcalino. Históricamente se utilizaban diafragmas de asbestos. Dada la cancerogenicidad de este material, actualmente suelen utilizarse materiales como el Zirfon®, compuesto por una red de polisulfona y óxido de circonio como relleno.
- **Electrolito**: Generalmente KOH con una concentración entre el 25-35%, o NaOH (15-20%).
- **Capas de difusión de gas (GDL, gas difusión layer; C.B.4, C.B.6, CI.2, CI.4)**: Generalmente de Ni, en forma de mallas o espumas metálicas. Pueden estar tratadas superficialmente con recubrimientos como el Ni-Raney, para

aumentar la superficie activa, y recubiertas con catalizadores (óxidos metálicos) en la superficie en contacto con el diafragma para mejorar su actividad. Actúan como electrodos y facilitan el desalojo de los gases generados.

La ventaja que ofrece la electrolisis alcalina respecto a la electrolisis PEM, es que no requiere de catalizadores de metales nobles, lo que hace que los costes de construcción de los electrolizadores sean notablemente menores.

- El desalojo de los gases al exterior puede facilitarse a través de canales en los sellos aislantes que rodean las capas de difusión de gas, o a través de placas con canales dispuestas a continuación de las capas de difusión de gas.

### 2.3.3 BALANCE DE PLANTA

Se muestra a continuación un diagrama de un banco de ensayos de electrolisis alcalina, para que sirva como ejemplo y para una mejor comprensión de sus componentes:

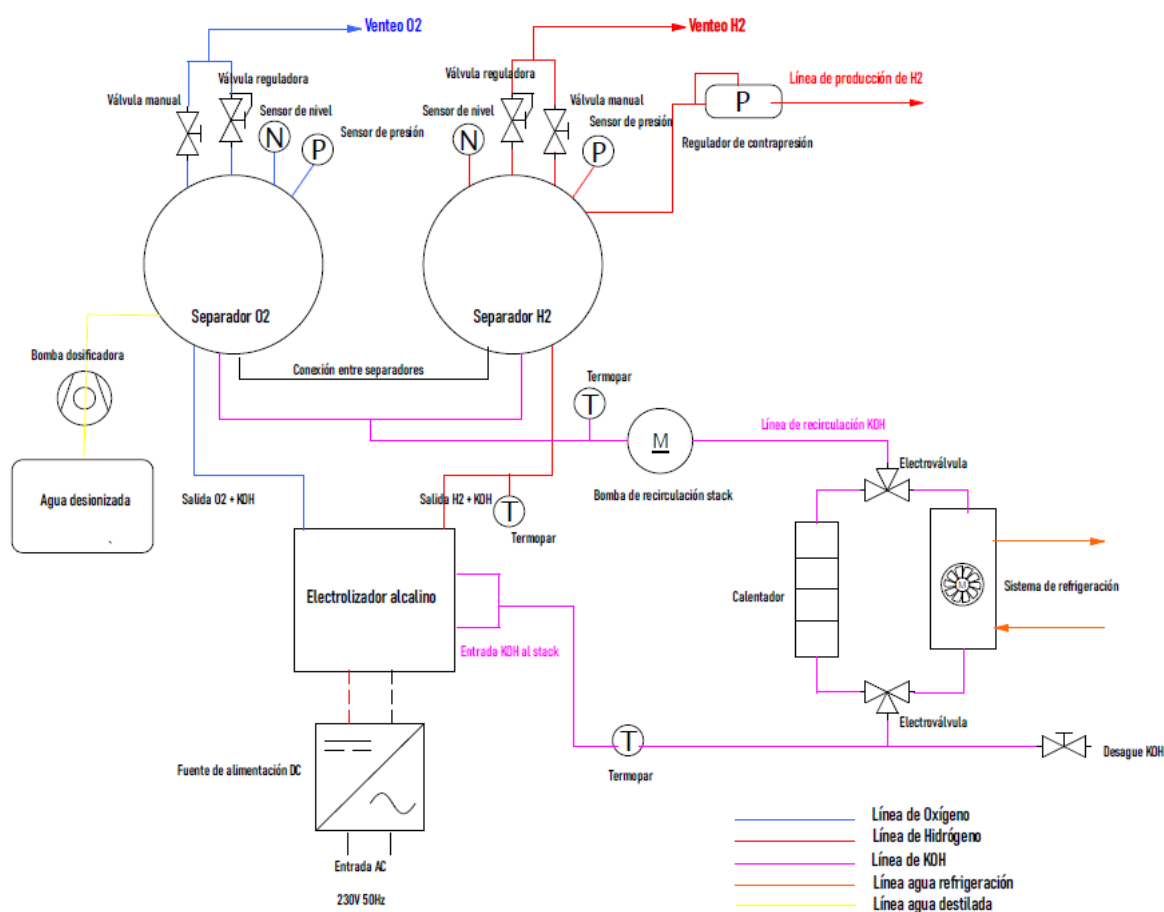


Ilustración 11: Diagrama P&ID Banco de ensayos experimental electrolisis alcalina. Fuente: Elaboración propia.

