



Trabajo Fin de Máster

Desarrollo de un modelo de funcionamiento para un
electrolizador tipo PEM integrado en una instalación
híbrida solar-hidrógeno

Development of an operating model for a PEM-type
electrolyzer integrated in a hybrid solar-hydrogen
installation

Autor

José Ángel Bernad Pérez

Directoras

Begoña Peña Pellicer
Eva M^a Llera Sastresa

MÁSTER DE ENERGÍAS RENOVABLES Y EFICIENCIA ENERGÉTICA

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
2021

ABSTRACT

La generación de hidrógeno mediante procesos electrolíticos representa una solución prometedora al reto de almacenamiento de energía producida mediante fuentes renovables, ya que en todo su ciclo no se generan subproductos nocivos.

Para que resulte práctico su despliegue a gran escala, el coste de la generación de H_2 debe reducirse considerablemente. A tal efecto, es fundamental conocer en profundidad y con precisión cómo operan estas tecnologías desde el punto de vista teórico para poder posteriormente, aplicar dicho conocimiento a futuras instalaciones, garantizando su funcionamiento en las mejores condiciones de operación.

En numerosos artículos de la bibliografía (Espinosa-López et al. (2018), Abdin et al. (2015)), se han desarrollado modelos teóricos de funcionamiento que son capaces de trazar todos los aspectos del electrolizador. Sin embargo, muchos de los parámetros característicos de los equipos resultan difíciles de cuantificar.

En este Trabajo se va a desarrollar una metodología basada en herramientas estadísticas como son el diseño de experimentos y el análisis factorial, para estudiar la influencia de aquellos parámetros del modelo numérico que son desconocidos. Para ello se ejecutarán 32 experimentos con software matemático y se procesarán los datos con software estadístico. Con la información obtenida, se pretende ajustar dicho modelo en base a los resultados obtenidos durante las pruebas experimentales, empleando el electrolizador disponible en el Área de Máquinas y Motores Térmicos en condiciones de conexión a red y conexión a un sistema fotovoltaica.

AGRADECIMIENTOS

Como preámbulo a este Trabajo Fin de Máster (TFM) quiero agradecer en primer lugar su apoyo y colaboración a Doña Begoña Peña Pellicer y a Doña Eva Llera Sastresa, Directoras de este Proyecto Final de Máster.

Y por supuesto, a mi familia su apoyo incondicional. Ellos han hecho posible que haya llegado hasta aquí al dedicar buena parte de su vida y recursos a mi formación y desarrollo personal.

ÍNDICE GENERAL

Abstract	II
Agradecimientos	III
ÍNDICE GENERAL	VI
Índice de figuras	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Motivación	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Contenidos	5
2. CASO DE ESTUDIO	7
2.1. Equipos empleados	8
2.2. Alternativas para la medida del consumo de agua en el electrolizador	11
3. METODOLOGÍA	13
3.1. Modelo electroquímico del electrolizador	13
3.1.1. Fundamento teórico	13
3.1.2. Resumen de variables y parámetros	17
3.2. Metodología de los ensayos experimentales	19
3.2.1. Objetivos de los ensayos	19
3.2.2. Medición de variables	19
3.2.3. Procedimiento y descripción del plan de pruebas	21
3.3. Modelo estadístico: análisis factorial de cinco variables	24
4. RESULTADOS	27
4.1. Resultados de las pruebas experimentales	27
4.1.1. Comportamiento del electrolizador	28

4.1.2. Curvas características	31
4.2. Resumen del análisis de linealidad	31
4.3. Resultados del análisis factorial de cinco variables	33
4.3.1. Análisis de los efectos principales	35
4.3.2. Análisis de la interacción entre factores	35
4.3.3. Análisis de la magnitud de los efectos: gráficas de Pareto	37
4.4. Resultados del modelo numérico	38
4.4.1. Ajuste de parámetros	38
4.4.2. Validación experimental del modelo	41
5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	45
5.1. Líneas futuras	48
Bibliografía	49
Anexos	51
A. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE) Y EL ANÁLISIS FACTORIAL	53
B. ANÁLISIS NUMÉRICO DE LA LINEALIDAD DE LOS FACTORES	57
B.1. Elección de los rangos de valores	57
B.2. Estudio de linealidad los factores	59
C. ANÁLISIS FACTORIAL A DISTINTAS DENSIDADES DE CARGA	63
D. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LOS EQUIPOS	67
D.1. Módulos fotovoltaicos RSM72-6-335P	67
D.2. Inversor Phoenix 24/800W Victron Energy	68
D.3. Regulador MPPT 100/50 Victron Energy	68
D.4. Baterías Kaise Solar AGM 12V 250 Ah	69
D.5. Electrolizador PEM de Green MH_2	70
D.6. Báscula KERN CFS 30K0.5	71

Índice de figuras

2.1.	Sistema híbrido de generación eléctrica empleado durante el proyecto.	8
2.2.	Electrolizador PEM modelo <i>Hart</i> de <i>GREEN MH₂</i> empleado para el presente Proyecto.	9
2.3.	a) Tanque de almacenamiento de hidrógeno de 70 litros, empleado durante las pruebas experimentales del proyecto. b) Manómetros colocados a la entrada del equipo.	10
2.4.	a) Muestra de la dificultad para leer con precisión el nivel de agua en el depósito (En el instante de la fotografía el agua se encuentra en torno a la marca del litro). b) Método de medida del consumo de agua implementado, colocando el electrolizador sobre la báscula de precisión KERN CFS 30K0.5.	11
3.1.	Esquema del experimento base diseñado para el análisis factorial de 5 variables de este Trabajo.	26
4.1.	a) Evolución del consumo de agua [g] durante el transcurso de las pruebas. b) Evolución de la producción de hidrógeno [g] durante el transcurso de las pruebas. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).	28
4.2.	Evolución del caudal de hidrógeno producido [Nl/h] para los ensayos: a) I=2 A, I=4 A, I=6 A b) I=8 A, I=10 A, I=12 A. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).	29

4.3.	a) Tensión de celda [V] y potencia [W/cm^2] a la entrada en función de la densidad de corriente en las celdas [mA/cm^2]. b) Caudal de hidrógeno promedio en estado estacionario [Nl/h] y rendimiento eléctrico del electrolizador en función de la densidad de corriente en las celdas [mA/cm^2]. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).	31
4.4.	Efectos principales de los parámetros objeto del análisis sobre la tensión de celda ($i = 240 mA/cm^2$).	35
4.5.	Resultados de las interacciones de los parámetros objeto del análisis sobre la tensión de celda ($i = 240 mA/cm^2$).	36
4.6.	Gráfica de Pareto para el análisis de influencia de parámetros sobre la tensión de celda ($i = 240 mA/cm^2$).	37
4.7.	Evolución del coeficiente de transferencia de carga en función de la densidad de corriente aplicada. En discontinuo, la curva polinómica de ajuste ($R^2 = 0,9991$).	39
4.8.	Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva $i - u_{cell}$	41
4.9.	Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva $i - potencia$ por unidad de área de las celdas.	42
4.10.	Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva $i - Caudal$ promedio de hidrógeno. Ajuste lineal de los resultados experimentales ($R^2=0.9943$).	43
A.1.	Esquema general de un experimento (Montgomery, 2017).	54
B.1.	a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor $i_{0,an,std}$ [A/cm^2]. b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9459$	60
B.2.	a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor α_{an} . b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9714$	61
B.3.	a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor $\sigma_{mem,std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]. b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9325$	61
B.4.	a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]. $R^2 = 0,98$. b) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]. $R^2 = 0,9985$	62

C.1. Efectos principales de los parámetros objeto del análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ c) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$	64
C.2. Resultados de las interacciones de los parámetros objeto del análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$	65
C.3. Gráficas de Pareto para el análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ c) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$. . .	66

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La naturaleza sostenible de la energía solar junto con su potencial como recurso inagotable y la reducción de los costes de los equipos, han motivado un rápido incremento en el despliegue de plantas de generación fotovoltaica a escala comercial en los últimos años (VDMA-Photovoltaic, 2020). A medida que la capacidad instalada de esta tecnología sigue creciendo, las alternativas rentables de almacenamiento de energía serán fundamentales para mitigar la intermitencia del recurso solar y para mantener la estabilidad de la red eléctrica (?).

La generación de hidrógeno mediante procesos electrolíticos representa una solución prometedora a estos retos ya que el H_2 puede almacenarse, transportarse y consumirse sin generar subproductos nocivos. Sin embargo, el coste del hidrógeno producido por electrólisis sigue siendo significativamente mayor que el producido por medio de combustibles fósiles (Abbasi and Abbasi, 2011; Balat, 2008; Nowotny et al., 2005).

Para que resulte práctico su despliegue a gran escala, el coste de la generación de H_2 debe reducirse considerablemente. A tal efecto, es fundamental conocer en profundidad y con precisión cómo operan estas tecnologías desde el punto de vista teórico para poder posteriormente, aplicar dicho conocimiento a futuras instalaciones, garantizando su funcionamiento en las mejores condiciones de operación.

En esta línea se lleva trabajando varios años en el Área de Máquinas y Motores Térmicos de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura. A través del proyecto *ALENOXY-PtG* de I+D+i de las líneas prioritarias de la RIS3 Aragón y de ex-

celencia de carácter multidisciplinar para el periodo 2018-2020, cofinanciado con el Programa Operativo Feder Aragón 2014-2020, se diseñó e instaló un sistema híbrido de generación eléctrica formado por un sistema fotovoltaico y un electrolizador PEM. De esta manera ha sido posible la realización de los ensayos experimentales para la validación y ajuste de un modelo de operación.

En numerosos artículos de la bibliografía (Espinosa-López et al. (2018), Abdin et al. (2015)), se han desarrollado modelos teóricos de funcionamiento que son capaces de trazar todos los aspectos del electrolizador, incluyendo también las pérdidas causadas en sus distintos componentes (pérdidas por la resistividad de los elementos conductores, por los gradientes de concentración en los electrolitos, por la cinética de las reacciones...). Todas ellas quedan modeladas por medio de la tensión de celda (u_{cell}), que no es sino la suma de la tensión en circuito abierto de la pila con todas las sobretensiones causadas por cada uno de los factores que afectan a su comportamiento (Ecuación 1.1).

$$u_{cell} = u_{ocv} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (1.1)$$

Sin embargo, en las ecuaciones que modelan estas sobretensiones, se incluyen parámetros relacionados con los materiales o con el comportamiento electroquímico de las celdas que resultan difícilmente cuantificables, incluso para el propio fabricante.

Es por este motivo que a pesar de que sí se tenga caracterizado el comportamiento del equipo, no sea posible obtener valores precisos para estos parámetros característicos y por tanto, alcanzar modelos fiables y válidos experimentalmente.

Ante dicha problemática, el presente Trabajo pretende desarrollar y validar con ensayos de operación realizados en base a metodología propia, un modelo numérico que caracterice en su totalidad el funcionamiento electroquímico del electrolizador.

1.1. Motivación

En proyectos previos del Grupo, se aplicaron modelos numéricos para el electrolizador PEM disponible en el Área. Sin embargo, no resultó posible la validación experimental del mismo debido a las dificultades técnicas para la realización de los ensayos experimentales y a la incertidumbre a la hora de caracterizar algunos de los parámetros ya mencionados.

La solución aplicada en algunos trabajos de investigación para determinar dichos parámetros consistía en establecer rangos de valores válidos en función del tipo de tecnología de electrólisis, de los rangos de temperatura de trabajo o de los materiales empleados en los electrolitos, electrodos y sus catalizadores (Espinosa-López et al., 2018). Sin embargo, no dejaban de ser valores aproximados que se ajustaban de manera adecuada para un equipo concreto trabajando en unas condiciones determinadas, pero que no tenían necesariamente por qué ser extensibles a otros electrolizadores de la misma tecnología.

Por esta razón, en el presente Proyecto se propone una metodología basada en métodos estadísticos que permita en primera instancia, conocer a cuáles de todos los factores no cuantificados se ha de prestar especial atención por ser más influyentes, y tras ello, poder realizar un ajuste de manera precisa y lo más optimizada posible del modelo numérico, empleando los resultados de los ensayos experimentales realizados con el electrolizador.

La herramienta estadística empleada es el análisis factorial. Un análisis factorial completo es un experimento en el que se consideran un número determinado de factores cuya influencia sobre una variable de interés es desconocida. Para cada uno de estos factores, se establecen distintos valores o niveles y se ejecutan el número correspondiente de ensayos tal que queden cubiertas todas las posibles combinaciones entre ellos. De esta manera, con este tipo de análisis se puede estudiar el efecto de cada factor sobre la variable respuesta y cómo pueden llegar a influir sobre ella.

Sin embargo, este método supone una elevada inversión en recursos y tiempo si los numerosos ensayos a realizar se tienen que hacer empíricamente en unas instalaciones o laboratorios, pero se convierte en el método idóneo cuando los experimentos se ejecutan computacionalmente, bien aplicando modelos numéricos o mediante simulación. Precisamente gracias al exponencial desarrollo de la potencia de los procesadores, esta herramienta estadística goza a día de hoy de un alto grado de expansión en campos de estudio muy diversos.

Por estos motivos, el análisis factorial aplicado al objeto del Proyecto permite de una manera sencilla y optimizada saber cuáles de los parámetros característicos de los equipos que aparecen en las ecuaciones de los modelos tienen una mayor influencia, y por tanto, cómo se deben modificar todos en conjunto con el fin de lograr un ajuste preciso entre el modelo numérico y los resultados experimentales.

1.2. Objetivos

El objetivo global de este Proyecto es el desarrollo y validación experimental de un modelo de funcionamiento para el electrolizador PEM disponible en el Área de Máquinas y Motores Térmicos. Para ello, se empleará el software matemático Engineering Equation Solver (*EES*) para el cálculo numérico del modelo y el software estadístico *Minitab* 19 para el análisis de influencia.

Tanto el modelo numérico como la metodología desarrollada para el presente Trabajo se validará en base a los siguientes datos:

- Medidas obtenidas durante los ensayos experimentales realizados el 22 de octubre y el 12 de noviembre de 2021 con el electrolizador PEM en condiciones de conexión a red.
- Medidas obtenidas durante los ensayos experimentales realizados el 15 de noviembre de 2021 con el electrolizador PEM conectado al sistema fotovoltaico.

De esta manera, y con el propósito de alcanzar el objetivo global, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Identificación de aquellos parámetros del modelo numérico cuya cuantificación es desconocida y de las variables necesarias para el ajuste y validación del modelo.
- Diseño y desarrollo de un análisis de la influencia de los parámetros con valores desconocidos, basado en métodos estadísticos. Obtención de conclusiones válidas para el ajuste del modelo numérico.
- Elección del método de medición de consumo de agua en el electrolizador más adecuado a las características del equipo.
- Desarrollo de un plan de pruebas que garantice la validez y repetibilidad de los resultados y se ajuste a los equipos de medición disponibles.
- Ejecución de ensayos experimentales y obtención de resultados válidos para distintas condiciones de operación. Obtención de las curvas características del electrolizador.
- Ajuste del modelo numérico a los resultados experimentales. Para ello se empleará la información obtenida durante el análisis de influencia.

- Validación experimental del modelo mediante la ejecución de ensayos experimentales válidos para distintas condiciones de operación, empleando el sistema híbrido de generación (módulos fotovoltaicos y electrolizador PEM). Obtención de las curvas características del electrolizador.

1.3. Contenidos

La memoria de este Trabajo Fin de Máster está compuesta por cinco capítulos y cuatro apéndices. El primer Capítulo es la introducción, donde se presenta el papel de las tecnologías del hidrógeno en el actual contexto global y se explica la motivación y los objetivos para la realización de este Proyecto. En el segundo Capítulo se explica el caso de estudio y se presentan las características de los equipos que se van a emplear.

El Capítulo 3 está dedicado al desarrollo de la metodología seguida en cada uno de los ámbitos que intervienen en el presente Trabajo: fundamento teórico, ensayos experimentales y modelo estadístico. Los resultados obtenidos para cada una de las partes así como la validación del modelo se muestran en el Capítulo 4.

Por último, en el quinto Capítulo se presentan las conclusiones obtenidas y se establecen posibles futuras líneas de investigación tras este Proyecto.

En el Apéndice A se desarrolla el fundamento teórico de los métodos estadísticos empleados. En el Apéndice B se hace un estudio para la comprobación y justificación de la linealidad de los parámetros que intervienen en el análisis estadístico de influencia y se establecen los rangos para cada uno de ellos. En el Apéndice C se recogen los resultados de los análisis de influencia para distintas condiciones de operación. Para terminar, en el Apéndice D se incluyen las características técnicas de todos los equipos empleados durante la fase de pruebas del proyecto.

Capítulo 2

CASO DE ESTUDIO

El modelo matemático de funcionamiento de un electrolizador PEM incluye una serie de parámetros relacionados con los materiales de algunos de sus componentes y con el comportamiento electro-químico de los electrodos. Estos son determinantes para la cuantificación del potencial eléctrico de las celdas y por ende, para la modelización del funcionamiento del electrolizador.

Sin embargo, resulta complejo caracterizar de manera completa y exacta estos atributos ante la dificultad para conseguir esos valores por parte del fabricante del equipo, bien por secreto profesional o por la imposibilidad técnica para su cuantificación. Los datos publicados en la bibliografía en este sentido, varían en un rango amplio, por lo que se hace necesario un ajuste experimental y un estudio sobre cómo afectan dichos parámetros sobre las variables del modelo.

El presente Trabajo se ha centrado en plantear un análisis en profundidad de la influencia de aquellos parámetros con mayor incertidumbre con el fin de facilitar y aproximar lo más posible el ajuste empírico del modelo sin el desarrollo de extensas series de ensayos experimentales ni costosas técnicas.

Para ello se ha optado por el empleo de una herramienta estadística como lo es el diseño de experimentos (DOE), que de la mano del análisis factorial aplicado al modelo numérico permita discernir cuáles son los parámetros a los que prestar mayor atención a la hora de su ajuste. La ventaja que a priori esta técnica presenta, es la optimización en cuanto a tiempo y recursos necesarios para validar el modelo numérico, ya que se reducen considerablemente las pruebas experimentales a realizar

gracias al empleo de cálculo computacional.

A continuación se pasan a describir los equipos utilizados durante las pruebas experimentales destinadas a obtener los resultados con los que realizar el ajuste y validación del modelo, empleando estas herramientas.

2.1. Equipos empleados

El sistema híbrido de generación eléctrica objeto del presente Proyecto es propiedad de la Universidad de Zaragoza y fue adquirido en el marco del proyecto *ALENOXY-PtG* de I+D+i de las líneas prioritarias de la RIS3 Aragón y de excelencia de carácter multidisciplinar para el periodo 2018-2020, cofinanciado con el Programa Operativo Feder Aragón 2014-2020.



Figura 2.1: Sistema híbrido de generación eléctrica empleado durante el proyecto.

