



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA
UDELAR

HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

Betiana Bouzas Urgal

Tesis de Maestría presentado a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República
en cumplimiento parcial de los requerimientos para la obtención del título de Magister en
Ingeniería de la Energía

Tutores

Dra. Veróniza Díaz
Dra. Érika Téliz

Tribunal

Dr. Mario Vignolo
Dr. Gabriel Correa Perelmutter
Dr. David Adrián Levitán

Montevideo, Uruguay
Diciembre 2023

PÁGINA DE APROBACIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA

El tribunal docente integrado por los abajo firmantes aprueba la Tesis de Investigación:

HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.

Autor:

Betiana Bouzas Urgal.

Tutoras:

Dra. Verónica Díaz.

Dra. Érika Téliz.

Magister en Ingeniería de la Energía.

Puntaje:

.....

Tribunal

Profesor: Dr. Mario Vignolo.

Profesor: Dr. Gabriel Correa Perelmuter.

Profesor: Dr. David Adrián Levitán.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a todas las personas que eligen seguir adelante, seguir a pesar de las dificultades, de los momentos difíciles y de las invitaciones a abandonarlo todo..

Está dedicado a los que confían en que siempre se puede estar mejor, se puede ser mejor y siempre hay algo más por hacer.

Está dedicado a los que se levantan a pesar de las caídas, a pesar de los golpes y a pesar de la falta de fuerzas... a los que se levantan porque saben que cada día es una nueva oportunidad y que cada día podemos empezar otra vez..

Esta tesis te la dedico a vos, mamá.. porque cada día me muestras que vale la pena seguir viviendo.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo, es muy grande el agradecimiento que siento.

Quiero agradecer profundamente a cada una de las personas que de una forma u otra colaboraron conmigo en este viaje.

Agradezco al equipo de Facultad de Ingeniería, en particular a los responsables de la Maestría en Ingeniería de la Energía.

Agradezco al equipo de ADME, en particular al Ing. Ruben Chaer, Ing. Eliana Cornalino y al Ing. Rafael Bruno por la información y más que nada por su disposición y su ayuda.

Agradezco a mi familia, a mis amigas y en especial a mi esposo Juan y a mi hijo Santino, que me apoyaron incondicionalmente en cada momento.

Y por último, quiero agradecer profundamente a mis tutoras, la Dra. Verónica Díaz y la Dra. Érika Téliz, de quienes la excelencia técnica y académica, sólo se ve superada por su calidad humana. A ellas les debo el estar hoy terminando este trabajo porque confiaron en mí, me sostuvieron en momentos difíciles y me acompañaron en todo momento con las palabras justas que dan la fuerza que se necesita para avanzar.

Gracias.

