

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

Estado del arte de electrolizadores de óxido sólido

Autor: Eloisa Flores Guerrero

Tutor: Francisco Javier Pino Lucena

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Estado del arte de electrolizadores de óxido sólido

Autor:

Eloisa Flores Guerrero

Tutor:

Francisco Javier Pino Lucena

Profesor titular

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2020

Proyecto Fin de Grado: Estado del arte de electrolizadores de óxido sólido

Autor: Eloisa Flores Guerrero

Tutor: Francisco Javier Pino Lucena

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mi tía Susana

Agradecimientos

A todas aquellas personas que han confiado siempre en mí, incluso cuando yo no lo hacía, tanto en el desarrollo de este trabajo como a lo largo de la carrera. Han sido años muy complicados académica y personalmente que sin el apoyo y cariño de familiares, amigos y profesores no hubiera podido superar.

A mis padres por soportar estoicamente los altibajos de esta andadura.

A mi tía Macarena por aportar siempre esa luz y objetividad tan necesaria en estos años.

A mis abuelos por tanto amor que se transformaba en coraje para conseguir mis objetivos.

A mi tía Susana que, allá donde esté, sé que me ha dado energía para no desistir y continuar hasta el final.

A Javier Pino, por ejercer de tutor y psicólogo inclusive en ocasiones, por su infinita paciencia, por dedicarme su tiempo siempre con una sonrisa y por sus palabras de aliento.

Nada hubiera sido posible sin vuestra ayuda. Siempre os estaré agradecida.

Eloisa Flores Guerrero

Estudiante del Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Sevilla, 2020

Resumen

En la era actual, los requisitos de energía se satisfacen principalmente a base de combustibles fósiles. Las reservas cada vez menores de estos recursos, las preocupaciones ambientales y la seguridad energética precisa su reemplazo por alternativas renovables, algunas de las cuales son de carácter intermitente, lo que requiere medidas de almacenamiento para garantizar la estabilidad. Surge entonces el hidrógeno como un prometedor portador de energía para abastecer las necesidades de almacenamiento y equilibrio energético en el futuro, contribuyendo también a mitigar las causas que contribuyen al calentamiento global.

En este contexto, las técnicas de producción de hidrógeno eficientes y respetuosas con el medio ambiente han desempeñado un papel fundamental en la economía del hidrógeno. La obtención de hidrógeno mediante el proceso de electrólisis del agua es ambientalmente razonable y sostenible, sin ningún tipo de emisiones de gases de efecto invernadero ni consumo de combustibles fósiles. Combinada con fuentes de energía renovables es, probablemente, la tecnología más ecológica. Si además la electrólisis tiene lugar en fase vapor, la eficiencia es notablemente mayor en comparación con la electrólisis de agua líquida.

Las celdas de electrolizadores de óxido sólido se utilizan para dividir las moléculas de vapor en hidrógeno y oxígeno, situándose entre las tecnologías potenciales que se proponen, investigan y diseñan en la actualidad para generar hidrógeno a alta temperatura. La integración de los electrolizadores de óxido sólido con la energía térmica residual de procesos industriales y/o con energía renovable, ofrece una mayor sostenibilidad ambiental a la vez que fomenta el aumento de la eficiencia total de la planta al convertir el hidrógeno en energía.

Abstract

In today's era, energy requirements are primarily met by fossil fuels. The diminishing reserves of these resources, environmental concerns and energy security require their replacement by renewable alternatives, some of which are intermittent, which requires storage measures to guarantee stability. Hydrogen then emerges as a promising energy carrier to supply the needs for storage and energy balance in the future, also helping to mitigate the causes that contribute to global warming.

In this context, efficient and environmentally friendly hydrogen production techniques have played a fundamental role in the hydrogen economy. Obtaining hydrogen through the electrolysis process of water is environmentally reasonable and sustainable, without any type of greenhouse gas emissions or consumption of fossil fuels. Combined with renewable energy sources it is probably the greenest technology. If in addition the electrolysis takes place in the vapor phase, the efficiency is notably higher compared to the electrolysis of liquid water.

Solid oxide electrolyzer cells are used to divide vapor molecules into hydrogen and oxygen, ranking among the potential technologies currently proposed, researched, and designed to generate hydrogen at high temperatures. The integration of solid oxide electrolyzers with the residual thermal energy of industrial processes and / or with renewable energy, offers greater environmental sustainability while promoting the increase of the total efficiency of the plant by converting hydrogen into energy.

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xiv
Índice de Figuras	xvii
Glosario	xx
1 Introducción	1
1.1 <i>Economía del Hidrógeno</i>	3
1.2 <i>Generación, almacenamiento y consumo de hidrógeno</i>	5
1.3 <i>Objetivos</i>	5
2 Electrólisis del agua	7
2.1 <i>Tipos de electrolizadores</i>	8
2.1.1 <i>Electrolizador PEM</i>	8
2.1.2 <i>Electrolizador alcalino</i>	9
2.1.3 <i>Electrolizador de óxido sólido</i>	10
2.2 <i>Electrólisis a alta temperatura</i>	11
3 Descripción de una celda electrolítica de óxido sólido	14
3.1 <i>Requisitos de los componentes</i>	14
3.2 <i>Modelo electroquímico</i>	15
3.2.1 <i>Demanda total de energía</i>	16
3.2.2 <i>Voltajes característicos</i>	18
3.2.3 <i>Flujo de calor neto</i>	20
3.2.4 <i>Polarizaciones</i>	21
3.2.5 <i>Eficiencias</i>	24
3.3 <i>Configuración de la celda</i>	25
3.4 <i>Configuración de flujo</i>	26
3.5 <i>Análisis paramétrico</i>	27
3.5.1 <i>Temperatura</i>	27
3.5.2 <i>Fracción molar de vapor</i>	28
3.5.3 <i>Propiedades microestructurales</i>	29

3.5.4	Presión	30
3.6	<i>Materiales de los electrodos y el electrolito</i>	30
3.6.1	Degradación	32
4	Balances de planta	33
4.1	<i>Sistema SOEC</i>	33
4.1.1	Electrólisis asistida con metano	34
4.1.2	Sistema de celdas de óxido sólido reversibles	35
4.2	<i>Sistema SOEC integrado con fuentes de energía renovables</i>	36
4.2.1	Energía solar	37
4.2.2	Energía eólica	45
4.2.3	Energía geotérmica	46
4.2.4	Energía térmica oceánica	48
4.2.5	Energía hidroeléctrica	48
4.2.6	Sistema biogás a hidrógeno	49
4.2.7	Gasificación de biomasa	50
4.3	<i>Sistema SOEC integrado en una planta nuclear</i>	51
4.4	<i>Sistemas Power to Gas</i>	53
4.5	<i>Sistema de trigeneración</i>	58
5	Descripción de instalaciones experimentales de sistemas integrados con soec	60
5.1	<i>HI2H2</i>	60
5.2	<i>RELHY</i>	61
5.3	<i>HELMETH</i>	61
5.4	<i>ELECTRA</i>	63
5.5	<i>SElySOs</i>	64
5.6	<i>ECo</i>	64
5.7	<i>GrInHy</i>	66
5.8	<i>GrInHy2.0</i>	67
5.9	<i>MultiPLHY</i>	67
6	Conclusiones finales	69
	Referencias	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Propuesta de sistema de energía 100% renovable basado en interconexiones entre redes de energía.	2
Figura 1-2. Tecnologías básicas y desafíos en la producción y uso del H ₂ .	4
Figura 2-1. Esquema de un sistema de almacenamiento de celdas de óxido sólido reversibles (ReSOC) utilizando varias fuentes de energía renovables.	7
Figura 2-2. Esquema ilustrativo de la electrólisis del agua PEM.	9
Figura 2-3. Esquema ilustrativo de la electrólisis alcalina.	10
Figura 2-4. Esquema ilustrativo de la electrólisis de óxido sólido.	11
Figura 2-5. Termodinámica de la reacción de división del agua en función de la temperatura.	12
Figura 3-1. Esquema de la producción de hidrógeno en una celda electrolítica de óxido sólido.	16
Figura 3-2. Energía requerida por el proceso de electrólisis en función de la temperatura.	17
Figura 3-3. Ejemplo de una planta SOEC con recuperación de calor residual.	18
Figura 3-4. Potencias eléctrica y térmica implicadas en la operación SOFC y SOEC.	19
Figura 3-5. Energía térmica y eléctrica en SOFC-SOEC.	20
Figura 3-6. Características térmicas de una SOC.	21
Figura 3-7. Variación de los sobrepotenciales con la densidad de corriente de funcionamiento.	22
Figura 3-8. Variaciones en el voltaje de la celda y las polarizaciones con la variación de temperatura.	23
Figura 3-9. Variación de la polarización de concentración con la modificación de la fracción de vapor.	23
Figura 3-10. Eficiencias en función de la utilización del agua.	25
Figura 3-11. a) Configuración de SOEC tubular (vista desde un extremo) y b) Configuración de SOEC plana.	26
Figura 3-12. Distribuciones de flujo: (a) Equicorriente y contracorriente; (b) Flujo cruzado.	27
Figura 3-13. Variaciones en los requisitos de electricidad y calor con la variación de temperatura.	28
Figura 3-14. Efecto de la temperatura sobre las fracciones molares de hidrógeno y vapor.	28

Figura 3-15. Efecto de la composición del gas de entrada sobre las características electroquímicas del SOEC.	29
Figura 3-16. Variaciones en el potencial celular y la polarización de concentración con la presión.	30
Figura 4-1. Representación esquemática de una planta de electrolizadores de óxido sólido.	33
Figura 4-2. Representación esquemática comparativa de SOEC sin/con adición de metano.	35
Figura 4-3. Diagrama esquemático de las operaciones unitarias en el sistema de celdas de óxido sólido.	36
Figura 4-4. Representación esquemática de un sistema CPV-electrolizador.	38
Figura 4-5. Representación esquemática de un sistema integrado con torre solar.	39
Figura 4-6. Representación esquemática de un sistema integrado basado en energía solar.	40
Figura 4-7. Sistema integrado con diferentes colectores solares.	41
Figura 4-8. Colector cilindro parabólico para la producción de energía térmica para SOEC.	42
Figura 4-9. Esquema de funcionamiento de un sistema de cogeneración en modo de producción de hidrógeno.	43
Figura 4-10. Representación esquemática de un sistema solar para impulsar la electrólisis a alta temperatura.	44
Figura 4-11. Evolución de la potencia eólica instalada en el mundo (MW)	46
Figura 4-12. Representación esquemática de un sistema de integrado de energía geotérmica con SOEC y red de intercambiadores.	47
Figura 4-13. Representación esquemática de un reactor que proporciona calor a una SOEC.	48
Figura 4-14. Esquema de la generación de electricidad híbrida y la producción de H ₂ utilizando biogás.	50
Figura 4-15. Representación esquemática de un sistema propuesto que consiste en un SOFC a base de biomasa, turbina de gas y SOEC.	51
Figura 4-16. Diagrama de flujo de procesos para una planta de co-electrólisis.	53
Figura 4-17. Integración de calor a nivel de sistema para la producción de hidrógeno y metano mediante electrólisis y co-electrólisis.	54
Figura 4-18. Esquema de un sistema Power to Hydrogen con oxígeno como gas de barrido.	55
Figura 4-19. Esquema de un sistema P2M basado en SOE.	56
Figura 4-20. Integración esquemática entre PtM y sistemas de oxicombustible para la producción de SNG, energía y calor.	57
Figura 4-21. Diagrama de flujo del sistema híbrido PtM-oxicombustible.	57
Figura 4-22. Sistema combinado formado por gasificador, SOEC y reactor de metanización.	58
Figura 4-23. Representación esquemática de un sistema de trigeneración.	59
Figura 5-1. Proceso esquemático HELMETH PtG.	62
Figura 5-2. Unidad de módulo multitubular para 18 tubos.	64
Figura 5-3. Representación esquemática de la planta SOEC del proyecto ECo.	65

Glosario

ASR	Area Specific Resistance
CA	Corriente Alterna
CC	Corriente Continua
CHP	Combined Heat and Power or Cogeneration
CPV	Concentrator Photovoltaics
CSP	Concentrating Solar Power
DOE	Department of Energy
GDC	Gadolinium Doped Ceria
HHV	High Heating Value
HTE	High Temperature Electrolysis/Electrolyser
LSGM	Strontium and Magnesium doped Lanthanum Gallate
LSM	Lanthanum Strontium Manganite
MIEC	Mixed Ionic and Electronic Conductor
OCV	Open Circuit Voltage
ORC	Organic Rankine Cycle
OTEC	Ocean Thermal Energy Conversion
PCEC	Proton Ceramic Electrolyser Cell
P2M	Power to Methane
ReSOC	Reversible Solid Oxide Cell
SOC	Solid Oxide Cell
SOE	Solid Oxide Electrolyzer
SOEC	Solid Oxide Electrolyzer Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TIR	Tasa Interna de Retorno
UE	Unión Europea
YSZ	Yttrium Stabilized Zirconia

1 INTRODUCCIÓN

La energía es crucial para el crecimiento y la supervivencia de los seres vivos, adquiriendo un papel fundamental en el desarrollo socioeconómico y en el bienestar de los países. El incremento de la población, el nivel de vida y, como consecuencia, la economía, ha dado lugar a un aumento considerable de la demanda energética mundial que es necesaria abastecer. El consumo mundial de energía está aumentando a aproximadamente el 2,3% anual (Abdin, y otros, 2020), lo que lleva a un incremento de las emisiones de dióxido de carbono y los consiguientes impactos adversos sobre el medio ambiente.

En la actualidad, el cumplimiento de la demanda depende en gran medida de los combustibles fósiles, tales como carbón, petróleo y gas natural, proporcionando alrededor del 95% total de la energía en el mundo (Pareek, y otros, 2020). Estos recursos tienen disponibilidad limitada, existiendo una fuerte amenaza energética debido a su posible agotamiento en las próximas décadas. Además, estas fuentes de energía suponen un impacto negativo sobre el medio, pues el principal subproducto en el uso de los combustibles fósiles es el dióxido de carbono, que aporta el 82% de los gases de efecto invernadero que se estiman (Pareek, y otros, 2020), lo que contribuye al grave problema del calentamiento global.

En el ámbito de la Unión Europea, cabe destacar la aprobación en 2008 del Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático 2013-2020, donde se establecieron metas para el año 2020 referentes a las energías renovables, eficiencia energética y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Los objetivos 20-20-20 proponen lograr una participación del 20% de las energías renovables, una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero un 20% respecto a los niveles de 1990 y un aumento del 20% en la mejora de la eficiencia energética.

Surge entonces la necesidad de reemplazar de forma gradual las tecnologías convencionales basadas en combustibles fósiles por otras más limpias y respetuosas con el medio ambiente que tengan su origen en energías renovables, de forma que se garantice la sostenibilidad energética futura y la seguridad global.

Los recursos energéticos renovables como la energía solar, eólica y geotérmica son las opciones más prometedoras para sustituir los recursos finitos de los combustibles fósiles. Sin embargo, tiene dos inconvenientes principales que restringen su empleo. En primer lugar, no están disponibles en todas partes, siendo su uso sólo posible en aquellos lugares donde se dispongan de estos recursos. En segundo lugar, algunas de estas fuentes, como la solar y la eólica, son intermitentes por lo que no pueden proporcionar energía eléctrica de forma continua. Para resolver dichos problemas no es posible hacer un uso directo de estos recursos, sino que deben modificarse de manera que se pueda erradicar o reducir el desajuste entre la producción y la demanda. Luego, para mejorar la gestión de los bienes renovables y reducir el posible desequilibrio de energía producido, se hace imprescindible el almacenamiento de la misma, conservando su contenido energético para un uso posterior y facilitando también su transporte.

La introducción de grandes cantidades de electricidad intermitente en la red eléctrica crea problemas de inestabilidad que deben resolverse mediante el desarrollo de una gestión de la red basada en una distribución de energías interconectadas entre sí. Aunque almacenar grandes cantidades de energía eléctrica es un desafío, almacenar cantidades considerables de gas no supone problema debido a su gran capacidad de almacenamiento. Por lo tanto, el concepto Power to Gas propone interconectar las redes de electricidad y gas para almacenar el exceso de energía eléctrica como gas (Goldstein & MacDougall, 2012). Además, la interconexión con una red de calor podría maximizar la eficiencia de los procesos, al combinar diferentes fuentes de energías.

En la Figura 1-1, se muestra un posible sistema de energía 100% basado en energías renovables, donde la electricidad, el gas natural y el calor están conectados para alcanzar la mayor eficiencia.

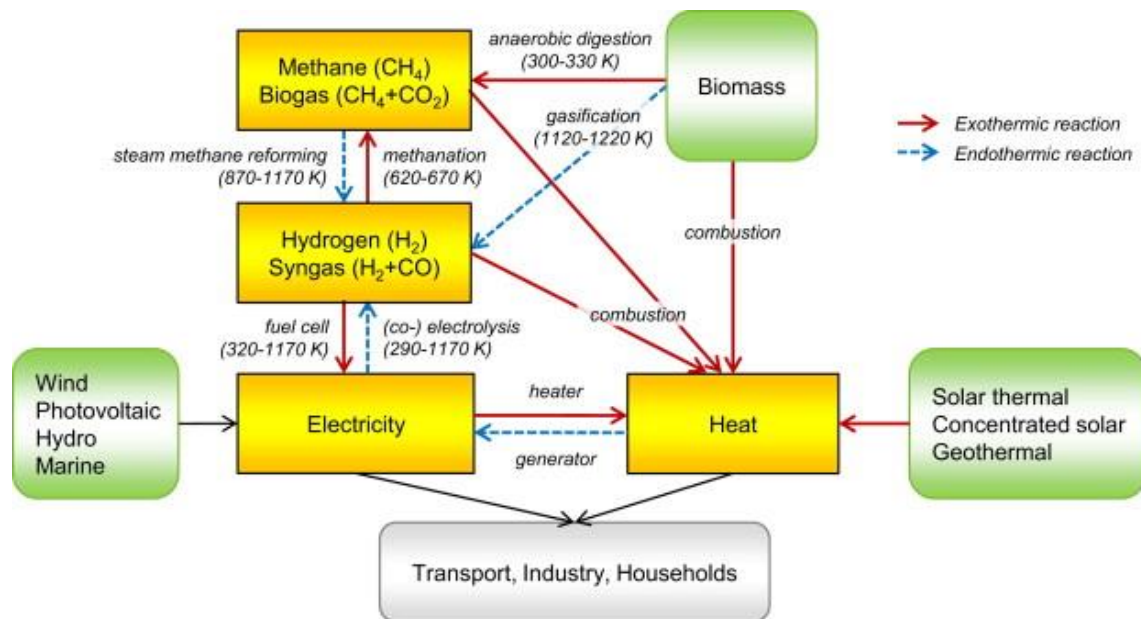


Figura 1-1. Propuesta de sistema de energía 100% renovable basado en interconexiones entre redes de energía.

(Petipas, Brisse, & Bouallou, 2013)

A partir de este momento, se centra la atención en el hidrógeno por diversos y destacados motivos que se van a comentar a continuación.

Con el fin de aprovechar de manera más eficiente las energías renovables y el almacenamiento de éstas, una posible solución al inconveniente del desajuste entre la oferta y la demanda es el empleo del hidrógeno como vector energético. El uso de hidrógeno como mecanismo de almacenamiento y portador de energía puede mitigar los problemas ambientales derivados de la utilización de los combustibles fósiles, pues en su proceso de combustión no genera dióxido de carbono. Así pues, se espera que cada vez más el hidrógeno complemente y reemplace en la medida de lo posible a los combustibles fósiles en numerosas aplicaciones debido a su alta flexibilidad en los usos finales, incluida la generación de energía eléctrica, transporte marítimo y ferroviario, vehículos, generación combinada de electricidad y calor (CHP) para procesos industriales y edificios, industrias químicas, y un largo etcétera.

Al no estar presente en estado puro, sino combinado con otras sustancias (agua, hidrocarburos, materia orgánica), es imprescindible la separación previa del hidrógeno para poder ser usado como recurso energético. Es por ello, por lo que su proceso de producción adquiere un papel fundamental para enfrentar los desafíos ambientales de una forma limpia, renovable, eficiente y segura, fomentando la protección del medio ambiente y la salud humana.

Hay muchas y muy variadas formas de producir hidrógeno, pudiéndose elegir el método más adecuado según las necesidades y los recursos disponibles. Cada procedimiento utiliza materias primas y fuentes de energía primaria diferentes. El agua, la biomasa, el sulfuro de hidrógeno, los biocombustibles o los combustibles fósiles son algunas de las materias primas empleadas en el proceso; por su parte, la energía primaria puede ser energía térmica, eléctrica, fotónica, bioquímica o una combinación de ellas.

Actualmente, el reformado con vapor de gas natural es la principal vía de producción de hidrógeno aportando alrededor del 50% de la producción total. Le siguen la refinación del petróleo, la gasificación del carbón y la electrólisis del agua con aproximadamente un 30%, 18% y 3,9%, respectivamente (Mohammadi & Mehrpooya, 2018).

La necesidad de reemplazar los combustibles fósiles debido a sus impactos negativos sobre el medio ambiente da lugar a la investigación y adopción de métodos de producción de hidrógeno más limpios. Una forma sostenible y ecológica de producir hidrógeno es a través de la electrólisis del agua mediante el consumo de energía renovable, ya que no utiliza combustibles fósiles como materia prima. La electrólisis es, por tanto, una tecnología no convencional amigable con el medio ambiente y libre de carbono siempre y cuando la

electricidad sea suministrada exclusivamente con recursos renovables, siendo su huella ambiental baja. Sin embargo, el mayor inconveniente de esta técnica está relacionado con el suministro de dicha electricidad. Las fuentes de energía solar y eólica son los mejores candidatos para combinarse con el proceso de la electrólisis.

Independientemente del uso final del hidrógeno, su producción a partir de energía eléctrica renovable se realiza dentro de un electrolizador. Este equipo debe ser flexible, eficiente y asequible para que la electrólisis sea una solución rentable y factible. El proceso de electrólisis se puede llevar a cabo por debajo de 373 K con agua líquida utilizando un electrolizador alcalino o un electrolizador de intercambio de protones, o a temperaturas superiores a 773 K con vapor empleando un electrolizador de óxido sólido.

1.1 Economía del Hidrógeno

El hidrógeno se puede utilizar dentro del contexto de sistema de energía neutral en carbono. Sin embargo, su producción es más costosa que las rutas actuales y habituales de producción mediante combustibles fósiles. A su vez, el almacenamiento y transporte son también más complicados y caros. Por lo tanto, para instaurar una economía basada en el hidrógeno para futuros sistemas energéticos, es fundamental la consideración de procesos tecnológicos y socioeconómicamente factibles y ambientalmente benignos para la producción de este elemento. Investigaciones sobre los avances tecnológicos para superar estas barreras son vitales para que la economía del hidrógeno sea realmente viable.

Una de las opciones para reducir los costes se centra en mejorar los materiales. En la actualidad, los catalizadores utilizados para la generación y el almacenamiento son excesivamente caros, basados en materiales como Pt, Ru, Ir, que son escasos. Esto da lugar a una limitación práctica, pues resulta compleja la sustitución de los mismos, reduciéndose la oportunidad de disminuir los gastos. Por ello, hay investigaciones que se centran en reemplazar los catalizadores de óxidos de metales nobles, por ejemplo IrO_2 , RuO_2 , etc., por catalizadores de óxidos de metales de transición como MnO_x , NiO_x , FeO_x , y CoO_x . La ventaja de los catalizadores de óxidos de metales de transición es que se encuentra en la Tierra de forma abundante a diferencia de los otros. El gran desafío es lograr rendimientos electroquímicamente comparables, ya que los óxidos de metales no nobles necesitan cargas de masa muy superiores ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) a la de los materiales implementados hoy en día (mg/cm^2) (Abdin, y otros, 2020). En la Figura 1-2, se puede ver de una forma resumida y compacta los retos del H_2 clasificados en tres categorías: producción, almacenamiento y conversión, que vamos a retomar más explícitamente en el apartado 1.2.

Según (Körner, Tam, & Gagné, 2015), el hidrógeno proveniente de la electrólisis es significativamente más caro que el producido mediante el reformado del gas natural, salvo que los precios del gas natural o el dióxido de carbono sean muy altos y que la energía eléctrica renovable disponible sea muy barata. Aun así, suponiendo que el gas natural tenga un importe relativamente bajo, el hidrógeno renovable sólo sería competitivo económicamente si la electricidad producida a través de fuentes renovables estuviera disponible más del 80% del año. Es decir, no basta con analizar el precio de producción del hidrógeno, también se debe tener en cuenta el número de horas en las que existe excedente de energía así como los costes relacionados con el transporte y la distribución de hidrógeno para estimar de forma correcta la competitividad del hidrógeno renovable.

Para mitigar la demanda actual de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, se requiere una demanda de electricidad de 3600 TWh, superior a la generación anual de electricidad en la Unión Europea (Biol, 2019).

Actualmente, los costes de producción del hidrógeno dependen de cada región geográfica. Su economía futura es función de muchos factores variables, incluidos los precios de los combustibles fósiles, la electricidad y el carbono, entre otros. Por ello, mediante el programa Hydrogen Fuel Cell and Infrastructure Technologies, el departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) desarrolló un modelo H_2A para encontrar un precio mínimo de venta de hidrógeno. Este modelo es un estudio expuesto por primera vez en 2003 para establecer un grupo consistente y transparente de parámetros financieros y metodologías para las distintas vías de producción de hidrógeno, evitando así discrepancias en los análisis debido a supuestos diferentes, como el precio de las materias primas o las tasas internas de retorno (TIR) (Levene J. , 2005). En dicho modelo, los datos referentes a materias primas y sus proyecciones para cada año entre 2000 y 2025 se incorporan en base a la perspectiva energética anual desarrollada por la Administración de Información Energética del DOE (Levene, Mann, Margolis, & Milbrandt, 2007). Entre 2025 y 2035, los valores pueden extrapolarse usando la tasa de crecimiento de 2015 a 2025.

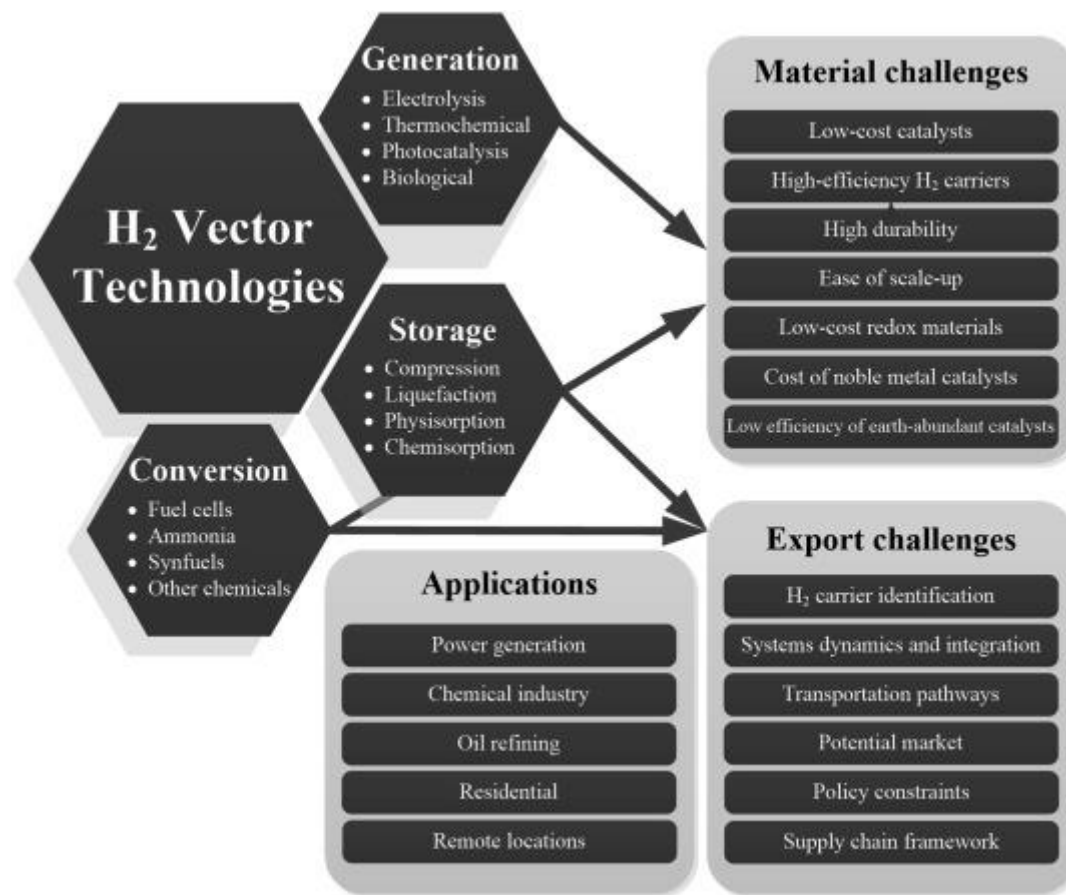


Figura 1-2. Tecnologías básicas y desafíos en la producción y uso del H₂.

(Abdín, y otros, 2020)

Así mismo, en 2009 el DOE informó que aproximadamente el 78% del coste del hidrógeno producido en los electrolizadores proviene del precio de la electricidad. El coste de capital representó el 17% y todos los demás costes combinados pertenecían al 5% del importe total de producción. Por tanto, es evidente que el principal generador de costes para la producción de hidrógeno a través de la electrólisis es la energía eléctrica requerida como materia prima para que el proceso tenga lugar.

Es necesario destacar que no sólo existen barreras tecnológicas que impiden un despliegue de la infraestructura del hidrógeno. También hay impedimentos no tecnológicos relacionados con políticas de cobertura y medidas financieras que apoyen y afiancen una técnica basada en el hidrógeno.

A pesar de que han pasado varias décadas desde que el concepto de economía del hidrógeno fuese concebido, únicamente en los últimos años la cadena de valor del hidrógeno muestra una justificación comercial y económica para aplicaciones más allá de la industria química, con fines energéticos. La caída del precio de la tecnología solar y eólica y la mejora en las tecnologías del hidrógeno han sido los principales factores que han impulsado su uso. Además, el creciente interés en desarrollar una demanda global y una cadena de suministro tal y como lo manifiestan países como Japón, China, Corea del Sur, incluso Alemania, ampara la reducción del coste de la cadena de valor del hidrógeno. Por lo tanto, es muy probable que en un futuro no muy lejano, la producción de hidrógeno electrolítico sea una alternativa económicamente competitiva y viable, pues además de proceder de fuentes renovables, está respaldada por las políticas de los gobiernos sobre el impuesto al carbono y los subsidios renovables.

1.2 Generación, almacenamiento y consumo de hidrógeno

El hidrógeno es un portador universal de energía química con vías de producción, almacenamiento, distribución y uso final diverso. Es técnicamente viable y benigno para aplicaciones que van desde el suministro de energía a pequeña escala hasta las exportaciones químicas a gran escala. Sin embargo, dado que el hidrógeno no está naturalmente disponible en estado puro, las industrias lo han obtenido tradicionalmente a través de la reforma de combustibles fósiles. Aunque el despliegue de hidrógeno como vector energético alternativo se ha discutido durante muchos años, no se ha realizado debido a la falta de tecnologías de conversión y generación de bajo coste.

Las vías de obtención de hidrógeno son a través de la división asistida de agua renovable, la conversión termoquímica de combustible fósiles y procesos biológicos. La vía más directa es la división del agua, pero no ha sido favorecida como resultado de su alta demanda de energía. Los principales enfoques industriales han sido la gasificación y la reforma para la generación del gas de síntesis.

Se trata del elemento más ligero y abundante del Universo y posee un elevado poder calorífico superior, 141.8 MJ/Kg a 298 K, comparado con otros combustibles comunes como el gas natural o la gasolina (44 MJ/Kg a 298 K). Sin embargo, el hidrógeno líquido tiene baja densidad de energía por unidad de volumen (8 MJ/l) en comparación, por ejemplo, con la gasolina que resulta ser de 32 MJ/l (Dawood, Anda, & Shafiullah, 2020). Esto quiere decir que se requeriría un tanque de mayor capacidad para almacenar hidrógeno que cualquier otro hidrocarburo. Por lo tanto, mejorar su densidad de energía volumétrica es una etapa necesaria para facilitar un almacenamiento óptimo. La principal ventaja del almacenamiento de hidrógeno sobre otras alternativas de almacenamiento de energía, como las baterías, es su potencial para el almacenamiento estacional y a largo plazo, pudiéndose almacenar la energía en grandes cantidades, durante mucho tiempo y en diferentes formas. Las opciones posibles son almacenamiento de hidrógeno en líquidos y materiales sólidos, compresión y licuefacción.

La compresión de hidrógeno es el sistema de almacenamiento más directo. Sus ventajas incluyen la facilidad de operación a temperatura ambiente junto con un almacenamiento y recuperación sencillo. Hoy en día, el almacenamiento de hidrógeno comprimido es un hecho en vehículos de celdas de combustible y estaciones de servicio. Debido a que la desventaja del hidrógeno gaseoso comprimido es una baja densidad volumétrica que aumenta los costes de transporte, se recurre al hidrógeno en estado líquido ya que tiene mayor intensidad de energía. Este tipo de almacenamiento es técnicamente factible a pequeña escala y se ha probado en vehículos. Sin embargo, la opción de hidrógeno líquido sufre las inevitables pérdidas de la ebullición como resultado del flujo de calor desde el exterior hasta el depósito de almacenamiento. Otra alternativa para el almacenamiento de hidrógeno es mediante sustancias sólidas. Se trata de un método eficiente y seguro para almacenar energía para aplicaciones móviles o estacionarias.

El hidrógeno se ha empleado como intermediario en los procesos químicos. Las aplicaciones principales son para el refinado del petróleo, la mejora del proceso Fischer-Tropsch y la producción de amoníaco y urea. Los usos futuros están orientados a la fabricación de hierro y acero, industrias químicas, transporte, red de gas, etc.

Estamos ante un elemento energética y técnicamente robusto que está en continuo estudio y desarrollo, con el objeto de superar las barreras tecnológicas y económicas que lo rodean, e impulsar su producción, almacenamiento y consumo.

1.3 Objetivos

La finalidad de este trabajo es el desarrollo del Estado del Arte de uno de los equipos de producción de hidrógeno más novedosos, los electrolizadores de óxido sólido, con el fin de describir, analizar y mostrar las tendencias tecnológicas que siguen, tanto individualmente como acoplados con otros sistemas.

El presente documento se estructura fundamentalmente en cinco grandes bloques.

En primer lugar, en el capítulo 2, se aborda la tecnología de producción del hidrógeno a partir de la electrólisis del agua. Por un lado, se explica brevemente los tres grandes tipos de electrolizadores que existen y, por otro, se profundiza en el desarrollo de la electrólisis a alta temperatura por ser el proceso que tiene lugar en los electrolizadores de óxido sólido.

En el segundo bloque, correspondiente al capítulo 3, se describe de forma general la celda electrolítica de óxido sólido y se detallan las ecuaciones que gobiernan el modelo electroquímico de ésta. Adicionalmente, se abordan aspectos fundamentales como los requisitos y materiales de los componentes de la celda, las distintas configuraciones de flujo y celda de este tipo de electrolizador, así como la influencia de varios parámetros en las condiciones operativas. Este apartado finaliza con un breve desarrollo sobre las celdas de óxido sólido debido a que uno de los modos de funcionamiento de este equipo está basado en la electrólisis a alta temperatura, proceso fundamental en este trabajo.

A continuación, en el capítulo 4, se realiza un balance de planta, indicando aquellos componentes auxiliares que pueden formar parte de un ciclo donde intervenga los electrolizadores de alta temperatura, finalizando con una revisión de ciclos que se acoplan a estos sistemas para mejorar la eficiencia energética.

El capítulo 5 se basa en una revisión bibliográfica sobre los equipos comerciales, precomerciales o a escala de laboratorio que existen en la actualidad, así como las prestaciones de los mismos.

El último capítulo, se destina a las conclusiones finales y se abordan las líneas futuras de investigación en esta temática.

2 ELECTRÓLISIS DEL AGUA

La necesidad de una reforma ambiental ha convertido al hidrógeno en una solución atractiva para la gestión sostenible de la energía. El hidrógeno es el portador de energía más codiciado capaz de reemplazar los hidrocarburos que están desapareciendo. Además, se puede usar como medio de almacenamiento para la electricidad renovable intermitente y como vector de energía para áreas que se encuentran fuera de la red y requieren suministro de energía. Su producción neutral en carbono es primordial para que la tecnología del hidrógeno sea sostenible, mientras que el almacenamiento y distribución son necesarios para el suministro global de hidrógeno. Es por todo ello que este elemento tiene un papel esencial en la transformación de las tecnologías convencionales hacia perspectivas futuras con cero o ínfimas emisiones, debido a su limpieza y flexibilidad para actuar como combustible en una gran variedad de aplicaciones como la generación de energía, el transporte o la industria química, entre otras.

Hoy en día, el método más utilizado para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de gas natural. Sin embargo, los aumentos en el precio del gas natural y las emisiones de dióxido de carbono derivadas de este proceso obligan a buscar alternativas de producción ecológicas y benignas con el medio ambiente. En esta línea, la opción con mayor atractivo en los últimos tiempos es la electrólisis del agua. Es decir, este método puede ser una opción factible cuando existe disponibilidad de recursos renovables o plantas de energía nuclear, sobre todo en el caso en el que las importaciones de gas natural tengan un coste relativamente alto.

El hidrógeno obtenido mediante la electrólisis de agua con excedentes de electricidad de origen renovable se puede utilizar posteriormente para producir energía eléctrica nuevamente, como se muestra en la Figura 2-1, en una pila de combustible o en un motor de combustión interna en tiempos de mayor demanda. El hidrógeno producido también puede usarse en la elaboración de productos químicos o combustibles sintéticos, como se mencionó con anterioridad.

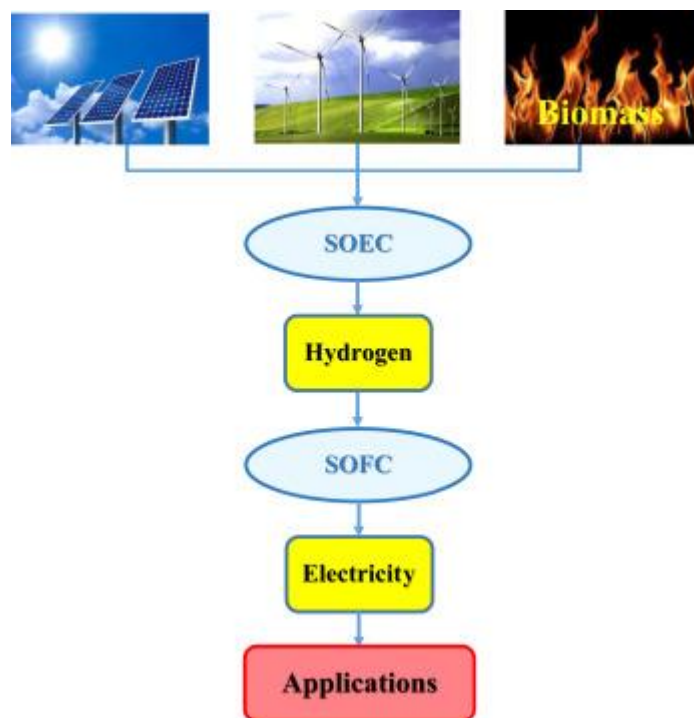


Figura 2-1. Esquema de un sistema de almacenamiento de celdas de óxido sólido reversibles (ReSOC) utilizando varias fuentes de energía renovables.