En la fotografía de la Figura 2.1 pueden verse los distintos elementos que forman la instalación a estudio. El generador fotovoltaico está formado por dos paneles fotovoltaicos de $335 W_p$ ($670 W_p$ en total) conectados en paralelo. La corriente producida en los módulos llega al regulador fotovoltaico, que es el encargado de

cargar y descargar las baterías sin sobrecargar el sistema. Éste soporta una tensión de entrada de 100 V y una intensidad máxima de 50 A.

El regulador alimenta al inversor, en el que se transforma la corriente continua en alterna para poder abastecer los consumos, en este caso el electrolizador. Finalmente con el fin de evitar que los picos de generación lleguen directamente al electrolizador, el sistema fue dimensionado con unas baterías de litio de capacidad prevista para 1.5-2 días de autonomía.

La tecnología escogida para el electrolizador fue la de electrolito polimérico en estado sólido (PEM). De las distintas opciones de electrolizadores comerciales, el que mejor se adaptaba a los requisitos del proyecto era el modelo *Hart* de la empresa *GREEN MH₂* (Figura 2.2).



Figura 2.2: Electrolizador PEM modelo *Hart* de *GREEN MH₂* empleado para el presente Proyecto.

Se trata de un modelo de potencia máxima 400 W, con una producción nominal de hidrógeno de 66 *Nl/h*. Opera con agua desionizada ASTM tipo 2 que se suministra

a través de un depósito integrado en el propio equipo. Algunas de las características más relevantes del equipo se recogen en la Tabla 2.1. El resto de especificaciones técnicas para este y los demás equipos se recogen en el Apéndice D.

Características	Valor
Potencia	400 W
Caudal nominal de H ₂	66 Nl/h
Número de celdas (n_{cell})	24
Área de cada celda (A_{cell})	25 cm ²
Catalizador de los electrodos	Titanio
Presión de salida del H ₂	6 bar

Tabla 2.1: Características del electrolizador proporcionadas por el fabricante.

El tanque de almacenamiento de hidrógeno empleado es una botella móvil de 70 litros (Figura 2.3-a). Almacena hasta un máximo de 0,42 Nm³ de hidrógeno a la presión máxima de 6 bar. El tiempo de llenado del depósito estimado es de unas 6-7 horas en funcionamiento nominal del electrolizador.

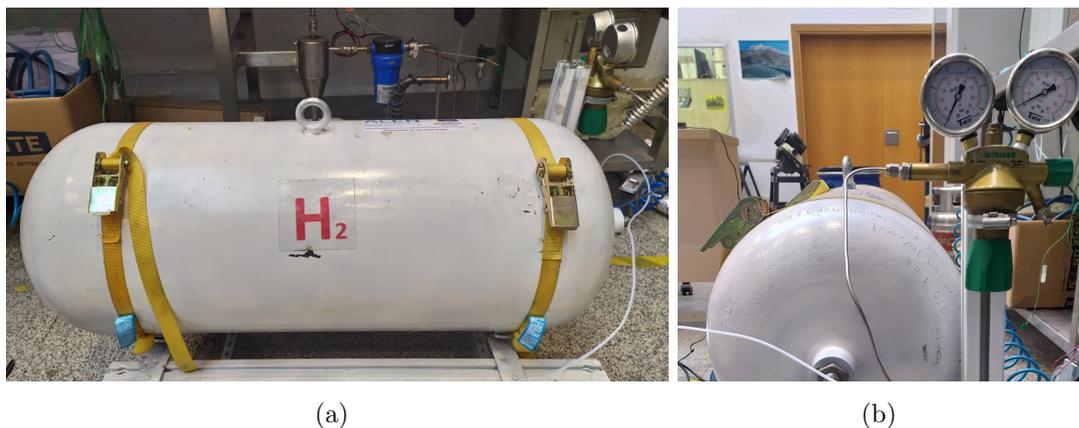
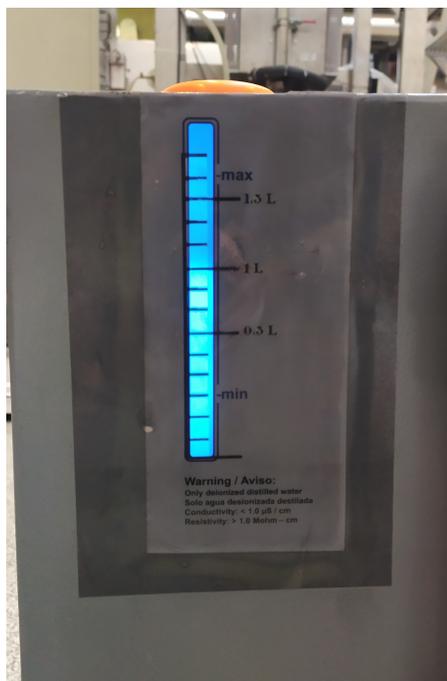


Figura 2.3: a) Tanque de almacenamiento de hidrógeno de 70 litros, empleado durante las pruebas experimentales del proyecto. b) Manómetros colocados a la entrada del equipo.

El depósito cuenta con dos manómetros (Figura 2.3-b): el de la izquierda marca la presión del tanque y el manómetro de la derecha la presión de la manguera de entrada.

2.2. Alternativas para la medida del consumo de agua en el electrolizador

Uno de los problemas con los que se contaba hasta antes del presente Proyecto era la opacidad del material del que estaba hecho el depósito de alimentación del electrolizador, lo cual dificultaba la lectura del nivel de agua conforme avanzaba el proceso de electrólisis (Figura 2.4-a). Esto sumado a la baja resolución de la escala, impedía conocer con precisión la evolución en continuo de la altura del agua en el depósito y por tanto, su consumo.



(a)



(b)

Figura 2.4: a) Muestra de la dificultad para leer con precisión el nivel de agua en el depósito (En el instante de la fotografía el agua se encuentra en torno a la marca del litro). b) Método de medida del consumo de agua implementado, colocando el electrolizador sobre la báscula de precisión KERN CFS 30K0.5.

Una solución barajada para poder leer con mayor claridad el nivel del agua fue la de sacar fuera del electrolizador una vía que, por medio de vasos comunicantes, permitiese ver en todo momento el nivel del depósito. Sin embargo esta solución presentaba varios inconvenientes: en primer lugar este recurso no solucionaba la fal-

ta de resolución asociada a esta técnica de medición; en segundo lugar, el depósito presenta una forma irregular por lo que, ya que se sitúa encastrado en la estructura del electrolizador, resultaba difícil su calibración. Adicionalmente, no se quería manipular el equipo sin las preceptivas indicaciones del fabricante.

Otra alternativa que se contempló fue la adquisición de una sonda por ultrasonidos que, colocada en la boca del depósito, informase de manera continua y con precisión el nivel del agua. Sin embargo, resultó inviable económicamente.

Finalmente, la solución implementada en este Proyecto y la que ha permitido realizar la validación experimental del modelo numérico ha sido el empleo de una báscula industrial de precisión sobre la que colocar el electrolizador durante los experimentos (Figura 2.4-b). De esta manera, conforme avanza la electrólisis la reducción de peso que se produce corresponde al agua consumida para la producción de oxígeno, venteadado directamente a la atmósfera, e hidrógeno, almacenado en un tanque externo y por tanto fuera del ámbito de medida de la báscula. El cálculo indirecto de la cantidad de hidrógeno producido vendrá determinado por la propia reacción estequiométrica y su balance de masa a partir del agua consumida:



$$H_2 \text{ producido [g]} = H_2O \text{ consumido [g]} \cdot \frac{1 \text{ g } H_2}{9 \text{ g } H_2O} \quad (2.2)$$

De esta manera se logra satisfacer el requisito de medida continua y precisa y además, a un coste asequible.

La báscula empleada, modelo KERN CFS 30K0.5 del fabricante *Kern & Sohn GmbH*, tiene una carga máxima de 32 kg y una precisión de $\pm 0,5$ g, unos valores adecuados considerando las dimensiones del equipo y el consumo estimado de agua durante cada prueba (aproximadamente 55 mL de agua cada hora en condiciones nominales de operación). La recogida de datos se ha realizado de manera manual anotando periódicamente a lo largo de las pruebas la evolución de la masa indicada en el display del equipo.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

El presente Trabajo pretende abordar el problema planteado por el sistema híbrido de generación de hidrógeno a través de tres enfoques diferentes con el objeto de desarrollar un modelo de funcionamiento validado.

En primer lugar, es necesario caracterizar teóricamente el electrolizador para conocer en profundidad aquellos factores que determinan su producción y correcto funcionamiento. En segundo lugar, se ha de establecer una metodología estructurada y razonada para la realización de las pruebas experimentales, las cuales han de dotar de validez empírica al modelo numérico. Por último, se debe desarrollar un modelo estadístico de los parámetros característicos de los equipos, aplicando las técnicas de diseño de experimentos (DOE) y análisis factorial que facilite el ajuste teórico-experimental.

Con todo ello, en este capítulo se va a explicar la metodología que se ha seguido durante la realización de este Trabajo para cada uno de los tres ámbitos descritos: teórico, experimental y estadístico.

3.1. Modelo electroquímico del electrolizador

3.1.1. Fundamento teórico

El modelo numérico empleado para la parte electroquímica del electrolizador es una adaptación del desarrollado en Espinosa-López et al. (2018). En dicho artículo, se validaba un modelo numérico aplicado a dos electrolizadores PEM, uno de 100 kW

y otro de 46 kW, aunque se confirmaba como igualmente válido en el rango 20-60 °C y en el rango de presión de 15-35 bar.

Se trata de un modelo semi-empírico acoplado con un modelo dinámico de presión, temperatura y carga operativa del sistema. Éste permite conocer la tensión del stack (u_{cell}) a partir de la corriente aplicada, la temperatura de operación, la presión en el tanque de almacenamiento de H_2 y la presión en el O_2 , que en la instalación objeto del presente Proyecto es la presión atmosférica. Aunque el modelo en sí es para estado estacionario, el electrolizador tiene una conducta transitoria cuando el flujo de calor y los efectos de presión se incorporan al modelo.

La tensión en la celda (u_{cell}) se expresa como la suma de la tensión de circuito abierto (u_{ocv}), la sobretensión de activación (η_{act}), la sobretensión óhmica (η_{ohm}) y la sobretensión de concentración (η_{conc}) (Ecuación 3.1).

$$u_{cell} = u_{ocv} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (3.1)$$

Cada una de ellas corresponde a las pérdidas asociadas a alguno de los elementos que componen la celda. A continuación se pasan a describir brevemente cada una de ellas y las ecuaciones que las modelan numéricamente.

El potencial ideal de reacción en circuito abierto en el estado estándar (u_{ocv}) viene dado por la Ley de Nerst:

$$u_{ocv}(T, p) = u_{rev}(T, p) \cdot u_{ocv}(T, p) = u_{rev}(T) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right) \right] \quad (3.2)$$

donde T es la temperatura del stack [K], considerada como la media entre la temperatura en el flujo de entrada y salida del ánodo, p_{H_2O} es la presión parcial del agua y p_{H_2} y p_{O_2} son la presión parcial (en atm) del hidrógeno y el oxígeno en el separador de gases respectivo. R es la constante de los gases [$J/mol \cdot K$] y F la constante de Faraday [C/mol].

La tensión reversible u_{rev} es función de la temperatura y de la tensión reversible de la celda en condiciones estándar (U_{rev}^0), tal y como se recoge en la Ecuación 3.3. La tensión mínima para iniciar la electrólisis en condiciones estándar es la suma del

potencial de cada semirreacción en ambos electrodos (Tabla 3.1).

	Semirreacción	$U_{rev}^0 (V)$
Ánodo	$H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$U_{rev}^0 = 1,229 V$
Cátodo	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	$U_{rev}^0 = 0,000 V$
Total	$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$U_{rev}^0 = 1,229 V$

Tabla 3.1: Semirreacciones que tienen lugar en los electrodos de un electrolizador PEM. Tensiones reversibles en condiciones estándar para cada semirreacción (U_{rev}^0).

$$u_{rev}(T) = u_{std} - 0,0009 \cdot (T - T_{std}) \quad (3.3)$$

Para el cálculo de las presiones parciales se tienen en consideración las siguientes suposiciones: el agua líquida presenta una presión de vapor que es igual que la presión de saturación de vapor a la temperatura ambiente. En el lado del ánodo, solo aparece en fase gaseosa el oxígeno, y en el cátodo solo aparece en fase gaseosa el hidrógeno. Se supone que no hay difusión de los gases en la membrana y que éstos tienen un comportamiento ideal.

Las presiones parciales se calculan con la ley de Dalton, siendo p_{an} y p_{ca} la presión absoluta medida en el separador de gas del hidrógeno y del oxígeno. p_{H_2O} se calcula utilizando la expresión empírica indicada en la Ecuación 3.6.

$$p_{H_2} = p_{an} - p_{H_2O} \quad (3.4)$$

$$p_{O_2} = p_{ca} - p_{H_2O} \quad (3.5)$$

$$p_{H_2O}(T) = 6,1078 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left[17,2694 \cdot \left(\frac{T - 273,15}{T - 34,85} \right) \right] \quad (3.6)$$

Por su parte, la sobretensión de activación (η_{act}) está relacionada con la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos. La cinética de la ionización de las especies (combustible y oxidante) hacen que parte de la tensión se invierta en conseguir que la propia reacción tenga lugar y se transfieran los electrones desde o hasta el electrodo.

Sin embargo, la sobretensión de activación en el cátodo es mucho más pequeña que la del ánodo, debido a que la cinética es mucho más rápida. Por ello, se puede

simplificar, teniendo solamente en cuenta la tensión de activación en el ánodo, tal y como se indica en la Ecuación 3.7.

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha_{an} \cdot F} \cdot \operatorname{asinh} \left(\frac{i}{2 \cdot i_{0,an}} \right) \quad (3.7)$$

donde α_{an} , coeficiente de transferencia de carga, representa la fracción de carga que se transfiere durante la fase de activación al electrodo y es un valor que a priori se desconoce. $i_{0,an}$ es la densidad de corriente de intercambio en el ánodo.

La densidad de corriente de intercambio depende del tipo de catalizador empleado en los ánodos. En el electrolizador empleado para este Proyecto, los ánodos están catalizados con platino.

Además de la dependencia con el tipo de catalizador empleado, $i_{0,an}$ presenta una dependencia con la temperatura que viene dada por la ecuación de Arrhenius y que se recoge en la Ecuación 3.8.

$$i_{0,an} = i_{0,an,std} \cdot \exp \left(-\frac{E_{Exc}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{std}} \right) \right) \quad (3.8)$$

donde E_{Exc} es la energía de activación requerida para la activación de la reacción en el electrodo (energía de activación de transporte de electrones) y $i_{0,an,std}$ es la densidad de corriente de intercambio a la temperatura y presión de referencia.

Para estos dos parámetros, no se tiene información por parte del fabricante de sus valores. A tal efecto, se desarrollará en el Capítulo 4 el ajuste de los parámetros con mayor incertidumbre en base a las conclusiones obtenidas durante el análisis de influencia de factores.

Por otra parte, la sobretensión óhmica (η_{ohm}) se debe a las caídas de potencial por la circulación de iones y electrones, y responden todas ellas a la ley de Ohm (Ecuación 3.9).

$$\eta_{ohm} = R_{mem} \cdot i \quad (3.9)$$

$$R_{mem} = \frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}} \quad (3.10)$$

donde δ_{mem} es el espesor de la membrana, y σ_{mem} es la conductividad de la misma. Para calcular esta conductividad se utiliza otra ecuación de Arrhenius, donde E_{Pro} es la energía de activación requerida para el transporte de protones en la membrana y $\sigma_{mem,std}$ es la conductividad de la membrana a la temperatura y presión de referencia.

$$\sigma_{mem} = \sigma_{mem,std} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Pro}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{std}}\right)\right) \quad (3.11)$$

Tal y como sucede con E_{Exc} , α_{an} y $i_{0,an,std}$, los valores de E_{Pro} y $\sigma_{mem,std}$ se estudiarán en el análisis de influencia de factores del Capítulo 4.

Por último la sobretensión de concentración (η_{conc}) tiene en consideración la limitación del transporte de masa de los reactivos en los electrodos. A altas densidades de corriente, las burbujas de gases no se evacuan del electrodo a la velocidad que se generan, lo que tiene efectos negativos en el rendimiento del electrolizador. Sin embargo, esta resulta despreciable en los electrolizadores PEM que trabajan con bajas densidades de corriente (García-Valverde et al., 2012; Moldrik et al., 2011), por lo que en el presente Proyecto no se van a considerar.

3.1.2. Resumen de variables y parámetros

En la Tabla 3.2 se recogen a modo de resumen las variables y parámetros del problema que se han empleado par el desarrollo teórico del modelo.

18 DESARROLLO DE UN MODELO FUNCIONAL PARA UN ELECTROLIZADOR PEM

Nombre	Descripción	Unidades
Datos y constantes conocidas		
R	Constante de los gases	$[J/mol \cdot K]$
F	Constante de Faraday	$[C/mol]$
n_{cell}	Número de celdas	
A_{cell}	Área de cada celda	$[cm^2]$
δ_{mem}	Espesor de la membrana	$[cm]$
T_{std}	Temperatura en condiciones estándar	$[K]$
u_{rev}^0	Tensión reversible de la semirreacción en condiciones estándar	$[V]$
u_{std}	Tensión reversible de la celda en condiciones estándar	$[V]$
VARIABLES MEDIDAS		
T	Temperatura de operación	$[K]$
$I_{entrada}$	Corriente a la entrada del electrolizador	$[A]$
$V_{entrada}$	Tensión a la entrada del electrolizador	$[V]$
VARIABLES CALCULADAS		
u_{cell}	Tensión de celda	$[V]$
u_{ocv}	Tensión de circuito abierto	$[V]$
η_{act}	Sobretensión de activación	$[V]$
η_{ohm}	Sobretensión óhmica	$[V]$
η_{conc}	Sobretensión de concentración	$[V]$
u_{rev}	Tensión reversible de la semirreacción	$[V]$
p_{an}	Presión absoluta en el ánodo	$[bar]$
p_{ca}	Presión absoluta en el cátodo	$[bar]$
p_{O_2}	Presión parcial del oxígeno	$[bar]$
p_{H_2}	Presión parcial del hidrógeno	$[bar]$
p_{H_2O}	Presión parcial del agua	$[bar]$
i	Densidad de corriente en la celda aplicada	$[A/cm^2]$
$i_{0,an}$	Densidad de corriente de intercambio en el ánodo	$[A/cm^2]$
R_{mem}	Resistencia de la membrana	$[\Omega \cdot cm^2]$
σ_{mem}	Conductividad de la membrana	$[\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}]$
Parámetros desconocidos		
α_{an}	Coefficiente de transferencia de carga en el ánodo	$[A/cm^2]$
$i_{0,an,std}$	Densidad de corriente de intercambio en el ánodo (estándar)	$[A/cm^2]$
$\sigma_{mem,std}$	Conductividad de la membrana en (estándar)	$[\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}]$
E_{Exc}	Energía de activación para el transporte de electrones en el ánodo	$[A/cm^2]$
E_{Pro}	Energía de activación para el transporte protónico en la membrana	$[A/cm^2]$

Tabla 3.2: Variables, constantes y parámetros empleados en la definición del problema.