A continuación se describen los componentes principales de un sistema de electrolisis alcalina:

#### Separadores gas-líquido:

La planta de electrolisis alcalina está constituida por dos separadores gas-líquido conectados al stack, que contienen la disolución electrolítica que se recircula a través del electrolizador. La corriente de electrolito entra al electrolizador, por un lado, circulando a través de las diferentes cámaras anódicas, y por otro lado, a través de las cámaras catódicas. A su

paso, estas corrientes arrastran el hidrógeno y oxígeno generados, llegando de nuevo a los separadores  $H_2$ /electrolito y  $O_2$ /electrolito, respectivamente.

Una típica configuración consiste en conectar los separadores entre sí mediante una tubería en la parte inferior de los depósitos separadores, para igualar la presión en todo el sistema. Un factor crítico de este diseño es el control de la igualdad de niveles de electrolito en ambos separadores. La tendencia natural del sistema a desnivelarse se da por la propia estequiometría de la reacción, ya que se genera el doble de volumen de hidrógeno que de oxígeno (en condiciones ideales y ausencia de reacciones secundarias). El balanceado del nivel se consigue mediante válvulas reguladoras, que ventean el hidrógeno o el oxígeno para mantener en ambos separadores el mismo volumen de gas. El control cuidadoso de los niveles es un factor clave en la seguridad del sistema, ya que un paso brusco de electrolito/gas de un tanque al otro generaría una mezcla explosiva (hay que tener en cuenta que el hidrógeno y el oxígeno reaccionan de forma espontánea).

### **Subsistemas de refrigeración**

Habitualmente se trabaja a potenciales de celda superiores al potencial termoneutro, por lo que se emite calor al entorno. Por este motivo, a nivel industrial será necesario refrigerar el electrolito para mantener la temperatura de operación.

### **Subsistema de alimentación de agua**

Para una operación en continuo, se dispone de un tanque auxiliar de agua desionizada, que repone el agua consumida en la electrolisis. Hay que tener en cuenta que el consumo neto en la reacción, según la reacción global ( $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$ ), es de un mol de agua por cada mol de hidrógeno y  $1/2$  mol de oxígeno producidos, por lo que conforme se va consumiendo el agua, el electrolito se irá concentrando en iones  $OH^-$ , por lo que se debe alimentar con agua pura el sistema, para mantener así constante la concentración de KOH (o NaOH).

### **Sistema de purificación**

Cuando el hidrógeno se ha producido mediante electrolisis del agua, las impurezas que mayoritariamente contiene son agua y oxígeno. Para conseguir hidrógeno de alta pureza es necesario eliminar estas impurezas. Para la eliminación del oxígeno residual suelen utilizarse reactores de-oxo, en los que el oxígeno se elimina haciéndolo reaccionar con hidrógeno para formar agua.

A su vez, el agua se separa del hidrógeno haciéndolo pasar por condensadores, filtros de coalescencia y desecantes. Aun pasando por este proceso, a nivel industrial es difícil eliminar por completo la humedad que contiene el gas. Dado que al aumentar la presión se favorece la condensación del agua, el hidrógeno puede ser comprimido en una etapa posterior para eliminar esta humedad residual.

### **Control de calidad del electrolito**

El control de la concentración de electrolito puede realizarse, por ejemplo, de forma indirecta mediante medida de la densidad de la disolución. Además, un valor anómalo de concentración de electrolito puede ser una señal de alerta de que existe degradación de materiales en el stack o resto de componentes auxiliares del sistema, ya que si se está produciendo la oxidación de materiales como Fe o Ni en lugar del oxidarse el oxígeno del agua, produciría un aumento de la concentración de  $OH^-$ .

Por otro lado, para controlar que no existe degradación de los materiales, pueden aplicarse técnicas instrumentales de análisis de metales, como absorción atómica u otras.