(Borhani, Chapter 11- Energy storage , 2020)

La electrólisis del agua es una tecnología electroquímica que consiste en la descomposición del agua en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, mediante el paso de una corriente eléctrica entre dos electrodos (cátodo y ánodo) dentro de la masa de agua (electrolito). La reacción electroquímica global que define este proceso es la siguiente:



Excluyendo la conversión de biomasa, la electrólisis es la única tecnología capaz de obtener hidrógeno sin utilizar combustibles fósiles durante el proceso. La producción de hidrógeno a través de la electrólisis es posible sin emisión de gases de efecto invernadero como dióxido de carbono u óxido nítrico, siempre y cuando se integre con fuentes renovables que proporcionen la energía necesaria para dividir la molécula de agua. Otra ventaja del proceso de electrólisis es que podría producir hidrógeno con alta concentración, mientras que la pureza del hidrógeno producido por los combustibles fósiles es baja (Mohammadi & Mehrpooya, 2018).

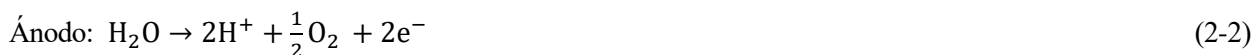
Sin embargo, el principal inconveniente de la obtención de hidrógeno electrolítico es la gran cantidad de electricidad requerida. Aunque la eficiencia del proceso en sí es superior al 90% para temperaturas por encima de 800°C (Doenitz, Schmidberger, Steinheil, & Streicher, 1980), (Yildiz & Kazimi, 2006), la eficiencia del electrolizador es baja ya que la producción de electricidad tienen una eficiencia promedio de un 40%. En el caso del proceso de reformado con vapor de metano, la eficiencia energética está en torno al 70%, dependiendo de la temperatura a la que tenga lugar la reacción y la relación vapor/carbono (Hajjaji, Pons, Houas, & Renaudin, 2012). Resulta evidente entonces, que la producción de hidrógeno mediante electrólisis es bastante más costosa tecnológicamente y económicamente que el hidrógeno reformado con vapor. Por ello, hoy en día se hacen innumerables estudios para mejorar la tecnología basada en la electrólisis y en los sistemas donde tienen lugar, pues es menester dejar a un lado los métodos convencionales que perjudican el medio ambiente.

2.1 Tipos de electrolizadores

El equipo en el que tiene lugar la electrólisis se denomina electrolizador. En general, los electrolizadores pueden dividirse en tres tipos dependiendo de su electrolito: electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM), electrolizadores alcalinos y electrolizadores de óxido sólido (SOEC). En el caso de los PEM y los alcalinos, la energía eléctrica es la única energía de entrada; sin embargo, en los SOEC se necesita, además, energía térmica que podría ser provista por recursos renovables. A continuación, se describirá brevemente cada uno de ellos.

2.1.1 Electrolizador PEM

Fue desarrollado por primera vez por Russel et al. en 1960 (Russell, Nuttall, & Fickett, 1973). Estos electrolizadores están constituidos por dos electrodos y un electrolito, y trabajan en un rango de temperaturas entre 50°C y 80°C (Carmo, Fritz, Mergel, & Stolten, 2013). El ánodo se alimenta de agua, que se divide en oxígeno y H^+ . El protón producido se transfiere desde la membrana hasta el cátodo, donde recibe el electrón y forma hidrógeno. Estos fenómenos aparecen representados en la Figura 2-2. Las reacciones producidas en el ánodo y el cátodo son las siguientes:



El hecho de que el electrolito sea de polímero sólido aporta una serie de ventajas a la celda. En primer lugar, conduce a un diseño compacto. En segundo lugar, debido a la solidez del electrolito, su grosor se reduce (20–300 μm) (Carmo, Fritz, Mergel, & Stolten, 2013), lo que disminuye la pérdida óhmica y da como resultado una mayor densidad de corriente. De hecho, los electrolizadores PEM tienen la tasa más alta de densidad de corriente entre todos los tipos de electrolizadores. Esta solidez antes mencionada admite usar una estructura fuerte en la celda que permite la operación a presiones más elevadas. Finalmente, dado que el electrolito es sólido, su tasa de cruce de gas es baja, lo que posibilita el buen funcionamiento incluso a carga parcial, sin que se deteriore el rendimiento de la celda, como ocurre en los electrolizadores alcalinos.

Por último, dado que los electrolizadores PEM operan en medios ácidos y con altos voltajes, requieren de materiales específicos capaces de soportar dichas condiciones de operación. Por lo general, se usan catalizadores con metales nobles que son muy caros, dando lugar a un aumento considerable de coste de capital en este tipo de electrolizadores.

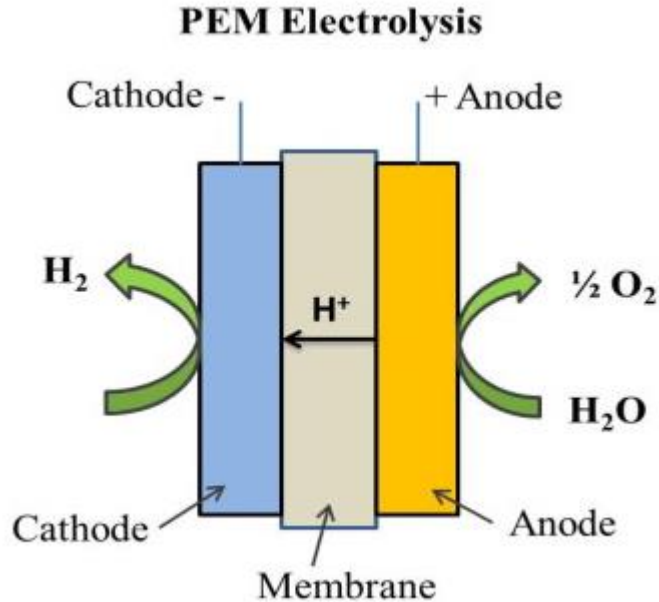


Figura 2-2. Esquema ilustrativo de la electrólisis del agua PEM.

(Kumar & Himabindu, 2019)

2.1.2 Electrolizador alcalino

Es el primer tipo de electrolizador que fue desarrollado y tuvo lugar en el año 1798 por Troostwijk (Trasatti, 1999). Desde entonces, su uso ha ido aumentando y actualmente es la tecnología de electrólisis más común y madura (Ursua, Gandia, & Sanchis, 2012), lo cual no implica que sea la más ventajosa. De entre todas las categorías de electrolizadores, los alcalinos tienen el coste de capital más bajo.

En este equipo el electrolito está formado por una mezcla de agua con una sustancia alcalina, de ahí su nombre, generalmente hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH). Para que la conductividad iónica de la disolución sea óptima, la disolución acuosa está compuesta por aproximadamente un 30% en peso de KOH o NaOH. La operación tiene lugar a una temperatura de funcionamiento entre 60°C y 80°C (Carmo, Fritz, Mergel, & Stolten, 2013).

Como se aprecia en la Figura 2-3, el cátodo es alimentado por agua que se divide en hidrógeno e iones hidroxilos al recibir los electrones del circuito externo. Estos iones migran a través del electrolito hasta llegar al ánodo, donde se forma el oxígeno y el agua. Las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos son:



El electrolito acuoso que compone el electrolizador alcalino acarrea una serie de inconvenientes tales como: problemas de fugas, alta pérdida óhmica que conduce a una menor densidad de corriente alcanzable y deterioro del rendimiento cuando se trabaja a carga parcial debido a una menor producción de oxígeno e hidrógeno en el ánodo y cátodo, respectivamente.

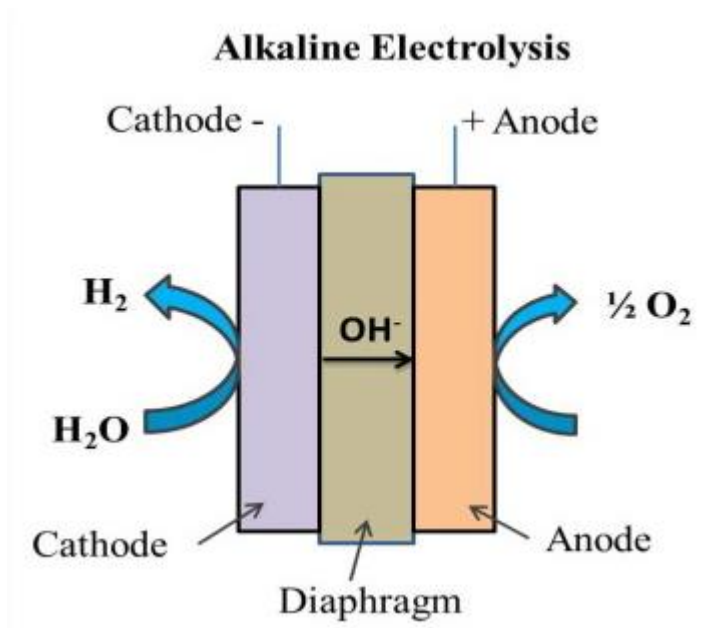


Figura 2-3. Esquema ilustrativo de la electrólisis alcalina.

(Kumar & Himabindu, 2019)

2.1.3 Electrolizador de óxido sólido

La celda de electrolizador de óxido sólido es el tipo de electrolizador más reciente, introducido en 1980 por Donitz y Erdle (Dönitz & Erdle, 1985). En este caso, el lado del cátodo se alimenta de agua y al recibir los electrones, forma iones oxígeno e hidrógeno. Los aniones se trasladan al ánodo a través del electrolito donde se convierten en oxígeno. Estos fenómenos se observan en la Figura 2-4 y se reflejan en las reacciones que tienen lugar en ambos electrodos:



A diferencia de los dos electrolizadores antes mencionados, el rango de temperatura de funcionamiento de estos equipos es bastante alto, situándose entre 650°C y 1000°C (Laguna-Bercero, 2012).

Más adelante se analizará detalladamente las celdas de electrólisis de óxido sólido, pues es el objeto de este trabajo.

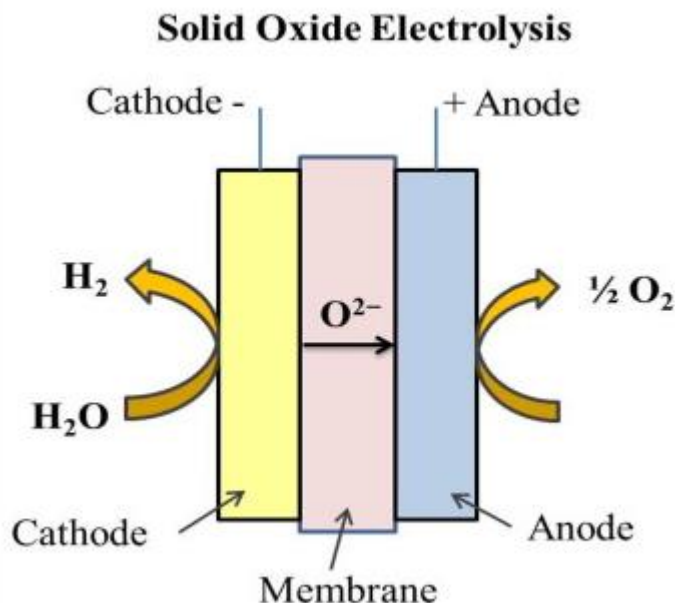


Figura 2-4. Esquema ilustrativo de la electrólisis de óxido sólido.

(Kumar & Himabindu, 2019)

2.2 Electrólisis a alta temperatura

La electrólisis del agua se considera una vía apropiada para la producción de grandes cantidades de hidrógeno que se utilizará luego como portador de energía para el almacenamiento de electricidad. El proceso de electrólisis requiere un gran consumo de energía en forma de electricidad, lo que conlleva a elevados costes de producción de hidrógeno. Estos costes podrían minimizarse y ser competitivos siempre y cuando la energía de entrada sea suministrada a partir de fuentes de energía renovables.

Entre las diferentes tecnologías de electrólisis existentes, la que posee mayor eficiencia eléctrica es la electrólisis de vapor a alta temperatura (HTE). Esta es una opción prometedora puesto que implica un menor consumo de energía eléctrica en comparación con la electrólisis del agua a baja temperatura, como consecuencia de las condiciones cinéticas, termodinámicas y electroquímicas más favorables para la reacción. Además, la eficiencia puede incrementarse aún más cuando parte de la demanda energética es proporcionada por la integración de calor externo a elevadas temperaturas, de forma que se reduce el requerimiento de energía eléctrica para la división del agua. Este calor puede suministrarse, por ejemplo, a través de energía solar concentrada o por medio de energía nuclear. Por tanto, a diferencia de la electrólisis a baja temperatura, la electrólisis a alta temperatura utiliza una combinación de energía eléctrica y calor, siendo necesario disponer de vapor de agua y de una fuente de energía térmica.

La HTE presenta algunas ventajas adicionales. En primer lugar, la temperatura de funcionamiento más alta de las celdas de electrólisis de óxido sólido y las pilas de óxido sólido (SOFC) dan lugar a una cinética de reacción más rápida, derivando en una eficiencia eléctrica mayor. En segundo lugar, desde un punto de vista termodinámico y como se mencionó anteriormente, una fracción de la demanda de energía total requerida para la reacción de descomposición del agua puede ser aportada por el calor a alta temperatura procedente de la energía solar o del propio calor residual de los procesos industriales, reduciendo, por tanto, la demanda de electricidad. Por último, la electrólisis a alta temperatura posibilita la división de las moléculas de dióxido de carbono o una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua para producir gas de síntesis, metano o metanol, mediante la posterior conversión catalítica (Kondratenko, Mul, Larrazábal, & Pérez-Ramírez, 2013), (Ebbesen, Jensen, Hauch, & Mogensen, 2014).

Por motivos termodinámicos y como aparece representado en la Figura 2-5, en la transformación del agua de líquido a vapor, la entalpía del agua, ΔH° , que corresponde a la energía química mínima requerida para la descomposición del agua, se reduce muy notablemente. Esta diferencia de energía corresponde al calor de

evaporación del agua. Asimismo, la entalpía libre de Gibbs, ΔG° , que hace referencia a la demanda de energía eléctrica necesaria para dividir el agua, disminuye continuamente a medida que la temperatura aumenta. Por su parte, la entalpía permanece prácticamente constante con la variación de la temperatura.

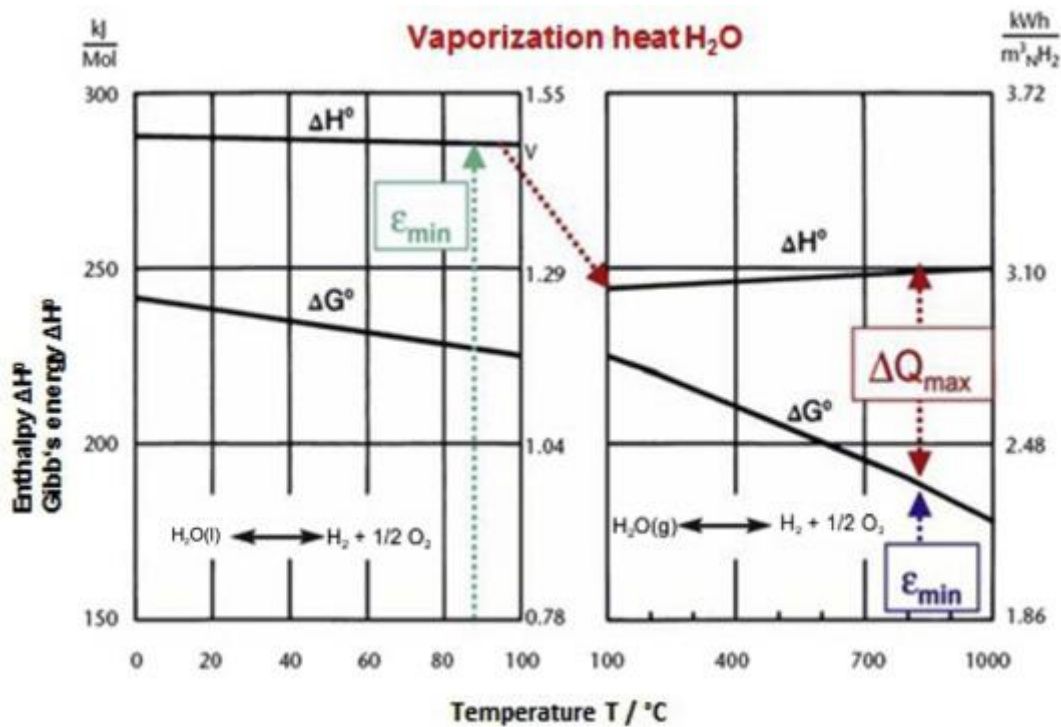


Figura 2-5. Termodinámica de la reacción de división del agua en función de la temperatura.

(Schiller, y otros, 2019)

Por consiguiente, y bajo los principios de la termodinámica, quedan demostradas las afirmaciones indicadas previamente:

- El voltaje de la celda es menor para el caso de la HTE, por lo que se consume menos energía eléctrica en comparación con el proceso a baja temperatura.
- A temperaturas elevadas, parte de la energía total requerida para la división electrolítica del agua es aportada en forma de energía térmica, reduciéndose el requerimiento de electricidad. Como se aprecia en la Figura 2-5, la cantidad máxima de calor proporcionada, ΔQ_{\max} , viene dada por la diferencia entre la entalpía y la energía libre de Gibbs.

En la electrólisis a alta temperatura es posible distinguir tres modos de operación dependiendo del voltaje de la celda:

- 1) Modo endotérmico: la entrada de energía eléctrica es inferior a la entalpía de reacción y el voltaje de la celda está por debajo del voltaje termoneutro ($< 1,3$ V). Por tanto, es necesario suministrar calor externo al sistema para mantener su temperatura. En este caso, la eficiencia de conversión electricidad-hidrógeno es superior al 100%.
- 2) Modo termoneutro: toda la electricidad proporcionada se usa en la reacción de electrólisis. En este modo de operación, el electrolizador está en equilibrio térmico. La temperatura de salida del gas es igual a la temperatura del vapor, siendo la eficiencia de conversión de electricidad a hidrógeno del 100%.
- 3) Modo exotérmico: el aporte de energía eléctrica supera la entalpía de reacción, lo que corresponde a una eficiencia inferior al 100%. Como consecuencia, parte de la energía se

transformará en calor que se transferirá al stack SOEC y a los gases de salida.

Es de vital importancia tener en cuenta que al operar a elevadas temperaturas es imprescindible el uso de electrolizadores constituidos por materiales capaces de soportar tales condiciones extremas. Es decir, no es posible emplearse en tal caso electrolizadores alcalinos ni electrolizadores de membrana de intercambio de protones, siendo solo válidos los electrolizadores de óxido sólido pues son los únicos capaces de soportar temperaturas de funcionamiento altas.

3 DESCRIPCIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO

Es evidente que en las últimas décadas ha habido gran desasosiego por el uso masivo de combustibles fósiles finitos que contribuyen en gran medida a la emisión de CO_2 . La creciente presencia de dióxido de carbono en la atmósfera es considerada la principal responsable del calentamiento global y la destrucción del medio ambiente. Mientras tanto, el reciente auge del desarrollo de energía renovable solar, eólica y mareomotriz proporciona una variedad de fuentes de energía alternativas para ser utilizadas a gran escala. En este contexto, la celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC) aparece con fuerza como tecnología estratégica ecológica y de alta eficiencia que puede conectar estas fuentes energéticas renovables a la continua demanda de combustible y energía.

Como se ha expuesto con anterioridad en varias ocasiones, el proceso de electrólisis consume energía para convertir el agua en hidrógeno, de manera que se trata de un proceso limpio y considerado con el medio ambiente. En el caso de los electrolizadores PEM y los alcalinos, la energía eléctrica es la única energía de entrada. Sin embargo, el sistema SOEC también necesita una aportación de energía térmica, pudiendo ser suministrada por recursos procedentes de energía renovable o energía nuclear.

El interés creciente en los electrolizadores que trabajan a elevada temperatura (electrolizadores de óxido sólido) en comparación con los de baja temperatura (electrolizadores PEM y alcalinos) se debe a la mayor eficiencia de conversión y a una producción de hidrógeno a una velocidad de reacción química más alta con un menor requerimiento de electricidad. Como consecuencia, los electrolizadores de alta temperatura gozan de un rendimiento superior a los de baja temperatura. Dicho rendimiento está muy relacionado con la estructura de la celda y las condiciones de operación de la misma. Sin embargo, las altas temperaturas de funcionamiento son un factor limitante en estos casos, ya que proporcionar vapor a tales temperaturas es un reto costoso. Las oportunidades de esta tecnología aumentan al integrarse con elementos adicionales o con otros ciclos, donde el vapor puede adquirirse a temperaturas relativamente elevadas y requiere un sobrecalentamiento adicional antes de introducirse en la celda para la producción de hidrógeno.

Es esencial tener en cuenta, debido a la intermitencia de las energías renovables, que los diseños SOEC y todos los materiales empleados deben ser capaces de resistir condiciones de operación severas, como pueden ser elevados gradientes de temperatura y puntos calientes durante el arranque rápido y los cambios de carga. Esta situación conduce a demandas estrictas en toda la tecnología relacionada con el control del proceso y el diseño general de las celdas electrolíticas de óxido sólido (Cai, Adjiman, & Brandon, 2014). En concordancia con las propiedades térmicas y sus consecuencias, la degradación de los electrodos se ha identificado como un problema crítico en el desarrollo de estructuras celulares duraderas. La solución a esta limitación pasa por la realización de estudios de diferentes tipos de materiales que minimicen o resuelvan este inconveniente.

3.1 Requisitos de los componentes

Para que tenga lugar la reacción electroquímica de la electrólisis se requieren tres elementos: un electrolito y dos electrodos (ánodo y cátodo). El electrolito es el componente central y tiene dos funciones principales. Por un lado, separa las atmósferas de gas del ánodo y el cátodo para evitar pérdidas de eficiencia o fallas de la celda causadas por fugas del gas. Por otro lado, es el encargado de la conducción de iones de óxido de un electrodo a otro. En el cátodo, los fenómenos más importantes que tienen lugar incluyen la adsorción de H_2O , la transferencia de carga, la desorción de H_2 y la incorporación de iones oxígeno en el electrolito. En el lado del ánodo, los fenómenos claves son la transferencia de carga y la desorción de O_2 . Todos estos procesos dependen tanto de los parámetros de funcionamiento como de los parámetros del material.

Debido a las estrictas condiciones de funcionamiento a las que están sometidas los componentes SOEC, deben cumplir ciertos requisitos para una producción de hidrógeno eficiente y rentable, como se resumen a continuación (Wendt, 1990):

- El electrolito debe ser químicamente estable y tener buena conductividad iónica con baja conducción electrónica para lograr una alta eficiencia de conversión de energía. La presencia de conducción electrónica disminuirá la conducción iónica del electrolito y la eficiencia de la celda.
- El electrolito debe ser también hermético para eliminar cualquier posibilidad de recombinación de H₂ y O₂. Además, será lo más delgado posible con el objetivo de minimizar el sobrepotencial óhmico. La existencia de componentes celulares de espesor reducido exige una especial atención y cuidado al considerar las tensiones térmicas y mecánicas.
- Ambos electrodos deben ser químicamente estables en entornos altamente reductores y oxidantes, así como tener buena conductividad electrónica para transportar los electrones involucrados en la reacción a un circuito externo.
- Los electrodos deben tener una porosidad y un tamaño de poro tal que, por un lado, soporten el transporte de gas entre la superficie del electrodo y la interfaz electrodo-electrolito; por otro, proporcionen suficiente límite de fase triple de electrolito-electrodo-gas.
- Los coeficientes de expansión térmica de ambos electrodos deben ser similares a los del electrolito para evitar la formación de grietas de éste debido a tensiones mecánicas extremadamente altas inducidas por un desajuste de la expansión térmica.
- Se necesitan materiales de interconexión en plantas de producción de hidrógeno a gran escala. Estos materiales deben ser químicamente estables en los entornos reductores y oxidantes ya que están expuestos a hidrógeno, vapor y oxígeno, simultáneamente.
- El coste de las materias primas y el coste de fabricación deben ser los más bajos posibles.

El cumplimiento de estas condiciones favorece la eficiencia y la durabilidad de la celda electrolítica de óxido sólido, alcanzando una mayor tasa de producción de hidrógeno con menor requerimiento de energía y un período de vida útil más largo.

3.2 Modelo electroquímico

Una celda de electrolizador de óxido sólido está compuesta por un electrolito conductor de iones oxígeno denso y dos electrodos porosos. La existencia del electrolito sólido evita problemas derivados de las fugas y conduce, además, a un diseño más compacto que disminuye la pérdida óhmica en la celda.

Como se muestra en la Figura 3-1, el cátodo (electrodo de hidrógeno) se alimenta con vapor. Cuando el potencial eléctrico requerido para la división del agua se aplica en los electrodos, las moléculas se disocian para formar iones oxígeno y gas hidrógeno en la interfaz cátodo-electrolito. El hidrógeno producido se difunde a través de la superficie del cátodo, debido a la diferencia de concentración y la fuerza del campo electrónico, y se recoge en el canal de flujo de este. Por su lado, los iones oxígenos se transportan por el electrolito hasta el ánodo. Una vez allí, estos iones se oxidan para formar moléculas de oxígeno que se trasladan por medio de los poros del ánodo hasta su superficie y, posteriormente, al canal de gas. Los electrones se conducen al cátodo a través del circuito externo. La reacción electroquímica global que tienen lugar en la SOEC es la siguiente:



El lado del cátodo no solo se puede alimentar con vapor, sino que además puede alimentarse con una corriente de gas compuesta de H₂O, CO₂ o una mezcla de ambos, que se reduce a H₂, CO o gas de síntesis.

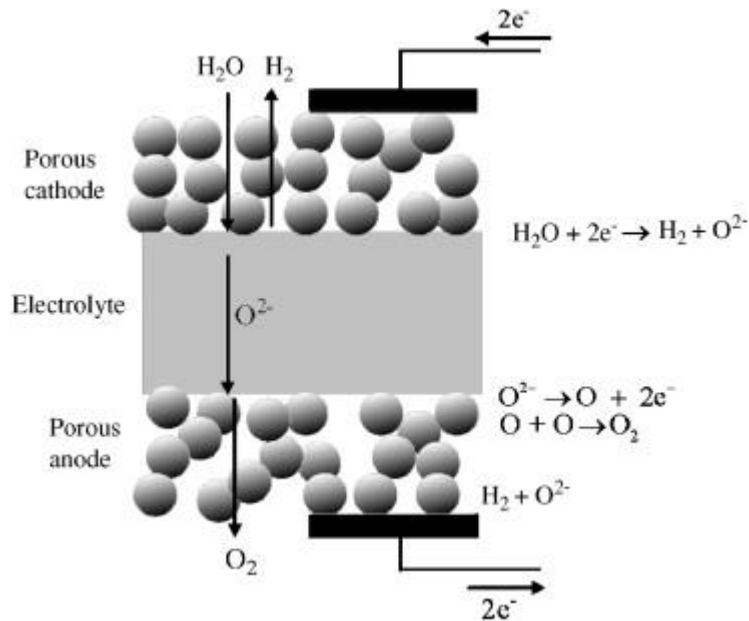


Figura 3-1. Esquema de la producción de hidrógeno en una celda electrolítica de óxido sólido.

(Ni M. , Leung, K.H., & Leung, 2008)

La difusión en los electrodos porosos se basa principalmente en dos mecanismos: la difusión molecular y la difusión Knudsen. La difusión molecular es el mecanismo dominante si el tamaño de poro es mucho mayor que el camino libre medio de las especies moleculares. En ese caso, la interacción molécula-molécula gobierna el proceso de difusión. Por otra parte, si el tamaño de poro es mucho más pequeño que el camino libre, la interacción molécula-pared de poro destaca sobre la interacción molécula-molécula, convirtiéndose la difusión Knudsen en el fenómeno predominante. Es decir, en la mayoría de las estructuras porosas ambos mecanismos son significativos.

Como dispositivo electroquímico, SOEC presenta una serie de ventajas: el proceso es preciso y fácil de controlar comprobando los potenciales de los electrodos y las temperaturas de reacción; los sistemas de conversión son compactos, modulares y escalables; y el proceso puede emplear energías limpias así como los excedentes de electricidad provenientes de fuentes nucleares e hidroeléctricas.

3.2.1 Demanda total de energía

Los electrolizadores de óxido sólido pueden convertir la energía eléctrica en energía química con una eficiencia eléctrica muy alta, ya que parte de la energía requerida se puede suministrar como energía térmica. Por tanto, la demanda total de energía (ΔH) para la producción de hidrógeno, según la segunda ley de la termodinámica, proporcionada como energía eléctrica y energía térmica, se expresa como sigue:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3-2)$$

Donde: ΔG es la demanda de energía eléctrica (incremento de la energía libre de Gibbs) y $T\Delta S$ es la demanda de energía térmica. En la Figura 3-2, se muestra la variación de las demandas de energía necesarias para el proceso de electrólisis en electrolizadores de óxido sólido con la temperatura.

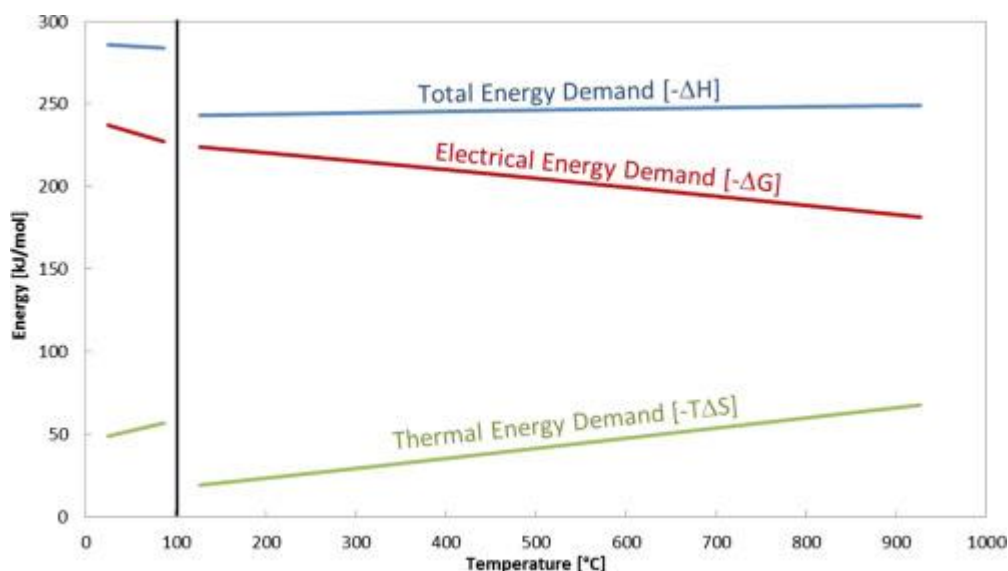


Figura 3-2. Energía requerida por el proceso de electrólisis en función de la temperatura.

(Penchini, Cinti, Discepoli, & Desideri, 2014)

La línea vertical negra es el límite entre el agua en estado líquido y vapor. La energía eléctrica y térmica dependen en gran medida de la temperatura, de forma que un aumento de la temperatura de operación disminuye la demanda de energía eléctrica requerida en el proceso de electrólisis y aumenta considerablemente la demanda de energía térmica. La demanda total de energía es prácticamente insensible a la temperatura de funcionamiento, creciendo ligeramente con ella. Este comportamiento es muy beneficioso puesto que producir electricidad es más costoso que producir energía térmica. Por lo tanto, al aumentar la temperatura de la celda se reduce la demanda de energía eléctrica y, en su lugar, se usa más energía térmica, proveniente, por ejemplo, del calor residual industrial o del propio calor retenido en la corriente de gas de los productos, como se ilustra en la Figura 3-3. Aprovechar dicho calor para precalentar la corriente de entrada a través de un intercambiador garantiza una mayor eficiencia de producción de hidrógeno a la vez que disminuye los costes de operación y, por lo tanto, el precio final de dicho hidrógeno. De ahí uno de los grandes atractivos de los electrolizadores de óxido sólido frente a los electrolizadores de baja temperatura. El funcionamiento a alta temperatura es favorable también desde el punto de vista de la cinética y la conductividad de los electrolitos. Sin embargo, no todo son ventajas. Incrementar la temperatura de la celda implica tener que usar materiales y cerámicas costosas, lo que eleva el coste de capital del sistema. Además, si la energía térmica suministrada por el calor residual no es suficiente para satisfacer el requerimiento energético, se necesita una fuente adicional de calor que la proporcione. Otro inconveniente a destacar, ligado al aumento de la temperatura, es la degradación a largo plazo de la celda. Por lo tanto, es evidente que la temperatura de operación es un factor de estudio esencial al tener muchos efectos a considerar, tanto positivos como negativos, que influyen sobre el resto de parámetros del electrolizador. Más adelante, en el apartado 3.5.1, veremos cómo influye la temperatura en otras propiedades de la celda.

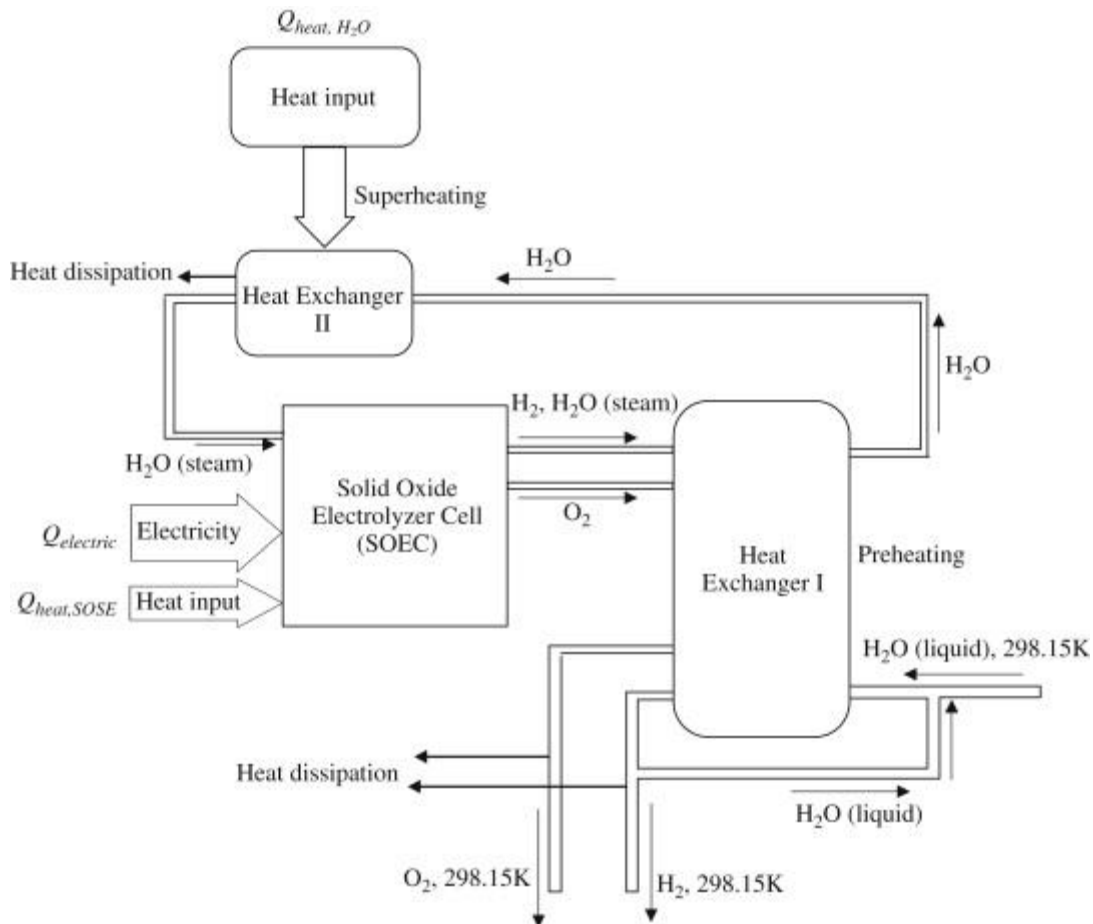


Figura 3-3. Ejemplo de una planta SOEC con recuperación de calor residual.
(Doenitz, Schmidberger, Steinheil, & Streicher, 1980)

3.2.2 Voltajes característicos

En una celda electrolítica de óxido sólido existen tres voltajes significativos que son interesantes mencionar.

El voltaje termoneutro es una variable útil para determinar el punto teórico de operación, en equilibrio térmico. Se define como el voltaje para el cual no se produce intercambio de calor con el entorno, es decir, toda la energía de entrada necesaria para el proceso de electrólisis proviene exclusivamente de la energía eléctrica.

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (3-3)$$

En la expresión anterior: ΔH es el incremento de entalpía a la temperatura de trabajo, n es el número de electrones transferidos en la electrólisis y F es la constante de Faraday ($F = 96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ó $\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La reacción de electrólisis absorbe calor cuando opera por debajo del voltaje termoneutro y emite calor cuando opera por encima de él. Se trata de un parámetro importante en el diseño de electrolizadores ya que toda la electricidad suministrada más allá de este punto se convierte en calor que debe eliminarse para mantener la temperatura de la celda. Por lo tanto, la opción de operar a un voltaje mayor al termoneutro, en el termoneutro o inferior a él está sujeta a una situación de compensación entre aumentar las pérdidas internas de la celda o proporcionar calor desde una fuente externa. El aumento de temperatura de operación conduce a densidades de corrientes más altas, consiguiéndose una mayor eficiencia eléctrica y un menor coste de producción.

Por otra parte, para calcular el voltaje de la celda es necesario tener en cuenta todas las irreversibilidades que ocurren durante la operación:

$$E_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (3-4)$$

Donde: η_{act} es el sobrepotencial de activación, η_{ohm} es el sobrepotencial óhmico, η_{conc} es el sobrepotencial de concentración y E_{rev} es el voltaje reversible.