3.2. Metodología de los ensayos experimentales

3.2.1. Objetivos de los ensayos

La parte experimental de este Proyecto consiste en la realización de ensayos de funcionamiento del sistema híbrido de generación en los que se miden distintas variables: de consumo de agua, temperatura de operación y variables eléctricas a la entrada del electrolizador.

Estas pruebas tienen un doble objetivo. En primer lugar, se pretende obtener las curvas de funcionamiento a distintas capacidades de carga del electrolizador (distintas intensidades de entrada). De esta manera se logrará conocer con una base empírica la eficiencia del electrolizador para distintas condiciones de operación y por tanto, se podrán extraer conclusiones acerca de qué regímenes de funcionamiento resultarán más adecuados para un electrolizador como el disponible.

Como segundo objetivo, la información obtenida durante las pruebas se empleará para validar el modelo numérico y ajustar todos los parámetros desconocidos en base a las conclusiones extraídas en el análisis de influencia de factores, que se desarrollará en la Sección 3.3. Consecuentemente, esta información permitirá no solo ajustar de manera precisa los valores de esos parámetros característicos que por cuestiones técnicas resultaba complejo llegar a conocer, sino que además, permitirá validar la metodología empleada en este Proyecto, basada en herramientas estadísticas, para conocer la influencia y las interacciones entre los distintos factores que intervienen en el modelado numérico de un electrolizador.

3.2.2. Medición de variables

A continuación se pasan a describir las variables que se pretende monitorizar a lo largo de los ensayos y los equipos o dispositivos con los que se van a tomar estos datos.

En primer lugar, el consumo de agua en el depósito del electrolizador varía conforme avanza el proceso de electrólisis y ésta se va transformando en H_2 y O_2 , de acuerdo con la reacción definida en la Tabla 3.1

Hasta la realización de este Proyecto, no se había podido conocer con exactitud la

evolución del consumo de agua en el electrolizador PEM disponible en el Área, debido a la imposibilidad para poder medir el nivel del depósito durante su funcionamiento (Sección 2.2). Para el presente Trabajo, se ha adquirido una balanza industrial con la que seguir de manera precisa la evolución del contenido del tanque de agua del electrolizador.

En segundo lugar, el display del propio electrolizador informa en todo momento de la evolución de la temperatura de operación y de las variables eléctricas a la entrada del equipo. Estas son corriente ($I_{entrada}$) y tensión de alimentación ($V_{entrada}$). El interés de conocer como evolucionan en el ámbito del presente Proyecto reside en que son las variables que aparecen en el modelo electroquímico desarrollado en Espinosa-López et al. (2018) y que se emplea como referencia para este Trabajo (Sección 3.1).

De acuerdo a las ecuaciones 3.12 y 3.13 y conocidos como lo son el número de celdas en el electrolizador (n_{cell}) y el área de cada celda (A_{cell}), se puede establecer una relación directa con la tensión en la celda (u_{cell}) y por ende, con todas las pérdidas en los distintos componentes de los equipos (ecuaciones desarrolladas en la Sección 3.1). Estas relaciones serán las que se deberán satisfacer para lograr la validación del modelo durante la fase de ajuste de parámetros.

$$u_{cell} = \frac{V_{entrada}}{n_{cell}} \quad (3.12)$$

$$i_{cell} = \frac{I_{entrada}}{A_{cell}} \quad (3.13)$$

Por último y de manera complementaria, se almacenará la información acerca de la producción fotovoltaica durante el ensayo de validación. Aunque no son variables estrictamente necesarias para la consecución del objetivo principal del Proyecto, relacionado con la validación y ajuste empírico del modelo numérico, supone una información valiosa para establecer una relación entre producción fotovoltaica y producción de hidrógeno que puede ser de gran interés para futuros proyectos e implantación de esta tecnología.

La medición de estos valores se realizará de manera autónoma gracias a la plataforma *Victron Connect*, que de manera remota permite recibir datos en tiempo real de cada uno de los componentes del sistema fotovoltaico.

3.2.3. Procedimiento y descripción del plan de pruebas

Para satisfacer los objetivos propuestos en el presente Proyecto, es necesario plantear una serie de ensayos en los que se modifiquen las condiciones de operación del electrolizador.

Sin embargo, por motivos técnicos, no todos los parámetros son susceptibles de ser variados. Por ejemplo, la temperatura de operación a la que se configura el equipo (set-point temperature) afecta de manera directa a los picos de tensión a la entrada del equipo, poniendo en riesgo la integridad de algunos de los componentes. Por esta razón, se ha optado por variar la corriente a la entrada del equipo.

El electrolizador empleado para este Proyecto presenta una etapa de calentamiento antes de ponerse en funcionamiento. Durante aproximadamente 10 minutos, la energía de alimentación se invierte en calentar mediante una resistencia los componentes del equipo hasta alcanzar los 40 °C. Durante este periodo de tiempo no se tomarán medidas.

La duración de cada ensayo vendrá establecida por el régimen de operación definido en cada uno de ellos. El criterio que se ha decidido emplear es el de establecer un error máximo del 2 % entre la incertidumbre dada por la balanza y la producción de hidrógeno a lo largo del ensayo. La elección de este criterio se justifica en base a la escala de la instalación con la que se trabaja y la incertidumbre de la báscula de medida. Los niveles nominales de producción de hidrógeno del equipo son 66 NI/h ($I_{entrada} = 6$ A) y el nivel de resolución de la báscula es de $\pm 0,5$ gramos.

Aplicando un balance de masa a la reacción global del problema (Tabla 3.1), se obtiene que el consumo de agua en estas condiciones ($\dot{Q}_{consumo\ de\ agua}$) es de 53 [g/h]. Para que el máximo error cometido sea del 2 % la duración del ensayo (t_{ensayo}) deberá ser la siguiente:

$$\text{Consumo de agua [g]} = \dot{Q}_{consumo\ de\ agua} [g/h] \cdot t_{ensayo} [h] \quad (3.14)$$

$$\text{Error (\%)} \leq \frac{\text{Resolución de la báscula [g]}}{\text{Consumo de agua [g]}} \cdot 100 \quad (3.15)$$

$$t_{\text{ensayo}} [h] \leq \frac{\text{Resolución de la báscula [g]}}{\text{Error (\%)} \cdot \dot{Q}_{\text{consumo de agua [g/h]}}} \cdot 100 \quad (3.16)$$

$$t_{\text{ensayo}}(I_{\text{entrada}} = 6 \text{ A}) [h] \leq \frac{0,5 [g]}{2\% \cdot 53 [g/h]} = 0,47 [h] = 29 [\text{min}] \quad (3.17)$$

El razonamiento desarrollado en las ecuaciones anteriores para el caso base de operación nominal y supuesto régimen estacionario, se va a hacer extensivo para el resto de intensidades de operación de cada uno de los ensayos. De esta manera, para las pruebas en las que la corriente establecida sea menor, la duración del ensayo deberá incrementar a fin de que se mantenga el error máximo acordado del 2%.

Otro de los asuntos a establecer es el intervalo de toma de datos durante las pruebas. De la misma manera que se ha hecho para la duración de cada ensayo, se pretende establecer un criterio común para todos ellos.

Durante los primeros dos minutos tras la fase de calentamiento del electrolizador, se tomarán mediciones cada 30 segundos con el propósito de caracterizar de la manera más fiel posible la potencial fase transitoria de funcionamiento del equipo desde que ha alcanzado la temperatura de operación hasta la etapa estacionaria. Pasado este tiempo y cuando los valores de las variables medidas se estabilicen y el funcionamiento sea uniforme, las mediciones se realizarán en un intervalo que suponga el 10% de la duración del ensayo. De esta manera, se tendrán al menos diez mediciones para cada prueba.

Cada ensayo corresponderá a unas condiciones de operación según lo establecido en el plan de pruebas. Entre ensayos, se apagará el equipo y se dejará reposar aproximadamente unos 10 minutos para garantizar que se atemperan los componentes, se desceba la bomba y se rellena el depósito de agua si es preciso.

Antes de comenzar el ensayo, se anotará el peso inicial del electrolizador lleno de agua. Una vez se ponga en funcionamiento, se anotarán las mediciones de peso (display de la báscula industrial) y las mediciones de temperatura, corriente y tensión de alimentación (display del electrolizador) y se realizará con la frecuencia correspondiente y la duración determinada en función de las condiciones de operación de cada prueba.

Cada condición de operación se repetirá al menos una vez. El rango de intensidades de la celda está en el rango 0-12 A, siendo 6 A la intensidad nominal. Consecuentemente y ya que es conocida el área de cada celda (25 cm^2), el rango de las densidades de corriente para este electrolizador va desde 80 mA/cm^2 a 480 mA/cm^2 .

Aplicando lo definido en los párrafos anteriores en cuanto a duración de los ensayos y frecuencia de toma de datos, el plan de pruebas que se va a ejecutar en el presente Proyecto es el recogido en la Tabla 3.3. Se hace distinción entre aquellas pruebas empleadas para el ajuste del modelo y las de validación, en función de las condiciones de alimentación.

Nº de prueba	I_{entrada}	i_{entrada}	Duración del ensayo	Frecuencia de medición
1-A	2 A	80 mA/cm^2	85 minutos	8 minutos
1-B	3 A	120 mA/cm^2	57 minutos	5 minutos
2-A	4 A	160 mA/cm^2	43 minutos	4 minutos
2-B	5 A	200 mA/cm^2	34 minutos	3 minutos
3-A	6 A	240 mA/cm^2	29 minutos	3 minutos
3-B	7 A	280 mA/cm^2	24 minutos	2 minutos
4-A	8 A	320 mA/cm^2	22 minutos	2 minutos
4-B	9 A	360 mA/cm^2	19 minutos	2 minutos
5-A	10 A	400 mA/cm^2	17 minutos	1 minuto
5-B	11 A	440 mA/cm^2	15 minutos	1 minuto
6-A	12 A	480 mA/cm^2	15 minutos	1 minuto

Tabla 3.3: Descripción de las pruebas planeadas para la fase experimental del Proyecto. Las indicadas con una A son las pruebas cuyos resultados son empleados para el ajuste de parámetros y las indicadas con B las empleadas para la validación empírica del modelo.

3.3. Modelo estadístico: análisis factorial de cinco variables

El fundamento teórico de los métodos estadísticos empleados, diseño de experimentos (DOE) y análisis factorial, ha sido desarrollado en el Apéndice A. En las siguientes líneas, se pasa a describir la metodología seguida para el caso concreto del presente Proyecto.

El propósito de este análisis factorial es estudiar la influencia de los parámetros con mayor incertidumbre del modelo teórico. Para ello, es necesario en primer lugar identificar la variable respuesta de interés.

La variable escogida ha sido la tensión de celda (u_{cell}), basándose en la información que aportan las ecuaciones del modelo electroquímico del electrolizador (Sección 3.1). La tensión de celda representa la suma de la tensión en circuito abierto del stack (u_{ocv}) y del resto de sobretensiones relacionadas con las distintas pérdidas de los equipos (Ecuación 3.1): la sobretensión de activación (η_{act}), la sobretensión óhmica (η_{ohm}) y la sobretensión de concentración (η_{conc}). Por esta razón, quedan incluidos en u_{cell} todos aquellos factores que alejan de la idealidad al comportamiento real del electrolizador y que precisamente resultan más difíciles de cuantificar.

En las ecuaciones que modelan dichas sobretensiones aparecen parámetros característicos proporcionados por el fabricante (espesor de membrana), variables propias de las condiciones de operación (temperaturas a la entrada y salida del ánodo, temperatura de operación, densidad de corriente aplicada) pero también otros de los que se carece de valores exactos. Estos últimos son:

- Densidad de corriente en el ánodo en condiciones estándar ($i_{0,an,std}$).
- Coeficiente de transferencia en el ánodo (α_{an}).
- Conductividad de la membrana en condiciones estándar (σ_{std}).
- Energía de activación para el transporte de electrones en el ánodo (E_{Exc}).
- Energía de activación para el transporte de protones en la membrana (E_{Pro}).

Estos cinco parámetros son los que se van a incluir en el análisis factorial para estudiar su influencia sobre la variable de interés.

Sin embargo, para garantizar la validez del análisis factorial es necesario establecer un nivel alto y un nivel bajo adecuados a la realidad del experimento y asegurar que los factores que intervienen afecten de manera lineal a la respuesta de interés.

Para ello se han considerado distintos artículos en los que se aborda el estado del arte actual para la caracterización de estos parámetros.

En Tijani et al. (2019) se analiza en detalle el papel que desempeña el coeficiente de transferencia de carga (α_{an}) en las características de funcionamiento del electrolizador PEM. Para ello, se hace uso de datos experimentales de numerosos ensayos para validar la exactitud de las conclusiones.

Por su parte en Dale et al. (2008) se emplea el sofisticado método de la espectroscopía de impedancia electroquímica para estudiar el comportamiento de las pilas PEM. Adicionalmente en Espinosa-López et al. (2018) se hace un repaso bibliográfico de los valores tomados en distintas investigaciones en función de las tecnologías de electrólisis empleadas.

Con toda esta información, se ha realizado un estudio pormenorizado de los valores más adecuados para cada parámetro así como un análisis de linealidad, incluidos ambos en el Apéndice B y cuyos resultados se han incluido a modo de resumen en la Sección 4.2.

Por último, se ha de considerar el papel que pueden desempeñar los factores no controlables, tal y como se menciona en el Apéndice A. Ya que el modelo estadístico que se va a desarrollar se va a aplicar con resultados numéricos obtenidos computacionalmente, no resulta factible la introducción de factores no controlables ajenos al problema que sin embargo, sí que podrían tener cierta influencia si se empleasen resultados de los experimentos en el laboratorio.

Con todo ello, para el análisis factorial que se ha desarrollado para este Trabajo, el esquema de los experimentos será el mostrado en la Figura 3.1.

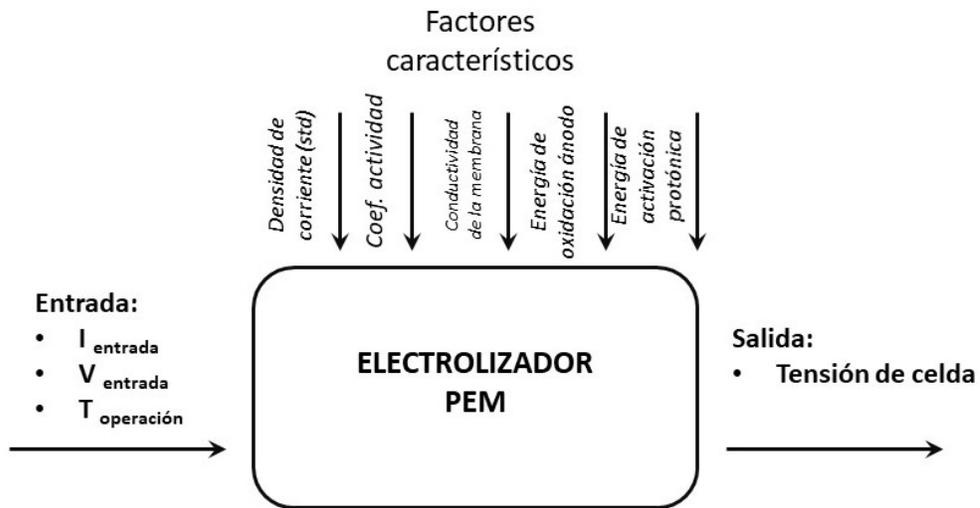


Figura 3.1: Esquema del experimento base diseñado para el análisis factorial de 5 variables de este Trabajo.

Capítulo 4

RESULTADOS

Una vez se ha expuesto el fundamento teórico y la metodología que se ha seguido para la realización de este Trabajo, en el presente capítulo se pasan a mostrar los resultados obtenidos tanto durante las pruebas experimentales realizadas en laboratorio como en el análisis de la influencia de los parámetros sobre el comportamiento electroquímico del electrolizador.

4.1. Resultados de las pruebas experimentales

Las pruebas experimentales realizadas se dividieron en aquellas empleadas para el ajuste de parámetros del modelo numérico y las que sirvieron para validar empíricamente el mismo. Durante las jornadas de trabajo, se realizaron los ensayos correspondientes a cada una de las condiciones de operación según los procedimientos definidos en la metodología (Tabla 3.3), obteniendo resultados válidos.

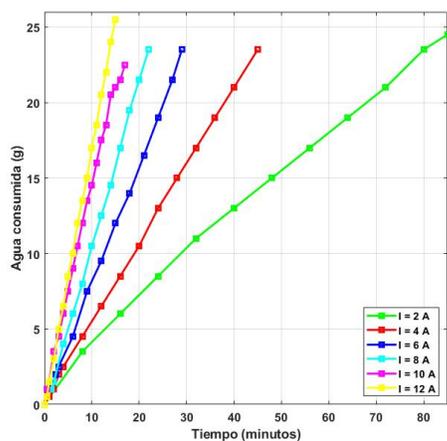
Las pruebas para el ajuste de parámetros se realizaron en condiciones de conexión a red los días 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021. El propósito de realizar las pruebas en dos fechas diferentes era el de comprobar la repetibilidad de los resultados, algo que como se podrá comprobar viendo los resultados se garantiza.

La batería de ensayos para la validación del modelo se realizó con el electrolizador conectado al sistema fotovoltaico de paneles solares y baterías de litio. Estas pruebas tuvieron lugar el día 15 de noviembre de 2021. Durante las mismas, se almacenó adicionalmente información acerca de la producción fotovoltaica para ser empleada en futuros trabajos. Las condiciones de radiación incidente fueron 816.4 W/m^2 .

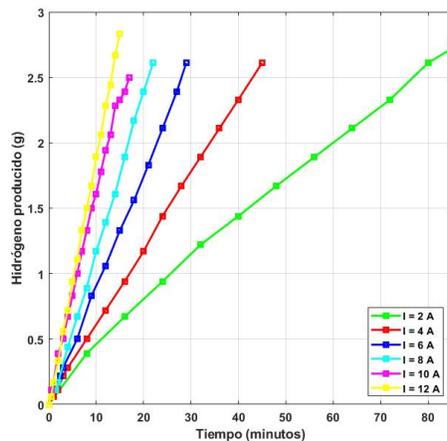
En el presente apartado se recogen los resultados promedio de los ensayos para el ajuste del modelo. Los resultados obtenidos en las dos jornadas de pruebas son idénticos, por lo que no se emplearán barras de error en las gráficas.