### **Control de calidad de los gases generados**

Tanto por requerimientos de la aplicación posterior del hidrógeno generado, como por motivos de seguridad, se controla la calidad de los gases generados. Existen equipos en el mercado para la medición en continuo de la concentración de oxígeno (en ppm de  $O_2$ , o % en volumen), y del %humedad presentes en el hidrógeno. De forma análoga pueden medirse las impurezas de hidrógeno y agua en el oxígeno generado.

Ha de tenerse presente, que el rango de inflamabilidad de la mezcla hidrógeno-oxígeno comprende del 4 al 75% de hidrógeno.

### 2.3.4 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se destacan a continuación los aspectos más relevantes a tener en cuenta en la operación de sistemas de electrolisis alcalina:

#### - Recirculación del electrolito:

El flujo constante de electrolito mediante el sistema de recirculación favorece una concentración homogénea del electrolito y mejora el desprendimiento de burbujas de la superficie de los electrodos, lo que evita la disminución de su área activa, reduciendo el sobrepotencial por concentración.

Por otro lado, para evitar la acumulación de burbujas de gas en la superficie de los electrodos, se debe trabajar a densidades de corriente bajas. Ha de tenerse en cuenta por otro lado, que no se debe trabajar a densidades de corriente demasiado bajas, ya que favorecería el crossover de gases a través del diafragma, por lo que el electrolizador debe funcionar por encima de un valor mínimo de densidad de corriente, que garantice la seguridad y el buen funcionamiento del proceso.

#### - Densidad de corriente:

Teniendo en cuenta los factores expuestos anteriormente, se suele trabajar a densidades de corriente entre 200-600 mA/cm<sup>2</sup>.

#### - Temperatura:

Al aumentar la temperatura, el potencial de equilibrio disminuye, y la conductividad del electrolito aumenta, disminuyendo el sobrepotencial óhmico. Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que a temperaturas altas se producen pérdidas excesivas de agua por evaporación, y los materiales del electrolizador sufren mayor deterioro, por lo que se suele trabajar a temperaturas entre 60-80°C.

#### - Presión:

En relación a la presión de trabajo, hay que destacar que la presurización del sistema reduce la formación excesiva de burbujas. No obstante, la eficiencia del sistema no mejora relevantemente en comparación al funcionamiento a presión atmosférica, y en cualquier caso la presión de operación dependerá de las características de diseño del electrolizador y las aplicaciones previstas para el hidrógeno generado. La mayoría de sistemas de electrolisis alcalina suelen trabajar a presiones entorno a 30bar.

- **Concentración del electrolito:** El sobrepotencial óhmico disminuye al aumentar la conductividad iónica del electrolito. En el siguiente gráfico puede observarse como varía la conductividad del electrolito (mS/cm), al aumentar la concentración en peso de KOH.

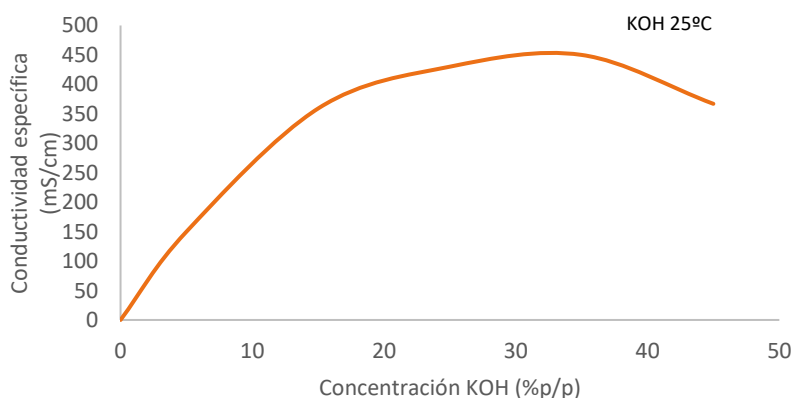


Ilustración 12: Datos experimentales de conductividad de disoluciones de



**KOH de diferente concentración. Fuente: Elaboración propia.**

En el gráfico puede observarse como la conductividad específica (mS/cm) aumenta al aumentar la concentración en peso de KOH, alcanzando un valor máximo entorno al 35%. Un mayor porcentaje de KOH no mejora la conductividad, ya que a elevadas concentraciones existen interacciones entre los iones que dificultan la migración de estos desde el cátodo al ánodo.

Se suele trabajar por tanto con concentraciones de KOH entre el 25-35%.