El voltaje reversible se define como la fuerza electromotriz mínima para la electrólisis y puede expresarse en términos de la variación de energía libre de Gibbs, a la temperatura de operación, como:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (3-5)$$

La Figura 3-4 muestra el potencial reversible (línea verde), el potencial termoneutro (línea roja) y un comportamiento potencial hipotético a lo largo de una polarización celular genérica (línea azul), tanto para la operación de la celda electrolítica de óxido sólido (SOEC) como para la celda de combustible de óxido sólido (SOFC). A partir de estas tres curvas de voltaje es posible cuantificar, para cada corriente aplicada, la potencia eléctrica y térmica involucradas en la reacción. La línea azul se basa en una polarización experimental realizada con una composición del 50% de agua y 50% de hidrógeno (Penchini, Cinti, Discepoli, & Desideri, 2014). Para la operación SOFC, se pueden identificar la energía eléctrica producida (P_e) y la energía térmica causada por las irreversibilidades debido al efecto Joule ($P_{th,J}$) y a la propia reacción química ($P_{th,r}$). Al operar en modo SOEC, se distinguen dos zonas: una zona por encima y otra por debajo del potencial termoneutro. La energía eléctrica alimentada al sistema para descomponer el agua (P_e) se puede definir como energía útil ($P_{e,u}$) hasta que el voltaje de la celda sea igual al termoneutro. De hecho, en el rango de voltajes entre el de circuito abierto (OCV) y el termoneutro, la parte de potencia térmica producida por el efecto Joule debido a las irreversibilidades se utiliza para contrarrestar la potencia térmica requerida por la reacción. Una fracción de esa energía eléctrica que entra al sistema se pierde a medida que se calienta por dicho efecto. Para el caso en el que el potencial de la celda es inferior al voltaje termoneutro, la electricidad suministrada no es suficiente para completar la reacción y se requiere una potencia térmica adicional (P_{ext}) de una fuente externa para completar la reacción y evitar el enfriamiento de la celda. En cambio, si el voltaje es superior al termoneutro, toda la energía eléctrica se utiliza para completar la reacción. Con un voltaje igual al termoneutro, el calor generado por efecto Joule se usa por completo, mientras que a un potencial más alto se desperdicia una parte de dicho calor.

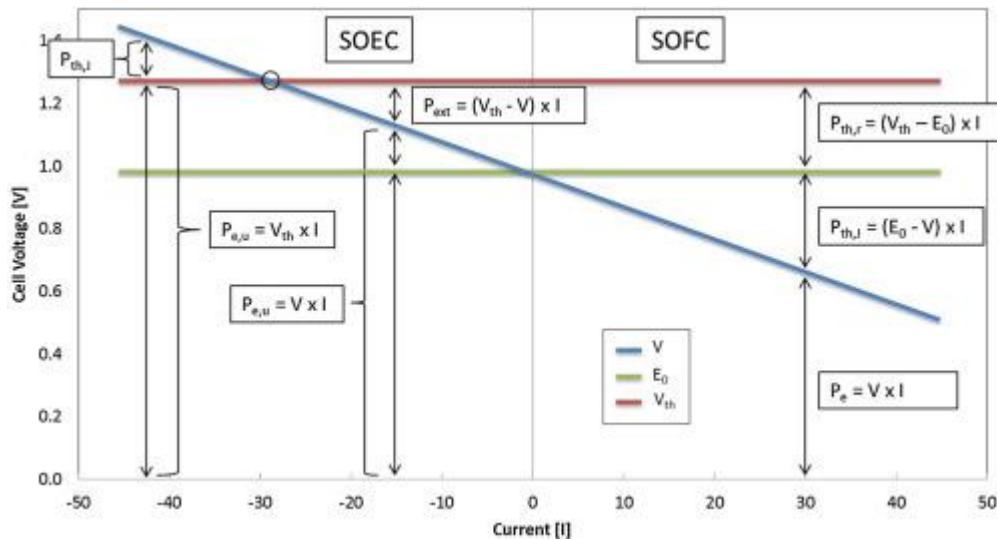


Figura 3-4. Potencias eléctrica y térmica implicadas en la operación SOFC y SOEC.

(Penchini, Cinti, Discepoli, & Desideri, 2014)

El potencial reversible también viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3-6)$$

Donde: E^0 es la fuerza electromotriz, R es la constante de gas universal ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta expresada en Kelvin, y $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} , p_{O_2} son las presiones parciales de vapor, hidrógeno y oxígeno en las superficies de los electrodos, respectivamente. A su vez, el potencial estándar se puede escribir como sigue:

$$E^0 = 1,253 - 2,4516 \times 10^{-4} T \quad (3-7)$$

El potencial de Nernst es un parámetro importante que puede reflejar el rendimiento electroquímico de SOEC. Desde el punto de vista teórico, el potencial de Nernst depende positivamente de las fracciones molares de hidrógeno y oxígeno, y negativamente de la fracción molar de agua. Un mayor potencial de Nernst conduce a una menor densidad de corriente y, por consiguiente, menores pérdidas de activación, óhmicas y de concentración.

El comportamiento de las energías térmica y eléctrica en una SOFC y SOEC siguen la trayectoria mostradas en la Figura 3-5.

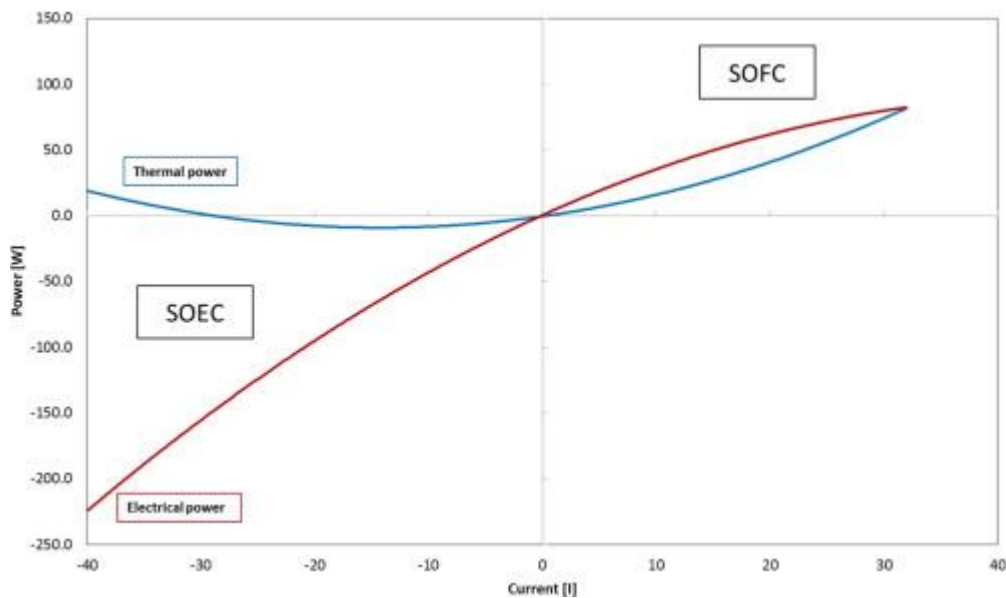


Figura 3-5. Energía térmica y eléctrica en SOFC-SOEC.

(Penchini, Cinti, Discepoli, & Desideri, 2014)

En las celdas de combustible, la energía térmica producida (línea azul) crece de forma monótona. Los potenciales excesivos producen un aumento del calor generado, con el consiguiente incremento de la temperatura a medida que crece la corriente. En los electrolizadores, los sobrepotenciales compensan parte de la demanda de calor por la reacción, disminuyendo la cantidad de calor exterior requerido cuando se mueve hacia la condición termoneutra. Para corrientes más altas en valor absoluto, la SOEC produce más calor del requerido, aumentando la temperatura de la celda. En el caso de la energía eléctrica (línea roja), pasa de positiva en condición SOFC, a negativa en modo SOEC, como consecuencia de las irreversibilidades, siguiendo un comportamiento parabólico.

3.2.3 Flujo de calor neto

El flujo de calor neto de una celda de óxido sólido, independientemente de que trabaje en el modo celda de combustible o en modo electrolizador, es la suma del calor óhmico y el de reacción (O'Brien, 2008):

$$Q_{ohmic} = i(E_{cell} - E_{rev}) \quad (3-8)$$

$$Q_{reaction} = \frac{i}{2F} (E_{rev} - E_{th}) \quad (3-9)$$

$$Q_{net} = Q_{ohmic} + Q_{reaction} \quad (3-10)$$

La reacción de electrólisis de vapor es endotérmica y está acompañada de una generación de calor irreversible. Por ello, dependiendo de la tensión de funcionamiento y de la generación de calor neto en la SOEC, puede ser negativa, cero o positiva, dando como resultado que la temperatura del electrolito sea menor, igual o mayor que la temperatura de operación, respectivamente. En el modo electrólisis, el flujo neto de calor es negativo para bajas densidades de corriente, pues la reacción de reducción de vapor es endotérmica como se ha comentado, se aproxima a cero para el voltaje termoneutro y es positivo a densidades de corriente más elevadas. Esto es debido a que altas densidades de corriente conducen a la operación exotérmica y, por lo tanto, una porción de calor se genera internamente debido al aumento de las irreversibilidades internas, causando un exceso de producción de calor. En el modo de operación de celda de combustible, todos los flujos de calor son positivos y aumentan a medida que la densidad de corriente es mayor. Estas tendencias que siguen los flujos de calor en función de la tensión y de la densidad de corriente como puede apreciarse en la Figura 3-6.

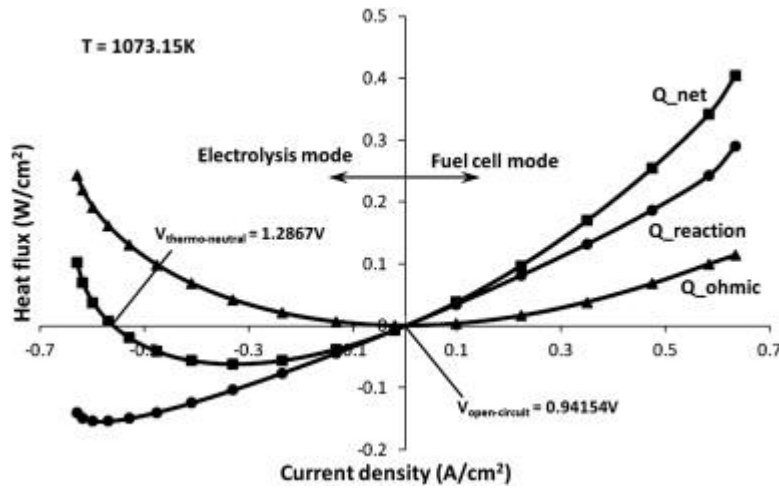


Figura 3-6. Características térmicas de una SOEC.

(Menon, Janardhanan, & Deutschmann, 2014)

3.2.4 Polarizaciones

Los sobrepotenciales de activación y concentración en los electrodos y el sobrepotencial óhmico en el electrolito son las principales fuentes de pérdida de voltaje irreversibles existentes en la SOEC.

La polarización de activación es una medida de la actividad de los electrodos y representa el sobrepotencial requerido para la reacción electroquímica. Se puede modelar como (Chan, Khor, & Xia, 2001), (Zhang, Li, Li, & Feng, 2007):

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) \quad (3-11)$$

La densidad de corriente de intercambio, i_0 , depende de la presión parcial de las composiciones de gas de la reacción y de la temperatura. De acuerdo con las referencias (Zhang, Li, Li, & Feng, 2007), (Costamagna & Honegger, 1998), (Costamagna, Selimovic, Del Borghi, & Agnew, 2004), esta densidad de corriente se puede estimar como sigue:

$$\text{En la interfaz electrolito-electrodo de hidrógeno: } i_0 = \gamma_c \left(\frac{p_{H_2}}{p_{ref}} \right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{ref}} \right) \exp \left(-\frac{E_c}{RT} \right) \quad (3-12)$$

$$\text{En la interfaz electrolito-electrodo de oxígeno: } i_0 = \gamma_a \left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}} \right)^{0,25} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3-13)$$

Donde: $E_c = 1,0 \times 10^5 \text{ J/mol}$, $E_a = 1,2 \times 10^5 \text{ J/mol}$. Los coeficientes γ_c y γ_a se determinan experimentalmente, ya que dependen tanto de las propiedades físicas de los electrodos como de los materiales y la microestructura: $\gamma_c = 7,0 \times 10^7 \text{ A/m}^2$, $\gamma_a = 11,2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ (Xu, y otros, 2017).

Las polarizaciones óhmicas incluyen las pérdidas debido a la resistencia iónica del electrolito, las resistencias electrónicas de ambos electrodos y las resistencias de contacto entre los electrodos y los interconectores (Xu, y otros, 2019), tal y como se muestra a continuación:

$$\eta_{ohm} = \eta_{ohm,el} + \eta_{ohm,a} + \eta_{ohm,c} + R_{contact} |\vec{i} \cdot \vec{n}| \quad (3-14)$$

Donde $\eta_{ohm,el}$ son las pérdidas óhmicas en el electrolito y $\eta_{ohm,a}$ y $\eta_{ohm,c}$ son las pérdidas óhmicas en el ánodo y cátodo, respectivamente. La resistencia de contacto, $R_{contact}$, es debida a la captación de corriente entre los electrodos y los interconectores. Su valor se ajusta combinando resultados numéricos con datos experimentales.

La polarización de concentración explica la diferencia entre las presiones parciales de gas en el sitio de reacción y las superficies de los electrodos. Dichas reacciones electroquímicas ocurren en el límite trifásico.

El exceso de potencial de concentración está causado por la resistencia al transporte de especies reactivas que se acercan al sitio de reacción y al transporte de especies producto que salen del sitio de reacción. Para una SOEC, los potenciales de concentración pueden expresarse en términos de la diferencia de concentración de gas entre la superficie del electrodo y la interfaz electrodo-electrolito de la siguiente manera (Ni, Leung, & Leung, 2007):

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}^I p_{H_2O}^0}{p_{H_2}^0 p_{H_2O}^I} \right) \quad (3-15)$$

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-16)$$

p^0 y p^I son las presiones parciales en la superficie del electrodo y en la interfaz electrodo-electrolito, respectivamente; los subíndices H_2O , H_2 y O_2 representan los reactivos de vapor, y los productos resultantes, hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

En la Figura 3-7, se representan las curvas de las diferentes polarizaciones frente a la densidad de corriente. Como se aprecia, la polarización de activación es la pérdida de voltaje dominante, seguida de la polarización óhmica y la de concentración, que corresponde con la pérdida mínima. Todas ellas crecen al aumentar la densidad de corriente de funcionamiento.

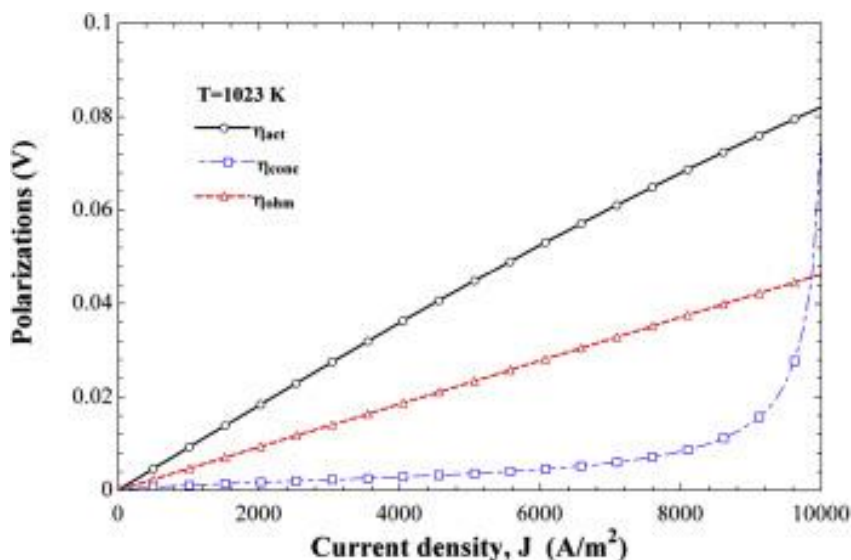


Figura 3-7. Variación de los sobrepotenciales con la densidad de corriente de funcionamiento.

(AlZahrani & Dincer, 2017)

Por otra parte, la Figura 3-8 muestra el comportamiento del potencial de la celda y las polarizaciones en un rango de temperaturas de funcionamiento, para una densidad de corriente constante. Un aumento de la temperatura mejora la cinética de la reacción y reduce las pérdidas excesivas de potencial, mejorando el rendimiento de la celda. El sobrepotencial de activación disminuye casi linealmente con la temperatura. Una temperatura de funcionamiento más alta puede mejorar la densidad de corriente, ya que la pérdida óhmica se reduce. Sin embargo, la temperatura tiene un efecto mínimo en la polarización de concentración. En el caso del voltaje, éste disminuye significativamente con el aumento de la temperatura y con él, la densidad de potencia requerida.

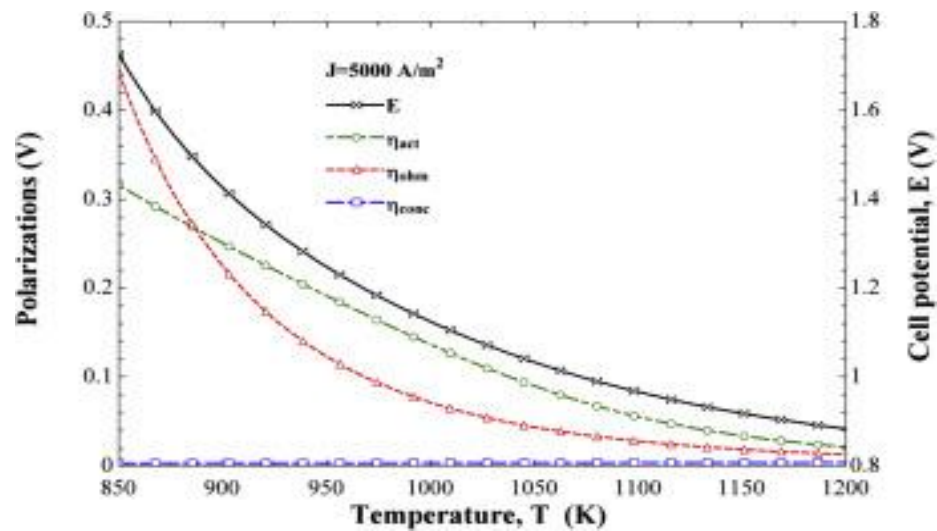


Figura 3-8. Variaciones en el voltaje de la celda y las polarizaciones con la variación de temperatura.

(AlZahrani & Dincer, 2017)

La fracción molar de vapor de entrada (H_2/H_2O) tiene gran influencia sobre las polarizaciones de concentración, como se representa en la Figura 3-9. Conforme menor es este ratio, mayores son los sobrepotenciales de concentración que aparecen en la celda. Esta variación podría no ocurrir en toda el área activa de la celda, sino que suele darse en puntos localizados, generalmente lejos de la entrada de vapor, en los que la presencia insuficiente de vapor provoca un aumento de la polarización. Para evitar tal fenómeno, el factor de utilización del mismo se establece habitualmente por debajo del 85% (AlZahrani & Dincer, 2017).

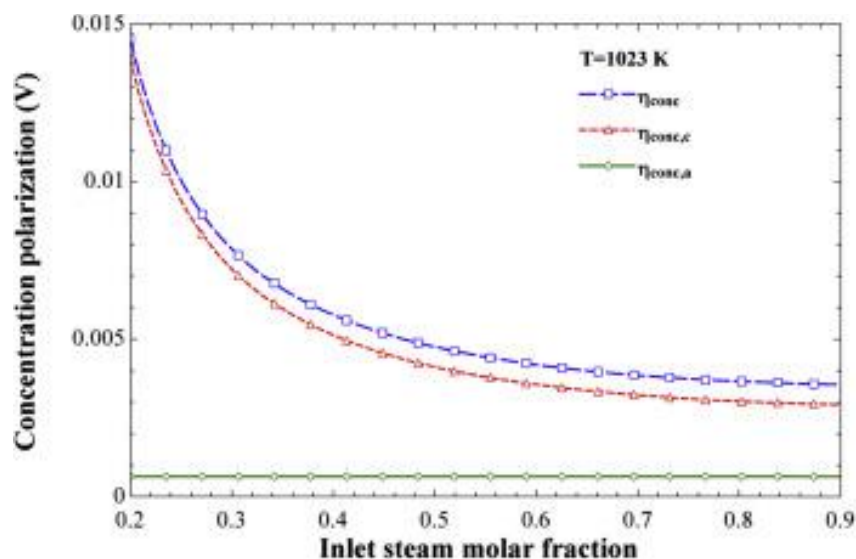


Figura 3-9. Variación de la polarización de concentración con la modificación de la fracción de vapor.

3.2.5 Eficiencias

Las celdas de óxido sólido han surgido en los últimos años como fuentes de alta eficiencia para la producción de hidrógeno, con el objetivo de sustituir o complementar los combustibles fósiles, reduciendo así la fuerte dependencia de estos recursos limitados y perjudiciales para el entorno.

Generalmente, el rendimiento de todo el equipo se puede evaluar en función del rendimiento de una sola celda, suponiendo que no hay celdas dañadas y una operación equivalente promedio. En función de la potencia de salida requerida por el stack, este se compondrá de varias celdas conectadas en paralelo o en serie.

Al igual que en (Lutz, Bradshaw, Keller, & Witmer, 2003), se proponen tres formulaciones diferentes para expresar la eficiencia. En todas las definiciones, no se han considerado cómo se produce la energía eléctrica y térmica, ni cuánto son sus eficiencias de producción.

Para un electrolizador genérico la eficiencia térmica o eficiencia de Faraday representa, a una temperatura determinada, la máxima eficiencia eléctrica del proceso. Se define como:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta H}{\Delta G} \quad (3-17)$$

En esta expresión no se tiene en cuenta la contribución de calor, pudiendo resultar un valor mayor a la unidad. Según (Lamy, 2016), la eficiencia de energía eléctrica de una SOEC operada a 800°C puede alcanzar el 60%-70%, dependiendo de las condiciones operativas de trabajo. En términos de potencia, la eficiencia de Faraday resulta:

$$\eta_{th} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{H}_2}{P_e} \quad (3-18)$$

Donde: LHV es el poder calorífico inferior del hidrógeno, \dot{H}_2 es el flujo de hidrógeno producido en la celda y P_e es la entrada de energía eléctrica. Aumentar la concentración de agua provoca un voltaje reversible menor, de acuerdo con la ecuación de Nernst, y un voltaje de celda mayor. Por lo tanto, se usa una potencia eléctrica más baja para producir la misma cantidad de hidrógeno, lo que aumenta la eficiencia de Faraday al mismo tiempo que la demanda de energía térmica.

Si se tiene en cuenta el calor requerido por la reacción pero sin considerar el requerimiento energético para la evaporación del agua (P_{vap,H_2O}), la eficiencia queda:

$$\eta_{SOEC} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{H}_2}{P_e + P_{ext}} \quad (3-19)$$

La eficiencia del SOEC no se ve afectada por la utilización del agua hasta el potencial termoneutro, ya que la demanda de calor por parte de la reacción debe proporcionarse externamente al stack.

Finalmente, teniendo en cuenta la energía necesaria para la evaporación del agua, la eficiencia se expresa:

$$\eta_{sys} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{H}_2}{P_e + P_{ext} + P_{vap,H_2O}} \quad (3-20)$$

Este último modelo supone que el calor de los flujos de salida se recupera completamente para calentar los flujos de entrada y que solo se aporta al sistema el calor necesario para la vaporización, proporcionando la energía precisada por el proceso de electrólisis (Zhang, Lin, & Chen, 2010).

En la Figura 3-10, las eficiencias se representan según la utilización del agua, que corresponde a la cantidad de agua convertida en hidrógeno por la corriente aplicada.

La eficiencia de la celda (línea roja), es constantemente 100% hasta el potencial termoneutro. Después de ese potencial, el valor del rendimiento disminuye hasta unirse con la curva de eficiencia térmica (línea azul). Este comportamiento se debe a las pérdidas de energía eléctrica por efecto Joule. La curva de eficiencia del sistema (línea verde), por su parte, pone de manifiesto la influencia que tiene la vaporización del agua, manteniendo constante la cantidad de agua a la entrada. La eficiencia del sistema sufre una fuerte reducción a una baja utilización de agua, es decir, a una corriente aplicada menor. En el caso de una alta utilización de agua, parte

de la energía necesaria para evaporar el agua es suministrada por las irreversibilidades, de tal modo que la eficiencia del sistema pasa al valor de la eficiencia de la celda.

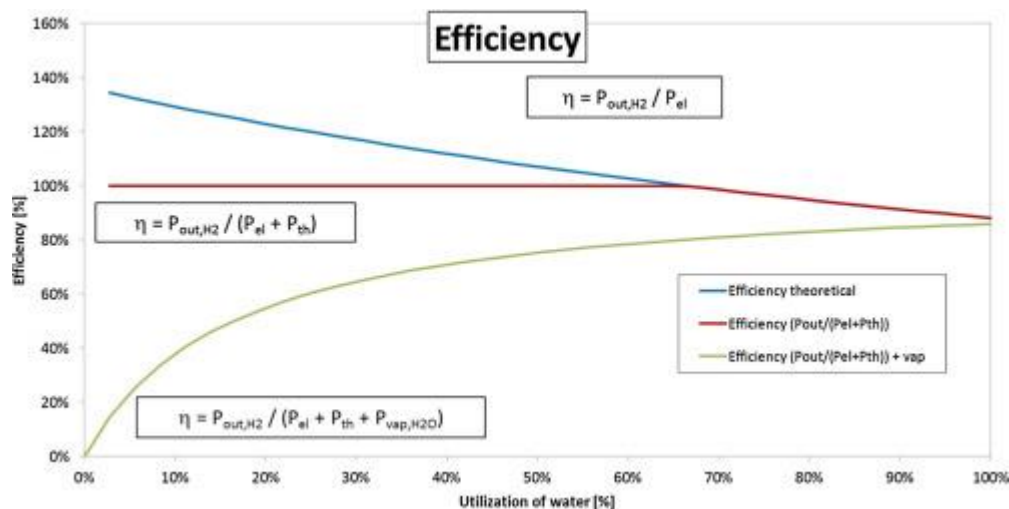


Figura 3-10. Eficiencias en función de la utilización del agua.

(Penchini, Cinti, Discepoli, & Desideri, 2014)

3.3 Configuración de la celda

Las celdas individuales son las unidades más pequeñas de SOEC y pueden estar dispuestas en configuración tubular o configuración plana, como se muestra en la Figura 3-11.

En el SOEC tubular, el vapor se alimenta a través del interior del tubo y se reduce a gas hidrógeno e iones oxígeno. Dichos iones se trasladan por el electrolito hasta el ánodo, donde se transforman en oxígeno, que es extraído de la capa externa del SOEC. Los diseños tubulares están recibiendo mayor atención en los últimos años debido a sus ventajas inherentes. Ofrecen capacidades de arranque rápido, así como alta resistencia al calor, ciclos térmicos y tensiones térmicas (Hashimoto, Liu, Mori, Funahashi, & Fujishiro, 2009). Además, se caracterizan por longitudes de sellado significativamente más pequeñas en comparación con las celdas planas, lo que permite una operación factible en condiciones de alta presión y en diseños de apilamiento tubular con altas densidades de potencia (Howe, Thompson, & Kendall, 2011). En comparación con la configuración plana, las celdas tubulares manifiestan mayor resistencia mecánica y facilita el sellado.

Por lo tanto, uno de los inconvenientes de la SOEC plana es la falta de un mecanismo de sellado eficiente a largo plazo. Además, la mayor longitud de sellado entre el compartimento del ánodo y el cátodo de las celdas planas implica mayor grosor, causando mayores pérdidas. A pesar de esta limitación, hay una mayor inclinación por este tipo de celdas debido a numerosas ventajas que no se encuentran en la configuración tubular, como pueden ser: mejor capacidad de fabricación, lo que reduce el coste de producción; distribución de especies gaseosas más uniforme; altas densidades volumétricas de potencia y mayor rendimiento electroquímico.

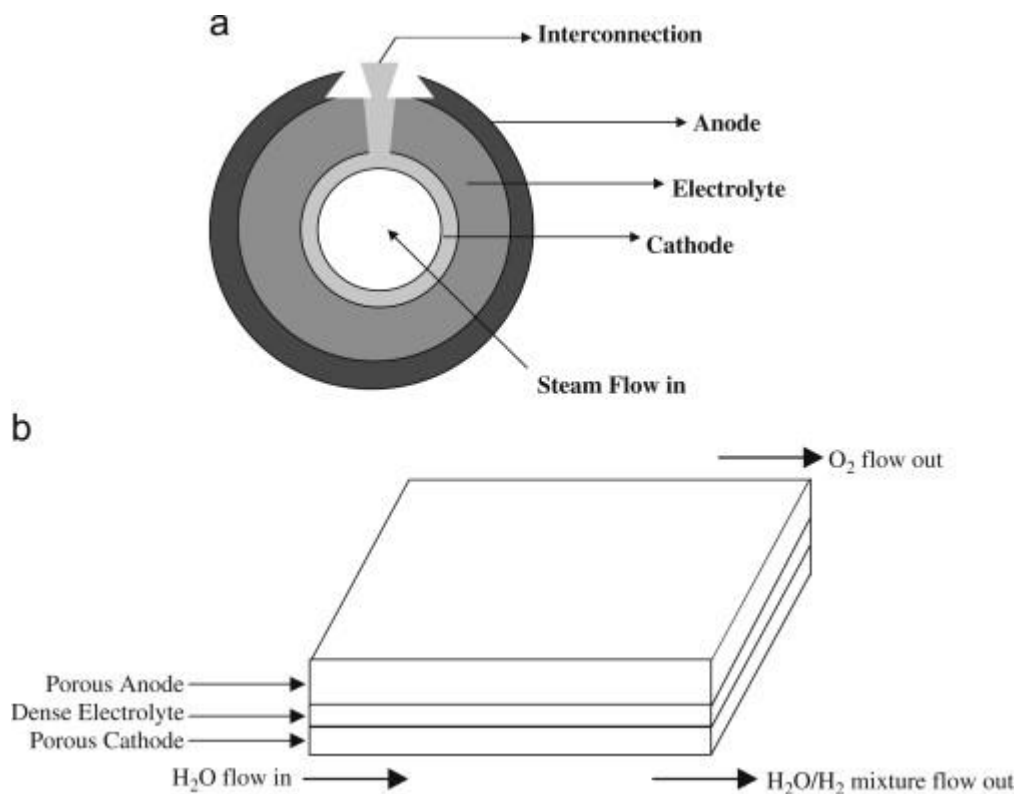


Figura 3-11. a) Configuración de SOEC tubular (vista desde un extremo) y b) Configuración de SOEC plana.
(Ni M. , Leung, K.H., & Leung, 2008)

3.4 Configuración de flujo

La selección de una configuración de flujo concreta repercute de forma significativa en los parámetros de estado de la celda: temperatura, concentración de especies, potencial eléctrico, pérdidas de potencial, densidad de corriente, etc. Estos parámetros tienen influencia directa en el rendimiento de la celda.

El objetivo principal del diseño de las configuraciones de flujo de gas para las celdas de electrolizadores de óxido sólido es aumentar la homogeneidad de la distribución de gas y promover el transporte de masa y energía (calor) en la celda. Las SOEC basadas en celdas planas reciben especial atención debido a las ventajas mencionadas en el apartado 3.3. Las configuraciones de flujo de gas más empleadas en este tipo de celdas son generalmente flujo cruzado, flujo equicorriente y flujo contracorriente, como se esquematiza en la Figura 3-12.

Xu y col. (Xu, y otros, 2017) realizaron una investigación experimental y numérica de una celda SOEC plana. Bajo las condiciones operativas, parámetros geométricos, materiales para electrodos y electrolito, así como otras variables como diámetro de grano y diámetro de poro entre otros, especificados en dicho artículo, se llegaron a las siguientes conclusiones sobre las distintas configuraciones de flujo estudiadas:

- La temperatura de funcionamiento en el caso de configuración de flujo cruzado es más alta comparativamente que para flujo paralelo equicorriente y contracorriente. La principal razón se debe a la entrada bidireccional para flujo cruzado frente a una entrada unidimensional para los otros dos flujos. Una temperatura de funcionamiento mayor favorece el rendimiento eléctrico de la SOEC. Por lo tanto, la configuración de flujo cruzado posee el mayor rendimiento para SOEC plana.
- El gradiente de temperatura de la configuración en contracorriente es menor que en las otras distribuciones, por lo que el campo de temperatura a lo largo de la celda es más homogéneo y las tensiones termomecánicas son menores. Todo ello beneficia a la durabilidad de las celdas al verse aminorada la degradación de estas en cuanto a condiciones térmicas se refiere.
- La densidad de corriente promedio en el diseño de flujo cruzado es bastante superior que en los otros casos, porque funcionan a una temperatura más elevada. Este hecho se traduce en una mayor fracción

de masa media de los productos de la reacción, hidrógeno y oxígeno. Es decir, al producirse una mayor cantidad de hidrógeno, el rendimiento de la SOEC con configuración de flujo cruzado mejora.

- En general, la variación del potencial de Nernst en el caso de flujo cruzado es mayor que en las configuraciones equicorriente y contracorriente.

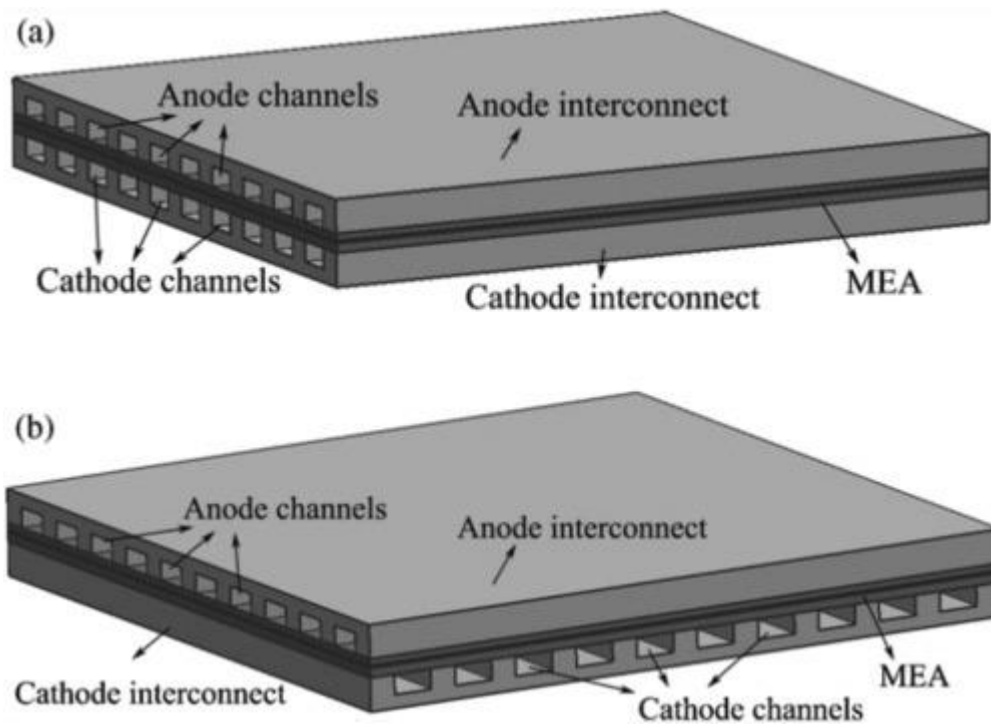


Figura 3-12. Distribuciones de flujo: (a) Equicorriente y contracorriente; (b) Flujo cruzado.

(Xu, y otros, 2017)

3.5 Análisis paramétrico

El objetivo de este apartado es realizar un estudio sobre la influencia de variables como la temperatura, la fracción molar de vapor, las propiedades microestructurales y la presión, sobre las características electroquímicas de la celda de electrolizador de óxido sólido.

3.5.1 Temperatura

Como ya se expuso en apartados previos, un aumento de la temperatura mejora la cinética de la reacción y disminuye las pérdidas excesivas de potencial como resultado del aumento de la conductividad electrolítica, logrando una mejora del rendimiento de la celda y un menor consumo de energía. A medida que la celda funciona con menos polarizaciones, la tasa de calor aumenta, generándose internamente menos calor. Por consiguiente, operar con elevadas temperaturas de funcionamiento (superiores a 1000 K) se considera todavía un factor limitante en esta tecnología, ya que proporcionar vapor a tales temperaturas es un gran desafío y supone un elevado coste.

Este hecho se puede observar en la Figura 3-13, donde se representan las variaciones de electricidad y calor que tienen lugar en una planta de electrolizadores de óxido sólido, descrita con detalle en el apartado 4.1 y representada en la Figura 4-1, cuyo componente principal es un stack formado por 10 celdas de $20 \times 20 \text{ cm}^2$, con un área activa de $18 \times 18 \text{ cm}^2$.

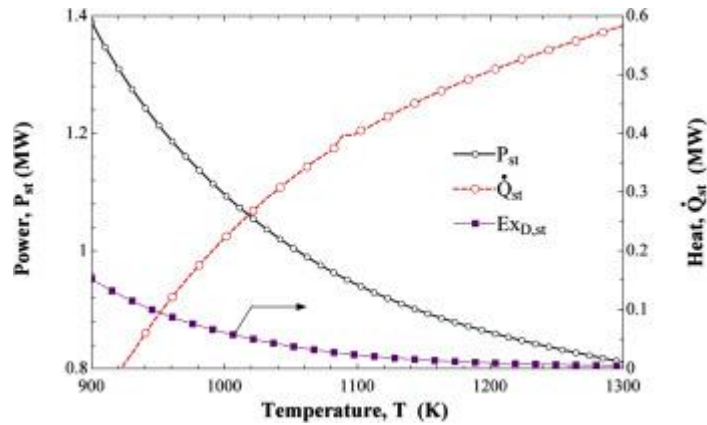


Figura 3-13. Variaciones en los requisitos de electricidad y calor con la variación de temperatura.

(AlZahrani & Dincer, 2017)

El incremento de rendimiento se traduce en el logro de densidades de corriente más altas a un voltaje dado. Así, se pueden alcanzar fracciones molares más altas de hidrógeno en fase gaseosa a la salida del cátodo, es decir, mayor tasa de producción de gas hidrógeno. A su vez, como podemos ver en la Figura 3-14, la fracción molar de H₂O disminuye con la temperatura debido a un consumo electroquímico más rápido según la reacción que tiene lugar en el cátodo:



Por lo tanto, elevadas temperaturas juegan un papel fundamental y beneficioso en la producción de hidrógeno y el rendimiento de la celda.

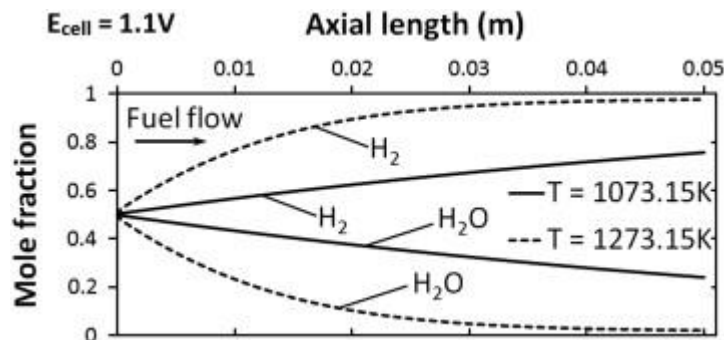


Figura 3-14. Efecto de la temperatura sobre las fracciones molares de hidrógeno y vapor.