4.1.1. Comportamiento del electrolizador

En la Figura 4.1-a se muestra la evolución del consumo de agua a lo largo de cada uno de los ensayos. Estos valores representan la diferencia entre la lectura al comienzo de cada prueba y la lectura de la báscula en cada uno de los instantes de toma de datos. Como no es posible su medición directa, para calcular la producción de hidrógeno asociada, se ha aplicado un balance de masa a la reacción de electrólisis del agua partiendo de la suposición de que los únicos productos resultantes a la salida de las celdas son hidrógeno y oxígeno y que la eficiencia de conversión es del 100 % (Ecuación 2.2). Los resultados se recogen en la Figura 4.1-b.



(a)

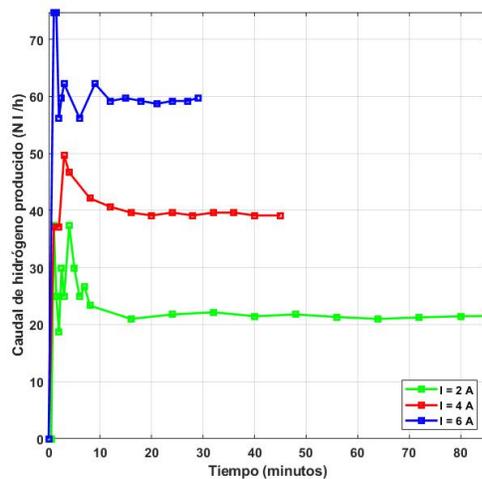


(b)

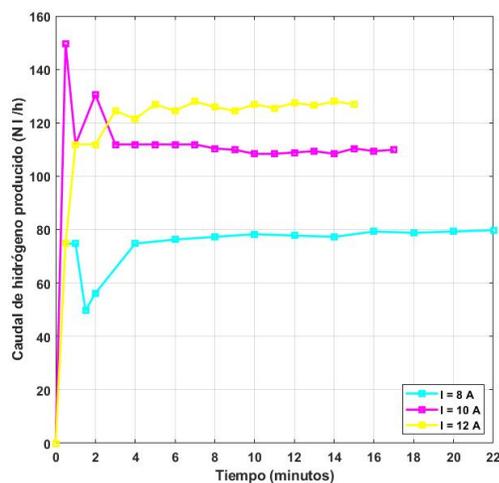
Figura 4.1: a) Evolución del consumo de agua [g] durante el transcurso de las pruebas. b) Evolución de la producción de hidrógeno [g] durante el transcurso de las pruebas. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).

Como cabía esperar, aquellos ensayos realizados a mayores intensidades a la entrada implican una tasa de consumo y producción superior, debido a la mayor densidad de carga puesta en juego. El hecho de que todos los ensayos tengan una producción similar, se debe al criterio escogido para establecer la duración de cada prueba, descrito en el Capítulo 3.

La evolución del consumo de agua en el electrolizador, y en consecuencia de la producción de hidrógeno, presentan para todas las capacidades de carga un comportamiento eminentemente lineal, que tan solo se ve distorsionado durante los primeros instantes de operación. Esto se hace mucho más evidente al observar las curvas de caudal instantáneo de hidrógeno producido, de la Figura 4.2.



(a)



(b)

Figura 4.2: Evolución del caudal de hidrógeno producido $[Nl/h]$ para los ensayos: a) $I=2$ A, $I=4$ A, $I=6$ A b) $I=8$ A, $I=10$ A, $I=12$ A. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).

Durante los primeros momentos de operación, el caudal calculado de hidrógeno producido (cociente entre el volumen normal producido y el tiempo transcurrido para dicha producción) presenta un comportamiento asimilable a lo que correspondería a un segundo orden sobreamortiguado, con una sobreoscilación que porcentualmente es similar para todas las condiciones.

Una de las potenciales razones detrás de estos resultados podría encontrarse en la programación del controlador de las etapas de potencia del electrolizador para la fase transitoria. Sin embargo, la información obtenida durante los primeros instantes puede no ajustarse enteramente a la realidad ya que los breves periodos entre mediciones (30 segundos) pueden entrar en conflicto con la incertidumbre de medida de la báscula.

Las temperaturas promedio para cada una de las pruebas se recogen en la Tabla 4.1. Presenta un comportamiento lineal, que se ajusta por medio de regresión lineal a la Ecuación 4.1 ($R^2=0.9652$). Es llamativo ver como aumenta de manera tan sensible la temperatura de operación en función de la corriente de entrada al equipo. Aunque la información suministrada por el fabricante indicaba unas temperaturas promedio en condiciones nominales de 45 °C, experimentalmente se ha comprobado como esta varía en función de la carga del electrolizador y especialmente cuando se opera por encima de la nominal, en un rango que va desde los 41 °C hasta los 52 °C.

$$T(i[A/cm^2]) = 26,071 \cdot i + 37,20 \quad (4.1)$$

Nº de prueba	$I_{entrada}$	$i [mA/cm^2]$	Temperatura promedio [°C]
1-A	2 A	80	40,2
2-A	4 A	160	41,5
3-A	6 A	240	42,7
4-A	8 A	320	45,6
5-A	10 A	400	47,8
6-A	12 A	480	50,5

Tabla 4.1: Temperatura promedio a lo largo de cada prueba.

Esta información acerca de las condiciones térmicas en las que tienen lugar cada una de las pruebas será de gran utilidad a la hora de ajustar con precisión el modelo al comportamiento del electrolizador.

4.1.2. Curvas características

Para la caracterización de un electrolizador es habitual emplear las curvas de polarización (tensión de celda - densidad de corriente), de potencia y de caudal de hidrógeno producido en función de la densidad de corriente a la entrada. Las obtenidas durante los ensayos experimentales con el electrolizador empleado para este Proyecto se recogen en la Figura 4.3. Adicionalmente se ha incluido una curva de rendimiento en función de la potencia a la entrada.

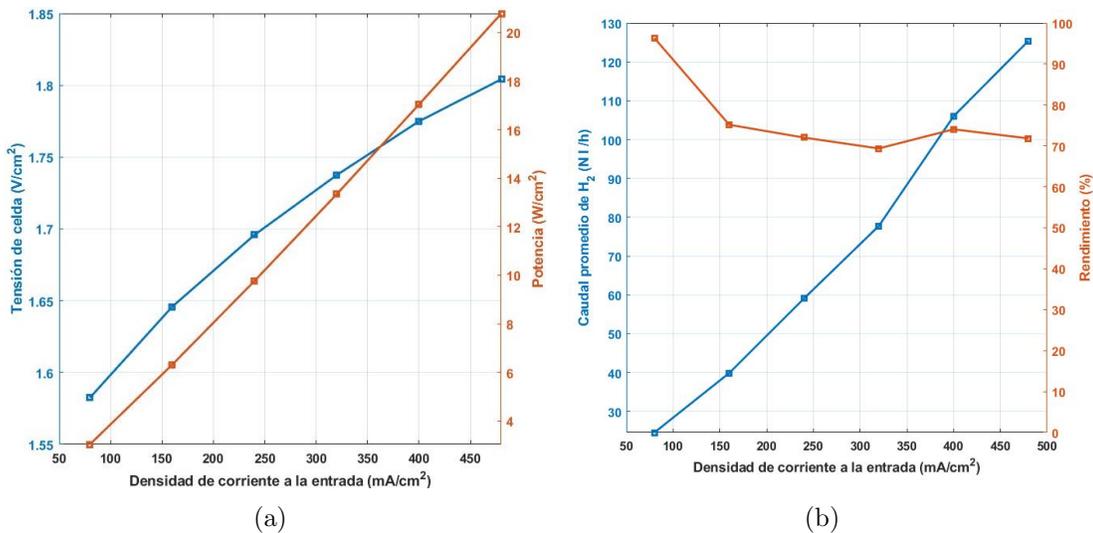


Figura 4.3: a) Tensión de celda [V] y potencia [W/cm^2] a la entrada en función de la densidad de corriente en las celdas [mA/cm^2]. b) Caudal de hidrógeno promedio en estado estacionario [Nl/h] y rendimiento eléctrico del electrolizador en función de la densidad de corriente en las celdas [mA/cm^2]. (Resultados promedio de las sesiones del 22 de octubre y 12 de noviembre de 2021).

4.2. Resumen del análisis de linealidad

La presente sección es un resumen del Apéndice B en el que se desarrollan las bases y resultados del análisis de la linealidad de los parámetros que van a intervenir en el análisis factorial.

Tal y como se ha descrito en la metodología, resulta de vital importancia escoger un nivel bajo y uno alto para cada factor de análisis. Por este motivo, en primer

lugar se ha optado por tomar la bibliografía como referencia a la hora de escoger los rangos preliminares de estudio de cada parámetro. En Espinosa-López et al. (2018) se realiza un estudio en profundidad del estado del arte de la modelización de electrolizadores. Empleando la información acerca de los parámetros empleados en los distintos trabajos, se han tomado los valores más extremos de cada parámetro y se han usado como límites del rango de estudio de linealidad (Tabla 4.2).

	Rango	Valor	Referencia
$i_{0,an,std}$ [A/cm^2]	Límite inferior	$2,5 \cdot 10^{-12}$	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	$1 \cdot 10^{-7}$	Abdin et al. (2015)
α_{an}	Límite inferior	0,1	Dale et al. (2008)
	Límite superior	0,8	Abdin et al. (2015)
$\sigma_{mem,std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]	Límite inferior	0,017	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	0,160	Espinosa-López et al. (2018)
E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]	Límite inferior	52.649	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	62.836	Chandesris et al. (2015)
E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]	Límite inferior	10.456	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	18.912	García-Valverde et al. (2012)

Tabla 4.2: Rango de valores empleados en bibliografía para los parámetros del estudio factorial. Elaboración propia.

La siguiente condición para que los valores sean válidos para el análisis, es que todos ellos presenten un comportamiento lineal en ese rango frente a la variable de interés, en este caso, u_{cell} . Para garantizarlo, se ha calculado la evolución de esta variable conforme varía cada uno de los parámetros mientras se dejan constantes los demás.

Dado que se trata de una situación hipotética, se han escogido los mismo valores que los empleados en Espinosa-López et al. (2018) para establecer las condiciones de operación del estudio y el resto de parámetros del electrolizador:

	Parámetro	Valor
Condiciones de operación	i [A/cm^2]	1,30
	$T_{operación}$ [$^{\circ}C$]	50

Tabla 4.3: Condiciones de operación y parámetros del modelo empleados en el estudio de linealidad de los factores.

Los resultados obtenidos son los que se muestran en las Figuras desde la B.1 hasta la B.4. Se distinguen cuáles son los tramos dentro de los rangos establecidos a priori en los que es posible ajustar una recta de regresión con R^2 mayor o igual que 0,90. Los nuevos valores altos y bajos para cada parámetro se han reajustado en base a estos resultados.

De este modo, se concluye positivamente que los parámetros de estudio en los rangos que quedan entre los valores establecidos presenta un comportamiento lineal, y por tanto, son válidos para emplearse en el análisis factorial. En la Tabla 4.4 se recogen los valores altos y bajos de cada uno de los parámetros introducidos en el análisis factorial.

Factor	Nivel bajo	Nivel Alto
$i_{0,an,std} [A/cm^2]$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
α_{an}	0,40	0,80
$\sigma_{mem,std} [S \cdot cm^{-1}]$	0,065	0,160
$E_{Exc} [J \cdot mol^{-1}]$	52.649	62.836
$E_{Pro} [J \cdot mol^{-1}]$	10.456	18.912

Tabla 4.4: Niveles altos y bajos de los parámetros de interés para el análisis factorial a realizar dentro del diseño de experimentos (DOE).

4.3. Resultados del análisis factorial de cinco variables

En la Tabla 4.3 se incluyen los valores empleados de cada factor para cada uno de los 32 experimentos calculados con el modelo numérico, haciendo uso de EES. Para la definición de cada experimento se han tenido en cuenta todas las posibles combinaciones de los niveles alto y bajo de cada parámetro, establecidos de acuerdo a lo expuesto en el resumen de la Sección 4.2. El resto de parámetros empleados son aquellos proporcionados por el fabricante y en condiciones de operación nominales.

Ensayo	$i_{0,an,std}$ [A/cm^2]	α_{an}	σ_{mem} [$S \cdot cm^{-1}$]	E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]	E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]
1	10^{-8}	0,4	0,065	52.649	10.456
2	10^{-7}	0,8	0,160	62.836	10.456
3	10^{-8}	0,4	0,160	62.836	18.912
4	10^{-8}	0,4	0,065	62.836	10.456
5	10^{-7}	0,8	0,065	52.649	18.912
6	10^{-8}	0,4	0,160	62.836	10.456
7	10^{-7}	0,4	0,160	52.649	10.456
8	10^{-8}	0,8	0,065	52.649	18.912
9	10^{-7}	0,4	0,065	62.836	18.912
10	10^{-8}	0,4	0,160	52.649	18.912
11	10^{-7}	0,4	0,065	52.649	18.912
12	10^{-8}	0,8	0,065	62.836	10.456
13	10^{-7}	0,8	0,160	52.649	18.912
14	10^{-7}	0,8	0,065	52.649	10.456
15	10^{-7}	0,8	0,160	52.649	10.456
16	10^{-7}	0,4	0,160	62.836	10.456
17	10^{-8}	0,8	0,065	52.649	10.456
18	10^{-8}	0,8	0,160	52.649	10.456
19	10^{-8}	0,4	0,065	52.649	18.912
20	10^{-8}	0,8	0,160	62.836	18.912
21	10^{-7}	0,4	0,065	52.649	10.456
22	10^{-8}	0,8	0,160	52.649	18.912
23	10^{-7}	0,4	0,065	62.836	10.456
24	10^{-7}	0,4	0,160	62.836	18.912
25	10^{-7}	0,4	0,160	52.649	18.912
26	10^{-7}	0,8	0,065	62.836	18.912
27	10^{-7}	0,8	0,065	62.836	10.456
28	10^{-8}	0,8	0,160	62.836	10.456
29	10^{-7}	0,8	0,160	62.836	18.912
30	10^{-8}	0,8	0,065	62.836	18.912
31	10^{-8}	0,4	0,065	62.836	18.912
32	10^{-8}	0,4	0,160	52.649	10.456

Tabla 4.5: Lista de experimentos ejecutados en el modelo numérico para el análisis factorial de 5 variables.

4.3.1. Análisis de los efectos principales

Los resultados del análisis de efectos de primer orden correspondientes al análisis factorial ejecutado con el software estadístico Minitab se muestran en la Figura 4.4.

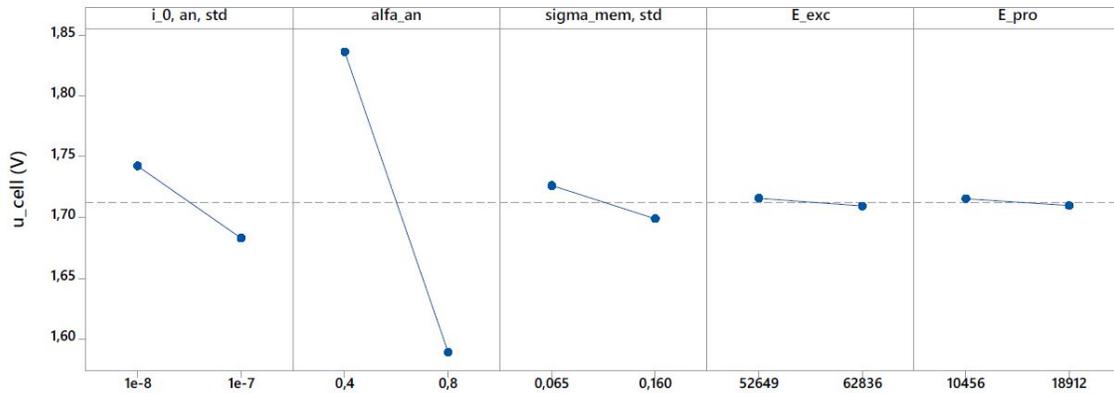


Figura 4.4: Efectos principales de los parámetros objeto del análisis sobre la tensión de celda ($i = 240 \text{ mA/cm}^2$).

Se puede observar como todos los parámetros estudiados presentan la misma tendencia en relación a cómo afectan a la tensión de celda, aunque con distinta pendiente. Para todos ellos, aumentar su valor implica una disminución en la respuesta.

Sin embargo, con estos resultados ya se pueden extraer las primeras conclusiones acerca de qué parámetros tienen una mayor influencia sobre la variable de interés. El coeficiente de transferencia de carga en el ánodo (α_{an}) es el que cualitativamente presenta un mayor grado de afección sobre la tensión de celda cuando se aumenta: pasar de considerar un $\alpha_{an} = 0.4$ a $\alpha_{an} = 0.8$ supone una disminución promedio de u_{cell} de en torno al 20%. En el otro extremo, se aprecia como la influencia de E_{Exc} y E_{Pro} resultan prácticamente despreciables. En esto se ahondará empleando los resultados de los análisis posteriores.

4.3.2. Análisis de la interacción entre factores

Las primeras conclusiones acerca de los efectos aislados de cada parámetro sobre la variable de estudio ya se han podido estudiar con el análisis de efectos principales. Sin embargo, resulta de vital importancia conocer cómo puede afectar a la respuesta el modificar varios parámetros de manera simultánea. Para ello, se ha ejecutado un análisis de interacción entre factores cuyos resultados se muestran en la Figura 4.5.

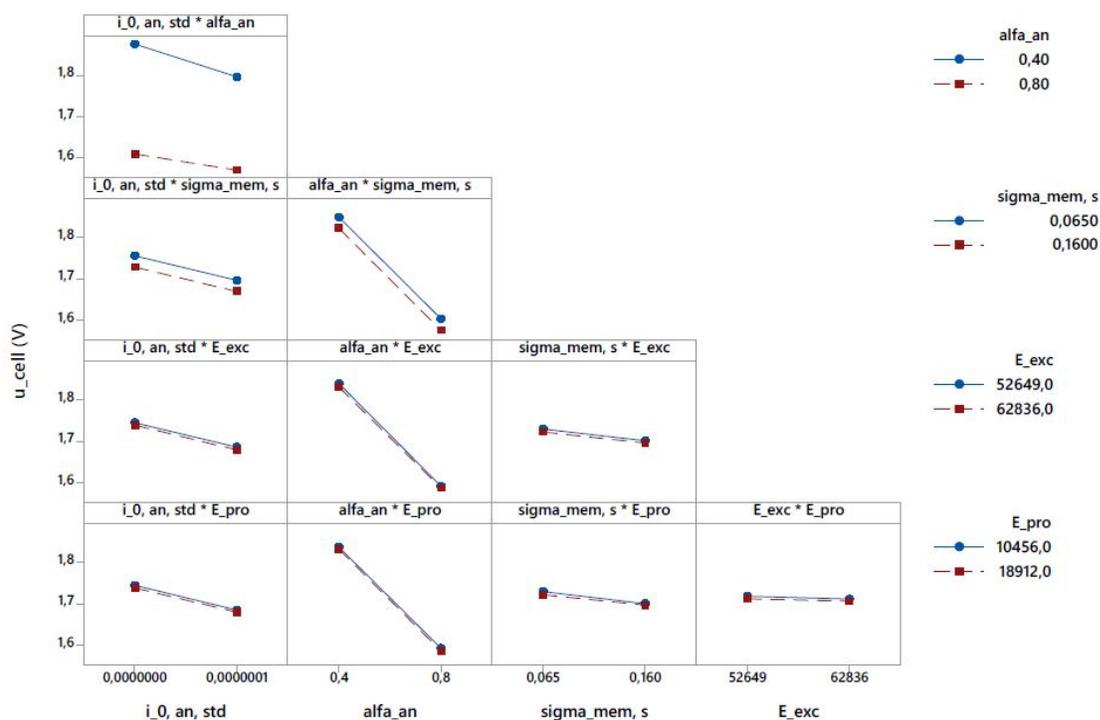


Figura 4.5: Resultados de las interacciones de los parámetros objeto del análisis sobre la tensión de celda ($i = 240 \text{ mA/cm}^2$).