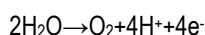
## 2.4 ELECTROLISIS PEM

Durante el proceso de electrólisis del agua PEM, el agua se descompone electroquímicamente en hidrógeno y oxígeno. En este proceso, las moléculas de agua se descomponen inicialmente en el lado del ánodo para producir oxígeno (O<sub>2</sub>), protones (H<sup>+</sup>) y electrones (e<sup>-</sup>). El oxígeno generado se elimina de la superficie del ánodo, los protones restantes pasan a través de la membrana conductora de protones hacia el lado del cátodo y los electrones pasan a través del circuito externo hacia el lado del cátodo. En el cátodo, los protones y los electrones se recombinan para producir gas hidrógeno.

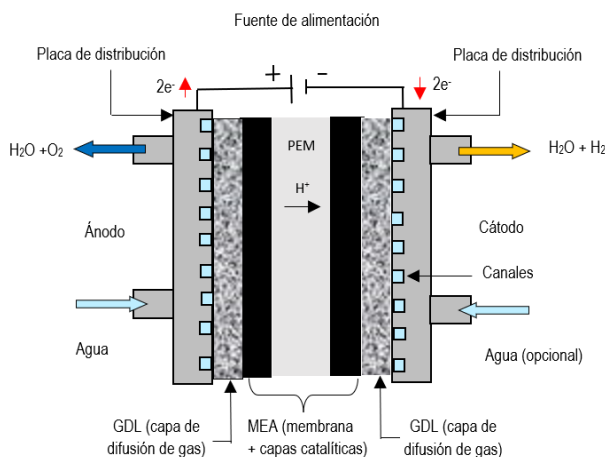
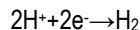
### 2.4.1 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, ocurren simultáneamente las siguientes reacciones:

En el ánodo, el oxígeno del agua se oxida para formar oxígeno gaseoso:



En el cátodo se lleva a cabo la reducción de los iones H<sup>+</sup>, resultando en la producción de hidrógeno gaseoso:



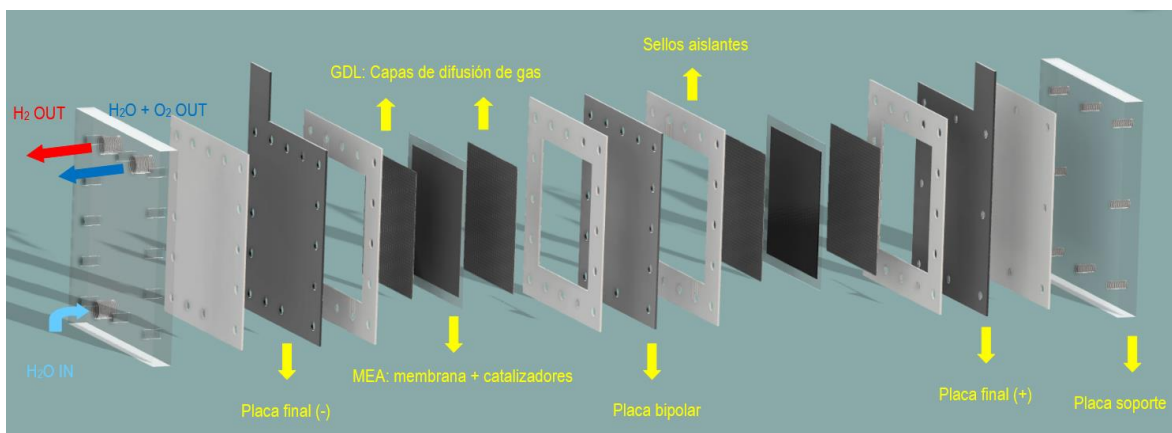
**Ilustración 13: Celda de electrólisis PEM. Fuente: Elaboración propia.**

### 2.4.2 DISEÑO DE UN ELECTROLIZADOR PEM

El uso de metales nobles en la fabricación de los electrólizadores PEM encarece sustancialmente los costes de fabricación, por lo que la investigación se centra en conseguir desarrollar componentes más baratos para que esta tecnología resulte rentable.

Los componentes principales del electrolizador PEM son el conjunto de electrodo de membrana (compuesto por membrana y materiales de electrodo de ánodo y cátodo), las capas de difusión de gas, la placas de separación (placas bipolares y las placa finales).