(Menon, Janardhanan, & Deutschmann, 2014)

Sin embargo, a pesar de las múltiples ventajas que se consiguen al incrementar la temperatura, en la práctica, la sinterización de electrodos y el estrés térmico pueden ocasionar serios problemas en las celdas. Por consiguiente, es necesario llegar a una solución de compromiso, pues hay que tener en cuenta que cuanto menor sea el gradiente de temperatura existente en la celda, mayor será la durabilidad de la misma.

3.5.2 Fracción molar de vapor

Para evitar daños irreversibles en la celda, según lo informado por (Herring, y otros, 2007), se introduce un pequeño porcentaje de fracción molar de hidrógeno con la corriente de vapor de entrada, evitando así la oxidación.

Un aumento de la fracción molar de vapor tiene el efecto de reducir el voltaje de operación SOEC y aumentar

el voltaje reversible de acuerdo con la ecuación de Nernst. Esto último conduce a densidades de corrientes más bajas y, como consecuencia, menores sobrepotenciales en el sistema. Estos hechos aparecen reflejados en la Figura 3-15. El aumento de la fracción molar de vapor de entrada fomenta la disociación del H_2O , aumentando la velocidad de reacción electroquímica.

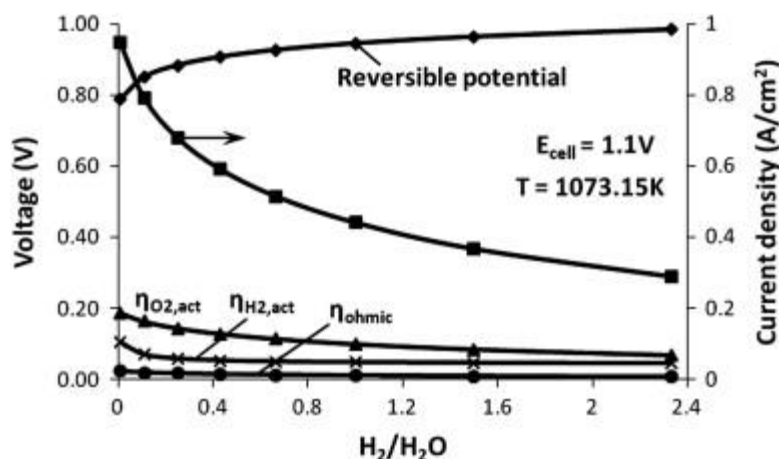


Figura 3-15. Efecto de la composición del gas de entrada sobre las características electroquímicas del SOEC. (Menon, Janardhanan, & Deutschmann, 2014)

En resumen, a un voltaje específico, relaciones bajas de H_2/H_2O conducen a densidades de corrientes más altas, responsables de pérdidas más elevadas. A su vez, ratios pequeños de H_2/H_2O son favorables desde el punto de vista de la eficiencia global de producción de hidrógeno. Por el contrario, otro resultado de bajar las proporciones H_2/H_2O se traduce en menores tasas de utilización de vapor, que no son favorables desde un punto de vista práctico y real. Es por estos efectos contrapuestos que es necesario llegar a una solución de compensación óptima entre la eficiencia, los potenciales excesivos, el voltaje operativo de la celda y la producción de hidrógeno.

3.5.3 Propiedades microestructurales

La porosidad y el tamaño de poro son propiedades microestructurales que influyen en las propiedades electroquímicas de la celda tal y como se describe a continuación.

La disminución de la porosidad provoca un aumento significativo del sobrepotencial de concentración, pues el transporte del gas en la capa del ánodo y del cátodo se vuelve más complicado. Es decir, una alta porosidad de los electrodos puede ser favorable al disponer la circulación del gas de más espacio. Sin embargo, estudios experimentales han demostrado que una porosidad demasiado alta (0,76) es perjudicial debido a que el electrolito se vuelve no estanco a los gases, lo que conduce a una reducción del potencial de Nernst (Zhao & Virkar, 2005). Además, el aumento de porosidad puede acrecentar el exceso de potencial de activación ya que hay menos superficie reactiva disponible (Chan, Chen, & Khor, 2004), (Chanz & Xia, 2004). Luego, el rendimiento de la celda no puede mejorar aún más cuando la porosidad excede un cierto valor.

El tamaño de poro es otro parámetro fundamental en el transporte de gas. A medida que aumenta, el potencial de la celda disminuye. Además, en ese caso, el transporte de gas es más fácil, resultando en potenciales de concentración más bajos.

Por lo tanto, la reducción de la resistencia al transporte de gas se consigue con una gran porosidad del electrodo y un tamaño de poro grande.

3.5.4 Presión

Como ya se ha explicado, la energía eléctrica excesiva puede almacenarse químicamente produciendo hidrógeno a través de la electrólisis del agua. Dicho hidrógeno podría almacenarse a presión en recipientes de gas o en la propia red de gas natural. Si el hidrógeno necesita ser almacenado de forma presurizada, parece razonable operar todo el sistema de electrólisis bajo presión si mejora la eficiencia del sistema.

Los principales resultados obtenidos por Henke y col. (Henke, Willich, Kallo, & Friedrich, 2014) acerca del efecto de la presión sobre la celda de electrolizador de óxido sólido se muestran a continuación:

- Termodinámicamente, al aumentar la presión, se necesita más energía eléctrica para la reacción de electrólisis y, por tanto, aumenta el voltaje reversible.
- La cinética de la reacción y el transporte de masa mejoran con el aumento de la presión.
- Elevar la presión de operación de la celda no tiene efecto sobre las polarizaciones de activación y óhmicas. Estas últimas son causadas por la resistencia eléctrica de los diferentes componentes de la celda y no están directamente influenciadas por la presión. Sin embargo, la polarización de concentración disminuye logarítmicamente con el incremento de este parámetro (AlZahrani & Dincer, 2017), como se observa en la Figura 3-16.

El efecto general de la presión sobre el rendimiento es pequeño, pues las sobretensiones se reducen mientras que el voltaje reversible aumenta. En general, la termodinámica domina a bajas densidades de corriente y el aumento de la presión afecta negativamente a la densidad de potencia y al rendimiento. A altas densidades de corriente, por el contrario, dominan las sobretensiones y el rendimiento mejora con el aumento de la presión.

Desde un punto de vista práctico, operar a presiones altas podría ser beneficioso para los sistemas que incorporan el almacenamiento de gas hidrógeno a alta presión (aproximadamente 5 MPa), de esta manera, no sería necesaria una unidad de compresión externa.

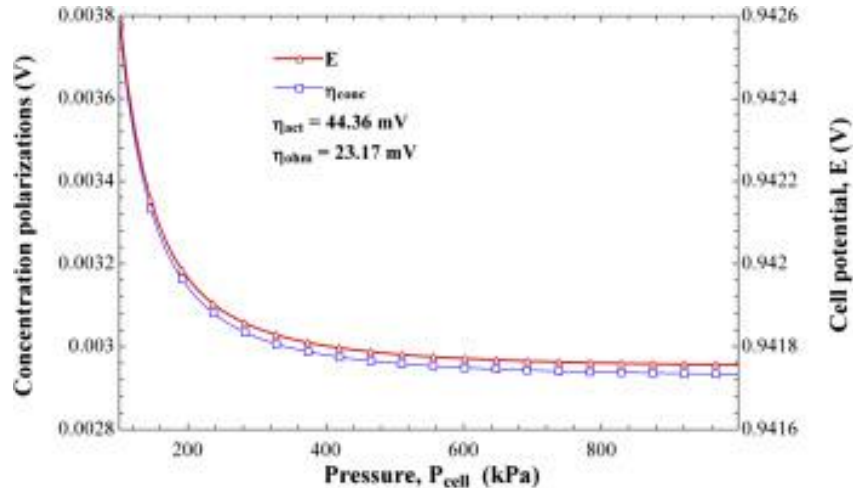


Figura 3-16. Variaciones en el potencial celular y la polarización de concentración con la presión.

(AlZahrani & Dincer, 2017)

3.6 Materiales de los electrodos y el electrolito

Existen innumerables estudios referentes a la elección de materiales para los componentes de la celda, de forma que sea posible la obtención de un diseño óptimo y rentable.

La alta temperatura es un factor limitante a la hora de seleccionar los materiales, los interconectores, así como para la estabilidad a largo plazo del sistema. Para facilitar la comercialización de SOEC, se han realizado y se siguen realizando numerosas y extensas investigaciones basadas en el desarrollo de materiales que cumplan los requisitos necesarios para llevar a cabo un proceso eficiente y de larga duración, evitando pérdidas de

rendimiento, degradación y cortos periodos de vida útil.

Los materiales de los electrodos tienen que ser químicamente compatibles y estables con el electrolito y con otras posibles capas adyacentes. Dado que la interfaz entre el electrodo y el electrolito es el punto central de conversión de energía, se debe evitar la interdifusión de elementos y la reacción de estado sólido durante la fabricación o la operación, que podría inhibir la oxidación del combustible y las reacciones de reducción. Los materiales de los electrodos ofrecen sitios activos para las reacciones electroquímicas: reducción de H_2O y CO_2 en el cátodo y evolución del oxígeno en el ánodo. Además, los materiales de estos componentes proporcionan caminos para el transporte de reactivos, productos y electrones. El electrolito, por su lado, adapta el transporte de iones de oxígeno, que domina la resistencia óhmica de la celda.

El cermet a base de Ni es un cátodo de uso común debido a su elevada actividad catalítica y compatibilidad química y térmica con los electrolitos. Sin embargo, la desactivación por coque y la oxidación de Ni impide su aplicación en la electrólisis con dióxido de carbono en la corriente de entrada. En ese caso, los conductores mixtos iónicos y electrónicos (MIEC) son alternativas populares debido a su estabilidad en atmósferas que contienen CO_2 . Ejemplos de este tipo de materiales son: $LaCrO_3$ dopado, perovskita doble $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ y $La_xSr_{1-x}TiO_{3-\delta}$ etc. El cátodo compuesto Ni-YSZ es el más aplicado en las SOEC. El Ni acomoda el transporte de electrones mientras que la zirconia estabilizada con itria (YSZ) proporciona vías para la difusión de iones oxígeno y sirve, además, como inhibidor para el engrosamiento de las partículas de níquel durante la operación. Este material presenta una alta conductividad electrónica y una excelente capacidad catalítica y electroquímica (Wang, Li, Ma, Li, & Liu, 2019). Sin embargo, el cátodo a base de Ni sufre la reubicación del propio níquel, además, el electrodo puede dañarse debido a la presencia de impurezas como el silicio, procedente del sellador de vidrio o de las propias materias primas. Asimismo, las impurezas presentes en la corriente de entrada, como puede ser el azufre, influyen en la estabilidad del electrodo Ni-YSZ (Ebbesen, Graves,, Hauch, Jensen, & Mogensen, 2010).

Para el electrolito, la zirconia estabilizada con itria (YSZ), la ceria dopada con gadolinio (GDC) y el galato de lantano dopado con estroncio y magnesio (LSGM) suelen ser materiales de elección. GDC muestran una excelente conductividad de oxígeno, mucho más elevada que YSZ. LSGM también es un extraordinario conductor de iones oxígeno en un amplio rango de temperaturas, manifestando un número de transferencia iónico cercano a la unidad (Elangovan, Hartvigsen, & Frost, 2007). Sin embargo, la incompatibilidad del cátodo a base de níquel y el electrolito LSGM, conduce a la formación de $LaNiO_3$ y a fracturas debido al desajuste del coeficiente de expansión térmica entre ambos (Ebbesen, Jensen, Hauch, & Mogensen, 2014). Hasta ahora, el electrolito YSZ es el más utilizado, ya que tiene una gran estabilidad química en atmósferas oxidantes y reductoras y una elevada conductividad iónica a alta temperatura. Sin embargo, YSZ todavía sufre degradación en el ambiente corrosivo de la electrólisis.

Para el ánodo, la investigación de las perovskitas, los óxidos de fase Ruddlesden-Popper (RP) y los óxidos de doble perovskita son clave. Entre ellos destacan los materiales basados en lantano estroncia manganita (LSM) y el sistema “La-Sr-Co-Fe”, como $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) (Wang, Li, Ma, Li, & Liu, 2019). El LSM se usa principalmente en SOEC que operan a temperaturas entre 800°C-900°C, debido a su aceptable estabilidad química y térmica. El LSCF se aplica generalmente en celdas con temperaturas intermedias de operación porque presentan una buena difusividad de oxígeno y un elevado coeficiente de intercambio de oxígeno a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, en la práctica de las SOEC basadas en LSM y LSCF, se observa la degradación del rendimiento causada por la delaminación (un tipo de degradación severa), la difusión de cationes y la formación de una fase secundaria perjudicial (Wang, Li, Ma, Li, & Liu, 2019). Hasta la fecha, aunque el rendimiento inicial de las SOEC basadas en estos materiales es prometedor, la estabilidad a largo plazo es un factor preocupante. Se requiere una tasa de degradación de aproximadamente 1 %/kh o inferior para que la comercialización de las celdas de electrólisis a alta temperatura sea posible, propuesta por el Laboratorio Nacional de Idaho (Zhang, y otros, 2013).

En general, tanto el diseño de la celda como la elección de los materiales deben considerarse de acuerdo con la aplicación deseada: estacionaria o móvil, temperatura alta o intermedia, combustible empleado, etc. Todas estas variables dan lugar a diferentes configuraciones de celdas y sistemas.

En los últimos años, ha estado creciendo el interés en SOEC que conducen protones (H-SOEC). Una ventaja importante de estas celdas es la baja temperatura de operación (de 800°C a 600°C o incluso menor), debido a su alta conductividad iónica y su baja energía de activación. Además, las limitaciones relacionadas con la separación de hidrógeno y la inestabilidad de los electrodos debido a la oxidación de níquel y la delaminación

de los electrodos de oxígeno pueden mitigarse considerablemente mediante el uso de este tipo de celdas (Wu, y otros, 2018).

3.6.1 Degradación

Como se ha manifestado en incontables ocasiones a lo largo de este trabajo, la celda de electrólisis de óxido sólido es un dispositivo electroquímico prometedor con alta eficiencia para el almacenamiento y la conversión de energía. Sin embargo, la degradación de la celda es una barrera importante para la viabilidad comercial. El comportamiento de degradación es siempre un punto esencial que se debe considerar para la implementación exitosa de cualquier tecnología. La estabilidad de SOEC depende de los materiales que la componen, el procedimiento de fabricación y las condiciones de operación, tales como, temperatura, densidad de corriente o polarización de la celda, composición y pureza del gas de alimentación.

Resultados experimentales (Zhang, y otros, 2013) revelaron que las diferencias de rendimiento entre las celdas que componen un stack SOEC puede ser un factor importante causante de la degradación. La variación de rendimiento de la celda en un stack puede estar causado por las diferencias entre los gases que ingresan en los canales de cada una, lo que está estrechamente relacionado con el diseño y la estructura de los colectores y las condiciones de trabajo (Bi, Chen, & Lin, 2009), (Chen, Zeng, Su, Bi, & Ren, 2013). Por otro lado, el comportamiento endotérmico de la reacción de electrólisis puede provocar cambios en la distribución de temperaturas y, por consiguiente, dar lugar a variaciones en el rendimiento de la celda (Hawkes, O'Brien, Stoots, & Hawkes, 2009), (Lin, Shi, & Cai, 2017). Además, la inanición local de vapor debido a cambios eléctricos severos durante la operación intermitente de SOEC conlleva a graves penalizaciones del rendimiento y alta degradación de la celda (Fogel, Kryk, & Hampel, 2019).

El aumento del potencial electroquímico del ánodo u operar en un rango inapropiado de potencial del cátodo también pueden ser origen de la degradación. Adicionalmente, la fuga del sello puede crear un comportamiento diferente de celdas idénticas dentro del stack. Este fenómeno ocurre después de ciclos térmicos que hacen que los coeficientes de expansión térmica se modifiquen, provocando grietas entre el sello y los componentes. Otra forma específica de degradación causada por las condiciones de operación es el agotamiento de níquel del electrodo de combustible. La comprensión de los mecanismos y la prevención de la degradación causada por este motivo es uno de los principales temas de I+D en la actualidad.

La pérdida de rendimiento durante un cierto tiempo de operación puede deberse, además de a condiciones operativas, a causas internas o externas. Ejemplos de causas externas son contaminantes e impurezas de los gases alimentados, por lo que es necesario analizar la tolerancia de los materiales frente a especies como Cr, S o C que puedan estar presentes y puedan provocar el envenenamiento de los electrodos. Las causas internas son interacciones no deseables entre los materiales que conforman los diferentes componentes de la celda, dando lugar a una disminución de la conductividad y la actividad electroquímica. Esto debe evitarse para garantizar la estabilidad durante la operación a largo plazo. Los cambios microestructurales también pueden contribuir a la degradación del rendimiento debido a la pérdida de área activa, percolación o vías de conducción efectiva en las interfases. La microestructura de los electrodos de oxígeno debe diseñarse para superar el problema de acumulación de presión de oxígeno en la interfaz electrodo-electrolito. Por otro lado, la microestructura de los electrodos de combustible debe ser tal que facilite el transporte de agua y combustible hacia y desde los sitios de reacción.

Con la esperanza de mejorar la eficiencia y la estabilidad de las celdas, se investigan nuevos materiales, actividad electroquímica, espesores y evolución de la microestructura de los componentes, entre otros factores, que puedan satisfacer las condiciones severas a la que se expone un stack de electrolizador de óxido sólido.

4 BALANCES DE PLANTA

En los siguientes apartados se hace una revisión de plantas de diferente naturaleza, renovables y no renovables, combinadas con electrolizadores de óxido sólido, que permiten la mejora de la eficiencia total del sistema. Para ello, se analiza previamente un ejemplo de balance de planta de una unidad electrolítica de óxido sólido. Como se constata a lo largo de este apartado, hoy en día, el uso de fuentes renovables es de baja eficiencia. Por lo tanto, el empleo de pilas de combustibles o ciclos de energía son una mejor solución para combinarse con los electrolizadores (Mehrpooya, Bahnamiri, & Moosavian, 2019).

4.1 Sistema SOEC

La operación de una unidad de electrolizadores de óxido sólido incluye equipos auxiliares para la producción y compresión de hidrógeno. AlZahrani y col. (AlZahrani & Dincer, 2017) analizaron una unidad de electrólisis a alta temperatura que puede ser provista por vapor y electricidad y operarse para fines de producción de hidrógeno. Además de este producto, también puede producir oxígeno puro ya que no se utiliza aire de barrido. Este sistema logró una eficiencia energética del 53%.

El diagrama de diseño del sistema de electrolizadores de óxido sólido se muestra en la Figura 4-1. Consta de stacks SOEC, tres intercambiadores de calor para la recuperación de calor, un compresor de vapor, un ventilador de circulación de oxígeno, un separador para segregar el hidrógeno producido del vapor de agua restante, una bomba y un inversor de corriente alterna/corriente continua.

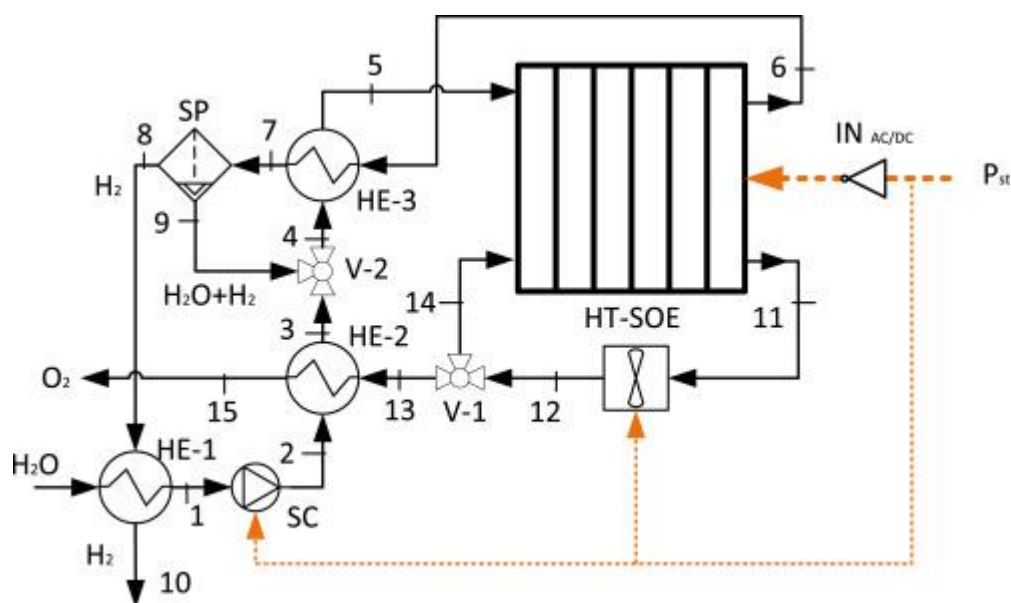


Figura 4-1. Representación esquemática de una planta de electrolizadores de óxido sólido.

(AlZahrani & Dincer, 2017)

Para que el sistema funcione independientemente de cualquier fuente de calor externa, la reacción de electrólisis tiene que estar en modo exotérmico donde el potencial operativo de las celdas es mayor que el potencial termoneutro. De esta forma, los gases entrantes se calientan utilizando los gases salientes en la serie de intercambiadores. En este caso, el calor generado como resultado de las pérdidas internas (sobrepotencial

de activación, de concentración y pérdida óhmica) se utiliza en el calentamiento interno del SOEC y las corrientes salientes se emplean para vaporizar el agua líquida y llevar los gases del producto a temperatura ambiente, de modo que puedan comprimirse para su almacenamiento.

En el caso de que se necesite calor para el arranque o para una operación de menor potencial, el calor requerido se puede proporcionar desde fuentes externas como plantas nucleares o solares. A su vez, la electricidad también puede ser suministrada desde fuentes externas para impulsar la reacción electroquímica dentro de la celda y para alimentar la bomba, el ventilador y otros equipos auxiliares que la requieran, o como se expone en el apartado 4.1.1, existe una alternativa prometedora para reducir el requerimiento de electricidad sin tener que añadir otros equipos mediante la adición de metano. La energía total consumida por la unidad de electrolizadores en el caso de aporte externo de calor se evaluará como la suma de la energía consumida por el stack y el equilibrio del equipo de la planta.

Operar a elevada temperatura supone alcanzar una serie de ventajas que no se pueden conseguir con la operación a temperaturas más reducidas, como se explicó en el apartado 3. Pero tener que proporcionar vapor en tales condiciones conlleva un desafío de alto coste. De ahí que las oportunidades de esta tecnología aumenten en los sistemas integrados donde el vapor se puede adquirir a una temperatura relativamente alta y requiere un sobrecalentamiento adicional antes de introducirse en los electrolizadores para la producción de hidrógeno.

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías electroquímicas que combinan la electrólisis con el uso de combustibles de carbón o hidrocarburos para favorecer las reacciones electroquímicas y reducir el consumo total de energía (Ju, Badwal, & Giddey, 2018). El análisis termodinámico y operativo de estos sistemas sugiere que aproximadamente el 60% de la energía requerida en la electrólisis puede ser suministrada por carbón u otros combustibles de hidrocarburos (metano, metanol, etanol) en forma de energía química, reduciendo así sustancialmente la entrada de energía eléctrica (Martinez-Frias, Pham, & Aceves, 2003), (Wang, Vohs, & Gorte, 2007), (Giddey, Kulkarni, & Badwal, 2015). Además, si el proceso puede combinarse con una fuente de energía renovable, la intensidad de las emisiones de CO₂ pueden reducirse significativamente y el hidrógeno puede generarse en sitios distribuidos o de uso final según lo requieran las tecnologías emergentes de generación de energía, como las celdas de combustible.

4.1.1 Electrólisis asistida con metano

Como se analizó en detalle en el apartado 3.2, en una SOEC se suministra vapor de agua en el cátodo, los iones de oxígeno se transportan al ánodo a través del electrolito y se produce hidrógeno en el lado del cátodo. Si el aire en el ánodo se reemplaza por metano, las condiciones termodinámicas son más favorables, específicamente, la energía de Gibbs (requerimiento de electricidad) y el incremento de entalpía (demanda total de energía) se reducen.

Como se manifiesta en la Figura 4-2, el metano suministrado al ánodo puede reaccionar con el oxígeno bombeado a través del electrolito de óxido sólido y oxidarse (total o parcialmente) para producir una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno, dependiendo de las condiciones de funcionamiento, como la temperatura y la relación metano/oxígeno (Washington, DC Patente n° 6.051.125, 2000). En tal caso, el voltaje de funcionamiento de la celda se reduce significativamente, con una caída de hasta 1 V en comparación con las SOEC convencionales (Martinez-Frias, Pham, & Aceves, 2003). El hidrógeno producido se difunde por el ánodo poroso y reacciona con los iones oxígeno que viajan desde el cátodo para producir electricidad.

Además, para evitar la degradación de los materiales del ánodo debido a la deposición de carbono, se necesita que la relación vapor/carbón alimentada sea alta (Martinez-Frias, Pham, & Aceves, 2003), con el fin de minimizar el efecto negativo que tiene sobre el rendimiento celular.

La electrólisis con adición de carbono/hidrocarburos, como el metano, tiene el potencial de ofrecer un método más limpio donde el dióxido de carbono producido puede ser fácilmente capturado sin necesidad de separación. Varios investigadores han demostrado también un ahorro de energía eléctrica significativamente alto, de más del 50% para la electrólisis asistida por carbono/hidrocarburos (Ju, Badwal, & Giddey, 2018). Esto supone que la adición de metano reduce el requerimiento eléctrico de SOEC, alcanzando un mejor rendimiento en términos de consumo de electricidad.

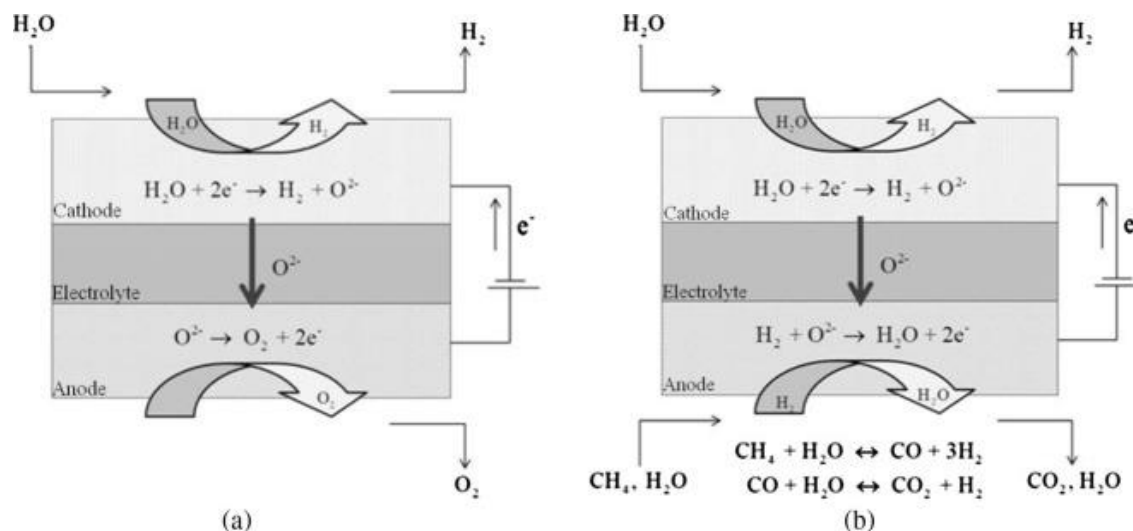


Figura 4-2. Representación esquemática comparativa de SOEC sin/con adición de metano.

(Patcharavorachot, Thongdee, Saebea, Authayanun, & Arpornwichanop, 2016)

Por lo tanto, esta ruta de obtención de hidrógeno puede reducir la entrada eléctrica y las emisiones de CO_2 de las fuentes de carbono, lo que podría convertirla en una tecnología prometedora y práctica para la transición mundial a una economía baja en emisiones. Para ello, las aplicaciones prácticas exigirán confiabilidad comprobada y sostenibilidad a largo plazo.

4.1.2 Sistema de celdas de óxido sólido reversibles

Las celdas de óxido sólido reversibles (ReSOC) son convertidores de energía electroquímicos que funcionan tanto en modo de celda de combustible como en el modo de electrólisis dentro de una misma unidad, lo que podría contribuir al aumento de la utilización de la capacidad del sistema de óxido sólido (Buttler & Spliethoff, 2018). Las celdas de combustible de óxido sólido transforman la energía química en energía eléctrica a través de una reacción de Knallgas, que es la reacción química del oxígeno y el agua para formar hidrógeno. La reacción opuesta, la división del agua en hidrógeno y oxígeno (electrólisis), es la que tiene lugar en las celdas electrolíticas de óxido sólido. La reacción de Knallgas es exotérmica, mientras que la reacción de electrólisis es endotérmica. Los ReSOC actuales operan entre 650°C y 900°C (Lenser, y otros, 2020) y se tratan de sistemas apropiados para la sostenibilidad energética cuando la energía eléctrica es producida a partir de fuentes renovables.

Cada celda está constituida por tres capas funcionales (electrolito y dos electrodos) que tienen que ser soportadas mecánicamente para que el componente sea manejable, fácil de fabricar, transportable y posible de integrar en un stack. Un stack se compone de unidades repetidas para mejorar la potencia de salida de las celdas individuales. Una unidad de repetición consiste en una celda en sí, además de los interconectores, los dispositivos de contacto y el sellado. La interconexión debe ser estanca a los gases y conducir electrones. Hoy en día, los ReSOC introducen capas adicionales a las antes mencionadas con el fin de mejorar el rendimiento y separar las funcionalidades fundamentales subyacentes.

Una ventaja destacable del funcionamiento a alta temperatura de ReSOC, es la enorme flexibilidad del combustible, que permite el funcionamiento con hidrocarburos como combustible con reformado interno o externo. Por ejemplo, el metano (CH_4) se puede descomponer catalíticamente y ser reformado en presencia de H_2O en H_2 y CO_2 en una pila de combustible de alta temperatura. Mientras que en el caso de las celdas de combustible de baja temperatura, como las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico son sensibles a las impurezas del gas combustible (principalmente CO y CO_2), las celdas de combustible de alta temperatura tienen una tolerancia mucho mayor contra tales impurezas, llegando incluso a usarlas como combustible en el caso del CO , sin riesgo de envenenamiento. Además, las elevadas temperaturas provocan la

movilidad de los iones oxígeno en los electrolitos sólidos y, en consecuencia, una operación eficiente de ReSOC. Las altas eficiencias del sistema incitan al acomplamiento con otros para la generación combinada de calor y electricidad.

Al igual que ocurre con los electrolizadores de óxido sólido, operar con tales niveles de temperatura provoca una serie de inconvenientes, como son: problemas de durabilidad del material debido a la falta de compatibilidad total de expansión térmica, degradación del rendimiento celular, elevadísimos costes de los componentes para un manejo adecuado del gas a alta temperatura y necesidad de proporcionar calor en el caso de trabajar en modo electrólisis para mejorar la eficiencia. Por tanto, el desarrollo de ReSOC depende en gran medida de la mejora de las tecnologías SOEC y SOFC. En especial, este desarrollo está limitado por la tecnología de las celdas de electrolizadores de óxido sólido, pues sufren restricciones más críticas y existen menos estudios en comparación con las celdas de combustible de óxido sólido.

Un sistema típico ReSOC incluye bombas, tanques, compresores e intercambiadores de calor. En la Figura 4-3 se presenta un ejemplo del concepto de almacenamiento de energía utilizando esta tecnología. Este dispositivo se ejecuta sucesivamente entre los dos modos: descarga (SOFC) y carga (SOEC).

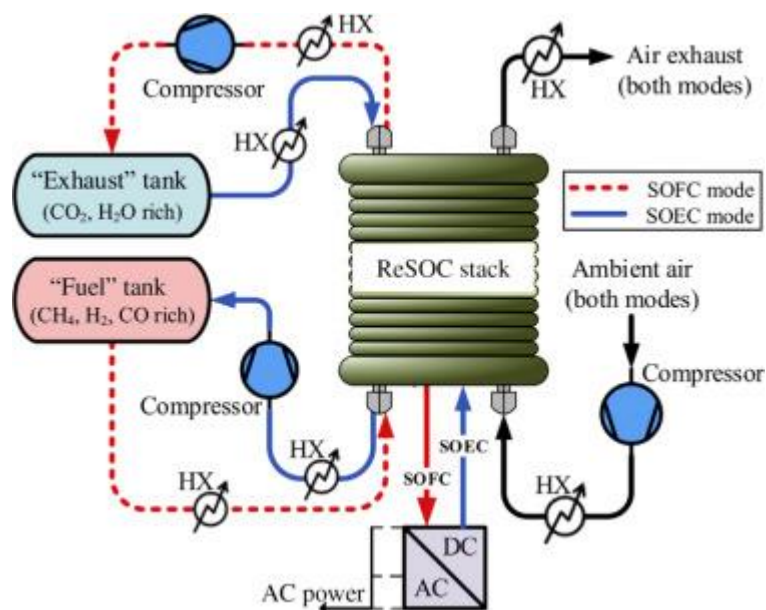


Figura 4-3. Diagrama esquemático de las operaciones unitarias en el sistema de celdas de óxido sólido.

(Borhani, Chapter 11 - Energy storage, 2020)

Debido a las desventajas que trae consigo el funcionamiento con altas temperaturas, en los últimos años el empleo de electrolitos de temperatura intermedia ha traído una considerable atención (Wendel, Kazempoor, & Braun, 2015). Esto se debe al hecho de que disminuir la temperatura hasta valores intermedios de entre 500°C-700°C permite el uso de componentes más económicos, un diseño más sencillo del proceso, un tiempo de arranque más corto y una mayor durabilidad (Huang, Xie, Wang, & Mao, 2012).

4.2 Sistema SOEC integrado con fuentes de energía renovables

La importancia, necesidad y posibilidad de la transición global de los combustibles fósiles y nucleares a combustibles de energía renovable, que utilizan electricidad e hidrógeno como portadores de energía limpia, radica en la superación de los problemas existentes con el medio ambiente. De esta forma, se pretende evitar la continuidad de sociedades altamente contaminadas e ineficientes energéticamente, desembocando en sistemas de producción autosuficientes y mejor administrados.

El concepto de integrar energía renovable con sistemas de obtención de hidrógeno tiene como objetivo mejorar el rendimiento de los sistemas de producción de hidrógeno ya existentes, pero también integrar estos sistemas de manera efectiva y eficiente.

Las inversiones cada vez mayores y el suministro más asequible económicamente de energía renovable influye en los costes de hidrógeno, aumentando el desvío de los combustibles fósiles a energías renovables más económicas. Esta realidad ratifica que las tecnologías del hidrógeno desempeñarán un papel fundamental para alcanzar el objetivo de energía 100% renovable en un futuro próximo.

A continuación, se realiza una revisión sobre diferentes métodos de incorporación de sistemas de electrolizadores de alta temperatura con diferentes fuentes de energía renovable, incluyendo energía solar, eólica, geotérmica, conversión de energía térmica oceánica energía hidroeléctrica, biomasa y biogás, con el objetivo de analizar cómo es la integración de esos sistemas y comparar cualitativamente cuál posee mayor eficiencia total.

4.2.1 Energía solar

La producción de hidrógeno mediante energía solar es una alternativa muy atractiva, ya que utiliza una fuente de energía libre y abundante. Asimismo, el hecho de que esté disponible en casi todas partes la convierte en una buena opción para el acoplamiento con sistemas de electrolizadores. La energía solar se puede utilizar para proporcionar energía eléctrica y térmica, por lo que puede combinarse con electrolizadores de baja y alta temperatura.

La producción de hidrógeno solar puede tener lugar a temperatura ambiente o cercana a ella. Este es el caso de la producción en módulos fotovoltaicos planos y el proceso de fotoconversión. Los procesos de fotoconversión, que utilizan la luz solar directamente para producir hidrógeno, sufren de baja eficiencia y elevados costes y aún están en su etapa de desarrollo. Por otro lado, el proceso que utiliza la energía fotovoltaica para generar electricidad y agua como materia prima es una opción atractiva que se está considerando para aplicaciones a pequeña escala y en sistemas independientes en áreas remotas (Valdés, Rodríguez, & Lucio, 2012). La energía fotovoltaica combinada con electrólisis destaca por ser la tecnología solar más desarrollada. Además, este tipo de colector solar es más barato que otros y no necesita ningún tipo de mantenimiento. Pero debido a que los módulos fotovoltaicos sólo pueden generar electricidad, por lo general, están acoplados únicamente con electrolizadores tipo PEM y alcalinos, cuyas temperaturas de funcionamiento son bajas y no necesitan energía térmica.

La producción de hidrógeno solar también puede tener lugar a altas temperaturas. En estos casos, es necesario recurrir a la energía solar concentrada para favorecer las reacciones endotérmicas. Dependiendo de la naturaleza del sistema de concentración, se produce energía solar térmica, energía solar eléctrica, o ambas. Además, en función de la naturaleza del sistema de concentración, la energía eléctrica solar puede ser producida directamente, como es el caso de los sistemas fotovoltaicos de concentración (CPV), o producida a partir del calor generado por el sistema de concentración, como en el caso de las tecnologías convencionales de energía solar de concentración (CSP).

Aunque la tecnología CPV se remonta a los años setenta, sólo recientemente ha comenzado su despliegue. Estos sistemas utilizan dispositivos ópticos, como espejos y lentes, para concentrar la radiación solar en células fotovoltaicas pequeñas y, generalmente, de alta eficiencia. El uso de dispositivos ópticos conduce a una mayor eficiencia y a una reducción general en el coste de generación de energía. Por su parte, las tecnologías CSP se basan en un sistema de espejos y un sistema de seguimiento para concentrar la radiación solar en un receptor. La radiación solar absorbida por el receptor se transforma en energía térmica que se transfiere por medio de un fluido caloportador a un bloque termodinámico donde se emplea para generar electricidad. Dependiendo, entre otros factores, de la forma de los espejos, existen diferentes tipos de colectores solares térmicos de concentración: reflector Fresnel, colector cilindro parabólico, central solar de torre y disco Stirling.

Puesto que el fin de este trabajo es el Estado del Arte de electrolizadores de óxido sólido, se revisan a continuación algunos estudios basados en la integración de la energía solar de concentración con SOEC, por tratarse de la tecnología solar compatible y viable con la electrólisis a alta temperatura.