Las interacciones de segundo orden entre factores muestran en todos los casos unas tendencias con idénticas pendientes para ambos niveles del parámetro que se altera. Esto implica que la tensión de celda varía proporcionalmente cuando uno de los parámetros de estudio queda fijado y el otro se modifica. La interacción entre la densidad de corriente de intercambio en el ánodo ($i_{0,an,std}$) y α_{an} es la que tiene un mayor efecto conjunto (primera gráfica arriba a la izquierda). Por el contrario, cuando se modifica E_{Exc} o E_{Pro} simultáneamente con cualquier otro parámetro, el efecto de éste resulta totalmente despreciable (gráficas de la tercera y cuarta fila).

El comportamiento proporcional de u_{cell} durante la interacción de factores confirma el comportamiento lineal de los parámetros que intervienen en el problema. Este hecho refuerza la hipótesis de linealidad sobre la variable de interés, justificada en el Apéndice B y dotando de mayor validez al presente análisis factorial.

4.3.3. Análisis de la magnitud de los efectos: gráficas de Pareto

La manera cuantitativa de estimar los efectos y conclusiones obtenidas hasta ahora corresponde a las gráficas de Pareto. En ellas, se representan gráficamente los resultados del análisis de varianza ejecutado por el software estadístico y que da un valor numérico a los efectos más relevantes sobre la variable de interés.

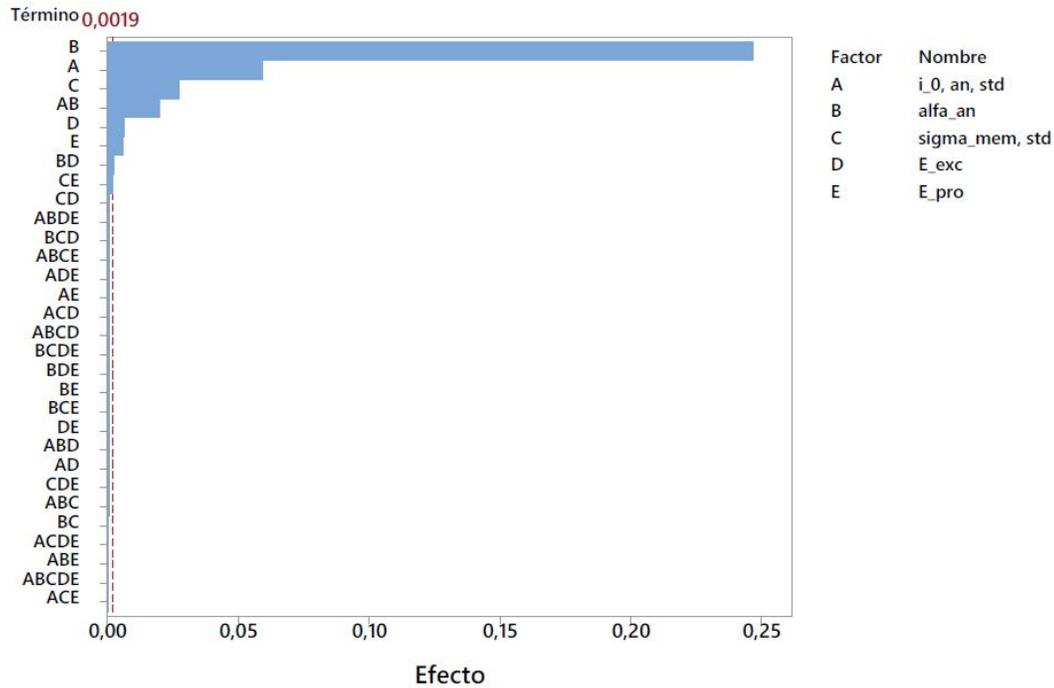


Figura 4.6: Gráfica de Pareto para el análisis de influencia de parámetros sobre la tensión de celda ($i = 240 \text{ mA/cm}^2$).

Tal y como se observa en la Figura 4.6, el parámetro de mayor influencia sobre la tensión de celda y en el que por tanto, habrá que centrarse durante el ajuste de parámetros es el coeficiente de transferencia de carga. Los siguientes efectos que más afectan son la densidad de corriente de intercambio en el ánodo en condiciones estándar ($i_{0,an,std}$) y la conductividad de la membrana en condiciones estándar ($\sigma_{mem,std}$). Sin embargo, tienen un efecto hasta cinco y diez veces menos importante que el primero respectivamente. Cómo ya se había visto en las gráficas anteriores, los parámetros menos influyentes a la hora de modificar u_{cell} son la energía de activación para el transporte protónico en la membrana (E_{Pro}) y la energía de activación para el transporte de electrones en el ánodo (E_{Exc}).

Por último, una de las preguntas que cabe hacerse para completar el presente análisis de influencia, es cómo pueden llegar a variar las conclusiones obtenidas para distintas condiciones de operación, en este caso, densidades de corriente aplicadas. Por ello, se han ejecutado otros dos análisis factoriales para un caso de corriente inferior a la nominal ($i=80 \text{ mA/cm}^2$) y otro por encima de la nominal ($i=400 \text{ mA/cm}^2$). Los detalles de los mismos se muestran en el Apéndice C.

Las gráficas de Pareto para estos dos diseños factoriales arrojan los mismos resultados que los obtenidos para el caso de operación nominal. Por ello, se puede concluir que el presente análisis de influencia es válido en todo el rango de operación del electrolizador.

4.4. Resultados del modelo numérico

4.4.1. Ajuste de parámetros

Los resultados del análisis factorial realizado para estudiar cuáles de los parámetros con valor desconocido tienen mayor influencia, presentan a uno de ellos muy por encima de los demás: el coeficiente de transferencia de carga (α_{an}).

Por este motivo y en primera instancia, se ha procedido a ajustar el modelo numérico a los resultados experimentales obtenidos durante los ensayos para el ajuste de parámetros en condiciones de conexión a red, modificando únicamente este parámetro, mientras que los demás se han dejado con los valores que se emplearon en Espinosa-López et al. (2018).

Durante este ajuste se ha realizado un hallazgo llamativo en lo correspondiente al modelado electroquímico del equipo. Hasta el momento, se consideraba que el coeficiente de transferencia de carga en el ánodo era un parámetro constante y específico del electrolizador. Sin embargo, se ha comprobado como éste depende de la densidad de corriente aplicada. Los resultados del ajuste de este parámetro se indican en la Tabla 4.6.

Nº de prueba	i [mA/cm ²]	α_{an}	u_{cell} [V]	Exactitud %
1-A	80	0,7700	1,58	100
2-A	160	0,6730	1,65	100
3-A	240	0,6024	1,70	100
4-A	320	0,5540	1,74	100
5-A	400	0,5170	1,78	100
6-A	480	0,4950	1,80	100

Tabla 4.6: Valores de α_{an} ajustados a los resultados experimentales obtenidos durante los ensayos. La exactitud indica el nivel de ajuste logrado con esos valores mediante el modelo numérico a los resultados empíricos.

Si se representa gráficamente α_{an} frente a i (Figura 4.7) se observa una tendencia proporcional. Aplicando un ajuste polinómico de segundo grado, la expresión que modela el coeficiente de transferencia de carga para el electrolizador PEM empleado es la indicada en la Ecuación 4.2.

$$\alpha_{an}(i[A/cm^2]) = 1,4213 \cdot i^2 - 1,4714 \cdot i + 0,8759 \quad (4.2)$$

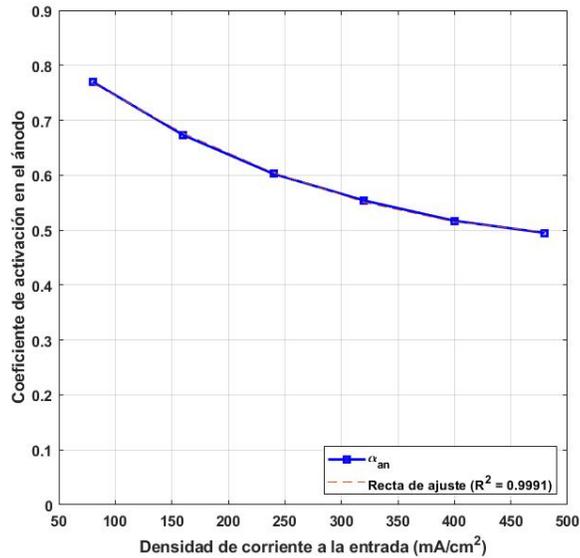


Figura 4.7: Evolución del coeficiente de transferencia de carga en función de la densidad de corriente aplicada. En discontinuo, la curva polinómica de ajuste ($R^2 = 0,9991$).

Con todo esto se pretende demostrar la necesidad de incluir en las ecuaciones del modelo electroquímico propuesto por Espinosa-López et al. (2018) una que modele la evolución del coeficiente de transferencia de carga tal y como se ha hecho para el presente Trabajo.

En lo que respecta al resto de parámetros de los que no se conoce su valor exacto y a la vista de los resultados del análisis de influencia, se va a analizar hasta que punto resulta imprescindible cuantificarlos con exactitud y en que error se incurriría en caso de no hacerlo. Para ello, se ha hecho variar cada parámetro entre los dos extremos del rango establecido para el análisis factorial y se ha calculado la desviación obtenida respecto al valor exacto de la tensión de celda en cada una de las pruebas.

Nº de prueba	α_{an}	Máximo error cometido (%)			
		$i_{0,an,std}$	$\sigma_{mem,std}$	E_{Pro}	E_{Exc}
1-A	0.7770	-2.46 %	+0.51 %	<0.25 %	<0.25 %
2-A	0.6730	-2.85 %	+0.74 %	<0.25 %	<0.25 %
3-A	0.6024	-2.94 %	+1.25 %	<0.25 %	<0.25 %
4-A	0.5540	-2.91 %	+1.70 %	<0.25 %	<0.25 %
5-A	0.5170	-3.10 %	+1.97 %	<0.25 %	<0.25 %
6-A	0.4950	-3.17 %	+2.26 %	<0.25 %	<0.25 %

Tabla 4.7: Comprobación de los máximos errores cometidos al variar los parámetros dentro de los rangos de estudio establecidos.

A la vista de los errores cometidos en el ajuste, incluso para aquellos que tenían una mayor influencia sobre u_{cell} a parte de α_{an} , se concluye que conocer con exactitud estos parámetros que caracterizan parte de las sobretensiones resulta poco relevante a la hora de modelar con exactitud el comportamiento de un electrolizador.

Por estos motivos, los parámetros empleados finalmente para el ajuste del modelo son los definidos en la Tabla 4.8.

α_{an}	$i_{0,an,std}$	$\sigma_{mem,std}$	E_{Pro}	E_{Exc}
Ecuación 4.2	$1,08 \cdot 10^{-8}$	0,10	10.500	53.000

Tabla 4.8: Parámetros empleados para el modelado del electrolizador.

4.4.2. Validación experimental del modelo

Una vez se ha llevado acabo el ajuste de los parámetros, se procede a la validación experimental del modelo. Para ello, se han introducido en el mismo los valores establecidos para cada parámetro y las ecuaciones empíricas obtenidas para el ajuste de la temperatura de operación y del coeficiente de transferencia, en función de la densidad de corriente aplicada (Ecuaciones 4.1 y 4.2).

Para la validación se han incluido además los resultados obtenidos durante las pruebas de validación realizadas en condiciones de suministro de conexión al sistema fotovoltaico de generación. Se han calculado aquellas variables del electrolizador tal que se puedan trazar las curvas características del equipo y se han comparado con las obtenidas experimentalmente para la fase experimental. Los resultados comparados se muestran a continuación.

En la Figura 4.8 se muestra la comparativa para la curva de polarización del electrolizador. Se observa que el máximo error cometido para el rango de operación del electrolizador es del 2,84 %.

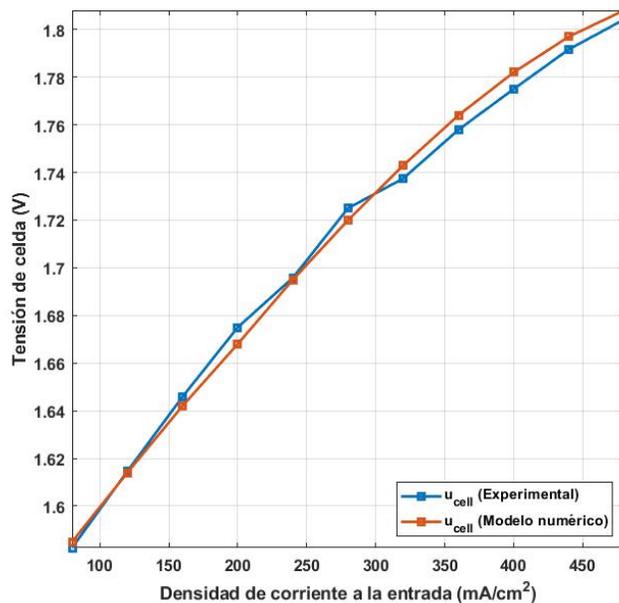


Figura 4.8: Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva $i - u_{cell}$.

En la Figura 4.9 se muestra el ajuste de la potencia por unidad de área de celda. Se observa que el máximo error cometido para el rango de operación del electrolizador es inferior al 0.2%.

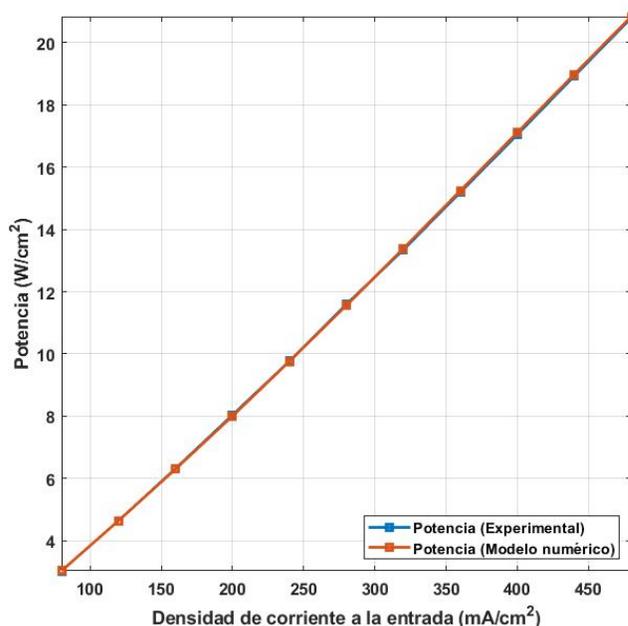


Figura 4.9: Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva i - potencia por unidad de área de las celdas.

Por último, en la Figura 4.10 se muestra el ajuste del caudal promedio de hidrógeno producido.

De acuerdo con el modelo, la evolución del caudal promedio presenta un comportamiento lineal. A tal efecto, se ha hecho un ajuste por medio de regresión a los resultados experimentales, obteniendo un ajuste con $R^2=0.9943$. De tal modo se considera que el ajuste es completo en el rango de trabajo nominal aunque difiera ligeramente para densidades de corriente elevadas.

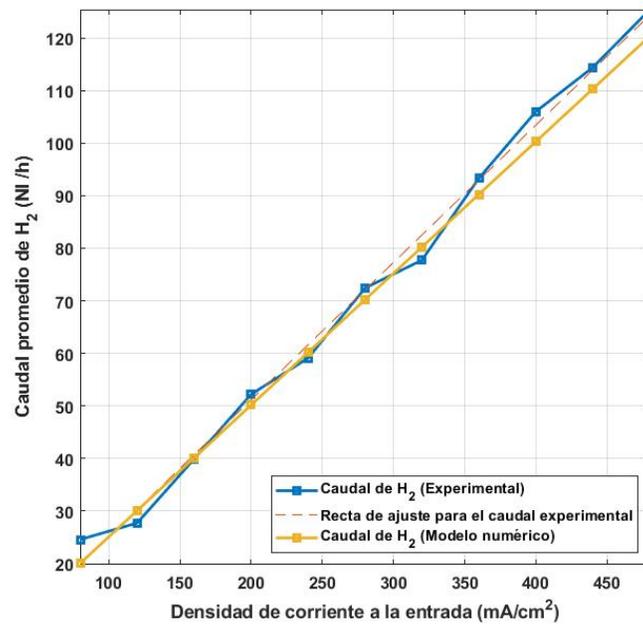


Figura 4.10: Comparativa entre los resultados del modelo numérico y los de las pruebas experimentales realizadas el 15 de noviembre de 2021 para la curva i - Caudal promedio de hidrógeno. Ajuste lineal de los resultados experimentales ($R^2=0.9943$).

Con todo lo expuesto, se considera suficientemente justificada la validación del modelo de funcionamiento del electrolizador PEM del presente Proyecto.

CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En el presente Trabajo se ha desarrollado un modelo numérico validado mediante ensayos experimentales para el electrolizador PEM disponible en el Área de Máquinas y Motores Térmicos. Para ello, se ha realizado previamente un análisis de influencia de aquellos parámetros desconocidos a priori mediante métodos estadísticos y con esa información, se ha procedido al ajuste en base a los resultados obtenidos durante el plan de pruebas, cuya metodología ha sido desarrollada para este Proyecto.

La materia abordada en este Trabajo, resulta ser un asunto de actualidad ante la emergencia climática que vivimos, la cual hace que impere la necesidad de investigar y desarrollar métodos de almacenamiento de energía renovables. Por estos motivos, este Trabajo Fin de Máster queda enmarcado dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), y más concretamente, dentro del Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna.