TABLA DE CONTENIDO

<i>Dedicatoria</i>	3
<i>Agradecimientos</i>	4
<i>Tabla de contenido</i>	5
<i>Resumen</i>	8
<i>Índice de Tablas</i>	12
<i>Índice de Figuras</i>	13
1- Introducción	15
1.1 - Escenario energético actual	15
1.2 - Papel del hidrógeno en la transición energética	21
1.3 - Desarrollo y fundamentos teóricos	22
1.3.1 - Energías renovables: características y producción	22
1.3.2- Hidrógeno	25
1.3.2.1 Propiedades del hidrógeno	25
1.3.2.2 Producción de hidrógeno	27
Reformina	28
Electrólisis	29
Gasificación	30
Procesos bioquímicos	31
1.4 - Motivación inicial y actualización	33
1.5 - Objetivo	35
2 - Ciclo de hidrógeno	36
2.1 - Generalidades	36
2.2 - Purificación y secado de hidrógeno	39
2.3 - Compresión	41
2.4 - Almacenamiento	43
2.4.1 - Almacenamiento basado en propiedades físicas	45
2.4.1.1 - Gas comprimido	45
2.4.1.2 - Líquido	45
2.4.2 - Almacenamiento basado en materiales	46
2.4.2.1 - Sorción química	47
2.4.2.2 - Sorción física	48
2.4.3 - Almacenamiento de hidrógeno a gran escala	48
2.5 - Tecnologías de transporte de hidrógeno	48
2.6 - Análisis de confianza/ riesgo de los sistemas de hidrógeno	50
3- Electrólisis	52
3.1 - Fundamentos de la electrólisis del agua	52
3.2 - Termodinámica de la electrólisis del agua	53
3.2.1 - Voltaje reversible	55
3.2.2 - Voltaje termoneutro	56
3.2.3 - Voltaje real de operación	57
3.3 - Caracterización de un proceso de electrólisis	58
3.3.1 - Voltaje real de operación en una celda de electrólisis	58
3.3.1.1 - Aspectos cinéticos: sobrepotenciales del proceso velocidad de reacción.	58
3.3.1.2 - Sobrepotenciales: una consecuencia de la transferencia neta de carga.	
3.3.1.3 - Curva característica V-I de un electrolizador: curva de polarización	64
3.3.2 - Hidrógeno producido: ley de Faraday	65
3.3.3 - Eficiencia	66
3.3.3.1 - Eficiencia de voltaje	66
3.3.3.2 - Eficiencia de Faraday	67
3.3.2.2 - Eficiencia total	67

3.4 - Tipos de electrólisis	68
3.4.1 - Electrólisis Alcalina (AEL)	68
3.4.2 - Electrólisis de óxido sólido (SOEL)	69
3.4.3 - Electrólisis microbiana	70
3.4.4 - Electrólisis de membrana polimérica (PEM)	70
Principio de electrólisis PEM de agua	72
Componentes de la celda de electrólisis PEM de agua	73
Membrana-electrodo (MEAs)	74
Colectores de corriente	75
Placas separadoras	76
Electrocatalizadores para electrólisis PEM de agua	77
Electrocatalizadores para producción de hidrógeno	80
Electrocatalizadores para producción de oxígeno	83
3.4.5 - Electrólisis de membrana de intercambio aniónico (AEM)	85
3.4.6 - Comparación de tecnologías	86
4 - Metodología	88
Otros parámetros a tener en cuenta	91
1- Área de planta necesaria	91
2- Agua y sus requerimientos	91
4.1 - Simulaciones	93
4.1.1 - Electrolizador PEM	93
4.1.2 - Sistema de tratamiento de agua	95
5 - Cálculos	96
5.1 - Resultados y análisis (escenarios)	97
ESCENARIO 1	97
ESCENARIO 2	99
ESCENARIO 3	100
ESCENARIO 4	103
ESCENARIO 5	104
ESCENARIO 6	105
5.2 - Resumen, discusión y análisis	107
5.2.1 - Precio de la energía	107
5.2.2 - Factor de capacidad	108
5.2.3 - Escala	108
5.2.4 - Electrolizador	109
5.2.5 - Valor WACC	110

5.2.6 - Valor FC	111
5.2.7 - Usos del hidrógeno producido	111
5.3 - Uruguay como exportador de hidrógeno verde	112
6 - Conclusiones generales	114
7 - Futuros desafíos	116
Nomenclatura	119
Símbolos	121
Anexos	122
Sitios consultados	123
Referencias bibliográficas	124

RESUMEN:

La demanda energética, al igual que la población mundial, siguen en aumento: el consumo energético final mundial en 1990 alcanzaba los 6.262 Mtoe, mientras que para 2016 llegó a 9.555 Mtoe y para 2021 alcanzó los 14.221 Mtoe¹. Para 2030 se proyecta que la demanda alcance los 15.755 Mtoe, en un escenario mundial muy dinámico donde se hace cada vez más urgente la descarbonización global.