4.2.1.1 Sistema integrado CPV-electrolizador

Boudries (Boudries, 2013) usó un sistema fotovoltaico de concentración en lugar de sistemas planos regulares para producir electricidad de una manera más barata para el electrolizador. La ventaja más importante de estos colectores frente a las células fotovoltaicas normales es que los reflectores concentran primero la radiación solar y luego la envían a las celdas solares, consiguiéndose mayores densidades de potencia como consecuencia de una mayor concentración. Asimismo, el uso del reflector reduce la superficie de las celdas solares, lo que conduce a una disminución en el coste de producción de la energía eléctrica. También, debido al proceso de reflexión, se producirá energía térmica en el colector que se puede transferir al electrolizador para mejorar su eficiencia, reduciendo la energía eléctrica requerida por él. El sistema concentrador fotovoltaico-electrolizador comprende una unidad fotovoltaica concentradora para la generación de electricidad y calor, y una unidad de electrólisis para la división del agua, como se muestra en la Figura 4-4.

Además de estas unidades, hay que tener en cuenta los equipos auxiliares, como la unidad de control y regulación, el sistema de seguimiento, la unidad de suministro y tratamiento de agua, la unidad de intercambio de calor y la unidad de separación de gas producido.

Boudries consideró dos tipos diferentes de concentrador fotovoltaico, incluido el concentrador fotovoltaico cilindro parabólico y el concentrador fotovoltaico Fresnel, y analizó su rendimiento en diferentes lugares de Argelia. Llegó a la conclusión de que el concentrador fotovoltaico Fresnel produce más hidrógeno que el concentrador fotovoltaico cilindro parabólico. Esto se debe a que el sistema Fresnel puede usar un sistema de seguimiento de dos ejes, mientras que el cilindro parabólico usa uno de un único eje.

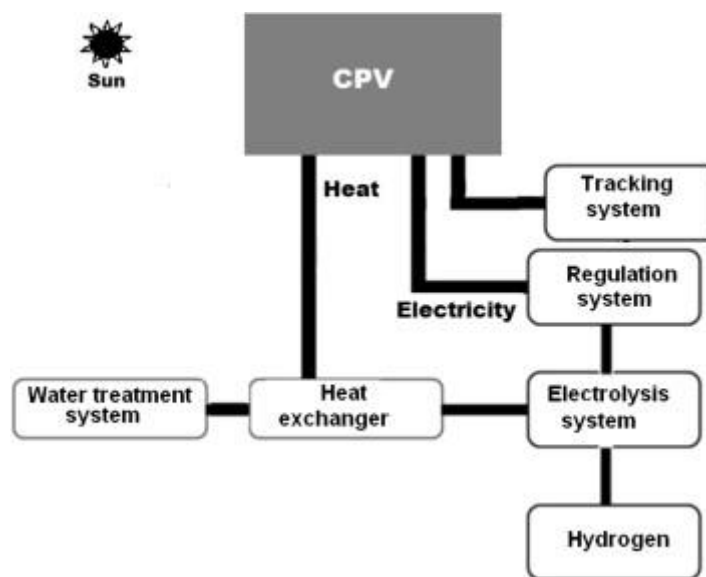


Figura 4-4. Representación esquemática de un sistema CPV-electrolizador.

(Boudries, 2013)

4.2.1.2 Sistema integrado con torre solar

Balta y col. (Balta, Kizilkan, & Yılmaz, 2016) utilizaron un sistema de torre solar para producir energía térmica y eléctrica para el sistema de electrolizadores de alta temperatura. El sistema propuesto se muestra en la Figura 4-5 y consta de dos partes principales, una para la generación de energía y otra para la producción de hidrógeno. La energía térmica requerida para los ciclos de generación de energía se suministra a partir de la energía solar proveniente de la torre, mientras que la electricidad producida se usa para satisfacer la demanda energética necesaria para la electrólisis de alta temperatura encargada de la producción de hidrógeno.

La torre solar se acopla con un ciclo Brayton para producir energía y funciona como un precalentador antes de la cámara de combustión para reducir el consumo de combustible. El gas natural se utiliza para el proceso de combustión y el aire se calienta a su temperatura final antes de ingresar en la turbina de gas. Los gases de

escape de la turbina pasan a través de tres intercambiadores de calor para abastecer la demanda de calor del agua para el proceso de producción de hidrógeno mediante la electrólisis a alta temperatura, el ciclo Rankine simple y el ciclo orgánico de Rankine (ORC) transcrito, respectivamente. El ciclo Rankine funciona con agua como fluido de trabajo. A la salida de la turbina Rankine, el agua entra a un intercambiador de calor donde se precalienta para la producción de hidrógeno. El último ciclo es ORC transcrito que utiliza CO_2 como fluido. Este ciclo es una tecnología prometedora de transformación de energía y puede aumentar su utilización mediante la conversión de calor en energía eléctrica (Kerme & Orfi, 2015). En el sistema, el CO_2 líquido del condensador se bombea por medio de una bomba y se alimenta al intercambiador de calor donde se calienta como consecuencia de la energía térmica suministrada por el ciclo Brayton y se convierte en vapor sobrecalentado. Ese vapor se introduce en la turbina y se expande a baja presión. A la salida de la turbina ORC, el vapor de CO_2 ingresa al recuperador para precalentar el CO_2 después del proceso de bombeo. Posteriormente, el escape de la turbina se transforma a líquido en el condensador extrayendo calor al medio ambiente por medio de una torre de enfriamiento.

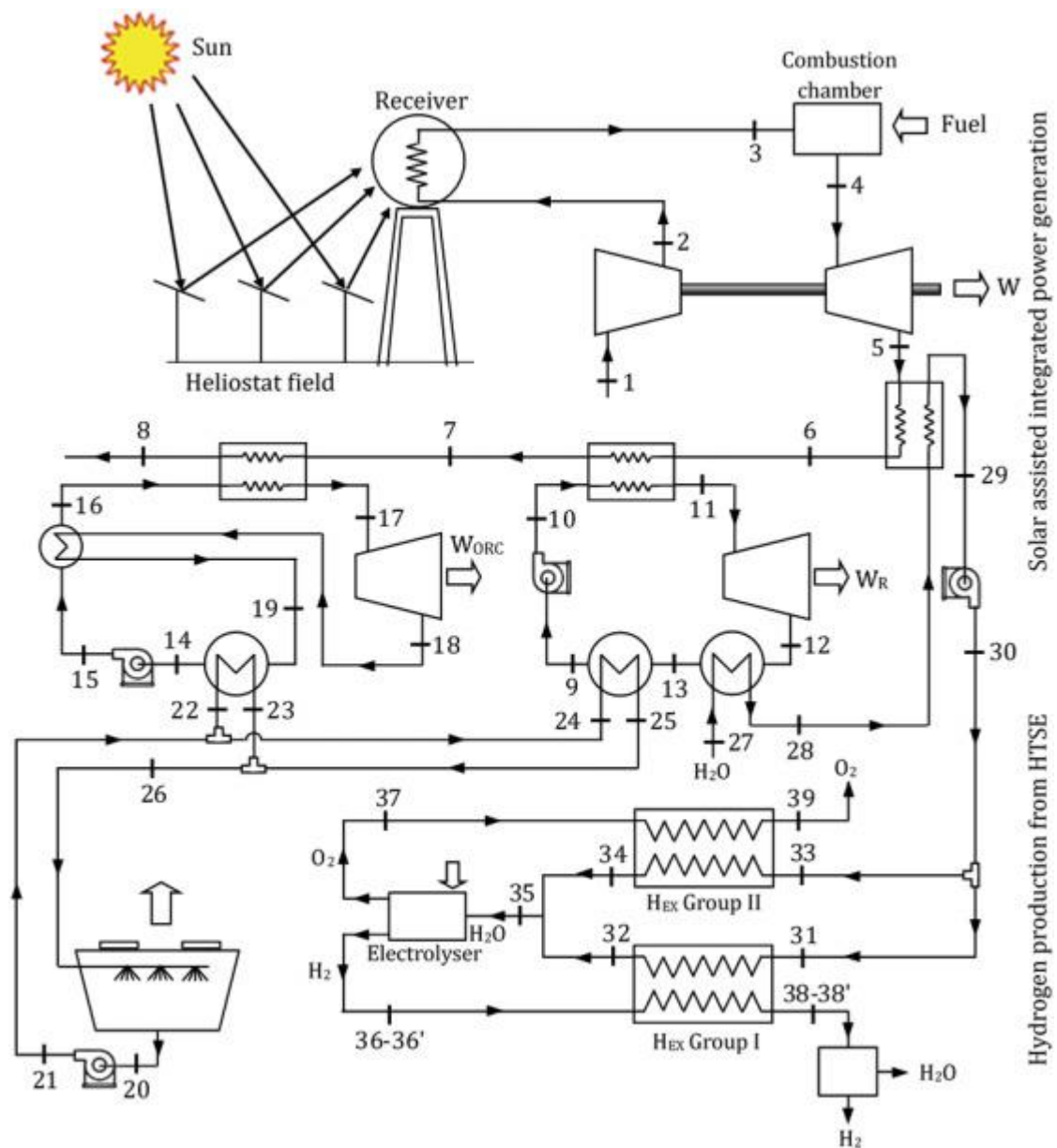


Figura 4-5. Representación esquemática de un sistema integrado con torre solar.

(Balta, Kizilkan, & Yilmaz, 2016)

La electricidad producida por medio del sistema integrado de generación de energía se utiliza en el proceso de electrólisis a alta temperatura para la producción de hidrógeno. Mediante el uso de esta tecnología, el hidrógeno se puede obtener a partir de recursos de energía renovable a baja y moderada temperatura o de una fuente de calor residual. Para un sistema de producción de hidrógeno integrado de este tipo, es muy importante investigar los efectos de la intensidad fluctuante de la radiación solar en el rendimiento del sistema, ya que el sistema en general depende de la energía solar y no es constante durante el día.

El sistema propuesto es capaz de producir 7135 KW de potencia y 0,057 Kg/s de H₂. Su eficiencia energética de la sección de producción de hidrógeno es 87%, mucho más alta que la eficiencia de los electrolizadores de baja temperatura.

AlZahrani y col. (AlZahrani & Dincer, 2016) estudiaron la integración de la tecnología de torre solar, pero en lugar de acoplarlo con el ciclo Brayton, usaron un sistema de almacenamiento de energía térmica con sales fundidas de fluoruro como fluido caloportador. La incorporación del almacenamiento asegura la continuidad de la operación ya que utiliza y almacena la producción solar máxima para uso posterior durante los días nublados o durante las noches.

Como se observa en la Figura 4-6, se emplea un subsistema de heliostatos y torre solar para recolectar energía solar y calentar el fluido de transferencia de calor hasta una temperatura alta tal que luego pueda usarse en un subsistema de ciclo de energía para la producción de electricidad. Se utiliza un ciclo Brayton de dióxido de carbono supercrítico que convierte la energía térmica producida por el colector solar en energía eléctrica. Finalmente, esta electricidad se transforma en hidrógeno en un sistema de electrolizadores de óxido sólido. También una parte de la energía térmica se usa en un intercambiador de calor para precalentar el agua. Los diferentes subsistemas están integrados y optimizados para lograr una alta eficiencia energética general y mantener una operación continua. En este estudio se considera la energía solar como la principal fuente de calor y electricidad necesaria para la producción de hidrógeno durante el proceso de electrólisis a alta temperatura.

El subsistema de electrolizadores de vapor de óxido sólido se compone de varios stacks y equipos auxiliares, que incluyen una bomba de agua, un compresor e intercambiadores de calor.

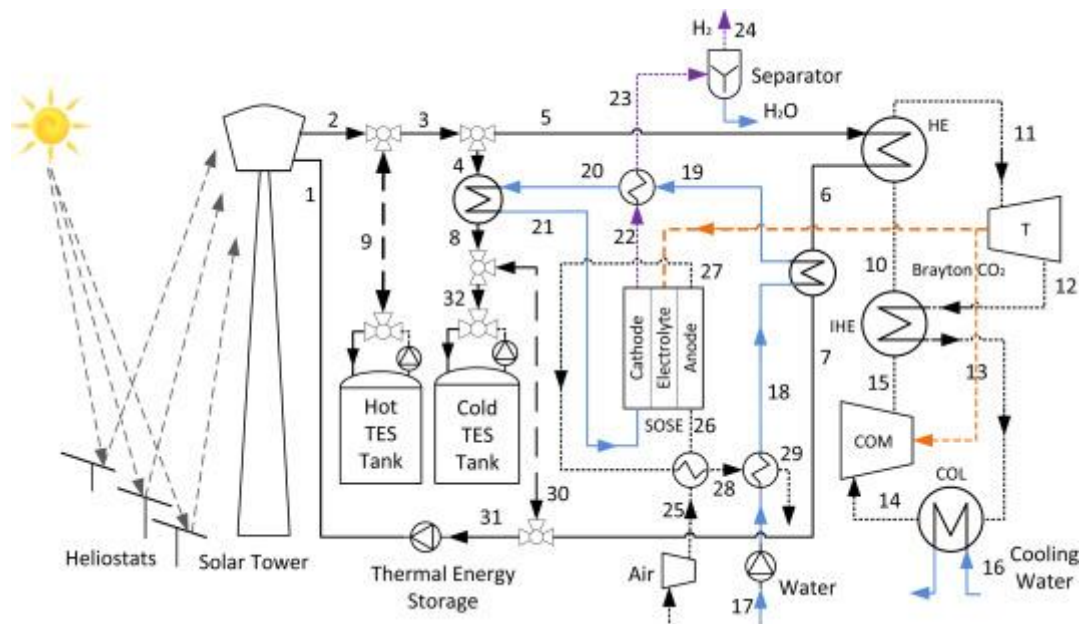


Figura 4-6. Representación esquemática de un sistema integrado basado en energía solar.

(AlZahrani & Dincer, 2016)

La utilización del sistema de almacenamiento térmico permite que la planta opere continuamente con una eficiencia total solar a hidrógeno del 12,7%. Esta eficiencia representa la energía del hidrógeno producido en relación con la energía solar total que incide en los heliostatos, aunque parte de esa energía es enviada al sistema de almacenamiento térmico.

4.2.1.3 Sistema integrado por diferentes tecnologías solares

En los documentos mencionados anteriormente, solo se usa un tipo de colector solar para proporcionar energía térmica y eléctrica. Otros investigadores han sugerido también usar diferentes colectores solares simultáneamente, de tal forma que se usan módulos fotovoltaicos para producir electricidad y otro colector solar para producir la energía térmica requerida en la celda de electrolizador de óxido sólido.

Lin y col. (Lin & Haussener, 2017) definieron diferentes escenarios con distintos colectores solares y los compararon energéticamente y económicamente. Los tres escenarios se muestran en la Figura 4-7.

En el primero, utilizaron un colector de heliostatos, o colector de torre central, donde parte de la energía térmica producida se entrega directamente al electrolizador para precalentar el agua. La energía restante se transfiere a un ciclo Rankine para la producción de electricidad. La energía térmica es la única entrada a este escenario.

En el segundo contexto, los módulos fotovoltaicos se emplean para producir electricidad. Una parte de ella se destina a un calentador eléctrico que proporciona energía térmica para elevar la temperatura del agua. La energía restante se entrega al electrolizador. Por tanto, la energía eléctrica es la única energía de entrada en este caso.

El tercer escenario es una combinación de los dos anteriores, donde se usa la torre para proporcionar energía térmica para precalentar el agua y los módulos fotovoltaicos para producir energía eléctrica.

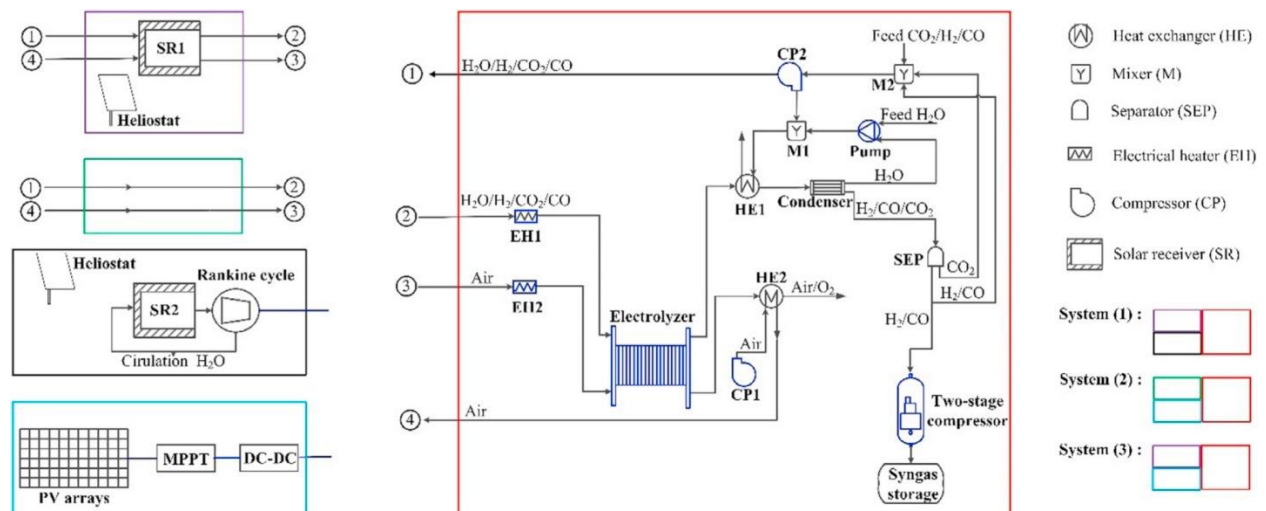


Figura 4-7. Sistema integrado con diferentes colectores solares.

(Lin & Haussener, 2017)

Los resultados mostraron que el primer escenario tiene la mayor eficiencia (igual a 10,6%). Pero económicamente, no es deseable debido al alto coste de capital del colector de heliostatos. Por otra parte, el coste de capital más bajo pertenece al segundo escenario, pero su eficiencia es bastante reducida, lo que se debe a la baja eficiencia de los módulos fotovoltaicos. Teniendo en cuenta los aspectos termodinámicos y económicos, el tercer escenario presenta el mejor rendimiento puesto que se beneficia tanto de las ventajas de la torre solar como del módulo fotovoltaico.

Dado que entre los diferentes colectores solares térmicos, el cilindro parabólico es el más maduro, muchos investigadores trataron de usarlo para proporcionar la energía necesaria en el proceso de electrólisis.

Derbal-Mokrane y col. (Derbal-Mokrane, Benzaoui, M’Raoui, & Belhamel, 2011) emplearon un colector cilindro parabólico para producir energía térmica para el electrolizador de alta temperatura, mientras que su electricidad es provista por células fotovoltaicas. El sistema propuesto se representa en la Figura 4-8. Se compone de una serie de colectores cilindro parabólicos que suministran energía solar al aceite térmico. Esta energía se entrega al agua en una serie de intercambiadores de calor, a saber, un economizador, un evaporador y un sobrecalentador. A la salida del sobrecalentador la temperatura del agua aumenta a 350°C y luego su temperatura se incrementa aún más al recuperar la energía de los gases que salen del electrolizador. Esta recuperación de energía térmica permite que el agua alcance los 900°C antes de ser utilizada en la celda. También se dispone de un calentador eléctrico como sistema auxiliar.

La tasa de producción depende de la posición geográfica en cuanto a condiciones climáticas y radiación solar se refiere. Por lo tanto, la optimización del proceso está estrechamente relacionada con dichos parámetros. La construcción de este tipo de plantas integradas con colectores solares es viable en lugares que dispongan de un elevado potencial solar que permitan la máxima extracción de energía proveniente del Sol.

En este estudio en concreto, los resultados mostraron que para 400 kg/h de hidrógeno, se necesitan 5 MW de energía térmica y 14 MW de energía eléctrica. Para producir esta cantidad de energía se necesitan 14 hectáreas de superficie (casi el 97% de este área está ocupada por células fotovoltaicas).

Seitz y col. (Seitz, von Storch, Nechache, & Bauer, 2017) sugieren un sistema similar, pero trataron de mejorar su rendimiento añadiendo un sistema de almacenamiento de material de cambio de fase para permitir que el sistema funcione continuamente. Afirmaron que la utilización del almacenamiento aumentó el tiempo de producción de hidrógeno en un 50%, beneficiando económicamente al sistema.

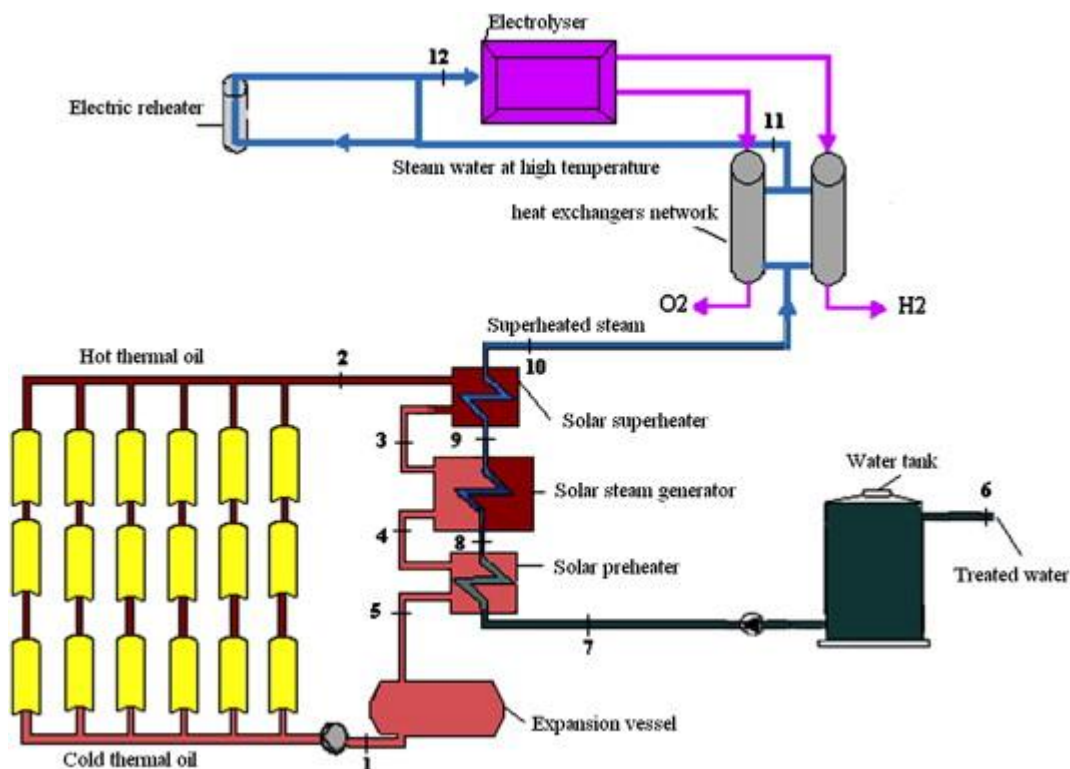


Figura 4-8. Colector cilindro parabólico para la producción de energía térmica para SOEC.

(Derbal-Mokrane, Benzaoui, M’Raoui, & Belhamel, 2011)

Akikur y col. (Akikur, Saidur, Ping, & Ullah, 2014) proponen otro sistema integrado fotovoltaico/cilindro parabólico/SOEC, como se muestra en la Figura 4-9. En este estudio, se presenta un sistema de cogeneración para suministrar energía eléctrica y térmica utilizando la energía solar y una pila de combustible de óxido sólido reversible (ReSOC). El hidrógeno se produce y almacena utilizando energía solar para la electrólisis de vapor durante el día, garantizando el suministro energético continuo durante la noche.

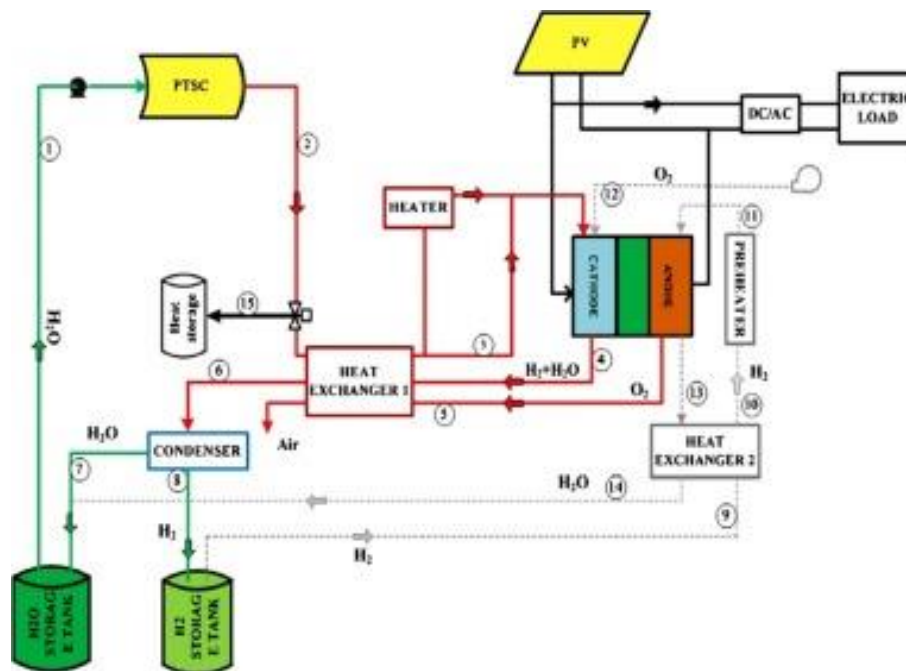


Figura 4-9. Esquema de funcionamiento de un sistema de cogeneración en modo de producción de hidrógeno.

(Akikur, Saidur, Ping, & Ullah, 2014)

Durante el día, cuando hay alta radiación solar, el stack de óxido sólido reversible funciona en modo electrolizador. En este modo, las células fotovoltaicas proporcionan la electricidad requerida para la carga eléctrica y el exceso de electricidad se utiliza en el SOEC. El colector cilindro parabólico también es responsable de proporcionar energía térmica tanto para la carga de calor como para el electrolizador. Cuando la radiación solar no es suficiente, ReSOC funciona como una celda de combustible, que junto con las celdas fotovoltaicas proporcionan la electricidad para el consumidor. Finalmente, durante las noches, ReSOC proporciona electricidad y energía térmica. Adicionalmente, se agrega un almacenamiento térmico al sistema para que pueda almacenar el exceso de energía térmica y usarla cuando sea necesario.

Los resultados mostraron que la eficiencia general es igual a 83.6% para el modo ReSOC, 23% para el modo solar-SOFC y 20% para el modo solar-SOEC. Como se puede apreciar, la eficiencia del modo solar-SOEC es la más baja, principalmente debido a la baja eficiencia de las células fotovoltaicas.

Yadav y col. (Yadav & Banerjee, 2018) proporcionan el análisis de un sistema de electrólisis a alta temperatura propulsado por energía solar como se esquematiza en la Figura 4-10. La planta está ubicada en Jodhpur, India, donde la alta radiación solar anual es una condición favorable para el sistema propuesto.

Los componentes principales son los campos solares térmicos, campo solar cilindro parabólico y campo solar de torre central (SF1 y SF2, respectivamente) para calentar los reactivos, la planta de energía solar fotovoltaica para la generación de electricidad, la unidad electrónica de potencia y los convertidores de potencia para la conversión de energía, los intercambiadores de calor para la recuperación del calor de los gases de los productos y componentes diversos como mezcladores, separadores y bombas.

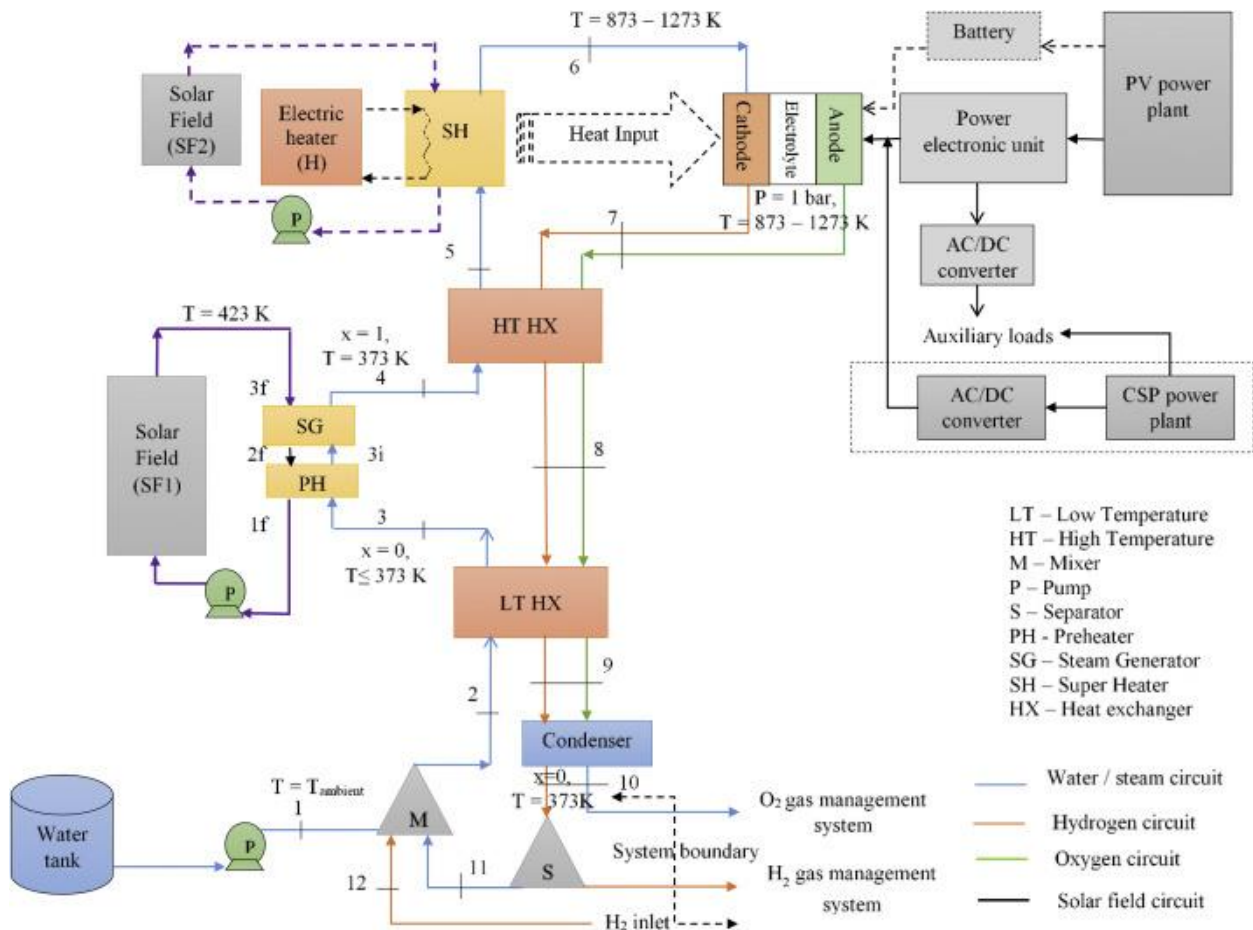


Figura 4-10. Representación esquemática de un sistema solar para impulsar la electrólisis a alta temperatura.

(Yadav & Banerjee, 2018)

La electricidad demandada por el proceso de electrólisis de vapor se puede obtener del sistema de energía solar concentrada o fotovoltaica. El convertidor de potencia transforma la salida de corriente alterna (CA) de la planta de concentración en la entrada de corriente continua (CC) demandada en la operación del electrolizador. Los componentes auxiliares requieren alimentación de CA que se puede obtener directamente de la planta de concentración o pasar previamente por un convertidor si proviene de la planta fotovoltaica. La salida de la planta fotovoltaica se alimenta a una unidad electrónica de potencia que opera el sistema en el punto de máxima potencia y suministra la corriente continua necesaria al electrolizador. Una vez separado el hidrógeno y el agua, el gas hidrógeno obtenido es puro y se procesa a través de un sistema de gestión de hidrógeno, y el agua saturada obtenida se utiliza para precalentar el agua entrante en el mezclador. El agua caliente que proviene del mezclador se precalienta en un intercambiador y se alimenta al campo solar cilindro parabólico, que genera vapor saturado. Este vapor se sobrecalienta en otro intercambiador y se alimenta al campo solar de torre central basado en heliostatos que sobrecalienta aún más el vapor a la temperatura de entrada del electrolizador.

Los autores observaron que las condiciones de mayor temperatura y densidad de corriente son deseables para lograr la máxima eficiencia, como era de esperar, pero tales condiciones tienen un impacto negativo sobre la tasa de degradación del electrolizador. Las eficiencias termodinámicas aumentan si el calor de alta temperatura se obtiene de los campos solares. Por su parte, el análisis económico sugiere que se requiere la conversión máxima de vapor en hidrógeno para lograr costes más bajos. Finalmente, a partir del análisis de sensibilidad, concluyeron que este proceso no es viable dentro del rango razonable de costes y eficiencias actuales.

4.2.1.4 Conclusión

Todos los procesos de producción de hidrógeno solar son todavía inmaduros y necesitan mejorar su eficiencia y coste para poder ser utilizados de una manera generalizada (Guo, y otros, 2010).

La eficiencia de la mayoría de los sistemas de producción de hidrógeno a partir de recursos solares es de aproximadamente el 10% , como consecuencia, principalmente, de la baja eficiencia de los colectores solares. Para aumentar el rendimiento de estos sistemas es esencial mejorar la eficiencia de dichos colectores. Además, hay que tener en cuenta que la cantidad de irradiancia solar en el sitio es un factor primordial en la selección de un colector solar específico. En lugares con alta irradiancia es preferible el uso de concentradores solares, ya que el área requerida es más baja, resultando un menor coste de capital y menos pérdidas de calor del receptor. Por otro lado, a causa de la alta irradiación, la temperatura de los paneles es tan elevada que conlleva a un deterioro del rendimiento del equipo (Lin & Haussener, 2017).

A pesar de ello, se sigue considerando uno de los mejores métodos renovables para la producción de hidrógeno. Teniendo en cuenta que hay diferentes tipos de colectores solares, existen una gran diversidad de configuraciones diferentes que podrían usarse para acoplar la energía solar con los electrolizadores.

Por todo ello, es necesario continuar realizando estudios para evaluar la viabilidad de otras configuraciones de plantas e incluso también para procesos que tienen diferentes salidas de combustible como gas de síntesis y carbono. Aunque actualmente el objetivo es obtener hidrógeno de una manera limpia, este proceso requiere de una transición de combustibles fósiles a energías renovables. Aun así, se espera que en un futuro no muy lejano el uso de estos combustibles fósiles sea cada vez más reducido hasta llegar a ser casi nulo.

4.2.2 Energía eólica

La energía eólica es una importante fuente renovable y su utilización está aumentando, como se puede apreciar en la Figura 4-11.

La mayor desventaja de la energía eólica es que, al igual que la energía solar, su naturaleza es intermitente y, por consiguiente, no es tan confiable como las fuentes de energía tradicionales al tener una potencia de salida muy variable. Para resolver este problema, se pueden acoplar dispositivos de almacenamiento de energía a las turbinas eólicas, como los sistemas basados en electrolizadores. Sin embargo, las fluctuaciones en la potencia dan lugar a que el rendimiento de las celdas electrolíticas se deteriore significativamente en la operación a carga parcial y a problemas de gestión térmica, que también reducen la eficiencia de la celda. Para superar este inconveniente se estudian diferentes estrategias de control para adaptar la turbina eólica y el electrolizador, como los realizados por De Battista y col. (De Battista, Mantz, & Garelli, 2006), Muyeen y col. (Muyeen, Takahashi, & Tamura, 2011) y Mantz y col. (Mantz & De Battista, 2008), entre otros. De esta forma, se favorece la operación a plena carga de los electrolizadores, consiguiéndose una mayor tasa de producción de hidrógeno.

Dado que las turbinas eólicas sólo pueden producir energía eléctrica, los electrolizadores de baja temperatura, como los alcalinos y PEM, son los utilizados para integrarse con ellas. En cambio, debido a que los electrolizadores de alta temperatura, SOEC, necesitan también suministro de energía térmica, no son buenos candidatos para el acoplamiento con energía eólica.

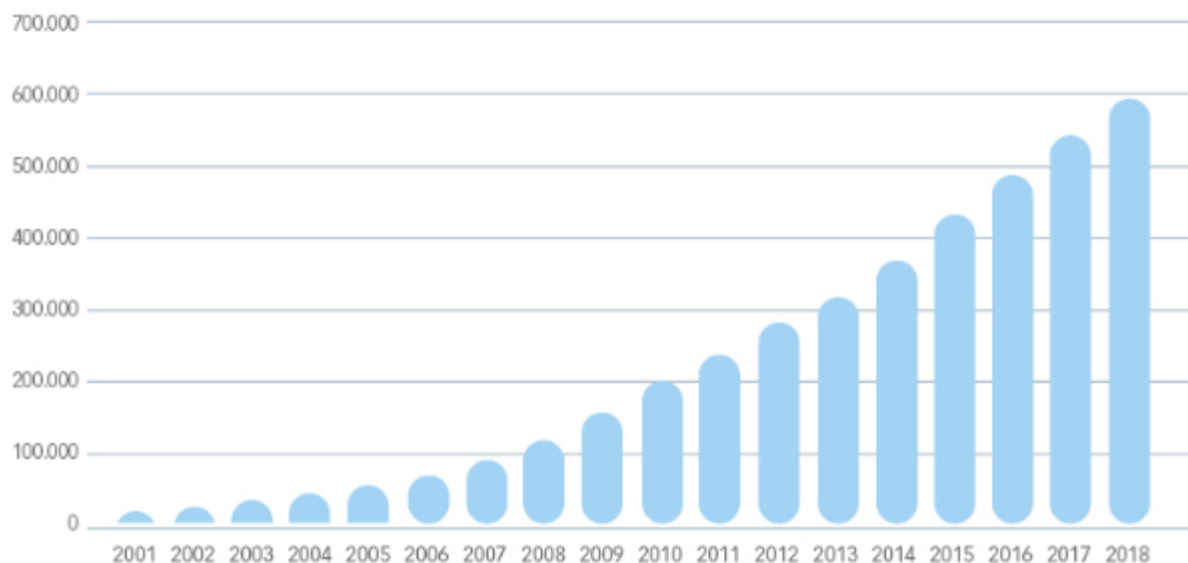


Figura 4-11. Evolución de la potencia eólica instalada en el mundo (MW)
(Global Wind Energy Council, 2018)

4.2.3 Energía geotérmica

En los países que tienen abundantes recursos de energía geotérmica, la utilización de estos recursos parece ser una opción importante cuando se considera el uso de energía renovable para la producción de hidrógeno. El potencial de energía geotérmica del mundo ofrece una buena oportunidad tanto para aplicaciones térmicas como para producción de electricidad. En algunos países, por ejemplo, Islandia, con abundantes cantidades de fuentes de energía de este tipo, se espera que el hidrógeno geotérmico se convierta ciertamente en una opción energética importante. El campo geotérmico Bjarnarflag, cerca del volcán Krafla, en el norte de Islandia, tiene emisiones muy grandes de hidrógeno puro junto con otros gases (Balta, Dincer, & Hepbasli, 2010), lo que convierten la combinación de estos sistemas en una opción tentadora.