La aportación propia para este Proyecto ha sido especialmente destacable en dos de los ámbitos en los que se ha trabajado. Por un lado, se ha desarrollado una metodología específica para la realización del plan de pruebas, estableciendo un procedimiento a seguir durante los ensayos y unos criterios basados en el máximo error a cometer para adecuar la naturaleza de las pruebas a las características de los equipos disponibles.

Por otra parte, se han aplicado métodos estadísticos como lo son el Diseño de Experimentos y el Análisis Factorial para la realización de un análisis de influencia, algo que ha facilitado considerablemente el ajuste y conocimiento del modelo de

comportamiento del electrolizador. Adicionalmente, ha sido necesario realizar un estudio de linealidad para dotar de validez al mencionado análisis. Esta metodología servirá de cara al futuro para facilitar las tareas de ajuste paramétrico de modelos de electrolizador.

A continuación se pasa a destacar las principales conclusiones que se han alcanzado.

El empleo de una báscula industrial de precisión como alternativa para la medida, se ha demostrado como un método asequible y eficaz para la medida del consumo de agua y por tanto, para el cálculo de la producción de hidrógeno durante las pruebas experimentales. A tal efecto, se trazó un plan de pruebas en el que se estableció un error máximo para todas las condiciones de operación a fin de tomar un criterio común. A la vista de los resultados, se concluye que con esta metodología de medida se obtienen unos valores con un comportamiento ajustado a lo esperable teóricamente y con repetibilidad incluso en distintas condiciones de suministro.

Sin embargo, se ha observado la existencia de una fase transitoria durante los primeros minutos de funcionamiento para las distintas condiciones de operación, en la que se produce una sobreoscilación del caudal instantáneo de hidrógeno producido. La validez que el método de medida da para la etapa estacionaria de producción no se da durante la fase transitoria, debido a que los cortos intervalos de medida para algunos de los ensayos entran en conflicto con la propia incertidumbre de la báscula. A pesar de ello, se considera que la metodología empleada durante la fase experimental cumple con los objetivos establecidos.

El análisis de la influencia de los parámetros sobre la variable de interés ha permitido ajustar de manera mucho más ágil el modelo numérico y conocer aquellos parámetros que resultan más relevantes. En este caso, todos los parámetros desconocidos que se han incluido presentan un mismo comportamiento a la hora de afectar a la tensión de celda: aumentar sus valores implica que la tensión descienda.

En concreto, el coeficiente de transferencia en el ánodo (α_{an}) es el que cualitativamente presenta un mayor grado de afección cuando se aumenta: pasar de considerar un $\alpha_{an} = 0.4$ a $\alpha_{an} = 0.8$ supone una disminución promedio de u_{cell} de en torno al 20 %. Esto significa que la sobretensión de activación en el ánodo en este sentido, es

la que más afecta al global de la tensión de celda.

Por detrás de α_{an} , la densidad de corriente de intercambio en el ánodo en condiciones estándar ($i_{0,an,std}$), la conductividad de la membrana en condiciones estándar ($\sigma_{mem,std}$) y el efecto conjunto de α_{an} con $i_{0,an,std}$ son los parámetros que tienen mayor influencia, pero en un orden de magnitud menor que el coeficiente de transferencia. En el otro extremo, se aprecia como la influencia de E_{Exc} y E_{Pro} resulta prácticamente despreciable.

Adicionalmente se realizaron dos análisis factoriales por debajo y por encima de operación nominal para confirmar que, las magnitudes del efecto de estos parámetros así como el resto de conclusiones obtenidas se pueden extrapolar a cualquier condición de operación.

Con la información obtenida durante el análisis de influencia y los resultados fiables de los ensayos se procedió al ajuste numérico de los parámetros del modelo. El hallazgo más significativo ha sido la dependencia de α_{an} con la densidad de corriente aplicada. En varios artículos de la bibliografía se estudian alternativas para la caracterización del valor, en principio constante, de este parámetro, pero es en Tijani et al. (2019) en el que se indica la existencia de una posible dependencia con la densidad de corriente aplicada. La caracterización del resto de parámetros se ha demostrado poco relevante a la hora de obtener un modelo real.

De este modo se ha logrado el objetivo de caracterizar éste y los demás parámetros en base a los resultados obtenidos durante los ensayos experimentales.

Durante los ensayos, se ha comprobado además el ajuste lineal existente de la temperatura de operación a la densidad de corriente. En consecuencia, se han generado dos ecuaciones adicionales que incluir al modelo numérico, para T y para α_{an} . Las mismas se han empleado para validar el modelo numérico desarrollado en base a los resultados de las pruebas experimentales con el sistema fotovoltaico.

Con todo lo expuesto, se ha logrado alcanzar el objetivo global de desarrollar un modelo validado de funcionamiento del electrolizador PEM.

5.1. Líneas futuras

Las siguientes líneas de investigación tras la realización de este Proyecto se proponen para futuros trabajos.

- Aplicación de la metodología empleada a otras tecnologías de electrolizadores.
- Medida directa del hidrógeno producido a través de la presión del manómetro y comparación con los resultados calculados.
- Puesta en funcionamiento de un sistema de adquisición de datos autónomo para la báscula empleada.
- Estudio del comportamiento del electrolizador a distintas temperaturas de set-point.
- Desarrollo y validación de un modelo en el que se enlacen datos de producción fotovoltaica y de hidrógeno.

Bibliografía

Abbasi and Abbasi. Renewable hydrogen: prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(6):3034–3040, 2011.

Abdin, Webb, and MacA Gray. Modelling and simulation of a proton exchange membrane (pem) electrolyser cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(39):13243–13257, 2015.

Balat. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 33(15):4013–4029, 2008.

Chandesris, Médeau, Guillet, Chelghoum, Thoby, and Fouda-Onana. Membrane degradation in pem water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3):1353–1366, 2015.

Dale, Mann, and Salehfar. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kw proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *Journal of Power Sources*, 185(2):1348–1353, 2008.

Espinosa-López, Darras, Poggi, Glises, Baucour, Rakotondrainibe, Besse, and Serre-Combe. Modelling and experimental validation of a 46 kw pem high pressure water electrolyzer. *Renewable Energy*, 119:160–173, 2018.

García-Valverde, Espinosa, and Urbina. Simple pem water electrolyser model and experimental validation. *international journal of hydrogen energy*, 37(2):1927–1938, 2012.

Moldrik, Hradilek, et al. Hydrogen production for solar energy storage. *Proceedings of ICREPQ*, 2011.

Montgomery. *Design and analysis of experiments*. John wiley & sons, 2017.

Nowotny, Sorrell, Sheppard, and Bak. Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future. *International journal of hydrogen energy*, 30(5):521–544, 2005.

Tijani, Ghani, Abdol Rahim, Ibrahim Kolawole Muritala, and Fatin Athirah Binti Mazlan. Electrochemical characteristics of (pem) electrolyzer under influence of charge transfer coefficient. *international journal of hydrogen energy*, 44(50):27177–27189, 2019.

VDMA-Photovoltaic. International technology roadmap for photovoltaic (itrpv), 2020.

Anexos

FUNDAMENTO TEÓRICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE) Y EL ANÁLISIS FACTORIAL

Los proyectos ingenieriles en los que se trata de modelar numéricamente los resultados obtenidos durante las fases experimentales, llevan generalmente asociado un alto grado de incertidumbre debido al elevado número de variables y factores que influyen sobre las respuestas que se pretenden estudiar, optimizar o validar.

Por esta razón, los esfuerzos no se deben centrar únicamente en el desarrollo de un modelo lo más realista posible desde el punto de vista teórico, sino que se debe prestar además especial atención a otras etapas del proyecto: durante la fase empírica, el planeamiento de las pruebas experimentales ha de ser tal que permita con la menor cantidad de recursos y tiempo caracterizar globalmente el problema tratado. Y durante las fases de ajuste del modelo, se han de estudiar aquellos factores que resultan más determinantes a la hora de modificar los resultados y, por tanto, mejor pueden ayudar a que se produzca un ajuste entre lo teórico y lo experimental.

Para facilitar estas tareas, los diseños factoriales se utilizan ampliamente en experimentos en los que intervienen numerosos factores y en los que es necesario estudiar su efecto conjunto sobre una respuesta.

Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo completo o réplica del experimento se investigan y calculan todas las combinaciones posibles de los niveles de

los factores. Esos niveles se fijan en un valor alto y otro bajo, lo cual es lo correspondiente en los diseños factoriales de dos niveles.

De esta manera, este análisis permite dar información preliminar sobre qué factores e interacciones pueden ser importantes y en qué dirección deberían ajustarse estos parámetros para mejorar la respuesta de las variables de interés.

El diseño 2^k es especialmente útil en las primeras fases del trabajo experimental cuando es habitual que se investiguen muchos factores. Proporciona el menor número de ejecuciones con las que los k factores pueden caracterizar todo el experimento. Los métodos y principios teóricos empleados a tal efecto son los establecidos en Montgomery (2017), donde el autor modela de forma esquemática los factores intervinientes en un experimento genérico tal y como se muestra en la Figura A.1.

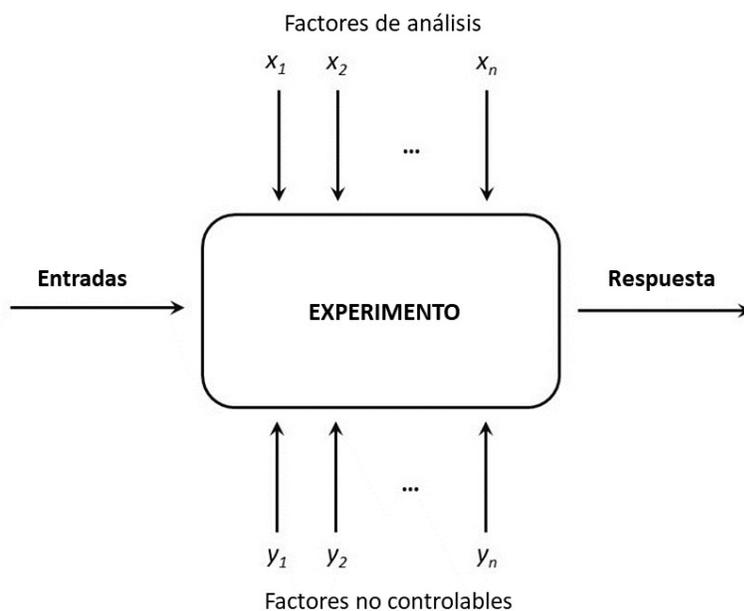


Figura A.1: Esquema general de un experimento (Montgomery, 2017).

El modelo estadístico para un diseño 2^k debe incluir k efectos principales, interacciones de dos factores, interacciones de tres factores, ... y una interacción de k factores. Es decir, el modelo completo contendría $2^k - 1$ efectos para un diseño 2^k .

Tan importante como establecer los factores que pueden afectar más claramente

a las variables objetivo, es establecer los valores adecuados para ellos. Esta elección se basa principalmente en la experiencia y en los límites técnicos de los equipos y materiales empleados en el experimento.

Sin embargo, dado que para cada combinación de factores sólo se establecen un par de niveles, es fundamental garantizar que los efectos concernientes muestren un comportamiento lineal. En muchos experimentos de cribado de factores, cuando el estudio está en su fase inicial, ésta suele ser una suposición razonable, aunque no siempre se ciña a la realidad. Para el análisis factorial desarrollado en este Proyecto, se ha hecho un estudio previo del comportamiento lineal para todos los factores de análisis para garantizar la validez del mismo. El desarrollo y conclusiones de este estudio se desarrollan en el Apéndice B.

Otro aspecto a tener en cuenta es la influencia que los factores no controlables pueden tener en el experimento. En cuanto al análisis de factores en el diseño de experimentos, es esencial reducir al máximo estas variables para que sólo se reflejen en los resultados la influencia y la interacción de los principales factores.

El modelo estadístico de partida suele ser un modelo completo, es decir, incluyendo todos los efectos principales y las interacciones. Sin embargo conforme avanza el estudio y basándose en sus resultados, es bastante frecuente un refinamiento del modelo. Normalmente consiste en eliminar las variables no significativas del modelo estadístico completo.

El siguiente paso consiste en utilizar el análisis de varianza (*ANOVA*) para probar formalmente la significancia de los efectos principales y sus interacciones. Esta parte se suele realizar mediante un software estadístico. Después, se lleva a cabo el habitual análisis de residuos para comprobar la adecuación del modelo y los supuestos. El último paso suele consistir en un análisis gráfico, ya sea de efectos principales, gráficos de interacción, o gráficos de Pareto.

El diseño de experimentos se convierte así en una poderosa herramienta en combinación con los resultados experimentales y el modelado numérico. A través de un número limitado de ejecuciones que modifican ciertos factores determinantes, es posible conocer de forma concreta cuál es la dinámica del proceso, pudiendo llegar a una solución concreta en la que se alcancen los objetivos deseados. Además este

método permite ahorrar tiempo y recursos en comparación con la alternativa de realizar una secuencia de experimentos basados en la experiencia hasta alcanzar los resultados deseados.

En el presente Proyecto, se va a emplear el calculador de ecuaciones Engineering Equation Solver (EES) para el cálculo numérico de las ecuaciones que modelan el problema y el software estadístico Minitab 19 para el desarrollo del correspondiente diseño factorial.

Apéndice **B**

ANÁLISIS NUMÉRICO DE LA LINEALIDAD DE LOS FACTORES

El diseño de experimentos resulta una herramienta potente en aquellos casos en los que, la presencia de un número elevado de factores de influencia, dificulta sobre manera la posibilidad de identificar por separado los efectos de todos ellos. Sin embargo, resulta de vital importancia que los parámetros considerados cumplan una serie de requisitos para que los resultados que arroje el análisis factorial tengan validez: se ha de fijar para cada factor un nivel alto y uno bajo y dichos factores han de afectar linealmente a la variable respuesta de interés.

Por estos motivos, en el presente Apéndice se detalla en primer lugar, el proceso seguido a la hora de elegir los valores de referencia para cada uno de los factores que han de intervenir en el análisis factorial (Capítulo 3), para posteriormente estudiar la linealidad de la respuesta de la variable de interés (en este caso, el voltaje de celda, u_{cell}) conforme varían dichos parámetros.

B.1. Elección de los rangos de valores

Un análisis factorial se basa en la réplica del experimento investigado mientras se calculan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Esos niveles se han de fijar en un valor alto y otro bajo.

Sin embargo, resulta complejo acotar el rango de valores en el que cada uno de los factores se mueve, debido a la falta de información por parte de los proveedores

de los equipos para parámetros tan específicos como los que se consideran en los modelos teóricos.

Por esta razón, se ha optado por basarse en la bibliografía a la hora de escoger los rangos de estudio de cada parámetro. El artículo de referencia para el desarrollo del modelo numérico del electrolizador ha sido Espinosa-López et al. (2018). En él, se realiza un estudio en profundidad del estado del arte de la modelización de electrolizadores, analizando los resultados de diferentes autores en función de las distintas tipologías y materiales de los equipos.

Basándose en la información acerca de los parámetros en los distintos trabajos, se han recogido los valores de aquellos artículos en los que, con los mismos materiales y tecnologías de electrólisis que los del presente Proyecto, presentaban unos valores más extremos. Los rangos de estudio se muestran en la tabla B.1.

	Rango	Valor	Referencia
$i_{0,an,std}$ [A/cm^2]	Límite inferior	$2,5 \cdot 10^{-12}$	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	$1 \cdot 10^{-7}$	Abdin et al. (2015)
α_{an}	Límite inferior	0,1	Dale et al. (2008)
	Límite superior	0,8	Abdin et al. (2015)
$\sigma_{mem,std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]	Límite inferior	0,017	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	0,160	Espinosa-López et al. (2018)
E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]	Límite inferior	52.649	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	62.836	Chandesris et al. (2015)
E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]	Límite inferior	10.456	García-Valverde et al. (2012)
	Límite superior	18.912	García-Valverde et al. (2012)

Tabla B.1: Rango de valores empleados en bibliografía para los parámetros del estudio factorial. Elaboración propia.

De esta manera, ya se tiene un rango de valores para cada parámetro en el que poder empezar a estudiar la linealidad de la respuesta conforme se modifican los valores dentro de los límites de estudio.

B.2. Estudio de linealidad los factores

Para este estudio de linealidad, es necesario establecer unas condiciones de operación y unos valores de partida para el resto de factores mientras se hace variar el que sea objeto de estudio. Dado que se trata de una situación hipotética, se han escogido los mismos valores que los empleados para la modelización del electrolizador en Espinosa-López et al. (2018).

	Parámetro	Valor
Condiciones de operación	i [A/cm^2]	1,3
	$T_{operación}$ [$^{\circ}C$]	50
Parámetros del electrolizador	$i_{0,an,std}$ [A/cm^2]	$1,1 \cdot 10^{-8}$
	α_{an}	0,7353
	$\sigma_{mem,std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]	0,10831
	E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]	52.994
	E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]	10.536

Tabla B.2: Condiciones de operación y parámetros del modelo empleados en el estudio de linealidad de los factores.

Los resultados del estudio de linealidad de cada parámetro se muestran en las figuras desde la B.1 hasta la B.4. Para garantizar que se produce una respuesta suficientemente asemejable a la linealidad, se ha optado por hacer una regresión simple en el rango de interés y se ha acotado entre aquellos valores de cada factor que diesen lugar a un valor de R^2 superior a 0,9. A continuación se va a analizar cómo evoluciona cada uno de los factores por separado.

Para la densidad de corriente en el ánodo en condiciones estándar ($i_{0,an,std}$) la respuesta presenta un carácter exponencial desde los valores de 10^{-12} hasta 10^{-8} (Figura B.1-a), motivo por el cual queda descartada a simple vista la linealidad en este rango. Sin embargo, desde 10^{-8} hasta 10^{-7} el ajuste de regresión lineal da como resultado un valor de $R^2 = 0.9459$ (Figura B.1-b). Por tanto, el nivel bajo para el factor $i_{0,an,std}$ en el análisis factorial será 10^{-8} y el alto 10^{-7} .

Para el coeficiente de transferencia en el ánodo (α_{an}) la respuesta presenta un carácter lineal pero con pendiente muy pronunciada desde los valores de 0,1 hasta 0,3 (Figura B.2-a). Sin embargo llegado ese valor, la pendiente varía gradualmente

hasta mantenerse constante a partir de $\alpha_{an} = 0,4$. Desde este valor hasta $\alpha_{an} = 0,8$ el ajuste de regresión lineal da como resultado un valor de $R^2 = 0.9714$ (Figura B.2-b). Por tanto, el nivel bajo para el factor α_{an} en el análisis factorial será 0,4 y el alto 0,8.

Para el caso de la conductividad de la membrana en condiciones estándar (σ_{std}) la respuesta presenta una forma de la gráfica similar a lo que sucedía con el coeficiente de transferencia en el ánodo (Figura B.3-a). Para este factor, se aprecia tendencia lineal desde $\sigma_{std} = 0.07$ hasta $\sigma_{std} = 0,16$, obteniéndose un valor de $R^2 = 0.9325$ (Figura B.3-b). Por tanto, el nivel bajo para el factor σ_{std} en el análisis factorial será 0,07 y el alto 0,16.