En la figura siguiente puede verse un ejemplo de configuración de electrolizador PEM de dos celdas:

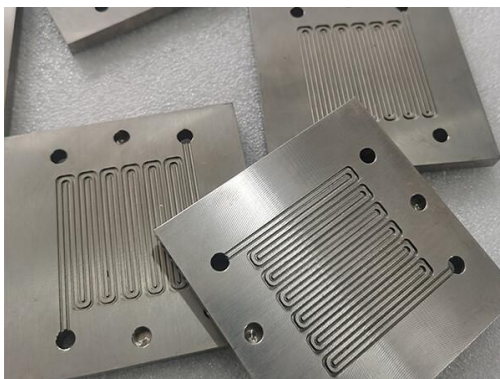


**Ilustración 14: Electrolizador PEM de dos celdas. Fuente: Elaboración propia.**

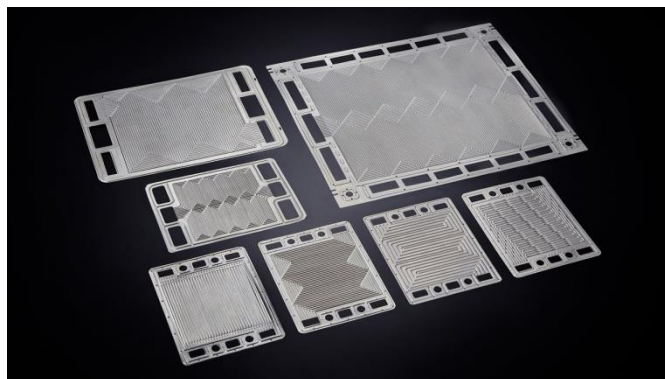
### Componentes del electrolizador PEM:

#### Placas bipolares y placas finales:

Se utilizan placas de titanio recubiertas de platino/oro. Los canales para el desalojo de los gases pueden estar dispuestos en los sellos aislantes, como en el caso del diseño de la figura anterior, o a menudo están mecanizados en las propias placas bipolares y finales. Se muestran a continuación algunas placas comerciales con diferentes diseños de campo de flujo. Para conseguir un desalojo uniforme de los gases y un rendimiento óptimo de la celda, se realizan estudios de fluidodinámica con diferente geometría y disposición de los canales.



**Ilustración 15: Placas bipolares de Titanio. Fuente: [Web Boegger](#)**



**Ilustración 16: Placas bipolares de acero inoxidable. Fuente: [Web Leactech International Co.](#)**

El uso de este tipo de placas es también muy común en el diseño de las pilas de combustible de hidrógeno. En el caso de las pilas, se suelen fabricar de grafito.

## Membrana:

Las membranas de intercambio de protones típicas y comúnmente utilizadas en el mundo son Nafion®, Fumapem®, Flemion® y Aciplex®. Pero la membrana más utilizada es Nafion® (Nafion® 115, 117 y 212), patentado por la empresa Du Pont.

Estas membranas presentan alta conductividad iónica, alta resistencia mecánica y estabilidad química.

En el siguiente apartado se explica la composición, estructura y mecanismo de transporte de iones en el Nafion, así como los métodos para la deposición de catalizadores en la membrana o en las capas de difusión de gas (GDL).

## Capas de difusión de gas (GDL)

La malla porosa de titanio y la tela de carbono sirven como capas de difusión de gas de ánodo y cátodo, respectivamente.

Para asegurar un buen contacto entre las capas de difusión de gas y la membrana, una técnica utilizada es el Hot Press, mediante la cual se prensan en caliente (a unos 130°C) las tres capas: GDL-membrana-GDL (5 capas si tenemos en cuenta las capas de catalizador depositadas sobre la membrana o sobre las GDL).

---

### 2.4.3 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Las membranas de Nafion son membranas poliméricas de ácidos sulfónicos perfluorados. Una de sus propiedades clave es su capacidad para transportar protones. Están constituidas por dos fases, una fase polimérica hidrofóbica y una fase hidrofílica que transporta los protones, gracias al agua absorbida en la membrana que actúa como medio de difusión.

La movilidad de los protones dentro de las membranas de Nafion se debe principalmente a 3 mecanismos:

- **Mecanismo de Grothhus:** Los protones se transportan por medio de una sucesión de saltos entre los puentes de hidrógeno de las moléculas del agua.