En todo el mundo hay algunos proyectos de demostración sobre sistemas integrados de hidrógeno basados en geotermia en las islas en los últimos años. Estos proyectos tienen como objetivo establecer sistemas de energía de hidrógeno limpios en varios países (por ejemplo, EE. UU., Islandia, Portugal), principalmente en las islas, y pueden desempeñar un papel importante para proporcionar una base para la producción ecológica de hidrógeno y el desarrollo sostenible (Balta, Dincer, & Hepbasli, 2010).

Como se mencionó anteriormente, en el caso de la energía solar y eólica el beneficio más importante de usar sistemas de producción de hidrógeno es su capacidad para almacenar estas fuentes energéticas intermitentes al convertirlas en hidrógeno y luego usarlas cuando y donde sea necesario. Sin embargo, en el caso de la energía geotérmica, la intermitencia no es un problema ya que se trata de una energía confiable y constante y, si se combina con sistemas de electrolizadores, la planta puede producir hidrógeno continuamente. Por lo tanto, se podría decir que el propósito real de la integración del sistema de electrólisis con la energía geotérmica es producir hidrógeno por sus enormes beneficios, no con el propósito de almacenar energía.

La energía geotérmica podría integrarse con diferentes procedimientos para la producción de hidrógeno. Balta y col. (Balta, Dincer, & Hepbasli, 2010) hicieron una lista de estos métodos y compararon su desempeño:

- Producción directa de hidrógeno a partir de vapor geotérmico mediante la recuperación de hidrógeno de la mezcla de gases.
- Electrólisis de agua utilizando electricidad producida en plantas de energía geotérmica.
- Electrólisis de agua a alta temperatura utilizando calor y electricidad producidos en centrales geotérmicas.

- Procesos termoquímicos que utilizan el calor producido en las plantas geotérmicas.

Mostraron que la eficiencia total de los ciclos termoquímicos es mayor que en el proceso de electrólisis. Esto se debe al hecho de que en los ciclos termoquímicos el calor se usa directamente para producir hidrógeno, mientras que en el proceso de electrólisis, primero debe convertirse en electricidad y posteriormente usarse en el electrolizador, lo que conduce a una mayor pérdida de energía y, en consecuencia, a una eficiencia menor. Pero el mayor inconveniente de los ciclos termoquímicos es que todavía están en etapa de desarrollo. Otro hallazgo de su estudio fue que el rendimiento del electrolizador de alta temperatura es superior a los de baja temperatura, como ya se expuso en el apartado 3 del presente trabajo.

Sigurvinsson y col. (Sigurvinsson, Mansilla, Lovera, & Werkoff, 2007) investigaron la utilización de agua caliente geotérmica para proporcionar energía térmica a una SOEC. El sistema propuesto se muestra en la Figura 4-12. La energía geotérmica se usa para aumentar la temperatura del agua tanto como sea posible. Luego, al recuperar calor de las corrientes de escape del electrolizador mediante intercambiadores de calor, la temperatura del agua aumenta aún más. Un calentador eléctrico también se utiliza como calefacción auxiliar. Informaron que incluso el agua geotérmica de baja temperatura a 230 °C tiene suficiente energía para proporcionar energía térmica a la celda de electrolizador de óxido sólido. También mostraron que el coste de la red del intercambiador de calor es insignificante en comparación con el coste del propio electrolizador.

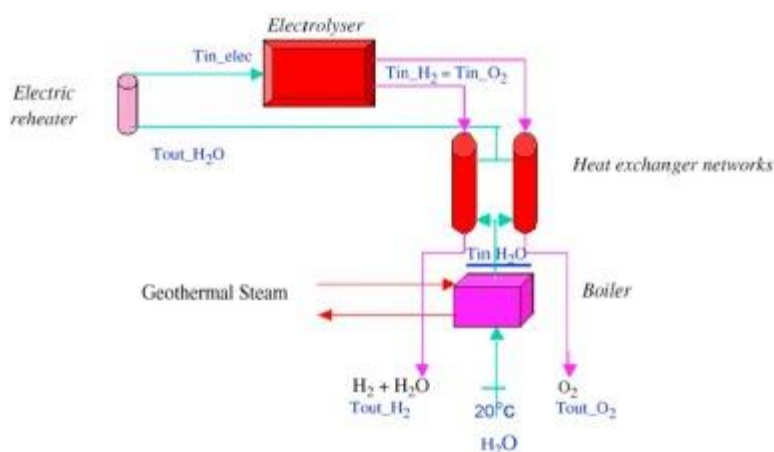


Figura 4-12. Representación esquemática de un sistema de integrado de energía geotérmica con SOEC y red de intercambiadores.

(Sigurvinsson, Mansilla, Lovera, & Werkoff, 2007)

Mansilla y col. (Mansilla, Sigurvinsson, Bontemps, Maréchal, & Werkoff, 2007) hicieron una comparación entre la utilización de energía geotérmica y los reactores enfriados con helio a alta temperatura como fuente de calor para proporcionar energía térmica a la celda de electrolizador de óxido sólido. Llevaron a cabo un análisis tecnoeconómico de la producción de hidrógeno por electrólisis a alta temperatura junto con una fuente geotérmica en Islandia e intentaron optimizar la red de intercambiadores de calor, como se representa en la Figura 4-13. Dado que el rango de temperatura de trabajo es amplio, necesitaron diferentes intercambiadores y materiales. Mostraron que en el caso de la energía geotérmica, dado que la temperatura del agua es mucho más baja en comparación con la del reactor, se necesita un área de intercambio de calor más alta para elevar su temperatura, lo que aumenta el coste de capital del sistema. Por otro lado, la energía térmica producida por la fuente geotérmica es mucho más barata que la producida por el reactor. En general, el coste de capital de la energía provista por la fuente geotérmica es menor.

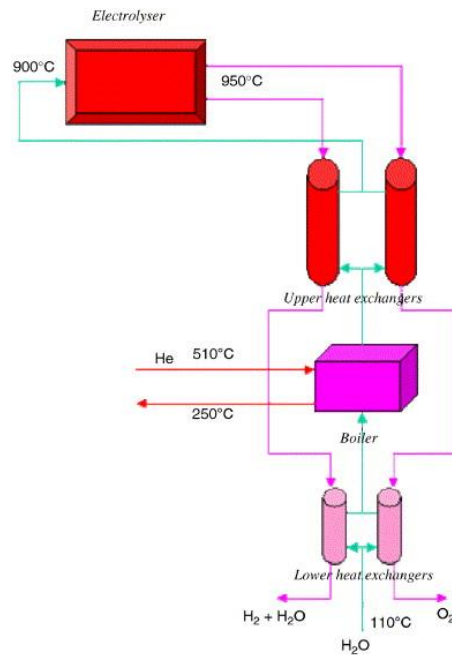


Figura 4-13. Representación esquemática de un reactor que proporciona calor a una SOEC.
(Mansilla, Sigurvinsson, Bontemps, Maréchal, & Werkoff, 2007)

A pesar de que en los documentos mencionados la energía geotérmica se usa para producir energía térmica exclusivamente, también podría usarse para proporcionar la electricidad requerida.

La comparación de varios estudios realizados por numerosos investigadores permite afirmar que la eficiencia energética de los sistemas basados en geotermia es más alta que los basados en energía solar. Esto se debe a que las pérdidas de calor en estos sistemas son más bajas, lo que aumenta la eficiencia total del proceso.

4.2.4 Energía térmica oceánica

La conversión de energía térmica oceánica (OTEC) es otra fuente de energía renovable. Utiliza la diferencia de temperaturas del agua de mar, entre el agua superficial y el agua en profundidad, para producir electricidad. El origen de esta diferencia de temperaturas es la radiación solar que aumenta la temperatura del agua de mar superficial, mientras que el agua en profundidad es muy fría (alrededor de 4°C) (Yeh, Su, & Yang, 2005). Puesto que la diferencia de temperatura es baja, la eficiencia energética de estos sistemas es bastante reducida, generalmente entre el 3% y 5% (Uehara & Ikegami, 1990). Para aumentar su rendimiento, la energía solar podría combinarse con el sistema OTEC para precalentar el agua de mar y aumentar la diferencia de temperatura entre las fuentes de calor y frío. Otro inconveniente es que esta fuente de energía sólo podría aprovecharse en mitad de los océanos, lejos de la tierra, por lo que no es posible utilizar la electricidad producida en el sitio.

Los sistemas de conversión de energía térmica oceánica están en etapa de desarrollo y su eficiencia es bastante reducida, por lo que su integración en sistemas de producción de hidrógeno no es razonable. Se deben realizar más investigaciones para comprender mejor sus ventajas e inconvenientes, eficiencia, costes y acomplamiento con otros sistemas energéticos.

4.2.5 Energía hidroeléctrica

La energía hidroeléctrica es una energía renovable importante debido a sus múltiples beneficios. En primer lugar, el coste de la energía producida en las centrales hidroeléctricas es muy pequeño en comparación con otros tipos de fuentes de energía renovables. En segundo lugar, el tiempo de arranque de estas plantas es

bastante bajo y en unos minutos puede alcanzar su capacidad de carga completa. Debido a ello, las centrales hidroeléctricas se utilizan generalmente para el equilibrio de picos de carga. Otra ventaja importante es que, al tener acceso a una gran cantidad de agua, que es la materia prima para el proceso de electrólisis, hace que sea un sistema interesante. Por todas estas razones, las centrales hidroeléctricas ya se están utilizando en muchos países de todo el mundo. Este tipo de centrales podrían combinarse con sistemas de electrolizadores para producir hidrógeno. El hecho de que los sistemas de electrolizadores necesiten agua para producir hidrógeno hace que el concepto de esta integración sea razonable.

Uno de los mayores inconvenientes de las centrales hidroeléctricas es que durante las estaciones lluviosas se drena gran cantidad de agua para reducir el volumen del depósito sin que se utilice su energía. Según un estudio realizado por Padilha y col. (Padilha, da Trindade, de Souza, & Miguel, 2009), si el agua drenada se usa para producir electricidad para la obtención de hidrógeno, podría evitar la producción de 2 millones de toneladas de dióxido de carbono por día. Puesto que la cantidad de agua drenada varía durante el año, para garantizar el funcionamiento constante del electrolizador, es posible utilizar electricidad de la red cada vez que la energía producida por el agua no sea suficiente.

4.2.6 Sistema biogás a hidrógeno

El biogás es un gas ubicuo que tiene potencial para generar electricidad en todo el mundo, satisfaciendo de manera flexible la demanda. En particular, el biogás producido a partir de vertederos y aguas residuales puede ser especialmente conveniente, ya que la mayoría de las comunidades cuentan con estas instalaciones y son grandes fuentes de desechos. Los principales componentes del biogás son el metano y el dióxido de carbono, que son los gases de efecto invernadero más importantes, con una contribución del 60% y del 15% en el calentamiento global, respectivamente (Chanudet, y otros, 2011). Por lo tanto, la utilización de biogás como fuente de energía renovable y sostenible disminuye las emisiones de estos gases a la atmósfera. Es por ello, que la generación de calor y electricidad a base de biogás se ha desarrollado ampliamente en diferentes localizaciones del mundo.

La generación de electricidad a partir del biogás se puede realizar mediante un motor de combustión interna alternativo (ciclo Otto), una turbina de gas (ciclo Brayton), una central eléctrica con ciclo Rankine orgánico, un motor Stirling, una pila de combustible de carbonato fundido o una pila de combustible de óxido sólido.

Además del escenario de biogás a electricidad, varios investigadores han investigado ampliamente el biogás a hidrógeno en los últimos años (Madeira, y otros, 2017).

Hosseini (Hosseini, 2020) diseñó y analizó un sistema de biogás a hidrógeno. El proceso se muestra en la Figura 4-14. En primer lugar, se alimenta biogás a un sistema de turbina de gas para generar electricidad. Una parte de los gases de escape procedentes de la turbina de gas se conducen a una caldera sin llama para generar vapor y el resto de los gases se llevan al precalentador para aumentar la temperatura del aire de entrada a la cámara de combustión. La caldera y la cámara de combustión también están alimentadas por biogás. La potencia generada por el vapor procente de la turbina de gas y la caldera se emplea en el electrolizador de óxido sólido para la producción de hidrógeno.

Los resultados indican que mediante la purificación del biogás y el aumento de la concentración de metano hasta el 80%, la energía eléctrica generada y el hidrógeno producido aumentan al 24% y 20%, respectivamente. Además, a una potencia eléctrica constante, cuando se eleva la temperatura del vapor, el potencial del electrolizador disminuye, dando como resultado una mejora de la producción de hidrógeno.

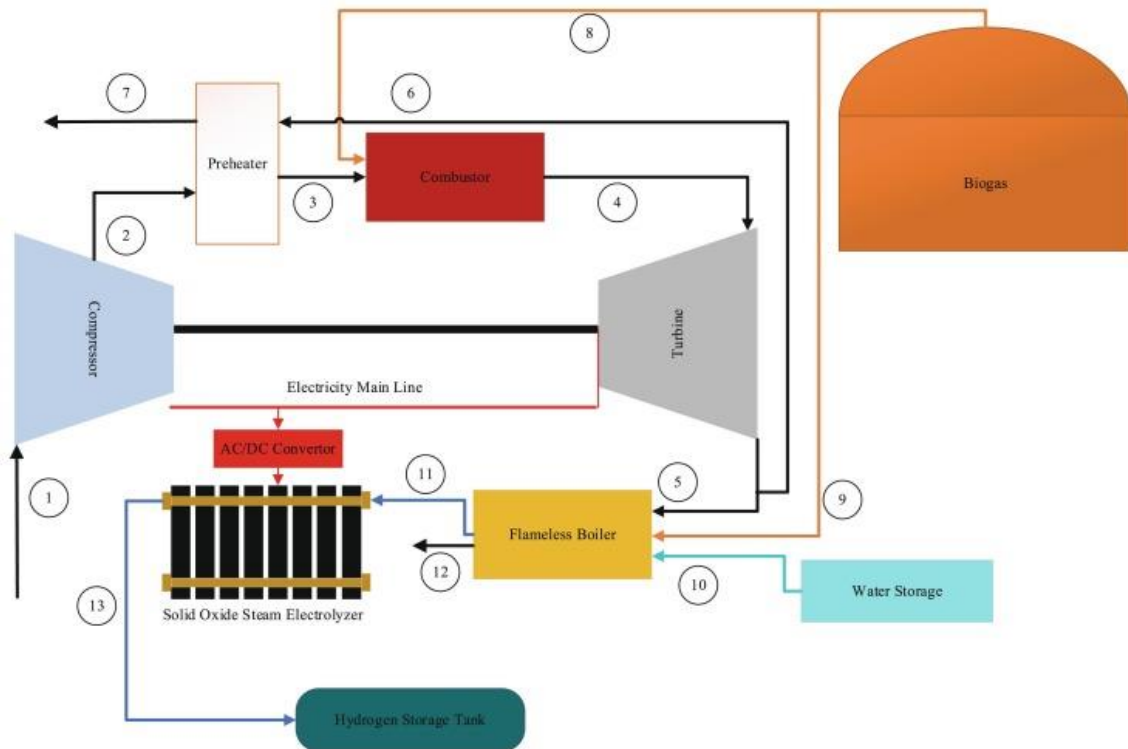


Figura 4-14. Esquema de la generación de electricidad híbrida y la producción de H₂ utilizando biogás. (Hosseini, 2020)

4.2.7 Gasificación de biomasa

La gasificación es una técnica habitual para producir gas de síntesis a partir de diferentes recursos de combustibles sólidos, por ejemplo, residuos sólidos municipales, madera y papel. En comparación con otros métodos convencionales como la pirólisis, combustión y fermentación, la gasificación proporciona un mayor volumen de gas de síntesis y menores emisiones (Wang, Liu, Bai, Lei, & Jin, 2018).

Por otro lado, las celdas de combustible de óxido sólido son sistemas eficientes que pueden convertir directamente sustratos químicos en electricidad. Las ventajas más importantes de estas celdas son la alta eficiencia y la baja contaminación ambiental (Giarola, y otros, 2018).

En consecuencia, algunos investigadores diseñaron y optimizaron sistemas de energía integrados consistentes en un SOFC a base de biomasa.

Habibollahzade y col. (Habibollahzade, Gholamian, & Behzadi, 2019) propusieron una nueva configuración basada en una celda de combustible de óxido sólido a base de biomasa integrada con una turbina de gas y una celda electrolítica de óxido sólido para la producción de electricidad e hidrógeno. Esta nueva configuración se modela utilizando aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno y dióxido de carbono como agentes de gasificación. El diagrama esquemático de los sistemas propuestos se ilustra en la Figura 4-15. La biomasa se introduce en un gasificador para preparar el gas de síntesis para el SOFC. Los gases de escape de la celda de combustible de óxido sólido se recuperan en una turbina de gas para mejorar la generación de energía. Posteriormente, la energía excedente se transfiere al SOEC para la producción de hidrógeno. Una de las opciones planteadas por estos investigadores para mitigar la contaminación ambiental es reciclar el CO₂ descargado en el gasificador.

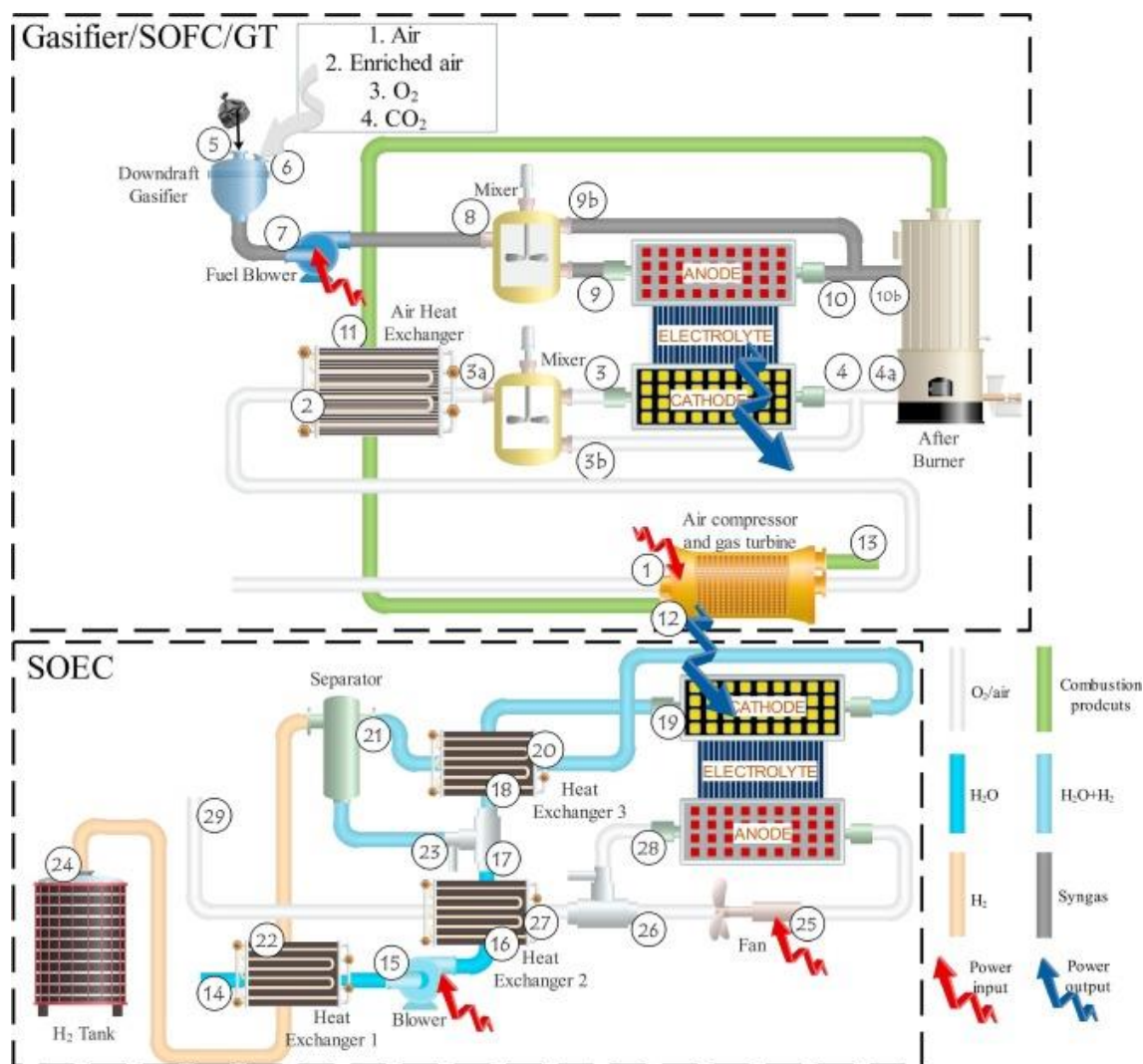


Figura 4-15. Representación esquemática de un sistema propuesto que consiste en un SOFC a base de biomasa, turbina de gas y SOEC.

(Habibollahzade, Gholamian, & Behzadi, 2019)

4.3 Sistema SOEC integrado en una planta nuclear

La electrólisis a alta temperatura es una de las dos tecnologías, junto con los procesos termoquímicos, bajo evaluación para la obtención de hidrógeno a gran escala basada en la energía nuclear. La separación electrolítica de agua a alta temperatura asistida por el calor y la electricidad del proceso nuclear tiene el potencial de producir hidrógeno con una eficiencia general del sistema cercana a la de los procesos termoquímicos (Yildiz & Kazimi, 2003), pero sin las condiciones corrosivas de dichos procesos y sin el consumo de combustibles fósiles, evitando así las emisiones de gases de efecto invernadero asociados a los procedimientos que incluyen hidrocarburos.

Los reactores nucleares avanzados de alta temperatura tienen el potencial de permitir una producción eficiente y libre de carbono (Forsberg, 2005) a un coste que puede ser competitivo (Harvego, McKellar, Sohal, O'Brien, & Herring, 2008) con reformado de metano con vapor, dependiendo del precio del gas natural y de los impuestos de emisión de carbono. Se han realizado, por tanto, varios estudios con el fin de cuantificar los beneficios de combinar HTE con energía nuclear.

El Laboratorio Nacional de Idaho (INL) junto con Ceramtec. Inc. (Salt Lake City, EE.UU.) ha estado investigando el uso de esta tecnología integrada. El alcance de las actividades incluye modelado de dinámica

de fluidos computacional, análisis de diagramas de flujos de procesos y pruebas experimentales, cuyas escalas han progresado desde pruebas de celda de botón de aproximadamente 2 W hasta pruebas de múltiples stacks de 15 kW (M., O'Brien, Condie, & Hartvigsen, 2010).

En la referencia (Utgikar & Thiesen, 2006) se proporciona un análisis en detalle del ciclo de vida de la electrólisis a alta temperatura para la producción de hidrógeno nuclear. Este estudio concluyó que los impactos ambientales de la HTE nuclear son comparables a la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables como la eólica o la hidroeléctrica. Por otro lado, Yildiz y col. (Yildiz & Kazimi, 2006) realizaron un estudio de sistemas para evaluar la eficiencia de varias tecnologías de producción de hidrógeno nuclear y llegaron a la conclusión de que acoplar la electrólisis a alta temperatura con un reactor refrigerado de CO₂ supercrítico tiene el potencial de proporcionar una mayor eficiencia general a temperaturas de salida del reactor más bajas que las tecnologías competidoras.

O'Brien y col. (O'Brien, McKellar, Stoots, Herring, & Hawkes, 2009) desarrollaron un modelo de procesos de ingeniería en el INL empleando el código comercial de análisis de sistemas UniSim, con el que se han definido varios diagramas de flujo de procesos detallados que incluyen todos los componentes que estarían presentes en una planta de gas de síntesis a gran escala basada en la co-electrólisis de alta temperatura de dióxido de carbono y vapor, como bombas, compresores, intercambiadores de calor, turbinas y el electrolizador. En la Figura 4-16 se presenta una representación gráfica del modelo desarrollado por este estudio.

El proceso de co-electrólisis acoplado a un reactor nuclear proporciona un medio para reciclar dióxido de carbono en un combustible líquido útil. Si además la fuente de dióxido de carbono se basa en la biomasa, el proceso general, desde la producción hasta la utilización, sería neutral para el clima.

Temperaturas de salida del reactor más altas producen un ciclo de potencia mejorado y eficiencias generales de producción de gas de síntesis mayores, con un incremento del 54% para procesos a 1000°C en comparación con una temperatura de salida del reactor de 700°C. Se demostró que la utilización de vapor/dióxido de carbono tienen un efecto significativo en el rendimiento general del sistema, disminuyendo rápidamente para valores de utilización inferiores al 50% (O'Brien, McKellar, Stoots, Herring, & Hawkes, 2009).

A pesar de los beneficios de integrar la energía procedente de una planta nuclear con la electrólisis a alta temperatura, hay que tener en cuenta también la insuficiencia de los recursos de uranio así como la peligrosidad de los residuos radiactivos tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Por estas razones, la energía nuclear no es una buena candidata en el camino hacia un sistema de energía limpio.

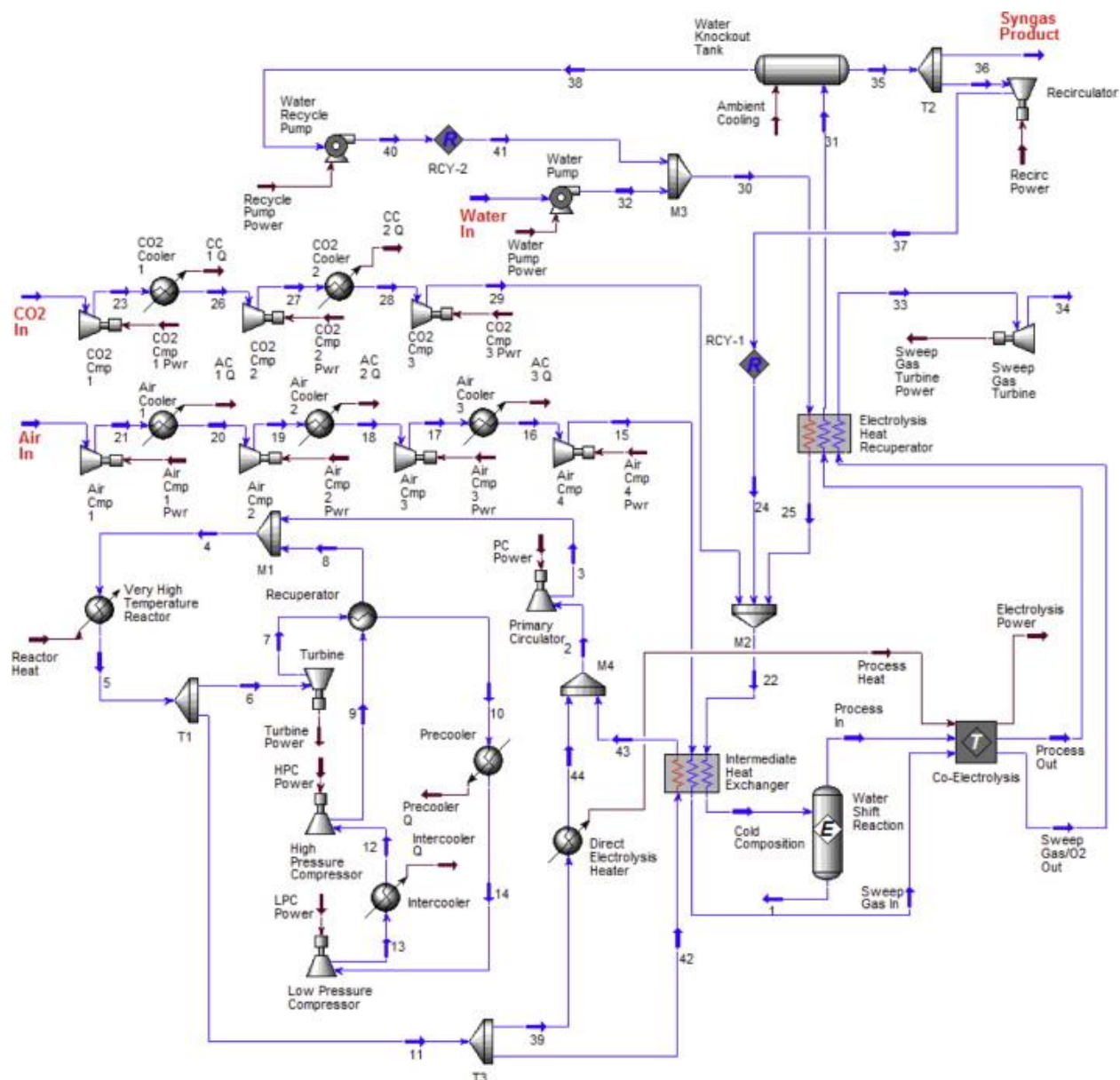


Figura 4-16. Diagrama de flujo de procesos para una planta de co-electrólisis.

(O'Brien, McKellar, Stoots, Herring, & Hawkes, 2009)

4.4 Sistemas Power to Gas

Mediante los electrolizadores de óxido sólido (SOE), los sistemas Power to Gas son prometedores para almacenar el exceso de electricidad renovable, que se puede convertir de una manera eficiente en portadores de energía, tal como hidrógeno a través de la electrólisis de vapor, o gas de síntesis (syngas: $H_2 + CO$) a través de la co-electrólisis de vapor y CO_2 . El hidrógeno o el gas de síntesis producidos podrían procesarse para obtener metano sintético o combustibles líquidos, especialmente metanol, dimetil éter y gasolina. Estos combustibles se pueden usar en el sector transporte o volver a convertirlos en electricidad para satisfacer la demanda máxima. A diferencia de la electrólisis de baja temperatura convencional basada en electrolizadores alcalinos y PEM, SOE ofrece una alta eficiencia eléctrica y permite de forma exclusiva la co-electrólisis y la oportunidad de integración térmica con procesos industriales como, por ejemplo, los procesos de síntesis de combustible.

La tecnología SOE para producir hidrógeno, monóxido de carbono o gas de síntesis, se ha desarrollado rápidamente en los últimos años, desde niveles de material, celdas y stacks (Mougin, y otros, 2017), (Li, y otros, 2014), hasta niveles de sistema en el diseño (Alzahrani & Dincer, 2018), (Wang, y otros, 2018), (Peters,

y otros, 2015), demostración (Mermelstein & Posdziech, 2017), (Bailera, Lisbona, Romeo, & Espatolero, 2017) y operación (Sanz-Bermejo, Muñoz-Antón, Gonzalez-Aguilar, & Romero, 2015), a nivel de producto y negocio para comercialización (Küngas, y otros, 2017), (Hansen, 2015), (Strohbach, Mittmann, Walter, Schimanke, & Geipel, 2015).

Uno de los grandes desafíos para el diseño práctico de los electrolizadores de óxido sólido es el aprovechamiento eficiente y confiable de la energía térmica (Wang, y otros, 2017). Como se muestra en la Figura 4-17, el cuello de botella de la integración de calor es la gran cantidad de energía térmica requerida para la generación de vapor, en caso de que no haya calor residual disponible de los procesos industriales adyacentes. Si no se puede lograr la autosuficiencia térmica, es necesario recurrir a servicios de calefacción externos, como podría ser calefacción eléctrica, para impulsar parte de la generación de vapor.

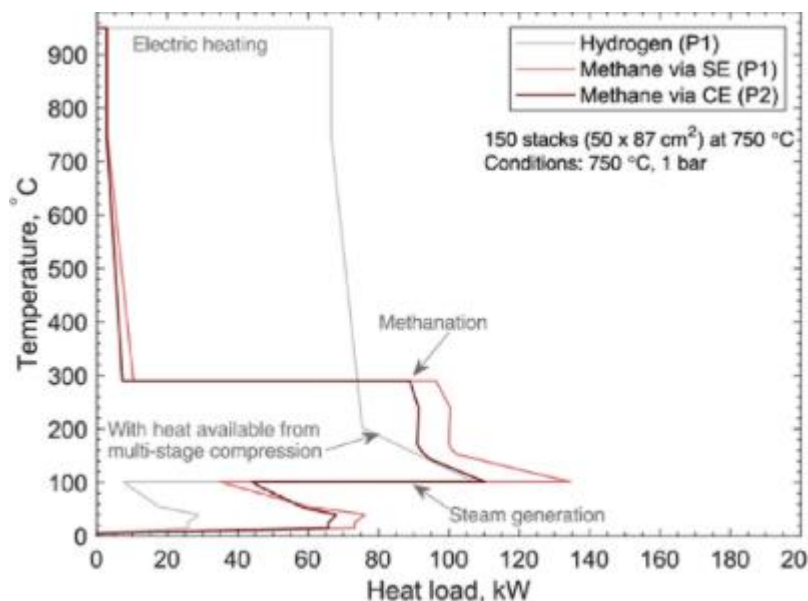


Figura 4-17. Integración de calor a nivel de sistema para la producción de hidrógeno y metano mediante electrólisis y co-electrólisis.

(Wang, y otros, 2019)

Para el sistema Power to Hydrogen, por ejemplo, el calentamiento eléctrico siempre es necesario (mostrado en la Figura 4-18), aunque el calor de compresión puede aportar hasta 1/4 del calor total requerido por la generación de vapor. La energía térmica liberada por los procesos de síntesis de combustible exotérmico puede mejorar la integración general de calor y reducir el consumo de servicios de calefacción, especialmente cuando se combina con co-electrólisis. Para producir la misma cantidad de combustible (densidad de corriente aplicada), la co-electrólisis necesita menos vapor alimentado al stack, gracias al suministro local de vapor al convertir CO_2 a CO internamente a través de la reacción de desplazamiento agua-gas:



Para el sistema Power to Methane, en cambio, las reacciones de metanización de CO y CO_2 son muy exotérmicas (Figura 4-17), por lo que su calor es suficiente para desarrollar la generación de vapor. Por tanto, en este sistema, la co-electrólisis no puede ofrecer grandes beneficios para producir metano sin usar el calor residual disponible. Sin embargo, en procesos de síntesis menos exotérmicos donde se necesita mucho aporte de calor externo para la electrólisis de vapor, como en el caso del metanol, la co-electrólisis sí permite una mejor integración de calor, mejorando la eficiencia de dichos sistemas.

Como consecuencia, en el aspecto termodinámico, es evidente que la eficiencia de estos sistemas depende tanto de la reacción química como de la integración de calor en la planta.

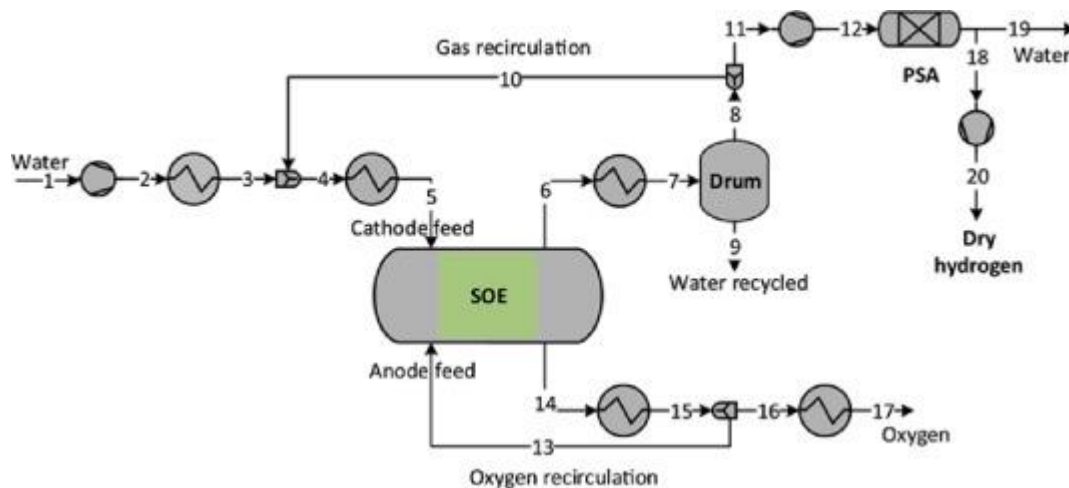


Figura 4-18. Esquema de un sistema Power to Hydrogen con oxígeno como gas de barrido.

(Turton, Bailie, Whiting, & Shaiwitz, 2008)

Las tecnologías Power to Methane (P2M) se han considerado como una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía de alta densidad, eficiente y a pequeña o gran escala a largo plazo (Götz, y otros, 2016), debido a la infraestructura existente para la acumulación y distribución del metano. Esta tecnología es también una buena opción para el uso de CO_2 , reduciendo así las emisiones finales.

El componente central de un sistema Power to Methane es el electrolizador. Para evaluar el rendimiento de la celda se emplean fundamentalmente dos parámetros operativos: el voltaje de funcionamiento, que define la eficiencia de la electrólisis, y la densidad de corriente, que determina la producción de hidrógeno por área de celda. Bajos voltajes de operación y elevadas densidades de corriente son, generalmente, objetos de investigación y desarrollo. El rendimiento del electrolizador determina en gran medida qué tan bien puede funcionar un sistema P2M, lo que convierte a la electrólisis de óxido sólido en una opción atractiva debido a su alta eficiencia eléctrica inherente. A diferencia del electrolizador alcalino y PEM, el SOE con alta densidad de energía (Wachsmann & Lee, 2011) funciona con un voltaje de celda mucho más bajo (inferior a 1,4 V) y una densidad de corriente moderada (actualmente, entre 0,4 y 0,8 A/cm^2), lo que lleva a una eficiencia eléctrica muy superior que en el caso de electrolizadores de baja temperatura. Además, la electrólisis a alta temperatura permite de manera exclusiva la co-electrólisis de vapor y CO_2 para producir gas de síntesis, cuya composición puede ajustarse fácilmente y con gran flexibilidad para sintetizar diferentes combustibles de hidrocarburos.

En la figura Figura 4-19, se representa un ejemplo de esquema de un sistema Power to Methane basado en electrolizador de óxido sólido, sin considerar explícitamente las redes de intercambiadores. La diferencia clave de los diseños del sistema entre electrólisis de vapor y co-electrólisis es la posición de alimentación del CO_2 . Para la electrólisis, el CO_2 se alimenta directamente al reactor de metanización, mientras que en el proceso de co-electrólisis, el CO_2 se mezcla con vapor para producir un gas de síntesis adecuado para la metanización.

La gran cantidad de calor liberado del reactor de metanización contribuye significativamente a la generación de vapor, lo que resalta la importancia de la integración de calor entre el SOE y dicho reactor. Al combinar el proceso de metanización altamente exotérmico con el electrolizador de óxido sólido, se espera que los sistemas Power to Methane ofrezcan una mayor eficiencia general que los sistemas basados en electrolizadores convencionales (Benjaminsson, Benjaminsson, & Rudberg, 2013). El concepto de P2M basado en SOE se encuentra actualmente en desarrollo y demostración para impulsar el nivel de preparación tecnológica (TRL) de TRL 5 a TRL 6 (de acuerdo con los anexos de la UE H2020): por ejemplo, el proyecto HELMETH (HELMETH, 2013) con el objetivo de progresar a una aplicación industrial a gran escala, emplea un sistema SOE presurizado integrado (15-30 bar) con una potencia de entrada de hasta 15 kW para electrólisis de vapor, una serie de 3 reactores de metanización presurizados y un sistema de enfriamiento de agua de alta presión (86 bar) correspondiente para los reactores de metanización (Founti & Founti, 2016). Este proyecto se describe más detalladamente en el apartado 5.3. Para aplicaciones distribuidas a pequeña escala, se prefieren los diseños de sistemas compactos debido a limitaciones de espacio y problemas de seguridad.