Por último, se va a analizar la linealidad en los dos factores restantes: energía de activación para el transporte de electrones en el ánodo (E_{Exc}) y energía de activación para el transporte de protones en la membrana (E_{Pro}). Tal y como se puede ver en la Figura B.4 ambos parámetros presentan un comportamiento lineal en todo el rango de estudio. Por este motivo, los valores bajo y alto para cada parámetro son los siguientes: $E_{Exc} = 52.649$ y $E_{Exc} = 62.836$ para la energía de activación de electrones y $E_{Pro} = 10.456$ y $E_{Pro} = 18.912$ para la energía de activación para el transporte de protones.

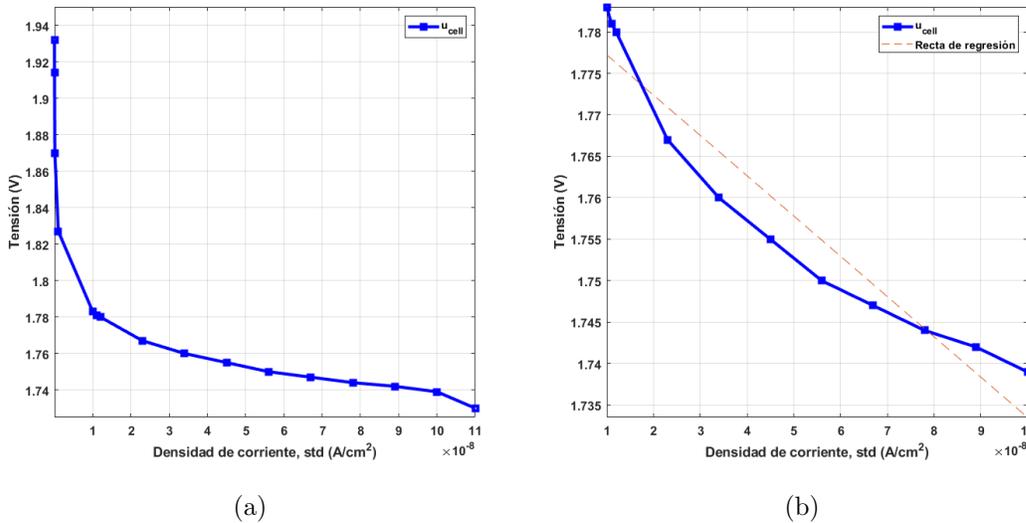


Figura B.1: a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor $i_{0,an,std}$ [A/cm²]. b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9459$.

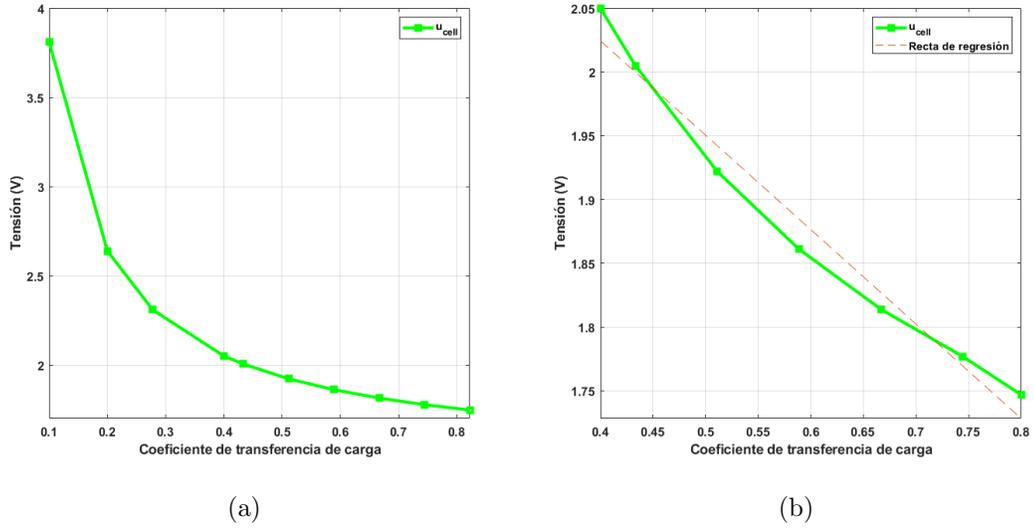


Figura B.2: a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor α_{an} . b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9714$.

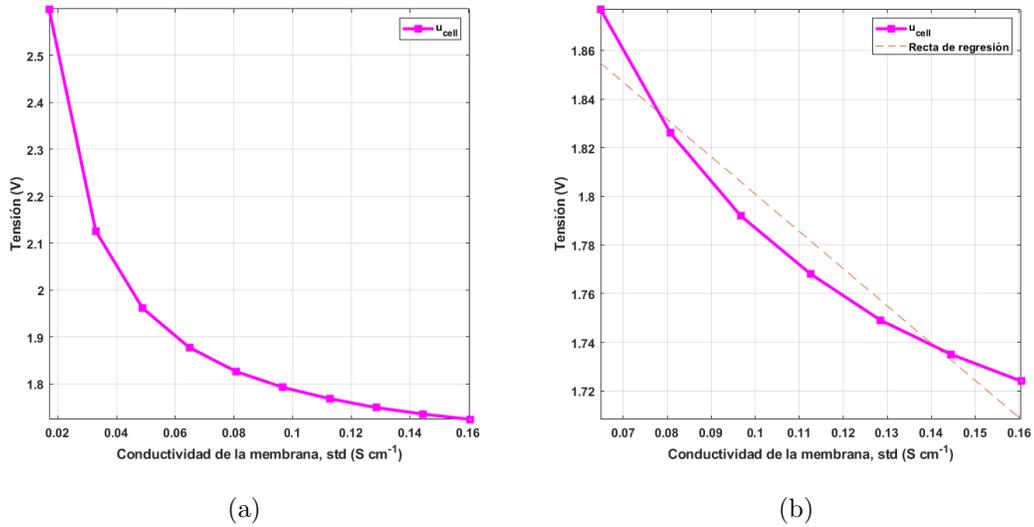
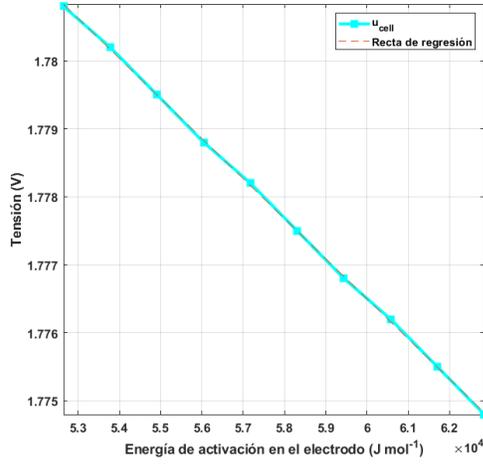
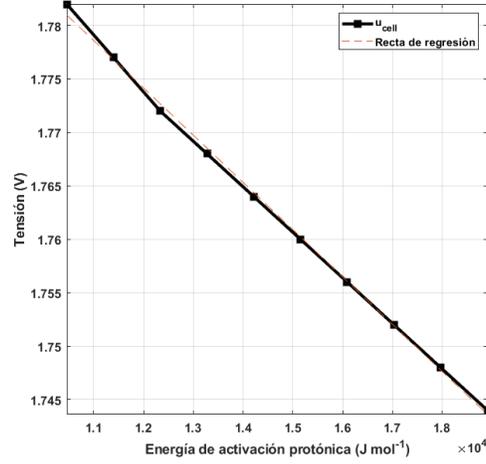


Figura B.3: a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor $\sigma_{mem, std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]. b) (Ampliación) Rango de respuesta lineal. $R^2 = 0,9325$.



(a)



(b)

Figura B.4: a) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]. $R^2 = 0,98$.
 b) Respuesta de u_{cell} [V] respecto al factor E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]. $R^2 = 0,9985$

Con todo ello, se considera queda suficientemente justificada la elección de los valores y la linealidad de los factores que componen el análisis factorial desarrollado en el capítulo 3. A modo de resumen, en la Tabla B.3 se recogen los dos niveles para cada uno de los parámetros.

Factor	Nivel bajo	Nivel Alto
$i_{0,an,std}$ [A/cm^2]	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
α_{an}	0,40	0,80
$\sigma_{mem,std}$ [$S \cdot cm^{-1}$]	0,065	0,160
E_{Exc} [$J \cdot mol^{-1}$]	52.649	62.836
E_{Pro} [$J \cdot mol^{-1}$]	10.456	18.912

Tabla B.3: Niveles altos y bajos de los parámetros de interés para el análisis factorial a realizar dentro del diseño de experimentos (DOE).

Apéndice C

ANÁLISIS FACTORIAL A DISTINTAS DENSIDADES DE CARGA

En el presente Apéndice se incluyen los resultados de los análisis factoriales para distintas densidades de carga. Para cada uno de ellos, ha sido necesario calcular numéricamente 32 experimentos con las combinaciones de parámetros indicados en la Tabla 4.3.

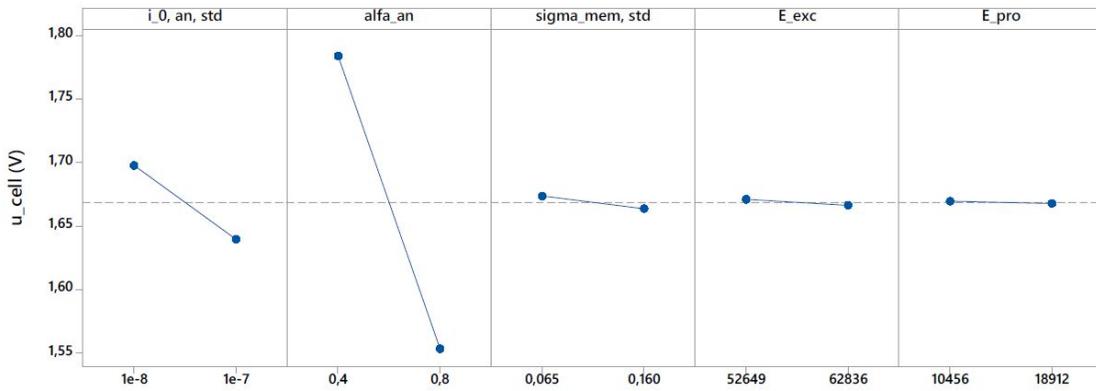
El propósito de estos análisis adicionales es el de ver hasta que punto pueden afectar las condiciones de operación en cómo influyen los parámetros sobre la tensión de celda. En la Tabla C se indican las condiciones de cada uno de ellos, incluyendo operación nominal recogido en la memoria de este Trabajo.

Nº de análisis factorial	Densidad de corriente	Temperatura de operación
1. Por debajo de op. nominal	80 mA/cm ²	40,2 °C
2. Operación nominal	240 mA/cm ²	42,7 °C
3. Por encima de op. nominal	480 mA/cm ²	50,5 °C

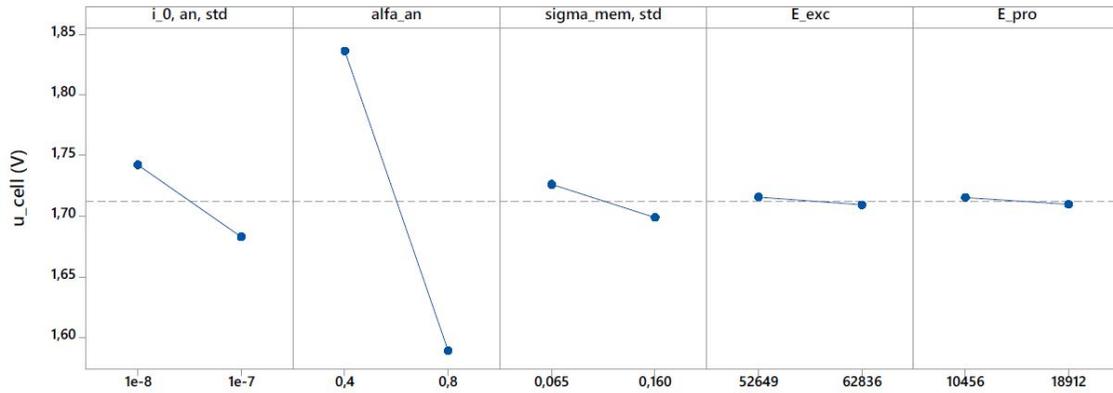
Tabla C.1: Condiciones de operación de cada uno de los análisis factoriales ejecutados.

A continuación, se recoge la comparativa entre los resultados de todos ellos. Se puede observar como no afectan las condiciones de operación a la influencia de los parámetros.

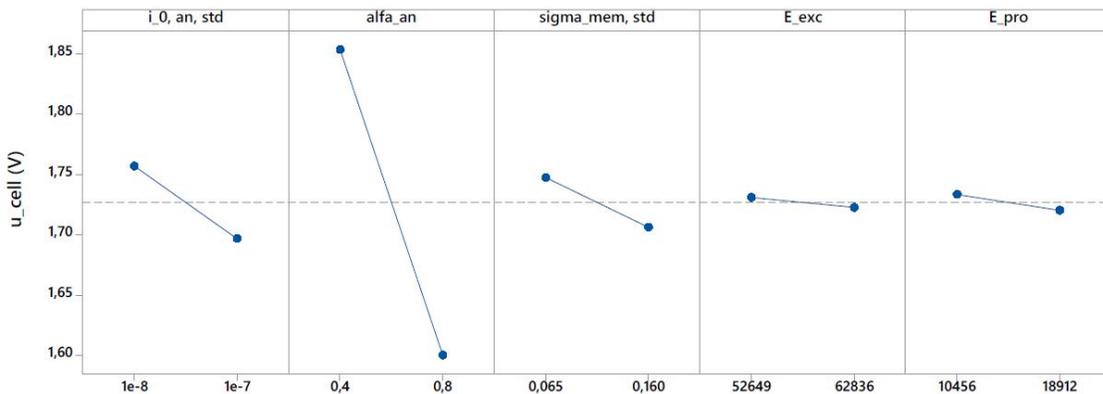
64 DESARROLLO DE UN MODELO FUNCIONAL PARA UN ELECTROLIZADOR PEM



(a)

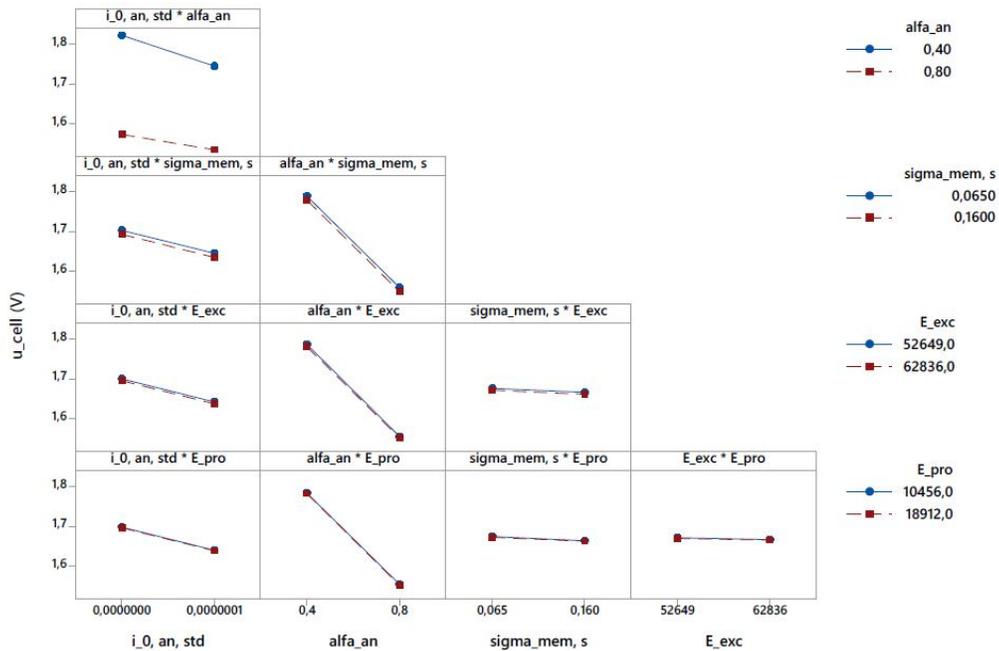


(b)

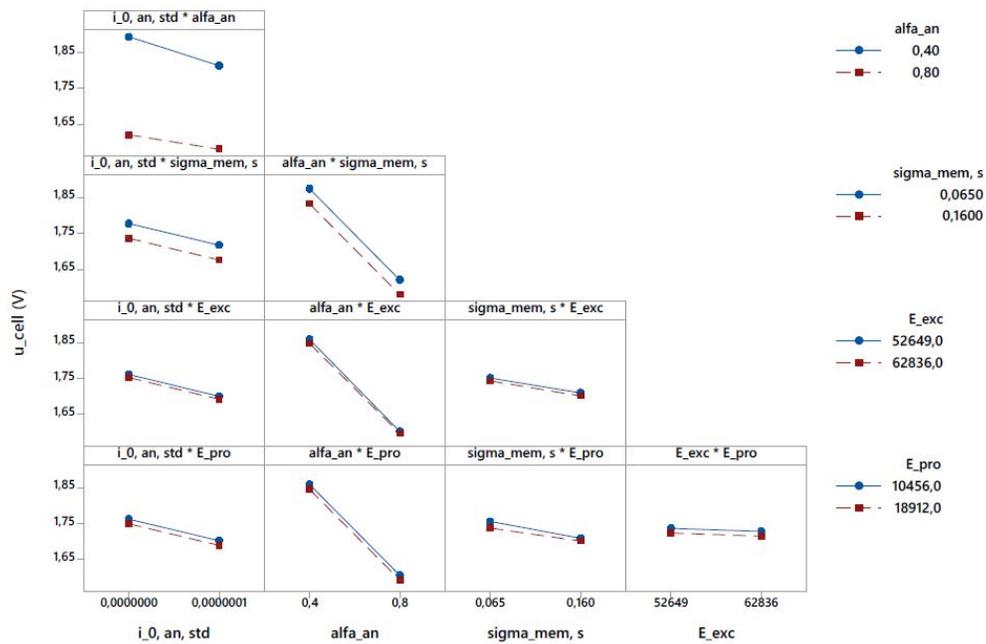


(c)

Figura C.1: Efectos principales de los parámetros objeto del análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ c) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$