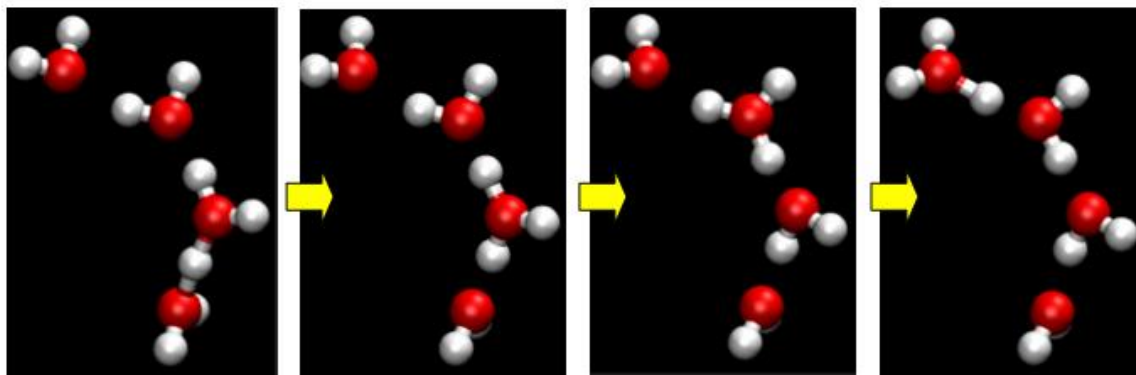


Ilustración 15: Mecanismo de Grothhus. [Adaptado de: Matt K. Petersen. Public domain](#)

- **Mecanismo de transporte vehicular:** desplazamiento de los protones solvatados por moléculas de agua presentes en el medio desde el ánodo hasta el cátodo.



Ilustración 16: Mecanismo vehicular. Adaptado de: Matt K. Petersen. Public domain

- **Mecanismo de superficie:** Mediante este mecanismo los protones se conducen a través de los grupos funcionales  $\text{SO}_3^-$ . Este mecanismo se origina cuando la humedad en el interior de los canales del polímero es baja. Sin embargo, cuando la humedad en su interior es alta, predominan los mecanismos mencionados anteriormente.

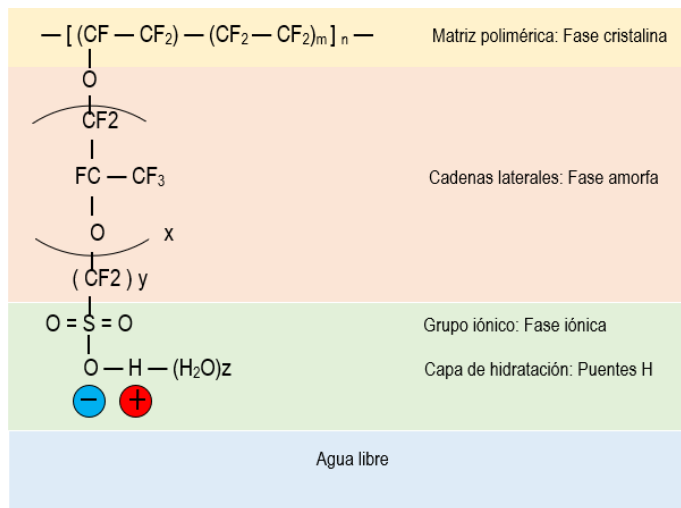


Ilustración 17: Estructura del Nafion. Interacción del grupo sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) con el agua para favorecer la transferencia de protones. Fuente: Elaboración propia.

### Activación de la membrana

Para activar la membrana, se suele hacer un tratamiento con una disolución ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5-1M), con el objetivo de expandir los dominios hidrofílicos y facilitar la interconexión entre ellos, aumentando la capacidad de absorción de agua y facilitando por tanto el transporte de los protones. El tratamiento protona los grupos sulfonados y degrada partes del polímero pertenecientes a la fase hidrofóbica lográndose así una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos.

### Incorporación del catalizador en la MEA

La membrana, tratada con un ionómero ácido, limita el uso de catalizadores a metales de transición raros que ofrecen un comportamiento estable en estas condiciones, tales como rodio, rutenio, platino, iridio y sus óxidos. En la tecnología actual, se utiliza platino soportado en carbono para el cátodo e  $\text{IrO}_2$  para el ánodo. La investigación actual se centra en buscar electrocatalizadores que mejoren la eficiencia de ambos procesos y reduzcan los costos asociados.

Existen dos métodos para la incorporación del catalizador en la MEA: la incorporación del catalizador en la capa de difusión de gas (GDL) o en la membrana.

En la primera opción, el catalizador se incorpora en la GDL, formando el Electrodo de Difusión de Gas (GDE).