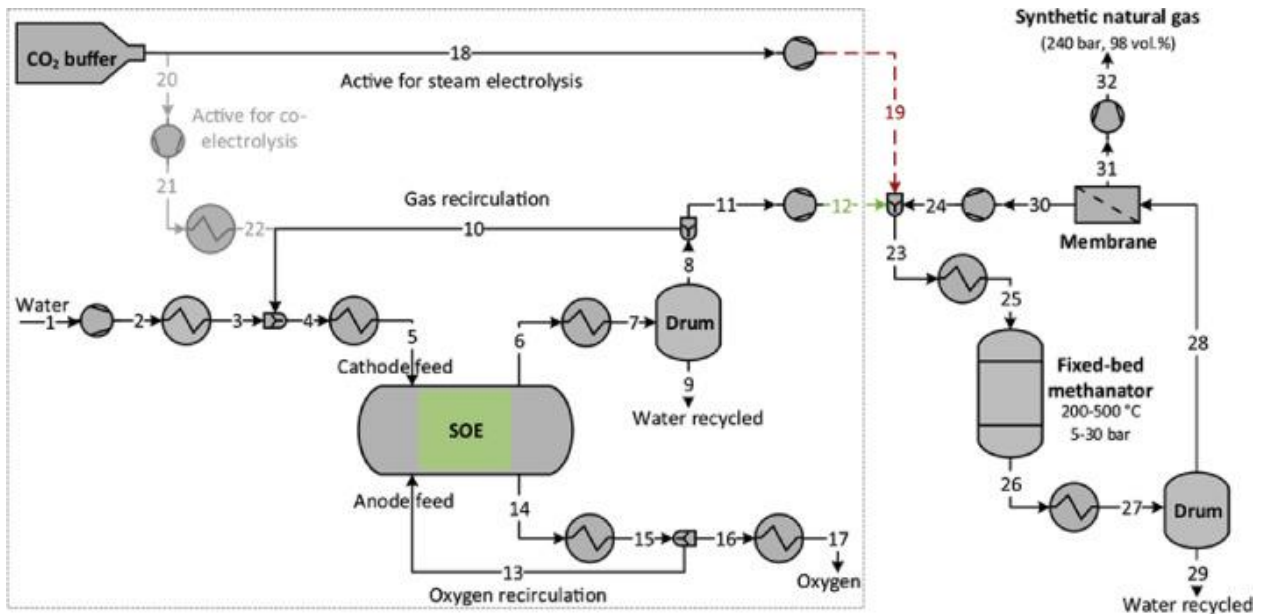


Figura 4-19. Esquema de un sistema P2M basado en SOE.

(Wang, y otros, 2018)

Las plantas Power to Methane existentes a gran escala, basadas en electrolizadores alcalinos y PEM, pueden alcanzar una eficiencia del 60% en función del poder calorífico superior (Rieke, 2013), por debajo de la eficiencia de las plantas Power to Hydrogen, de un 70% (Paul Scherrer Institut (PSI), 2016). Con la integración de calor a nivel de sistema, las plantas P2M integradas con SOE, sin considerar la energía consumida por la captura de carbono, está alrededor del 70-75% (Wang, y otros, 2018), lo que puede aumentar en gran medida su competitividad tecnológica.

Giglio y col. (Giglio, Lanzini, Santarelli, & Leone, 2015) presentaron un análisis de energía de SOEC integrado con un sistema Power to Methane de metanización catalítica. El calor recuperado del metanizador sirvió para generar vapor para el electrolizador de alta temperatura. Las características de funcionamiento del sistema se compararon con la electrólisis de vapor y la co-electrólisis de vapor y CO₂, obteniendo eficiencias globales de electricidad a syngas de hasta el 76% y 81,4%, respectivamente.

Lorenzi y col. (Lorenzi, Lanzini, Santarelli, & Martin, 2017) realizaron un análisis de exergía y un análisis del ejercicio económico de una planta integrada de óxido sólido y metanizador, con hasta un 80% de eficiencia exergética obtenida.

Como una forma de mejorar el potencial de la tecnología Power to Methane para apoyar la descarbonización de los sistemas de energía, Eveloy (Eveloy, 2019) investigó un proceso de este tipo basado en electrólisis a alta temperatura a escala de MW y su integración con una planta de cogeneración de combustión de oxcombustible para producir metano sintético, calor y electricidad. Aunque, cabe destacar, que los sistemas SOE reales están disponibles actualmente a escala de kW, dirigiéndose su escalamiento de MW dentro de 5 a 10 años (Chen, Hauch, Sun, & Brodersen, 2013), (Green Industrial Hydrogen, 2018).

El concepto PtM propuesto incluye la energía in-situ y el reciclaje interno del oxígeno electrolítico para la combustión del oxcombustible, del dióxido de carbono de los procesos de oxcombustible para la metanización, evitando su liberación a la atmósfera, y del agua condensada extraída de los procesos de hidrogenación. El concepto del sistema de poligeneración se ilustra en la Figura 4-20 y en la Figura 4-21, donde se representa un esquema del diagrama de flujo del proceso. El gas de síntesis producido puede usarse para alimentar una variedad de aplicaciones que incluyen electricidad, calor, enfriamiento y movilidad, entre otras.

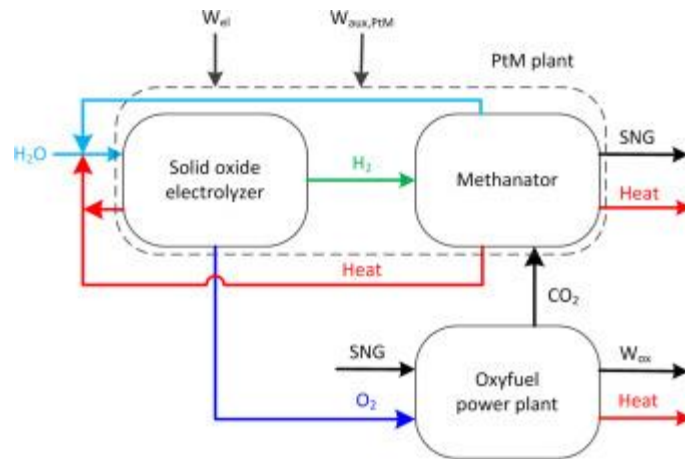


Figura 4-20. Integración esquemática entre PtM y sistemas de oxicomcombustible para la producción de SNG, energía y calor.

(Eveloy, 2019)

La reutilización del calor es una medida adoptada para mejorar la viabilidad técnica y económica de la producción del metano sintético. La planta Power to Methane incorpora un electrolizador de óxido sólido que se acopla térmicamente con un proceso químico de metanización de CO₂, cuya expulsión de calor se recupera para contribuir al precalentamiento de la alimentación de vapor para la electrólisis.

En una operación casi continua, un sistema híbrido PtM de 6,4 MW_e (entrada de CA) evitaría aproximadamente 1,9 GWh_e de consumo de electricidad para la separación de oxígeno y aire, y absorbería 6,6 kt de CO₂ anuales de la planta de cogeneración. En paralelo, 3,1 MW_{th} de calor podría recuperarse del compresor de premetanización y los productos de conversión del oxicomcombustible para su uso en aplicaciones externas. Basado en una evaluación del balance de carbono desde la extracción inicial hasta la conversión a metano sintético, la hibridación PtM-oxicomcombustible investigada podría contribuir a elevar el umbral de emisión de gases de efecto invernadero por debajo del cual el metano sintético podría competir ambientalmente con el gas natural, en relación con la electrólisis a baja temperatura basada en PtM y captura de CO₂ procedente de la post combustión convencional.

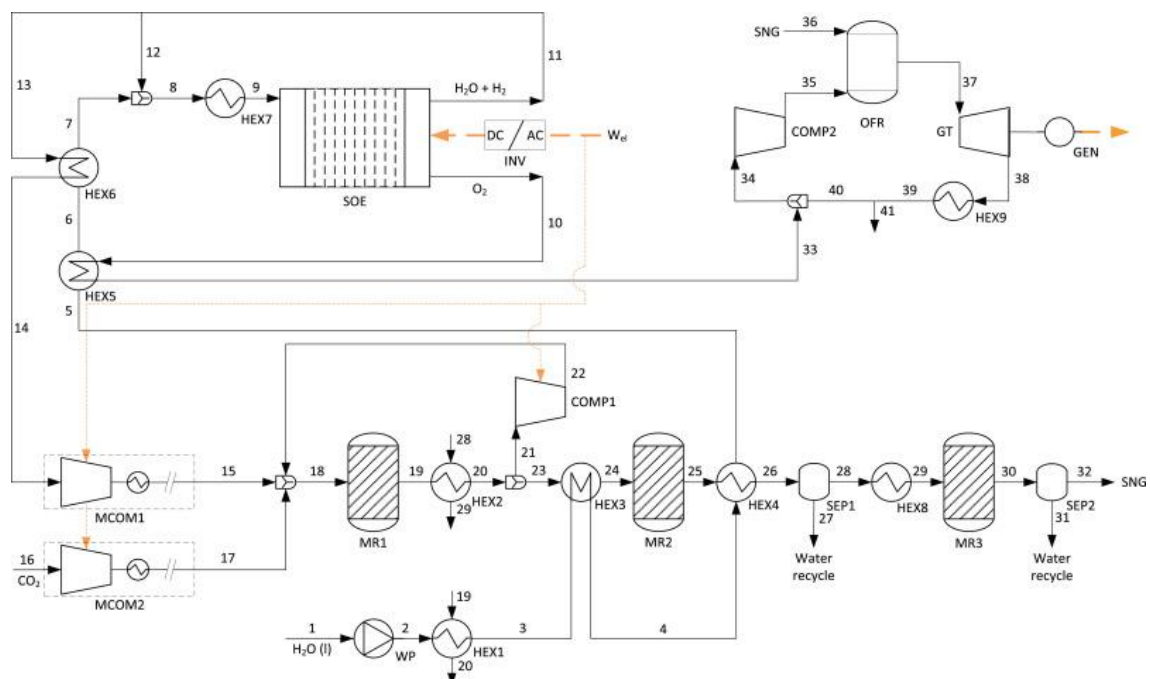


Figura 4-21. Diagrama de flujo del sistema híbrido PtM-oxicomcombustible.

(Eveloy, 2019)

Otra opción atractiva, que tiene como constituyente un electrolizador de óxido sólido, es la producción de gas natural sintético a partir de gas de síntesis derivado de la gasificación de residuos para convertirlos en combustible útil. Para lograr una mayor utilización de carbono, Pan y col. (Pan, y otros, 2019) han propuesto un sistema de producción de gas natural sintético que combina un gasificador de desechos sólidos municipales, una SOEC y una unidad de metanización. La configuración propuesta se muestra en la Figura 4-22. Los cálculos teóricos evidenciaron que la integración entre el electrolizador y el gasificador produce gas natural sintético rico en hidrógeno, sin monóxido de carbono ni dióxido de carbono, lo que permite el uso directo de las tuberías de gas urbanas existentes para facilitar el transporte. De los análisis realizados se determina que el diseño presentado no puede ser operado simultáneamente para una relación de conversión del carbono en metano alta al mismo tiempo que una elevada eficiencia energética, pues tienen efectos contrapuestos. Por lo tanto, en la implementación práctica, los parámetros operativos deben seleccionarse cuidadosamente para cumplir con los requisitos de la aplicación. Económicamente, el estudio preliminar reveló que el sistema es factible.

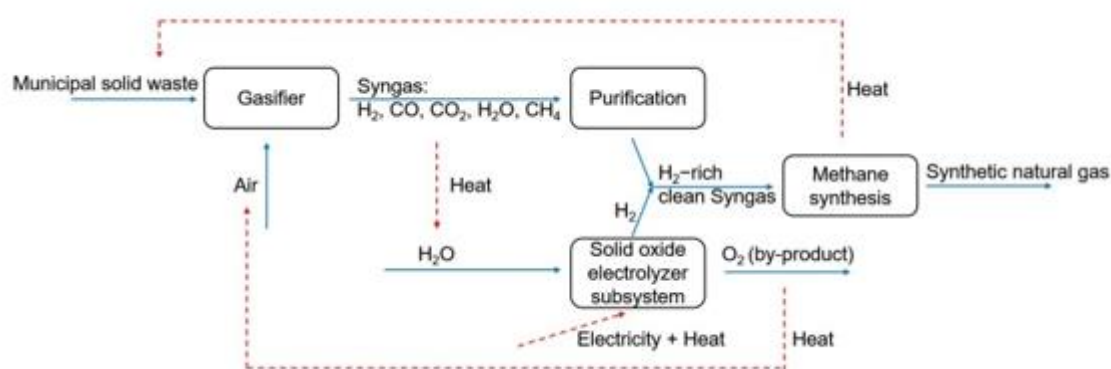


Figura 4-22. Sistema combinado formado por gasificador, SOEC y reactor de metanización.

(Pan, y otros, 2019)

4.5 Sistema de trigeneración

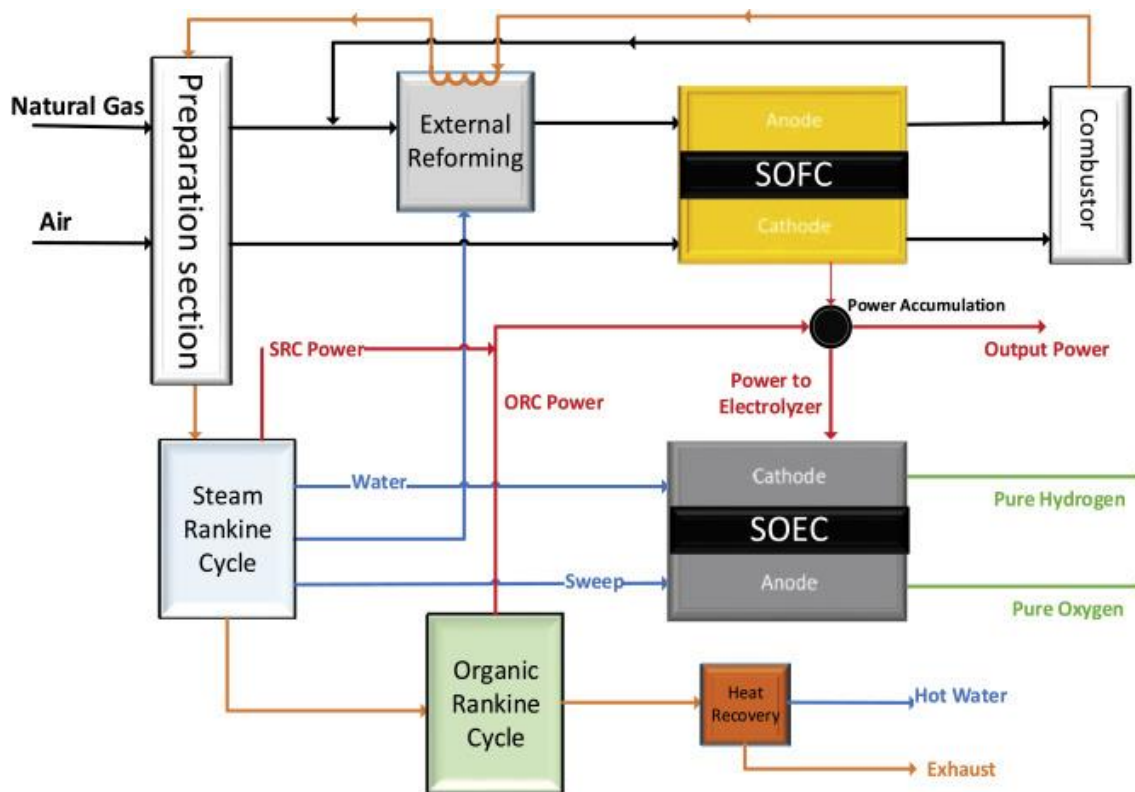
Actualmente, como consecuencia del aumento de los precios de los combustibles, la crisis ambiental y los desafíos energéticos, la generación simultánea de electricidad, calor, refrigeración e hidrógeno ha sido objeto de muchas investigaciones. Mejorar la eficiencia de conversión de energía y reducir la emisión de gases de efecto invernadero hacen que las celdas de combustible sean un dispositivo atractivo, además de sus numerosas características: alta eficiencia, sostenibilidad, modularidad, configuración simple y gran potencial de participación en procesos de múltiples generaciones (Tian, Yu, Zhao, & Yin, 2018).

Mehrpooya y col. (Mehrpooya, Bahnamiri, & Moosavian, 2019) introducen y analizan un proceso integrado de celda de combustible de óxido sólido, celda de electrolizador de óxido sólido, ciclo de vapor Rankine (SRC) y ciclo orgánico de Rankine (ORC) alimentado con gas natural para trigenerar electricidad, hidrógeno y agua caliente. El sistema está diseñado para producir 500 kW de potencia neta junto con la potencia interna requerida. La combinación de SOEC y SOFC proporciona una condición apropiada para este sistema multipropósito ya que su condición operativa similar evita el exceso de carga. En la Figura 4-23 se presenta un esquema simplificado del proceso. A partir del aire y del gas natural como fluido de trabajo, el SOFC produce electricidad. A su vez, el stack se combina con los ciclos SRC y ORC con el objetivo de aprovechar el calor de la corriente de salida y producir energía adicional en diferentes condiciones con distintos fluidos de trabajo. Por último, el exceso de electricidad del sistema se emplea en la producción de hidrógeno y oxígeno puro (como subproducto) mediante una SOEC. El SRC presentado es un ciclo simple que consta de dos turbinas separadas, un condensador y una bomba para la producción de electricidad. Por su parte, el sistema ORC está

constituido por un intercambiador de calor, evaporador, turbina, condensador y bomba.

Bajo las condiciones impuestas, se obtuvieron eficiencias eléctricas, de cogeneración y de trigeneración del 49,31%, 68,18% y 71,55%, respectivamente, con 34,11 kW de calor recuperado.

Como una perspectiva futura, el sistema se puede investigar de forma física, lo cual es fundamental para definir el rendimiento del sistema.



(c)

Figura 4-23. Representación esquemática de un sistema de trigeneración.

(Mehrpooya, Bahnamiri, & Moosavian, 2019)

5 DESCRIPCIÓN DE INSTALACIONES EXPERIMENTALES DE SISTEMAS INTEGRADOS CON SOEC

En el marco de la Unión Europea se han desarrollado instalaciones experimentales que integran celdas de electrolizadores de óxido sólido en diversos sistemas de producción de energía, así como stacks independientes. El fin es justificar la viabilidad de la producción y el empleo de hidrógeno como almacenamiento de energía eléctrica y desarrollar estrategias de operación que permitan incrementar la penetración del hidrógeno en el sector energético actual.

En la referencia (CORDIS, 2020) se ha encontrado la información disponible relativa a los electrolizadores de óxido sólidos y su posible integración en procesos industriales, recogida en los siguientes subapartados. En ellos se describen los últimos proyectos relacionados con la tecnología SOEC, en los que se presentan numerosas propuestas de investigación y desarrollo, actuales y futuras. Se sugieren mejoras y/o novedades relacionadas tanto con la propia tecnología SOEC como con los materiales empleados en sus constituyentes. El propósito final es reducir la degradación del electrolizador, aumentando la durabilidad y la eficiencia del mismo, y minorar los costes relativos al equipo que, como se ha comentado en más de una ocasión, tiene un vínculo directo con el precio de la electricidad.

Es indispensable aclarar que, si bien existe información sobre la constitución de las instalaciones y/o materiales empleados en las celdas, resulta complejo encontrar en la bibliografía datos precisos y detallados relativos a su operación.

5.1 HI2H2

HI2H2 es el acrónimo del proyecto “Highly efficient, High temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis”. Este proyecto financiado por la Unión Europea dio comienzo el 1 de Agosto de 2004 y concluyó el 31 de Julio de 2007. El consorcio estaba integrado por 4 socios (Hi2H2, 2004): la Universidad técnica (DTU) y el laboratorio Nacional RISØE, ambos en Dinamarca, el Instituto de Ciencia de los Materiales y Tecnología de Suiza y el Centro Aeroespacial alemán.

El propósito de HI2H2 fue desarrollar un electrolizador de alta temperatura con muy altas eficiencias eléctricas y demostrar una degradación inferior al 1% / 1000 h en un stack de 5x5 cm² durante un periodo de 2000 h. Para ello, hicieron uso de materiales y desarrollos tecnológicos realizado en los 10 años anteriores en la tecnología SOFC plana, con el fin de aplicarlas y evaluarlas para el desarrollo de un electrolizador de óxido sólido de configuración plana. Diseñaron recubrimientos metálicos mejorados, así como materiales de ánodo y cátodo, con la intención de limitar la corrosión. Las propuestas fueron evaluadas a través de una serie de pruebas de electrólisis con resultados muy prometedores. Las SOEC presentadas parecían tener un rendimiento inicial óptimo en comparación con otras alternativas en condiciones de operación similares.

Además, se seleccionaron dos opciones diferentes de capa protectora para la interconexión de compuestos de material SOEC y se caracterizaron en diversas condiciones (alto contenido de vapor y alta presión parcial de oxígeno). El fenómeno de pasivación y activación que se observó durante el desarrollo del SOEC fue atribuido al depósito de silicato en la interfaz entre el electrolito y el electrodo de hidrógeno. Las cantidades de sílice identificadas probablemente fueron causadas por el sello de vidrio de las celdas, ya que eran cantidades demasiado grandes para provenir de impurezas en el material celular.

5.2 RELHY

RELHY es el acrónimo de “Innovative Solid Oxide Electrolyser Stacks for Efficient and Reliable Hydrogen Production”. Un grupo de científicos inició este proyecto en 2008 con una duración de tres años, financiado por la Unión Europea con un presupuesto de más de 4,5 millones de euros. El fin era superar los desafíos de integrar las SOEC que se utilizaban entonces en stacks eficientes industrialmente, rentables y duraderos.

El proyecto contó con la colaboración de la Universidad técnica de Dinamarca (DTU), la compañía danesa Topsoe Fuell Cell A/S, el Sector Industrial francés AREVA Energy Storage perteneciente a la Asociación Francesa de Hidrógeno y Pilas de Combustible (AFHYPC), la Escuela Imperial de Londres (oficialmente Imperial College of Science, Technology and Medicine), el Centro de Investigación Energética de los Países Bajos y el Instituto Europeo de Investigación Energética (EIFER) con sede en Alemania.

El proyecto RELHY se basó en resultados del proyecto HI2H2, mencionado en el apartado 5.1, y más específicamente en los problemas destacados en ese proyecto con respecto a la operación del componente SOFC en el modo de electrólisis. Tales problemas estaban relacionados con una alta tasa de degradación a elevada densidad de corriente en el entorno del stack.

El equipo de investigación y desarrollo se centró en el progreso de materiales nuevos o mejorados de bajo coste (y el proceso de fabricación vinculado) para su integración en componentes eficientes y duraderos para la siguiente generación de electrolizadores basados en celdas de electrólisis de óxido sólido. Este proyecto fue específicamente diseñado para:

- optimizar y mejorar celdas nuevas o mejoradas, materiales de interconexión y sellado.
- lograr diseños innovadores para stack SOE con el propósito de mejorar la durabilidad.

Demostraron avances importantes en la estabilidad y el rendimiento de las celdas con los nuevos materiales.

El diseño se escaló hasta obtener un stack compuesto por veinticinco celdas y se obtuvieron resultados de degradación limitada y electrólisis estable en determinadas condiciones. Eso no solo demostró la viabilidad, sino que también esclareció problemas importantes de cara a la futura optimización y uso de la electrólisis.

Finalmente, realizaron análisis de costes y de impacto ambiental que confirmaron la competitividad de la electrólisis de vapor a alta temperatura para generar hidrógeno.

5.3 HELMETH

Se trata de un proyecto europeo de investigación cerrado que se inició el 1 de Abril de 2014 y finalizó el 31 de Diciembre de 2017. Cuenta con la participación de 6 socios de diferentes países, siendo la compañía alemana Sunfire GmbH el socio comercial clave. Integran el consorcio también el Politécnico de Turín, la empresa petrolera y energética turinesa TURBOCARE SPA, la Universidad Técnica Nacional de Atenas (NTUA), la Asociación técnico-científica alemana DVGW y el Instituto Europeo de Investigación de Catálisis A.I.S.B.L. con sede en Bélgica. Contó con un presupuesto total de poco menos de 4 millones de euros y fue cofinanciado por el Séptimo Programa Marco de la Unión Europea para la Iniciativa Conjunta de Tecnología de Celdas de Combustible e Hidrógeno.

El objetivo del proyecto HELMETH es la prueba de concepto de un proceso Power to Gas altamente eficiente al realizar el primer prototipo que combina electrólisis a alta temperatura a presión con un módulo de metanización de CO₂. La eficiencia aumenta significativamente al usar el calor de la reacción de metanización exotérmica para producir vapor destinado a la electrólisis a alta temperatura, como se comentó en el apartado 4.4. Dado que el gas natural sintético producido es totalmente compatible con la red existente de gas natural y la infraestructura de almacenamiento, prácticamente no se aplican limitaciones de capacidad para almacenar la energía proveniente de fuentes fluctuantes de energía renovable. En la Figura 5-1 se puede observar un esquema de la instalación.

Una ventaja significativa de la tecnología HELMETH PtG en contraste con las plantas PtG con módulos electrolíticos de baja temperatura es su mayor eficiencia que resulta en una demanda de electricidad considerablemente menor, como se ha reiterado en numerosas ocasiones a lo largo de este trabajo.

El propósito principal de HELMETH fue la demostración de la viabilidad técnica para lograr una eficiencia de conversión de electricidad renovable a metano superior al 85%. Para lograrlo, se tuvo que desarrollar un sistema de electrolizadores a alta temperatura con una presión de funcionamiento en el rango de 10-30 bar y una entrada de potencia de 10-15 kW para la integración térmica con metanización de CO₂. El interés de la operación presurizada reside en el beneficio de aumentar la eficiencia entre el 4% y el 8%, lo que resulta en ahorros en la entrada eléctrica. Los principales cuellos de botella de operar a presión son el requerimiento de recipientes a presión que son muy costosos y la necesidad de un sofisticado sistema de control de presión. Es por todo ello, que el SOEC presurizado se encuentra en estado de prueba de laboratorio, siendo el primer prototipo operado en este proyecto.

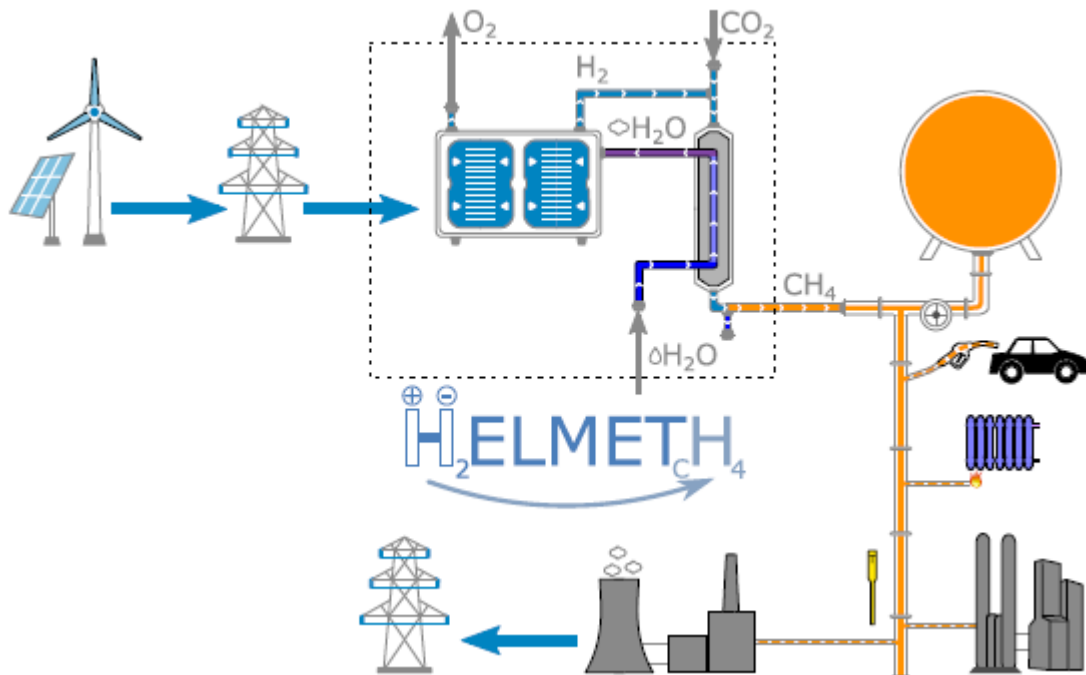


Figura 5-1. Proceso esquemático HELMETH PtG.

(HELMETH, 2014)

Según los resultados del proyecto, la temperatura de funcionamiento SOEC se ajustó entre 750-870°C, a unos 14 bar con una conversión de vapor objetivo del 80% y una demanda de energía eléctrica de aproximadamente 15 kW. Teniendo en cuenta los niveles de madurez actuales de las tecnologías dentro de HELMETH, eficiencias del 80% para una planta de este tipo a gran escala son realistas. Este valor es la más alta eficiencia para una planta PtG real construida, y considerablemente más alta que cualquier otra tecnología conocida y publicada hasta el momento. Tales eficiencias de conversión permiten un almacenamiento económico de electricidad renovable. Para el módulo final de metanización multipaso, con enfriamiento de agua hirviendo que produce vapor saturado para el módulo de electrólisis, se diseñó un reactor optimizado en cuanto a coste y rendimiento que produce una calidad de gas metano correspondiente a los estándares de gas natural en un rango de 30-60 kW. La selección de los materiales del electrolizador y el reactor de metanización en términos de estabilidad a largo plazo, resistencia a la corrosión y resistencia mecánica son claves en este proyecto. En el caso del electrolizador, se decidió utilizar un material electrolítico estándar 3YSZ, un compuesto de Ni-GDC para el electrodo de hidrógeno y LSCF para el electrodo de oxígeno.

Durante las pruebas de desarrollo se identificó un obstáculo referente a la necesidad de adoptar nuevas soluciones técnicas para el control preciso de flujo de masa de vapor a caudales volumétricos extremadamente bajos en la entrada del electrolizador. Otro desafío técnico fue el desarrollo de materiales de aislamiento térmico a elevada temperatura capaces de mantener sus propiedades aislantes a altas presiones. Se determinó que alrededor del 2,5% de la pérdida de eficiencia general fue causada por esta razón. Este proyecto demostró

que la operación presurizada requiere más I+D para lograr un mayor nivel de penetración tecnológica.

Después de analizar y comparar dos modelos de precios por separado, concluyeron que la combinación de electrólisis y metanización a alta temperatura es aproximadamente un 31,25% más barata en comparación con la de baja temperatura integrada con la metanización. Como ya se adelantó en apartados previos, el mayor gasto operativo corresponde a la electricidad. Es evidente, sin embargo, que los sistemas Power to Gas no serán económicos ni competitivos a pequeñas escalas de potencia, sino a niveles de potencia superiores a 5 MW, debido al coste específico de las plantas de procesamiento.

La experiencia de operación demostró que el hidrógeno producido por electrolizadores de óxido sólido a escala industrial será competitivo siempre que:

- La vida útil de los electrolizadores aumente de 10000h a 50000h.
- Los costes se reduzcan en un factor de cuatro.

5.4 ELECTRA

El proyecto ELECTRA, coordinado por la Universidad de Oslo, fue puesto en marcha en el año 2014, tuvo una duración de 39 meses y contó con la participación de 7 socios: Abengoa y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), ambos en España, Marion Technologies S.A. en Francia, Carbon Recycling International (CRI) en Islandia, el Instituto de Investigación noruego SINTEF y la empresa noruega CoorsTek. Recibió una financiación de poco más de 4 millones de euros del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea para la Iniciativa Conjunta de Tecnología de Celdas de Combustible e Hidrógeno y el Consejo de Investigación Noruega.

El objetivo principal de ELECTRA fue desplegar la fabricación escalable de celdas de electrolizadores tubulares de alta temperatura con electrolitos conductores de protones de cerámica (PCEC), que bombea y presuriza hidrógeno seco directamente, en contraste con las SOEC tradicionales que dejaban hidrógeno húmedo en el lado del vapor. Por tanto, la delaminación de los electrodos debido a burbujas de oxígeno en SOEC se aliviaría en PCEC.

Los electrolizadores de alta temperatura existentes hasta ese momento utilizaban alta densidad de empaquetamiento de stacks planos, pero el sellado en caliente y la vulnerabilidad a la descomposición de una sola celda daba lugar a altas tasas de rechazo del stack y a una durabilidad cuestionable. En su lugar, ELECTRA empleó celdas segmentadas tubulares, montadas en un módulo novedoso con sellos fríos que permitían el monitoreo y reemplazo de tubos desde el lado frío. Los módulos tubulares podían manejar ciertos aspectos de presión, sellado y problemas de vida útil mejor que los conceptos planos y, además, proporcionar una forma más rápida de aplicaciones comerciales a varias escalas. El módulo multitubular de tamaño kW, mostrado en la Figura 5-2, operaba en el rango de 600-800°C debido a la naturaleza de la conducción de protones en los óxidos, para la producción 150 L/h de hidrógeno a partir de vapor a una presión de hasta 20 bar. Operar a tales temperaturas fomentaría la integración eficiente de la tecnología PCE en plantas de energía solar y geotérmica.

También investigaron la co-electrólisis de vapor y CO₂ a gas de síntesis usando el electrolito cerámico de protones en modo coiónico (ión protón y óxido), con el objetivo de alcanzar eficiencias totales superiores al 85% y permitiendo nuevos conceptos de sistema para la producción económica de dimetil éter (DME).

Los análisis tecnoeconómicos realizados sugerían que la tecnología PCE podía ser competitiva para la producción industrial de hidrógeno basada en el suministro de calor y/o vapor y electricidad renovable, siempre que las celdas tubulares pudieran producirse en masa. La co-electrólisis, por su parte, no podía competir económicamente con otros métodos de producción basados en combustibles fósiles. Sin embargo, esta tecnología tenía y tiene la ventaja competitiva de poder generar gas de síntesis a partir del agua y el CO₂ sin utilizar combustibles fósiles.



Figura 5-2. Unidad de módulo multitubular para 18 tubos.
(ELECTRA, 2013)

5.5 SElySOs

SElySOs es el acrónimo del proyecto “Development of new electrode materials and understanding of degradation mechanisms on Solid Oxide High Temperature Electrolysis Cells”. Tuvo una duración de 48 meses, con fecha de inicio el 2 de Noviembre de 2015, y fue financiado con 2,9 millones de euros. El consorcio de SElySOs estuvo formado por 6 socios: PyroGenesis SA en Grecia, el Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico griego (EKETA), el Centro de Investigación alemán JULICH GmbH, la empresa noruega Prototech, el Centro Nacional de Investigaciones Científicas francés (CNRS) y la Universidad de Química y Tecnología de Praga.

El objetivo fundamental fue mejorar o desarrollar nuevos electrodos SOEC más eficientes y estables, especialmente bajo electrólisis de H_2O y, en cierta medida, bajo condiciones de co-electrólisis H_2O/CO_2 , así como comprender los mecanismos y procesos de reacción que causan la degradación en ambos electrodos y los fundamentos de la vida útil, combinando experimentos con modelos teóricos en una amplia gama de condiciones de operación.

Los principales esfuerzos, por tanto, se centraron en el estudio de los electrodos de agua y oxígeno, donde se investigó sobre:

- Cermets modificados basados en Ni.
- Materiales alternativos de tipo Perovskita.
- Nuevos electrodos de oxígeno más eficientes.

Un punto fuerte adicional de este proyecto fue el desarrollo de un modelo teórico para la descripción del rendimiento y la degradación del electrodo de combustible SOEC, con una fuerte orientación sobre los requisitos del mercado, con el fin de desarrollar nuevas celdas de electrolizadores de óxido sólido rentables y comercialmente viables, con un rendimiento y vida útil mejorados.

5.6 ECo

El proyecto financiado con fondos europeos ECo (Efficient Co-Electrolyser for Efficient Renewable Energy Storage) se creó para desarrollar y validar una tecnología innovadora basada en un proceso de co-electrólisis altamente eficiente para la conversión del exceso de electricidad renovable en hidrocarburos distribuíbles y almacenables a través de la electrólisis simultánea de vapor y CO_2 mediante electrolizadores de óxido sólido. Este proyecto responde al esquema de principio del sistema Power to Methane descrito en el apartado 4.4. En

la Figura 5-3 se puede ver una representación de la planta SOEC.

ECo tuvo una duración de tres años, con fecha de inicio el 1 de Mayo de 2016, y contó con la participación de 8 miembros: el Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), la Empresa Nacional del Gas, Enagás S.A., en España, el Comisionado francés de Energía Atómica y Energías Alternativas (CEA), el Instituto Europeo de Investigación Energética (EIFER) con sede en Alemania, la Escuela Politécnica Superior de Lausanne, la compañía SOLIDpower, el Laboratorio de la Industria Eléctrica belga (ENGIE Laborelec) y la Organización alemana VDZ GMBH.

La mejora de las celdas de electrólisis permitía una temperatura de funcionamiento de 100°C inferior en comparación con las temperaturas de operación típicas de entonces (aproximadamente entre 700°C-800°C), con la misma salida de gas. Esta disminución de la temperatura permitiría minorar los procesos de degradación activados térmicamente y mejorar la integración con la producción de hidrocarburos, lo que conducía directamente a costes de inversión y mantenimiento más reducidos. La durabilidad de las celdas de los stacks en la operación de co-electrólisis alcanzó un umbral necesario para la comercialización (tasas de degradación < 1% / 1000h), incluidas condiciones realistas, como la electricidad de “perfil de viento” y la operación a alta presión.

Un sistema con celdas ECo mejoradas logró altas eficiencias de electrólisis, del 94% (basada en el poder calorífico superior), gracias a la operación a elevada temperatura y a la fuente de calor de 150°C para la generación de vapor. Tales resultados justificaron que SOE es una solución tecnológica eficiente para consumir electricidad intermitente destinada al almacenamiento de energía, objetivo principal de este proyecto.