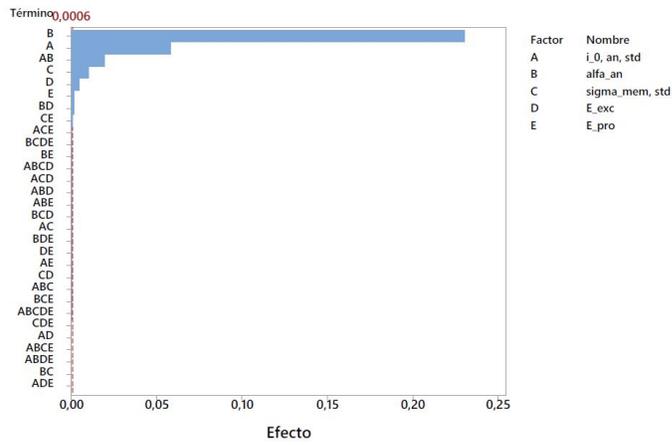


(a)

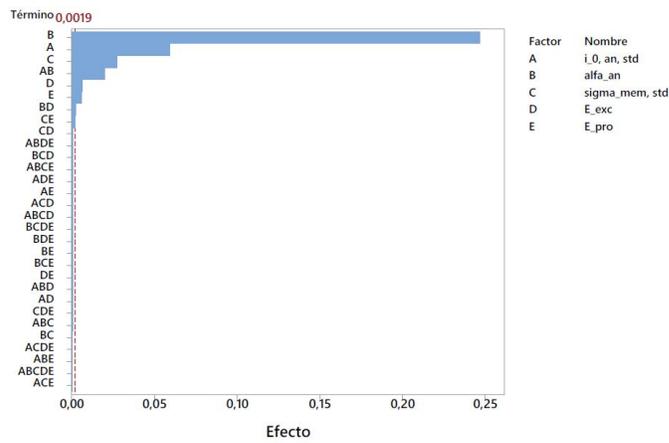


(b)

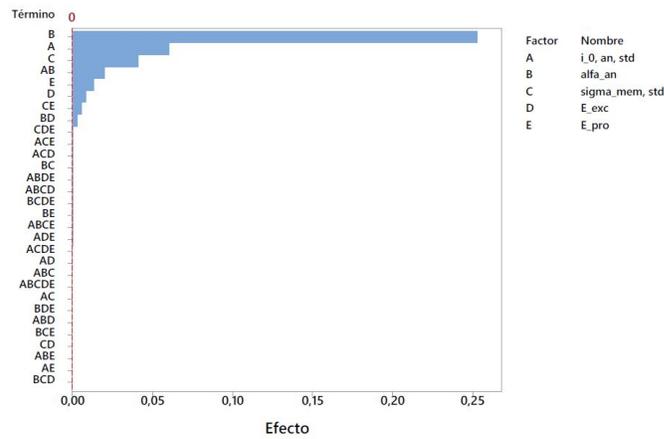
Figura C.2: Resultados de las interacciones de los parámetros objeto del análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$



(a)



(b)



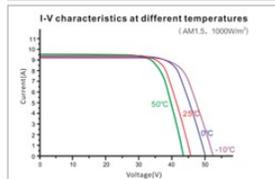
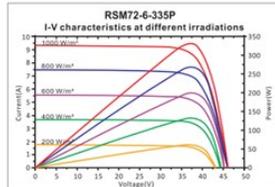
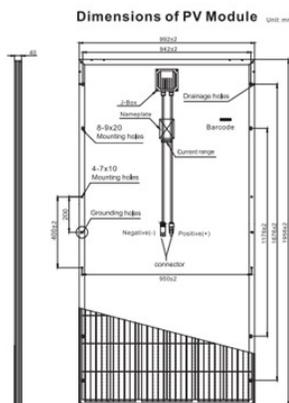
(c)

Figura C.3: Gráficas de Pareto para el análisis de influencia sobre la tensión de celda a) $i = 80 \text{ mA/cm}^2$ b) $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ c) $i = 400 \text{ mA/cm}^2$

Apéndice **D**

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LOS EQUIPOS

D.1. Módulos fotovoltaicos RSM72-6-335P



ELECTRICAL DATA (STC)

Model Number	RSM72-6-325P	RSM72-6-330P	RSM72-6-335P	RSM72-6-340P	RSM72-6-345P
Rated Power in Watts-Pmax(Wp)	325	330	335	340	345
Open Circuit Voltage-Voc(V)	45.50	45.70	45.90	46.10	46.30
Short Circuit Current-Isc(A)	9.20	9.30	9.40	9.50	9.60
Maximum Power Voltage-Vmpp(V)	37.40	37.55	37.65	37.80	37.95
Maximum Power Current-Impp(A)	8.70	8.80	8.90	9.00	9.10
Module Efficiency (%)	16.7	17.0	17.3	17.5	17.8

STC: Irradiance 1000 W/m², Cell Temperature 25°C, Air Mass AM1.5 according to EN 60904-3.

MECHANICAL DATA

Solar cells	Polycrystalline 156.75×156.75 mm, 5BB
Cell configuration	72 cells (6×12)
Module dimensions	1956×992×40mm
Weight	22kg
Superstrate	3.2 mm, High Transmission, Low Iron, Tempered ARC Glass
Substrate	White Back-sheet
Frame	Anodized Aluminium Alloy type 6063T5, Silver Color
J-Box	Potted, IP67, 1500VDC, 3 Schottky bypass diodes
Cables	4.0mm ² (12AWG), 1200mm length
Connector	Risen Twinsel PV-SY02, IP67

TEMPERATURE & MAXIMUM RATINGS

Nominal Module Operating Temperature (NMOT)	45°C±2°C
Temperature Coefficient of Voc	-0.32%/°C
Temperature Coefficient of Isc	0.055%/°C
Temperature Coefficient of Pmax	-0.39%/°C
Operational Temperature	-40°C~+85°C
Maximum System Voltage	1500VDC
Max Series Fuse Rating	20A
Limiting Reverse Current	20A

D.2. Inversor Phoenix 24/800W Victron Energy

Inversor Phoenix	12 Volt 24 Volt 48 Volt	12/180 24/180	12/350 24/350 48/350	12/800 24/800 48/800	12/1200 24/1200 48/1200
Potencia CA cont. de salida a 25 °C (VA) (3)		180	350	800	1200
Potencia cont. a 25 °C / 40 °C (W)		175 / 150	300 / 250	700 / 650	1000 / 900
Pico de potencia (W)		350	700	1600	2400
Tensión / frecuencia CA de salida (4)		110VAC o 230VAC +/- 3% 50Hz o 60Hz +/- 0,1%			
Rango de tensión de entrada (V DC)		10,5 - 15,5 / 21,0 - 31,0 / 42,0 - 62,0		9,2 - 17,3 / 18,4 - 34,0 / 36,8 - 68,0	
Alarma de batería baja (V DC)		11,0 / 22 / 44		10,9 / 21,8 / 43,6	
Apagado por batería baja (V DC)		10,5 / 21 / 42		9,2 / 18,4 / 36,8	
Autorrecuperación de batería baja (V DC)		12,5 / 25 / 50		12,5 / 25 / 50	
Eficacia máx. 12 / 24 / 48 V (%)		87 / 88	89 / 89 / 90	91 / 93 / 94	92 / 94 / 94
Consumo en vacío 12 / 24 / 48 V (W)		2,6 / 3,8	3,1 / 5,0 / 6,0	6 / 6 / 6	8 / 9 / 8
Consumo en vacío en modo de ahorro		n. a.	n. a.	2	2
Protección (2)		a - e			
Temperatura de funcionamiento		-40 to +50°C (refrigerado por ventilador)			
Humedad (sin condensación)		max 95%			

D.3. Regulador MPPT 100/50 Victron Energy

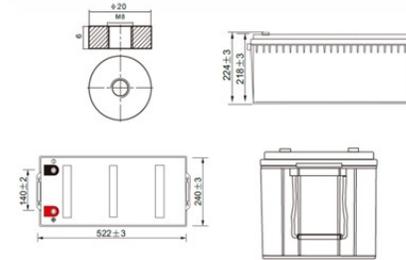
Controlador de carga SmartSolar	MPPT 100/30	MPPT 100/50
Tensión de la batería	Selección automática 12/24V	
Corriente de carga nominal	30A	50A
Potencia FV nominal, 12V 1a,b)	440W	700W
Potencia FV nominal, 24V 1a,b)	880W	1400W
Tensión máxima del circuito abierto FV	100V	100V
Máxima corriente de corto circuito FV 2)	35A	60A
Eficacia máxima	98%	98%
Autoconsumo	12V: 30 mA 24V: 20 mA	
Tensión de carga de "absorción"	Valores predeterminados: 14,4V / 28,8V (ajustable)	
Tensión de carga de "flotación"	Valores predeterminados: 13,8V / 27,6V (ajustable)	
Algoritmo de carga	adaptativo multifase	
Compensación de temperatura	-16 mV / °C, -32 mV / °C resp.	
Protección	Polaridad inversa FV Cortocircuito de salida Sobrettemperatura	
Temperatura de trabajo	De -30 a +60 °C (potencia nominal completa hasta los 40 °C)	
Humedad	95%, sin condensación	

D.4. Baterías Kaise Solar AGM 12V 250 Ah

Performance Characteristics

Nominal Voltage	12V	
Dimensions	Length (mm / inch)	522 / 20.55
	Width (mm / inch)	240 / 9.45
	Height (mm / inch)	218 / 8.58
	Total Height (mm / inch)	224 / 8.81
Approx. Weight	(Kg / lbs) 57.4 / 126.6	
Design Life	8 - 12 years	
Terminal	M8	
Container Material	ABS	
Rated Capacity	250.0 Ah / 2.50 A	(100hr, 1.80V/cell, 25°C / 77°F)
	208.0 Ah / 10.4 A	(20hr, 1.80V/cell, 25°C / 77°F)
	200.0 Ah / 20.0 A	(10hr, 1.80V/cell, 25°C / 77°F)
	172.5 Ah / 34.5 A	(5hr, 1.75V/cell, 25°C / 77°F)
	122.0 Ah / 122.0 A	(1hr, 1.60V/cell, 25°C / 77°F)
Max. Discharge Current	2000A (5s)	
Internal Resistance	Approx 2.7mΩ	
Operating Temp. Range	Discharge: -15 - 50°C (5 - 122°F)	
	Charge: 0 - 40°C (32 - 104°F)	
	Storage: -15 - 40°C (5 - 104°F)	
Nominal Operating Temp. Range	25 ± 3°C (77 ± 5°F)	
Cycle Use	Initial Charging Current less than 50.0A	
	Voltage: 14.4V - 15.0V at 25°C (77°F)	
	Temp. Coefficient: -30mV/°C	
Standby Use	Initial Charging Current less than 50.0A	
	Voltage: 13.5V - 13.8V at 25°C (77°F)	
	Temp. Coefficient: -20mV/°C	
Capacity affected by Temperature	40°C (104°F)	103%
	25°C (77°F)	100%
	0°C (32°F)	86%
Self Discharge	Fully charged Kaise Solar Series batteries may be stored for up to 6 months at 25°C (77°F) and then a freshening charge is required. For higher temperatures the time interval will be shorter.	

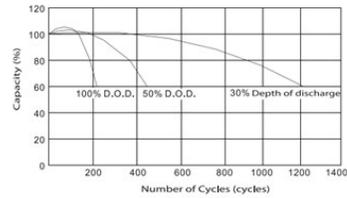
Dimensions and Terminal (Unit: mm (inches))



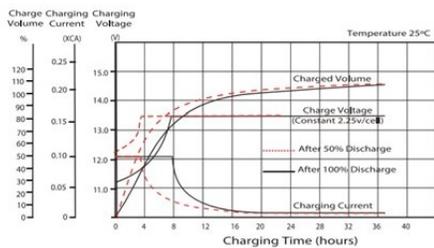
Applications

- Renewable Energy
- Alarm systems
- Electric Test Equipment
- Emergency lighting systems
- Marine equipment
- Telecommunications systems

Cycle Life in Relation to Depth of Discharge



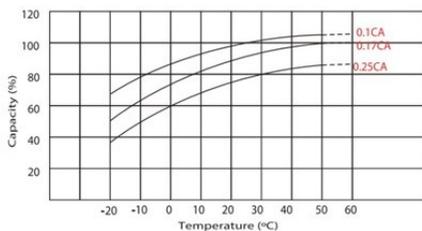
Charging Characteristic (float use)



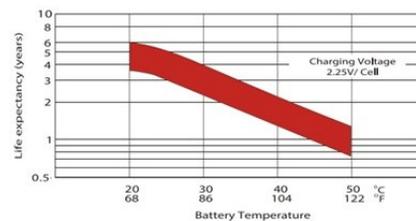
Constant Current Discharge (Amperes) at 77°F (25°C)

Volts/cell	15min	30min	45min	1h	5h	10h	20h	100h
1.80V	282.4	179.5	133.9	105.6	33.6	20.0	10.4	2.50
1.75V	302.0	189.2	139.0	110.5	34.5	20.2	10.5	2.52
1.70V	322.5	196.4	144.5	114.0	35.3	20.4	10.7	2.55
1.65V	342.9	204.6	148.1	117.8	36.3	20.8	10.8	2.59
1.60V	366.7	216.0	154.4	122.0	37.3	21.0	10.9	2.61

Temperature Effects in Relation to Battery Capacity



Effect of Temperature on Long Terme Float Life



D.5. Electrolizador PEM de Green MH₂

Producción

<i>Caudal de hidrógeno</i>	<i>1,1 IN/min-66 IN/h</i>
<i>Caudal de oxígeno</i>	<i>0.5 IN/min</i>
<i>Pureza del hidrógeno</i>	<i>>99.9999%</i>
<i>Presión máxima del hidrógeno</i>	<i>6 bar</i>
<i>Presión máxima del oxígeno</i>	<i>Venteo a presión ambiente</i>
<i>Conteo en agua del hidrógeno</i>	<i>< 600 ppm</i>

Datos eléctricos

<i>Conexión eléctrica</i>	<i>220V</i>
<i>Consumo eléctrico</i>	<i><400W</i>
<i>Intensidad</i>	<i>0-12 A; intensidad nominal de 6 A; fase de calentamiento a 0,1 A (no hay producción, pero mantiene la reacción electroquímica)</i>
<i>Voltaje</i>	<i>0-60 V; voltaje nominal de 40,5 V</i>

Temperatura de operación

Temperatura nominal de operación de 45 °C, hasta alcanzar la temperatura de set point (por defecto de 40 °C) el equipo está en fase de calentamiento durante unos 10 minutos. Esta fase de calentamiento se produce para evitar los picos de tensión que se producen en el comienzo de la producción. Se puede modificar la temperatura de set point, pero cuanto más baja sea, mayores picos de tensión se producen, por lo tanto, mayor desgaste para el equipo. En caso de que se alcancen temperaturas de 60 °C se puede refrigerar añadiendo agua desionizada fría.

Tipo de agua empleada

Calidad del agua utilizada: ASTM tipo II (< 1 Micros/cm). El equipo cuenta con un depósito de agua. Es recomendable vaciar el depósito antes de una prueba y añadir agua nueva, en ningún momento debe quedarse sin agua en el depósito. Aproximadamente 1 litro de agua permite producir 1,2 m³ N de hidrógeno.

Ubicación y condiciones de funcionamiento

<i>Temperatura ambiente</i>	<i>>12 C /40°C</i>
<i>Ubicación</i>	<i>No intemperie. Lugar seco y a cubierto de inclemencias meteorológicas, con buena ventilación</i>
<i>Impactos</i>	<i>Evitar impactos por paso de máquina o vehículos</i>
<i>Humedad ambiental</i>	<i>HR< 80%</i>

Otras características

<i>Separador de fases líquido-gas de los gases generados con gestión automática de niveles y alarmas</i>
<i>Bombas de recirculación de agua</i>
<i>Software y hardware para gestión del proceso</i>
<i>Pantalla táctil para el control de proceso y monitorización del estado (producción, reposo, despresurización, etc.) con visualización de parámetros de proceso y ajuste.</i>
<i>Sensores para funcionamiento interno del equipo: voltaje, intensidad del electrolizador, sensor de presión del hidrógeno, de temperatura, de nivel del depósito principal de agua, de conductividad del agua en depósito.</i>
<i>Funcionamiento con producción variable ya que se podrá fijar una intensidad máxima a la trabajará el equipo</i>

D.6. Báscula KERN CFS 30K0.5

KERN CFS30K0.5

Balanza cuentapiezas profesional de alta resolución con 100 espacios de memoria para artículos e interfaz de segundas balanzas, resolución de conteaje de hasta 75.000 puntos.




Sistema de medición

Campo de pesaje [Max]:	30 kg
Intervalo de estabilización en condiciones de labo:	2 s
Lectura [d]:	500 mg
Linealidad:	1 g
Peso recomendado para ajuste:	10 kg (F2); 20 kg (F2)
Posibilidades de ajuste:	Ajuste con pesa externa
Rango de tara:	30 kg
Reproducibilidad:	500 mg
Resolución:	60000
Sistema de pesaje:	Bandas extensométricas
Tiempo de calentamiento:	2 h
Unidades de pesaje:	kg lb

Indicación

Dígitos de alto de pantalla (grande):	2 cm
Dígitos de alto de pantalla (pequeño):	2 cm

Contaje

Peso parcial mínimo para cuentapiezas (Laboratorio):	500 mg
Peso parcial mínimo para cuentapiezas (Normal):	5 g
Referentiegewich:	si
Resolución de conteaje:	60000

Funciones

Función de conteaje:	si
Función de conversión:	si
Función de memoria de sumas:	si
Función PRE-TARE:	si
Pesaje con rango de tolerancia:	si

Condiciones ambiente

Humedad ambiental máxima:	80 %
Humedad ambiental mínima:	0 %
Temperatura ambiental mínima:	0 °C
Temperatura máxima de uso:	40 °C

Suministro energético

Acumulador:	Rchrg. battery optional
Fuente de alimentación/adaptador incluido:	CH UK US EURO
Tensión de entrada:	220 V - 240 V AC 50 Hz
Tiempo de carga:	14 h
Tiempo de funcionamiento:	70 h
Tiempo de funcionamiento:	40 h

Servicio (opcional)

Alineación en el lugar de instalación:	961-248
--	---------

Certificado DAkkS:	963-128
--------------------	---------

Categoría

Categoría:	Balanzas
Product Group:	Balanza cuentapiezas

Embalaje & expedición

Dimensiones embalaje (AxPxX):	450 x 375 x 220 mm
Peso bruto:	4,400 kg
Peso neto:	3,230 kg
Plazo de entrega:	24 h
Tipo de envío:	Servicio de paquetería

Diseño

Dimensiones aparato (AxPxX):	320 x 350 x 125 mm
Dimensiones carcasa (AxPxX):	315 x 350 x 180 mm
Dimensiones totales (AxPxX):	315 x 350 x 180 mm
Material carcasa:	Plástico
Material de plato de pesaje:	acero inoxidable
Nivel de burbuja:	si
Pies de tornillos girante:	si
Superficie de pesaje (AxP):	295 x 225 mm