En la segunda opción, el catalizador se soporta directamente en la membrana, formando la membrana recubierta de catalizador (CCM: Catalyst Coated Membrane). Existen varias técnicas para formar una CCM, tales como pulverización,

cepillado, electrodeposición, impresión por chorro de tinta y pulverización ultrasónica. El objetivo común de estas técnicas es lograr un uso más eficiente del catalizador sin reducir el rendimiento de la celda

#### Preparación de la Tinta de Catalizador

Para incorporar el catalizador, se debe hacer una tinta (o suspensión), cuya composición más común incluye los siguientes componentes:

- **Catalizador:** Generalmente se utiliza IrO<sub>2</sub> en el ánodo y Pt soportado en carbono grafitizado de alta superficie en el cátodo.
- **Ionómero:** se utiliza una solución de Nafion para aumentar la zona de reacción, la conductividad y el rendimiento del catalizador. Actúa como agente aglutinante y conductor.
- **Agente de mezcla:** se utiliza un disolvente (por ejemplo: alcohol isopropílico) para mezclar los compuestos sin dañarlos. Este agente de mezcla se elimina durante la fabricación de la CCM.
- **Otros:** dependiendo de la técnica utilizada, se pueden añadir algunos compuestos; por ejemplo, se puede usar nitrógeno para evitar problemas de ignición.

#### 2.4.4 BALANCE DE PLANTA

El balance de planta y las condiciones de operación de un electrolizador PEM se explicarán con detalle en el siguiente tema, por lo que solo se destacan aquí algunos aspectos principales.

Para los electrolizadores PEM, existen dos tipos de configuraciones:

- PEM de presión diferencial: En este caso existe una diferencia de presión entre los dos lados del stack (ánodo y cátodo), ya que se presuriza únicamente el lado de cátodo, donde se produce el hidrógeno.
- PEM de presión balanceada: Ambos lados del stack están presurizados. Se controla la diferencia de presión entre ambos lados.

Se destacan algunas ventajas e inconvenientes de los **electrolizadores PEM de presión diferencial**:

Ventajas	Inconvenientes
Reducción de costes: No es necesaria la bomba de presurización del agua y el compresor de H <sub>2</sub> posterior.	Aumenta la difusión del hidrógeno del cátodo al ánodo, reduciéndose la eficiencia farádica del sistema.
El oxígeno sale a presión atmosférica: Mayor seguridad y reducción de costes.	Para reducir esta difusión, se usan membranas más gruesas, lo que produce una pérdida de eficiencia debido a mayores resistencias: mayores costes.
El hidrógeno obtenido contiene menos humedad (mayor presión favorece la condensación del agua): reducción de costes para deshumidificar el hidrógeno.	

#### 2.4.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación básicas son las siguientes:

- **Temperatura:** La temperatura de trabajo suele estar entre 50 y 80°C.
- **Presión:** Se trabaja a una presión de hasta 35 bar.

- **Densidad de corriente:** La densidad de corriente alcanza hasta 2000mA/cm<sup>2</sup>.
- **Requisitos del agua de proceso:** Los electrolizadores PEM requieren valores de conductividad del agua en torno a 0,1 μS/cm, para asegurar la eficiencia del proceso y evitar la degradación de las membranas. Se suele utilizar agua de calidad tipo I, según las normas ASTM. Por este motivo se requiere de un sistema previo de purificación del agua de red, que en líneas generales constará de 3 fases: pretratamiento, ósmosis inversa y desionización.
- **Recirculación del agua:** En el diseño típico de los electrolizadores tipo PEM, se recircula el agua de la parte anódica del stack.

## 2.5 ELECTROLISIS AEM

La electrólisis del agua AEM es una tecnología electroquímica de división del agua que utiliza membranas de intercambio aniónico. La reacción electroquímica consta de dos semirreacciones: la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Inicialmente, en el lado del cátodo, las moléculas de agua se reducen a hidrógeno (H<sub>2</sub>), que se libera desde la superficie del cátodo. Los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) difunden hacia el lado del ánodo a través de la membrana de intercambio iónico bajo la atracción de la carga positiva del ánodo y los electrones se transportan al ánodo a través del circuito externo. En el lado del ánodo, los iones de hidróxido se oxidan dando lugar a oxígeno gaseoso, liberando electrones que circulan a través del circuito externo hasta el cátodo.