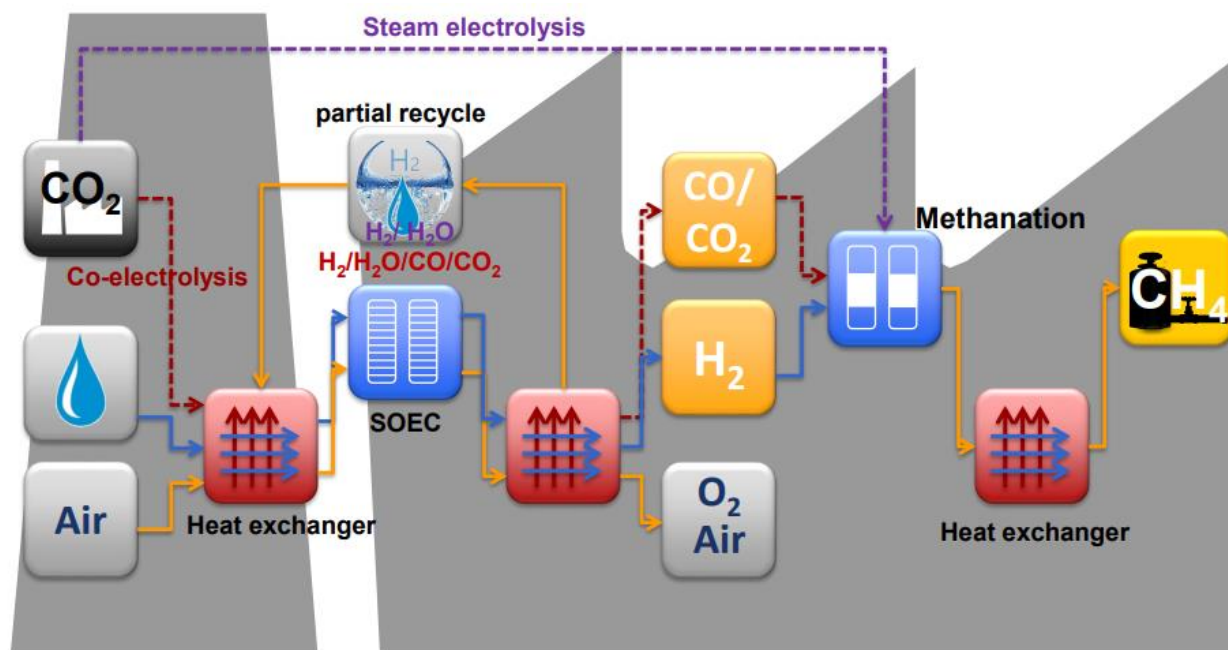


Figura 5-3. Representación esquemática de la planta SOEC del proyecto ECo.

(ECo, 2020)

ECo diseñó una planta y la integró en tres emplazamientos emisores de CO₂:

- Una cementera con captura de CO₂ de combustión oxigenada. El concepto ECo (proceso modelado Power to Methane) suministra el oxígeno necesario. El metano formado a través de este concepto sustituye parte del combustible fósil requerido para la producción de cemento. Por lo tanto, los beneficios serían la reducción del uso de combustibles fósiles y de las emisiones de CO₂.
- Una planta de gasificación de biomasa. El concepto ECo incrementaría la producción de metano de esta planta mediante el uso del biproducto de CO₂, disminuyendo las emisiones.
- Una planta de producción de biogás a base de residuos. La generación de metano se duplicaría

utilizando el concepto ECo, ya que el CO₂ inherente en la mezcla de biogás se convierte en metano. El CO₂ se valorizaría y se evitarían emisiones.

Para la evaluación tecnoeconómica se analizaron los tres casos específicos expuestos anteriormente y se compararon con el caso base (sin el sistema ECo). En el concepto local adecuado, los tres escenarios producían beneficios. Los mayores provechos medioambientales surgieron en el estudio de la planta de cemento, con ahorros de hasta 240000 toneladas equivalentes de CO₂ al año. Debido a que el concepto ECo era muy sensible al precio de la electricidad, el acceso a electricidad de bajo coste y la descarbonización de la red eléctrica sería crucial para la viabilidad económica. Estos factores dependen de la ubicación y el alcance de las energías renovables en la red eléctrica. La aplicación de un impuesto al carbono más significativo (> 100€/tCO₂) en el futuro fomentará que las empresas de tipo ECo sean más competitivas.

Los resultados del proyecto ECo favorecieron el camino para progresos adicionales no solo mediante el desarrollo de mejores celdas sino también al aumentar la comprensión del comportamiento detallado de durabilidad de las celdas y los stacks en condiciones relevantes. El proyecto mostró además la existencia de ventanas operativas que permitían bajas tasas de degradación en el nivel celda/stack, y en algunos casos tasas nulas. Además, demostró que pasar de escala de laboratorio ideal a modos operativos más realistas no aumentaría la degradación.

5.7 GrInHy

GrInHy es el acrónimo del proyecto “Green Industrial Hydrogen via Reversible High Temperature Electrolysis”, que estuvo activo desde Marzo de 2016 hasta Febrero de 2019. El consorcio estaba constituido por socios de diferentes países de la Unión Europea: el Politécnico de Turín, el Instituto de Física de Materiales de la República Checa, el Instituto Europeo de Investigación Energética (EIFER) en Alemania, la compañía alemana Sunfire GmbH, la filial de acero alemana Salzgitter Flachstahl GmbH, la Organización BOEING Investigación y Tecnología Europa S.L.U. y el Centro de Investigación Tecnológica VTT Oy de Finlandia. En total, colaboraron estrechamente con más de treinta expertos e investigadores de distintas profesiones para lograr un salto cuantitativo en la tecnología de electrolizadores a alta temperatura (HTE) que contribuyera a la comercialización del producto. El consorcio implementó un sistema HTE reversible que fue líder mundial en términos de escala, eficiencia, operación y flexibilidad de combustible e integración por primera vez en un entorno industrial.

Aunque el proyecto oficial concluyó en 2019, el prototipo seguiría estando operativo hasta mediados de 2020, cuando se sustituyó por su sucesor. El proyecto GrInHy2.0, puesto en marcha en enero de 2020, aprovecharía todos los resultados y experiencia para ampliar la capacidad nominal del electrolizador, una producción 5 veces mayor que la del prototipo de GrInHy anterior. En el apartado 5.8 se expondrán los propósitos del proyecto GrInHy2.0.

El elemento central de GrInHy fue la fabricación del prototipo de electrolizador reversible a alta temperatura de mayor tamaño del mundo, capaz de producir hidrógeno cuando hay disponible electricidad procedente de fuentes renovables y generar electricidad a partir de hidrógeno o gas natural cuando la energía renovable es escasa. La tecnología desarrollada por Sunfire GmbH dio lugar al diseño, fabricación e instalación de un prototipo flexible y dinámico en una siderúrgica hipocarbónica basada en el hidrógeno de Salzgitter AG, a fin de reducir las emisiones totales en más de un 95%. Como acción de investigación e innovación, el proyecto también se centró en la mejora de la robustez y la durabilidad de la tecnología HTE a nivel de celda y stack.

Los principales objetivos se centraron entonces en:

- Alcanzar una eficiencia eléctrica general de al menos 80% con respecto al poder calorífico inferior (aproximadamente 95% HHV), basada en el calor residual disponible del vapor. Esto se logrará operando el electrolizador cerca del punto de operación termoneutro.
- Ampliar la unidad SOEC a nivel de stack con 6 módulos en paralelo con una entrada de alimentación de 150 kW_{e1} en CA (40Nm³_H₂/h).
- Alcanzar una vida útil superior a 10000 h con una tasa de degradación inferior al 1% / 1000 h.
- Integración y operación durante al menos 7000 h cumpliendo con los estándares de calidad de

hidrógeno de una fábrica integrada de hierro y acero. La infraestructura existente y los procesos metalúrgicos proporcionarían el calor residual necesario a unos 150°C, aumentando la rentabilidad del proyecto y minimizando la demanda de energía eléctrica de los auxiliares y los costes energéticos operativos.

- Elaboración de una hoja de ruta de explotación viable mientras se muestra la viabilidad y confiabilidad de los objetivos de costes futuros del sistema.
- Integración de un modo de operación reversible (modo electrólisis y modo de pila de combustible).

Finalmente, la operación del prototipo demostró que era posible una eficiencia eléctrica del electrolizador en CA del 84%. Esto indicaba eficiencias eléctricas aproximadamente un 25% más altas en comparación con los electrolizadores de baja temperatura. Tal consumo de energía, de menos de 40 kWh CA por kilogramo de hidrógeno, se verificaría en GrInHy2.0. Debido a que los costes de electricidad tienen una importante participación de aproximadamente el 70-80% de los costes totales a largo plazo, HTE es una tecnología clave para lograr la viabilidad económica para la obtención de hidrógeno a partir de las fuentes de energía renovables. GrInHy proporcionó también un estudio exhaustivo del electrolizador a alta temperatura para alcanzar la clase multi-MW reduciendo los costes del electrolizador a menos de 1 €/kWh CA en los 5 años siguientes.

Gracias a los logros del proyecto, GrInHy fue nomidado en la categoría ‘FCH JU Awards 2018 Best Project Innovation’ (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, 2020).

5.8 GrInHy2.0

Se trata de un proyecto en curso con fecha de finalización el 31 de Diciembre de 2022, sucesor de GrInHy y formado por 5 socios: la compañía alemana Sunfire GmbH, la filial de acero alemana Salzgitter Flachstahl GmbH, la compañía internacional Paul Wurth con sede en Luxemburgo, la empresa italiana Tenova S.p.A. y el Comisionado francés de Energía atómica y Energías Alternativas (CEA). El presupuesto general de este proyecto es de poco menos de 5,9 millones de euros, de los cuales la Unión Europea aporta 4 millones de euros.

GrInHy2.0 demostrará cómo la electrólisis de vapor en un tamaño industrial relevante puede:

- Integrarse en el entorno industrial de una fábrica combinada de hierro y acero con una unidad de electrólisis de vapor de 720 kW CA y una eficiencia eléctrica de hasta 84% con respecto al poder calorífico inferior.
- Operar al menos 13000 horas con una disponibilidad probada superior al 95%.
- Proporcionar una cantidad significativa de hidrógeno (18 kg/h) mientras cumple con los estándares de alta calidad para los procesos de recocido de acero.
- Producir al menos 100 toneladas de hidrógeno verde a un precio objetivo de 7 €/kg, con el fin de sustituir el hidrógeno a base de combustibles fósiles.
- Apoyar el enfoque más prometedor de evitación directa de carbono, sustituyendo el agente reductor de carbono por hidrógeno verde para disminuir las emisiones de dióxido de carbono en la producción de acero.

GrInHy y GrInHy2.0 son, por tanto, un estudio tecnológico preliminar de una producción de hidrógeno eficiente energéticamente que proporcionará hidrógeno verde para la industria del acero en el futuro.

5.9 MultiPLHY

MULTIPLHY es el acrónimo de un proyecto en curso “Multimegawatt high temperature electrolyser to generate green hydrogen for production of high-quality biofuels”, con fecha de inicio 1 de Enero de 2020 y finalización el 31 de Diciembre de 2024.

Tiene como objetivo instalar, integrar y operar el primer sistema de electrolizadores de alta temperatura (HTE)

del mundo a escala de megavatios (aproximadamente 2,4 MW), en una refinería química en Salzbergen (municipio situado en Alemania, caracterizado por sus numerosas empresas industriales) para producir hidrógeno (≥ 60 kg/h) para los procesos de refinería.

Este proyecto ofrece la oportunidad única de demostrar el liderazgo tecnológico e industrial de la UE en la tecnología de celdas de electrolizadores de óxido sólido.

Características del sistema HTE:

- Conexión eléctrica nominal: $\approx 3,5$ MW_{el} (CA)
- Potencia nominal eléctrica: $\approx 2,6$ MW_{el} (CA)
- Tasa de producción de hidrógeno: ≥ 670 Nm³/h
- Eficiencia eléctrica (con respecto al poder calorífico inferior del hidrógeno): 85%

El electrolizador de alta temperatura cubrirá alrededor del 40% de la demanda promedio actual de hidrógeno de la refinería química, lo que conducirá a reducciones de gases de efecto invernadero de aproximadamente 8000 toneladas durante el tiempo mínimo de operación planificado del electrolizador (16000 h).

Su eficiencia eléctrica será al menos un 20% mayor que la eficiencia de los electrolizadores de baja temperatura, lo que permitirá reducir los costes operativos y la carga conectada en la refinería y, por consiguiente, el impacto en la red eléctrica local.

Un consorcio multidisciplinario reúne a NESTE (Refinador Verde como usuario final), ENGIE (integrador y operador global de sistemas de energía), PaulWurth (compañía de ingeniería de Adquisiciones de Construcción para unidades de procesamiento de hidrógeno), Sunfire (proveedor de tecnología de electrolizadores de alta temperatura) y world-class RTO CEA. Se centran en la operación en condiciones realistas y marcos de mercado para permitir la comercialización de la tecnología HTE. Al demostrar un funcionamiento confiable del sistema con una disponibilidad probada superior al 98%, complementado por un estudio de referencia para stacks en el rango de 10 kW, se abordan preguntas críticas sobre durabilidad, robustez, degradación, así como servicio y mantenimiento.

6 CONCLUSIONES FINALES

En el presente documento, se ha identificado el hidrógeno como vector energético, situándolo en el sistema de energía actual. Asimismo, se ha desarrollado el Estado del Arte del equipo en el que tiene lugar su producción a través del proceso de electrólisis a alta temperatura, el electrolizador de óxido sólido.

La producción de hidrógeno en un electrolizador de óxido sólido no solo favorece las condiciones cinéticas, termodinámicas y electroquímicas de la reacción, sino que también permite que la energía renovable o el calor residual de las centrales eléctricas y otros procesos industriales se integren en el proceso.

Si el vapor alimentado al electrolizador se combina con dióxido de carbono, es posible generar hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis). A diferencia del hidrógeno, el gas de síntesis puede almacenarse y distribuirse utilizando la infraestructura de gas natural ya existente, motivando el desarrollo de los sistemas Power to Methane. Además, es una buena opción para el uso de CO₂, reduciendo así las emisiones finales.

De entre todas las ventajas que caracterizan a las SOEC, las más significativas son una menor demanda de energía eléctrica y una alta flexibilidad de combustible. Esto revela una gran dinámica para ser comercialmente competitiva frente a los electrolizadores de baja temperatura, alcalinos y PEM, que a pesar de ser tecnologías mejor establecidas son menos eficientes. Sin embargo, los costes son un gran desafío en el desarrollo de las celdas electrolíticas de óxido sólido.

La producción de hidrógeno resulta costosa debido a dos razones principales. Por una parte, el SOEC, como consecuencia de la operación en un rango de temperaturas elevado (650-1200°C), tiene limitaciones de materiales y catalizadores que conducen a costes de fabricación considerables. Por otra parte, aunque la demanda de energía térmica puede reemplazar parcialmente la demanda de energía eléctrica, la celda aún requiere un consumo importante de esta última, derivando en un alto precio de la electricidad. Asimismo, la elevada temperatura de funcionamiento puede favorecer la corrosión, desembocando en una reducción del rendimiento y la vida útil de la celda, y dar lugar a un tiempo de arranque prolongado. Por lo tanto, es necesario hacer hincapié en los componentes de la celda, es decir, electrolito y electrodos, así como en cuestiones relacionadas con la degradación y durabilidad. Hasta el momento, destaca el empleo de materiales basados en LSM para el ánodo, el compuesto Ni-YSZ para el cátodo y la YSZ para el electrolito.

En otras palabras, con los niveles actuales de madurez tecnológica de los electrolizadores de óxido sólido, la transición hacia el hidrógeno incurriría en costes significativos que podrían disminuir con la investigación y el desarrollo específico.

Si bien, actualmente, el SOEC no se utiliza a nivel comercial, los investigadores realizan avances esenciales en el diseño de nuevas configuraciones para los sistemas de energía integrados con SOEC o stacks independientes, con el objetivo de mejorar la eficiencia, desarrollar materiales más estables y duraderos, usar recursos de energía renovable, reducir el coste total asociado y mitigar la contaminación ambiental. Alemania es, sin duda, uno de los países con mayor participación en las investigaciones de esta tecnología.

A tenor de la revisión bibliográfica llevada a cabo, se puede afirmar que si bien se dispone de información general sobre el comportamiento de los stacks SOEC y de las instalaciones experimentales investigadas en los últimos años, no se ha encontrado información detallada relativa a las operaciones de los sistemas.

Hoy en día, todas las instalaciones estudiadas experimentalmente operan a escala de kilovatios, siendo únicamente el proyecto en marcha MultiPHLY el que tiene como objetivo ampliar dicha escala a megavatios.

REFERENCIAS

- Abbasi, T., & Abbasi, S. (2011). 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3034-3040.
- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipinski, W., & R. Khalilpour, K. (2020). Hydrogen as an energy vector. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 2).
- Akikur, R., Saidur, R., Ping, H., & Ullah, K. (2014). Performance analysis of a co-generation system using solar energy and SOFC technology. *Energy Conversion and Management*, 415-430.
- AlZahrani, A. A., & Dincer, I. (2017). Thermodynamic and electrochemical analyses of a solid oxide electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21404-21413.
- AlZahrani, A., & Dincer, I. (2016). Design and analysis of a solar tower based integrated system using high temperature electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8042-8056.
- Alzahrani, A., & Dincer, I. (2018). Modeling and performance optimization of a solid oxide electrolysis system for hydrogen production. *Applied Energy*, 471-485.
- Anghilante, R., Colomar, D., Brisse, A., & Marrony, M. (2018). Bottom-up cost evaluation of SOEC systems in the range of 10–100 MW. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20309-20322.
- Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M., & Espatolero, S. (2017). Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 292-312.
- Balta, M. T., Kizilkan, O., & Yılmaz, F. (2016). Energy and exergy analyses of integrated hydrogen production system using high temperature steam electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8032-8041.
- Balta, M., Dincer, I., & Hepbasli, A. (2010). Potential methods for geothermal-based hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4949-4961.
- Benjaminsson, G., Benjaminsson, J., & Rudberg, R. B. (2013). *Power-to-Gas – A technical review*.
- Bi, W., Chen, D., & Lin, Z. (2009). A key geometric parameter for the flow uniformity in planar solid oxide fuel cell stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3873-3884.
- Birol, F. (2019). *The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities*.
- Borhani, T. N. (2020). Chapter 11 - Energy storage. En *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells* (págs. 311-332).
- Borhani, T. N. (2020). Chapter 11- Energy storage . En *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells* (págs. 311-332).
- Boudries, R. (2013). Analysis of solar hydrogen production in Algeria: Case of an electrolyzer-concentrating photovoltaic system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11507-11518.
- Buttler, A., & Spliethoff, H. (2018). Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2440-2454.
- Cai, Q., Adjiman, C. S., & Brandon, N. P. (2014). Optimal control strategies for hydrogen production when coupling solid oxide electrolyzers with intermittent renewable energies. *Journal of Power Sources*, 212-224.

- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4901-4934.
- Chan, S. H., Chen, X. J., & Khor, K. A. (2004). Cathode micromodel of solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 164-172.
- Chan, S., Khor, K., & Xia, Z. (2001). A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources*, 130-140.
- Chanudet, V., Descloux, S., Harby, A., Sundt, H., Hansen, B. H., Brakstad, O., . . . Guerin, F. (2011). Gross CO₂ and CH₄ emissions from the Nam Ngum and Nam Leuk sub-tropical reservoirs in Lao PDR. *Science of The Total Environment*, 5382-5391.
- Chan, S. H., & Xia, Z. T. (2004). Anode micro model of solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 388-394.
- Chapman, A., Itaoka, K., Hirose, K., Davidson, F. T., Nagasawa, K., Lloyd, A. C., . . . Fujii, Y. (2019). A review of four case studies assessing the potential for hydrogen penetration of the future energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6371-6382.
- Chen, D., Zeng, Q., Su, S., Bi, W., & Ren, Z. (2013). Geometric optimization of a 10-cell modular planar solid oxide fuel cell stack manifold. *Applied Energy*, 1100-1107.
- Chen, M., Hauch, A., Sun, X., & Brodersen, K. (2013). *Electrólisis de óxido sólido para el equilibrio de la red. Informe final del proyecto.*
- CORDIS. (2020). Obtenido de CORDIS Web site: <https://cordis.europa.eu/project/id/875123>
- Costamagna, P., & Honegger, K. (1998). Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization. *Journal of the Electrochemical Society*, 3995-4007.
- Costamagna, P., Selimovic, A., Del Borghi, M., & Agnew, G. (2004). Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). *Chemical Engineering Journal*, 61-69.
- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3847-3869.
- De Battista, H., Mantz, R. J., & Garelli, F. (2006). Power conditioning for a wind-hydrogen energy system. *Journal of Power Sources*, 478-486.
- Derbal-Mokrane, H., Benzaoui, A., M'Rouai, A., & Belhamel, M. (2011). Feasibility study for hydrogen production using hybrid solar power in Algeria. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4198-4207.
- Doenitz, W., Schmidberger, R., Steinheil, E., & Streicher, R. (1980). Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour. *International Journal of Hydrogen*, 55-63.
- Dönitz, W., & Erdle, E. (1985). High temperature electrolysis of water vapor-status of development and perspectives for application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 291-295.
- Ebbesen, S. D., Jensen, S., Hauch, A., & Mogensen, M. B. (2014). High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. En *Chemical Reviews* (págs. 10697-10734).
- Ebbesen, S., G. C., Hauch, A., Jensen, S., & Mogensen, M. (2010). Poisoning of solid oxide electrolysis cells by impurities. *Journal of the Electrochemical Society*, 1419-1429.
- ECo. (14 de Mayo de 2020). Obtenido de ECo Web site: <https://www.eco-soec-project.eu/results>
- Elangovan, S., Hartvigsen, J., & Frost, L. (2007). *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 109-118.
- ELECTRA. (2013). *High Temperature Electrolyser with Novel Proton Ceramic Tubular Modules of Superior Efficiency, Robustness and Lifetime Economy*.
- Eveloy, V. (2019). Hybridization of solid oxide electrolysis-based power-to-methane with oxyfuel combustion and carbon dioxide utilization for energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 550-571.

- Fogel, S., Kryk, H., & Hampel, U. (2019). Simulation of the transient behavior of tubular solid oxide electrolyzer cells under fast load variations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9188-9202.
- Forsberg, C. (2005). The hydrogen economy is coming the question is where? *Chemical Engineering Progress*, 20-22.
- Founti, M., & Founti, M. (2016). *HELMETH*. Obtenido de HELMETH Web site: <http://www.helmeth.eu/>
- Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*. (17 de Mayo de 2020). Obtenido de Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking Web site: <https://www.fch.europa.eu/page/fch-ju-projects>
- Giarola, S., Forte, O., Lanzini, A., Gandiglio, M., Santarelli, M., & Hawkes, A. (2018). Techno-economic assessment of biogas-fed solid oxide fuel cell combined heat and power system at industrial scale. *Applied Energy*, 689-704.
- Giddey, S., Kulkarni, A., & Badwal, S. (2015). Low emission hydrogen generation through carbon assisted electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 70-74.
- Giglio, E., Lanzini, A., Santarelli, M., & Leone, P. (2015). Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance. *Journal of Energy Storage*, 22-37.
- Global Wind Energy Council*. (2018). Obtenido de Global Wind Energy Council Web site: <https://gwec.net>
- Goldstein, R., & MacDougall, W. (2012). *Hydrogen and Power-to-gas Technology*. Berlin.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., Koch, A. M., Graf, F., Bajohr, S., . . . Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 1371-1390.
- Green Industrial Hydrogen*. (2018). Obtenido de Green Industrial Hydrogen Web site: <https://www.green-industrial-hydrogen.com/>
- Guo, L., Zhao, L., Jing, D., Lu, Y., Yang, H., Bai, B., . . . Wu, X. (2010). Reprint of: Solar hydrogen production and its development in China. *Energy*, 4421-4438.
- Habibollahzade, A., Gholamian, E., & Behzadi, A. (2019). Multi-objective optimization and comparative performance analysis of hybrid biomass-based solid oxide fuel cell/solid oxide electrolyzer cell/gas turbine using different gasification agents. *Applied Energy*, 985-1002.
- Hajjaji, N., Pons, M.-N., Houas, A., & Renaudin, V. (2012). Exergy analysis: An efficient tool for understanding and improving hydrogen production via the steam methane reforming process. *Energy Policy*, 392-399.
- Hansen, J. (2015). Solid oxide electrolysis - a key enabling technology for sustainable energy scenarios. *Faraday Discussions*, 9-48.
- Harvego, E. A., McKellar, M. G., Sohal, M. S., O'Brien, J. E., & Herring, J. S. (2008). Economic Analysis of a Nuclear Reactor Powered High-Temperature Electrolysis Hydrogen Production Plant. *ASME 2008 2nd International Conference on Energy Sustainability*, (págs. 549-558). Jacksonville .
- Hashimoto, S., Liu, Y., Mori, M., Funahashi, Y., & Fujishiro, Y. (2009). Study of steam electrolysis using a microtubular ceramic reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1159-1165.
- Hawkes, G., O'Brien, J., Stoots, C., & Hawkes, B. (2009). 3D CFD model of a multi-cell high-temperature electrolysis stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4189-4197.
- HELMETH*. (2013). Obtenido de HELMETH Web site: <http://www.helmeth.eu/>
- HELMETH*. (2014). Obtenido de HELMETH Web site: <http://www.helmeth.eu/index.php/documents>
- Henke, M., Willich, C., Kallo, J., & Friedrich, K. A. (2014). Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12434-12439.
- Herring, J. S., O'Brien, J. E., Stoots, C. M., Hawkes, G., Hartvigsen, J. J., & Shahnam, M. (2007). Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 440-450.
- Hi2H2*. (2004). Obtenido de Hi2H2 web site: <http://www.hi2h2.com/>

- Hosseini, S. E. (2020). Design and analysis of renewable hydrogen production from biogas by integrating a gas turbine system and a solid oxide steam electrolyzer. *Energy Conversion and Management*, 112-760.
- Howe, K. S., Thompson, G. J., & Kendall, K. (2011). Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks. *Journal of Power Sources*, 1677-1686.
- Huang, J., Xie, F., Wang, C., & Mao, Z. (2012). Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 877-883.
- Jiang, S., & Wang, W. (2005). Effect of polarization on the interface between (La,Sr)MnO₃ electrode and Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 115-118.
- Ju, H., Badwal, S., & Giddey, S. (2018). A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. *Applied Energy*, 502-533.
- Kerme, E., & Orfi, J. (2015). Exergy-based thermodynamic analysis of solar driven Organic Rankine Cycle. *Journal of Thermal Engineering*, 192-202.
- Kondratenko, E. V., Mul, G., Larrazábal, G. O., & Pérez-Ramírez, J. (2013). Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. En *Energy & Environmental Science* (págs. 3112-3135).
- Körner, A., Tam, C., & Gagné, J. (2015). *Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells*.
- Kumar, S. S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM electrolysis-A review. En *Materials Science for Energy Technologies* (págs. 442-454).
- Küngas, R., Blennow, P., Heiredal-Clausen, T., Nørby, T., Rass-Hansen, J., Primdahl, S., & Hansen, J. (2017). ECOs - A commercial CO₂ electrolysis system developed by Haldor Topsoe. *Transacciones ECS* (págs. 2879-2884). Electrochemical Society Inc.
- Laguna-Bercero, M. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 4-16.
- Lamy, C. (2016). From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15415-15425.
- Lee, B., Chae, H., Choi, N. H., Moon, C., Moon, S., & Lim, H. (2017). Economic evaluation with sensitivity and profitability analysis for hydrogen production from water electrolysis in Korea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6462-6471.
- Lee, K.-J., Lee, M.-J., & Hwang, H. (2019). High-temperature steam electrolysis combined with methane partial oxidation by solid oxide electrolyzer cells. *Applied Surface Science*, 746-749.
- Lenser, C., Udomsilp, D., Menzler, N. H., Holtappels, P., Fujisaki, T., Kwati, L., . . . Molin, S. (2020). 9 - Solid oxide fuel and electrolysis cells. En *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* (págs. 387-547).
- Levene, J. (2005). *Economic Analysis of Hydrogen Production from Wind*.
- Levene, J., Mann, M. K., Margolis, R. M., & Milbrandt, A. (2007). Solar Energy. En *An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources* (págs. 773-780).
- Li, Q., Zheng, Y., Guan, W., Jin, L., Xu, C., & Wang, W. G. (2014). Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10833-10842.
- Lin, B., Shi, Y., & Cai, N. (2017). Numerical simulation of cell-to-cell performance variation within a syngas-fuelled planar solid oxide fuel cell stack. *Applied Thermal Engineering*, 653-662.
- Lin, M., & Haussener, S. (2017). Techno-economic modeling and optimization of solar-driven high-temperature electrolysis systems. *Solar Energy*, 1389-1402.
- Lorenzi, G., Lanzini, A., Santarelli, M., & Martin, A. (2017). Exergo-economic analysis of a direct biogas

- upgrading process to synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation. *Energy*, 1524-1537.
- Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Keller, J. O., & Witmer, D. E. (2003). Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 159-167.
- M., S. C., O'Brien, J. E., Condie, K. G., & Hartvigsen, J. J. (2010). High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy – Experimental investigations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4861-4870.
- Madeira, J. F., Boloy, R. A., Delgado, A., Lima, F., Coutinho, E., & Pereira Filho, R. d. (2017). Ecological analysis of hydrogen production via biogas steam reforming from cassava flour processing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 709-716.
- Mansilla, C., Sigurvinsson, J., Bontemps, A., Maréchal, A., & Werkoff, F. (2007). Heat management for hydrogen production by high temperature steam electrolysis. *Energy*, 423-430.
- Mantz, R. J., & De Battista, H. (2008). Hydrogen production from idle generation capacity of wind turbines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4291-4300.
- Martinez-Frias, J., Pham, A., & Aceves, S. M. (2003). A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 483-490.
- Mehrpooya, M., Bahnamiri, F. K., & Moosavian, S. A. (2019). Energy analysis and economic evaluation of a new developed integrated process configuration to produce power, hydrogen, and heat. *Journal of Cleaner Production*, 118042.
- Menon, V., Janardhanan, V. M., & Deutschmann, O. (2014). A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOECs) for hydrogen production. En *Chemical Engineering Science* (págs. 83-93).
- Mermelstein, J., & Posdziech, O. (2017). Development and Demonstration of a Novel Reversible SOFC System for Utility and Micro Grid Energy Storage. *Fuel Cells*, 562-570.
- Mohammadi, A., & Mehrpooya, M. (2018). A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources. En *Energy* (págs. 632-655).
- Moriarty, P., & Honnery, D. (2007). Intermittent renewable energy: The only future source of hydrogen? *International Journal of Hydrogen Energy*, 1616-1624.
- Mougin, J., Di Iorio, S., Chatroux, A., Donnier-Maréchal, T., Palcoux, G., Petitjean, M., & Roux, G. (2017). Development of a solid oxide electrolysis stack able to operate at high steam conversion rate and integration into a SOE system. (págs. 3065-3075). Electrochemical Society Inc.
- Muyeen, S., Takahashi, R., & Tamura, J. (2011). Electrolyzer switching strategy for hydrogen generation from variable speed wind generator. *Electric Power Systems Research*, 1171-1179.
- Ni, M., Leung, K.H., M., & Leung, D. Y. (2008). Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2337-2354.
- Ni, M., Leung, M. K., & Leung, D. Y. (2007). Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2305-2313.
- O'Brien, J. (2008). Thermodynamic Considerations for Thermal Water Splitting Processes and High Temperature Electrolysis. En *International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (págs. 639-651).
- O'Brien, J., McKellar, M., Stoots, C., Herring, J., & Hawkes, G. (2009). Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4216-4226.
- Padilha, J. C., da Trindade, L. G., de Souza, R. F., & Miguel, M. (2009). An evaluation of the potential of the use of wasted hydroelectric capacity to produce hydrogen to be used in fuel cells in order to decrease CO2 emissions in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7898-7902.
- Pan, Z., Chan, W. P., Veksha, A., Giannis, A., Dou, X., Wang, H., . . . Lim, T.-T. (2019). Thermodynamic analyses of synthetic natural gas production via municipal solid waste gasification, high-temperature

water electrolysis and methanation. *Energy Conversion and Management*, 112160.

- Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adepu, V., & H. Borse, P. (2020). Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. En *Materials Science for Energy Technologies* (págs. 319-327).
- Patcharavorachot, Y., Thongdee, S., Saebea, D., Authayanun, S., & Arpornwichanop, A. (2016). Performance comparison of solid oxide steam electrolysis cells with/without the addition of methane. *Energy Conversion and Management*, 274-286.
- Paul Scherrer Institut (PSI). (2016). Obtenido de Paul Scherrer Institut (PSI) Web site: <https://www.psi.ch/de/media/forschung/aus-strom-wird-gas-wird-strom>
- Penchini, D., Cinti, G., Discepoli, G., & Desideri, U. (2014). Theoretical study and performance evaluation of hydrogen production by 200 W solid oxide electrolyzer stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9457-9466.
- Peters, R., Deja, R., Blum, L., Nguyen, V. N., Fang, Q., & Stolten, D. (2015). Influence of operating parameters on overall system efficiencies using solid oxide electrolysis technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7103-7113.
- Petipas, F., Brisse, A., & Bouallou, C. (2013). Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads. En *Journal of Power Sources* (págs. 584-595).
- Pham, A., Wallman, P., & Glass, R. (2000). *Washington, DC Patente n° 6.051.125*.
- Rieke, S. (2013). Erste industrielle power-to-gas-anlage mit 6 megawatt. . *Erdgas in der Energiewende*, 660-664.
- Russell, J., Nuttall, L., & Fickett, A. (1973). Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis.
- Sanz-Bermejo, J., Muñoz-Antón, J., Gonzalez-Aguilar, J., & Romero, M. (2015). Part load operation of a solid oxide electrolysis system for integration with renewable energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8291-8303.
- Saur, G. (2008). *Office of Scientific and Technical Information*. Obtenido de Office of Scientific and Technical Information Web site: <https://www.osti.gov/biblio/944892>
- Schiller, G., Lang, M., Szabo, P., Monnerie, N., von Storch, H., Reinhold, J., & Sundarraj, P. (2019). Solar heat integrated solid oxide steam electrolysis for highly efficient hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 72-78.
- Schröder, V., & Holtappels, K. (2005). Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures.
- Seitz, M., von Storch, H., Nechache, A., & Bauer, D. (2017). Techno economic design of a solid oxide electrolysis system with solar thermal steam supply and thermal energy storage for the generation of renewable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26192-26202.
- Sigurvinsson, J., Mansilla, C., Arnason, B., Bontemps, A., Maréchal, A., Sigfusson, T., & Werkoff, F. (2006). Heat transfer problems for the production of hydrogen from geothermal energy. *Energy Conversion and Management*, 3543-3551.
- Sigurvinsson, J., Mansilla, C., Lovera, P., & Werkoff, F. (2007). Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? *International Journal of Hydrogen Energy*, 1174-1182.
- Strohbach, T., Mittmann, F., Walter, C., Schimanke, D., & Geipel, C. (2015). Sunfire industrial SOC stacks and modules. *ECS Transactions* (págs. 125-129). Electrochemical Society Inc.
- Tian, M., Yu, Z., Zhao, H., & Yin, J. (2018). Thermodynamic analysis of an integrated solid oxide fuel cell, Organic Rankine Cycle and absorption chiller trigeneration system with CO₂ capture. *Energy Conversion and Management*, 350-360.
- Trasatti, S. (1999). Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 90-91.

- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2008). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall .
- Uehara, H., & Ikegami, Y. (1990). Optimization of a Closed-Cycle OTEC System. *Journal of Solar Energy Engineering*, 247-256 .
- Ursua, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. 410-426.
- Utgikar, V., & Thiesen, T. (2006). Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 939-944.
- Valdés, R., Rodríguez, L., & Lucio, J. (2012). Procedure for optimal design of hydrogen production plants with reserve storage and a stand-alone photovoltaic power system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4018-4025.
- Wachsman, E. D., & Lee, K. T. (2011). Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science*, 935-939.
- Wang, L., Chen, M., Küngas, R., Lin, T.-E., Diethelm, S., Maréchal, F., & Van herle, J. (2019). Power-to-fuels via solid-oxide electrolyzer: Operating window and techno-economics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 174-187.
- Wang, L., Mian, A., C.R de Sousa, L., Diethelm, S., Van Herle, J., & Maréchal, F. (2017). Integrated System Design of a Small-scale Power-to-Methane Demonstrator. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 1339-1344.
- Wang, L., Pérez-Fortes, M., Madi, H., Diethelm, S., Vanherle, J., & Maréchal, F. (2018). Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis. *Applied Energy*, 1060-1079.
- Wang, W., Gorte, R. J., & Vohs, J. M. (2008). Analysis of the performance of the electrodes in a natural gas assisted steam electrolysis cell. *Chemical Engineering Science*, 765-769.
- Wang, W., Vohs, J., & Gorte, R. (2007). Hydrogen Production Via CH₄ and CO Assisted Steam Electrolysis. *Topics in Catalysis*, 380-385.
- Wang, X., Liu, Q., Bai, Z., Lei, J., & Jin, H. (2018). Thermodynamic investigations of the supercritical CO₂ system with solar energy and biomass. *Applied Energy*, 108-118.
- Wang, Y., Li, W., Ma, L., Li, W., & Liu, X. (2019). Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review. *Journal of Materials Science & Technology*.
- Wendel, C., Kazempoor, P., & Braun, R. (2015). Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions. *Journal of Power Sources*, 133-144.
- Wendt, H. (1990). *Electrochemical Hydrogen Technologies: Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen*.
- Wu, W., Ding, H., Zhang, Y., Ding, Y., Katiyar, P., Majumdar, P. K., . . . Ding, D. (2018). 3D Self-Architected Steam Electrode Enabled Efficient and Durable Hydrogen Production in a Proton-Conducting Solid Oxide Electrolysis Cell at Temperatures Lower Than 600 °C. *Advance Science*.
- Xu, Z., Ren, N., Tang, M., Zhang, Xiongwen, Wang, F., & Li, G. (2019). Numerical investigations for a solid oxide electrolyte cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20997-21009.
- Xu, Z., Zhang, X., Li, G., Wang, Jian-Qiang, & Xiao, G. (2017). Comparative performance investigation of different gas flow configurations for a planar solid oxide electrolyzer cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10785-10801.
- Yadav, D., & Banerjee, R. (2018). Economic assessment of hydrogen production from solar driven high-temperature steam electrolysis process. *Journal of Cleaner Production*, 1131-1155.
- Yeh, R.-H., Su, T.-Z., & Yang, M.-S. (2005). Maximum output of an OTEC power plant. *Ocean Engineering*, 685-700.

- Yildiz, B., & Kazimi, M. (2003). *Nuclear Energy Options for Hydrogen and Hydrogen-Based Liquid Fuels Production*. Massachusetts Institute of Technology. Center for Advanced Nuclear Energy Systems. Nuclear Energy and Sustainability Program.
- Yildiz, B., & Kazimi, M. S. (2006). Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77-92.
- Zhang, H., Lin, G., & Chen, J. (2010). Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10851-10858.
- Zhang, X., Li, G., Li, J., & Feng, Z. (2007). Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells. In *Energy Conversion and Management* (págs. 977-989).
- Zhang, X., O'Brien, J. E., O'Brien, R. C., Hartvigsen, J. J., Tao, G., & Housley, G. K. (2013). Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20-28.
- Zhao, F., & Virkar, A. V. (2005). Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources*, 79-95.