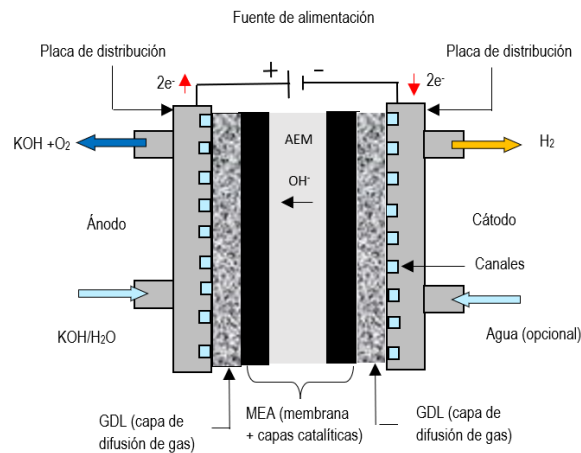
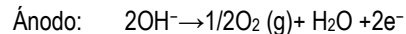
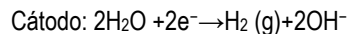


Ilustración 18: Celda de electrolisis AEM. Fuente: Elaboración propia.

### 2.5.1 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Las reacciones químicas son las mismas que en la electrolisis alcalina:



### 2.5.2 DISEÑO DE UN ELECTROLIZADOR AEM

Generalmente, los componentes del electrolizador de agua AEM son: membrana (membrana de intercambio aniónico), material de electrodo, colector de corriente (GDL/PTL/capa de difusión de gas), placa de separación (placa bipolar) y placa final.

**Membranas:** Las membranas de intercambio aniónico típicas son las membranas de intercambio iónico de amonio cuaternario, concretamente Sustanion®, Fumasep y Fumatech.

**Catalizadores:** Los materiales de electrodos positivos y negativos de uso común son electrocatalizadores a base de metales de transición, especialmente materiales de aleación de níquel y NiFeCo.

**Capas de difusión de gas (GDL):** Se utilizan espuma de níquel/malla porosa de níquel y tela de carbono como capas de difusión de gas de ánodo y cátodo.

**Placas bipolares y placas terminales:** Están fabricadas en acero inoxidable y separadores de acero inoxidable niquelado respectivamente.

## 2.6 ELECTROLISIS DE ÓXIDO SÓLIDO

La electrólisis de óxido sólido es una tecnología emergente que se distingue de otras tipologías de electrólisis principalmente por su alta temperatura de operación, que oscila entre 800 y 1,000 °C. Esta temperatura elevada mejora significativamente la eficiencia del proceso, ya que acelera la reacción química, lo que se traduce en un menor consumo energético. Mientras que un electrolizador de baja temperatura puede alcanzar eficiencias máximas del 85%, uno de alta temperatura puede llegar hasta el 92%.

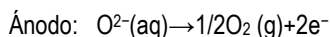
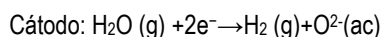
Otras ventajas de este tipo de electrolisis se deben a la salida de los gases a alta presión, y que la exigencia de calidad del agua es menor.

A estas temperaturas, el agua alimentada al electrolizador se introduce en forma de vapor sobrecalentado. El vapor de agua se reduce en el cátodo, produciendo H<sub>2</sub> gaseoso y aniones O<sup>2-</sup>. Los iones oxígeno migran del cátodo al ánodo, atravesando el material cerámico (electrolito) que separa los dos lados de la celda, donde se oxidan para formar O<sub>2</sub> gaseoso y se liberan electrones que circulan a través del circuito externo, hasta llegar al cátodo donde se produce la reducción.

Esta tecnología promete una mayor eficiencia energética y la posibilidad de utilizar materiales menos costosos, haciendo de la electrólisis de óxido sólido una opción atractiva para la producción de hidrógeno en el futuro.

### 2.6.1 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Las reacciones químicas principales en el cátodo y el ánodo son las siguientes:



### 2.6.2 DISEÑO DE UN ELECTROLIZADOR DE ÓXIDO SÓLIDO

La membrana cerámica utilizada en la electrolisis de óxido sólido está compuesta por zirconia (ZrO<sub>2</sub>) estabilizada con ytrio y óxidos de escandio. Este material muestra una excelente conductividad iónica a altas temperaturas. Los componentes principales del sistema incluyen placas bipolares de acero inoxidable y manganita recubierta con el electrolito de zirconia. La operación a altas temperaturas elimina la necesidad de catalizadores, permitiendo el uso de electrodos más económicos.

---

### 2.6.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN

En la electrolisis de óxido sólido, la temperatura de trabajo suele estar entre 800 y 1000°C, y se trabaja a presiones bajas (de 1 a 5 bar), y la densidad de corriente alcanza hasta 2000mA/cm<sup>2</sup>.