Nuestro país no escapa a esa tendencia y en el mismo período la demanda energética creció de 1.940 ktoe en 1990 alcanzando los en 4.699 ktoe en 2016 y 5.644 ktoe 2021², respectivamente.

La electricidad sigue afirmándose como el “combustible” del futuro, con un aumento de la demanda mundial del 1,3% en 2019 con respecto al año anterior, alcanzando más de 27.039 TWh, según la información de OLADE. En 2020 se registró un leve descenso, 26.951 TWh que se atribuye a los efectos mundiales de la pandemia producida por el COVID-19 y ya en 2021 se alcanzaron los 28.433 TWh, de acuerdo a la tendencia de los últimos años¹.

Este escenario se repite tanto a nivel regional como a nivel mundial, sin embargo, aún existe un número importante de personas sin acceso a la energía eléctrica; esto representa aproximadamente el 13% de la población mundial, principalmente en poblaciones aisladas.

De esta forma las energías renovables representan una de las alternativas más viables y principales para afrontar muchos de los desafíos que se plantean para el futuro inmediato; como mitigar el cambio climático mediante la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), a la vez que solucionar la creciente demanda de energía y los problemas asociados a las poblaciones aisladas.

Por otra parte poseen el potencial necesario para disminuir tanto el uso de combustibles fósiles, con las desventajas asociadas a su uso: ineficiencia operacional, reservas limitadas, acceso a las redes de distribución y el aumento de la contaminación ambiental que su uso supone.

Para el caso de Uruguay, y los países que no son productores de petróleo, estas energías suponen al mismo tiempo, la valiosa oportunidad de reducir la dependencia energética con otros países.

El aumento sostenido de la instalación de energías renovables a nivel mundial es un hecho; en 2021 se instalaron 295 GW, cifra récord, que se espera que sea nuevamente superada al alcanzar los 320 GW instalados en los siguientes años. Sin embargo, en los sistemas diseñados para el aprovechamiento integral de estas energías, en particular de la energía eólica y solar, surgen, por su propia naturaleza intermitente, diferentes dificultades.

La generación de energía eléctrica a partir de la energía eólica y/o de la energía solar fotovoltaica depende de factores naturales como son la situación geográfica de las instalaciones de generación, la altura de instalación de los generadores eólicos, la velocidad del viento, la

irradiación solar, nubosidad, entre otros. Depende también de factores técnicos, como son el factor de planta de cada instalación, (que representa la razón entre la energía que produce y la energía que podría producir operando continuamente a máxima capacidad, para la potencia instalada, durante un determinado periodo de tiempo), y de la conexión o no a la red de distribución (on-grid u off-grid).

Debido a estas características, el perfil de generación de energía eléctrica así producido no coincide usualmente con el perfil de la demanda asociada.

La generación no siempre coincide con la demanda, como sí sucede con la generación a partir de combustibles fósiles. Esto presenta la necesidad de buscar formas de almacenar y luego distribuir esta energía eléctrica generada a partir de las fuentes renovables y así optimizar su aprovechamiento de acuerdo al perfil de demanda y no al perfil de generación asociado.

En este escenario, el hidrógeno aparece como una buena alternativa, sino la mejor, para cumplir la función de almacenar y gestionar la energía generada a partir de fuentes renovables, reemplazando a los combustibles fósiles.

El hidrógeno podría jugar un papel clave en el desarrollo de un nuevo sistema energético mundial a través de su uso como vector energético (un vector energético es un elemento que tiene la capacidad para almacenar la energía cuando se genera y posteriormente, según la necesidad, de liberarla), mediante su producción a partir de energías renovables, en particular de energía eólica y solar fotovoltaica a través de la electrólisis de agua.

El hidrógeno producido de esta forma (ej, el hidrógeno verde) es un vector energético limpio, y de todos los combustibles conocidos, es el que tiene la máxima relación de energía/peso. Sin embargo, por otra parte, su relación energía/volumen es la mínima, lo que supone uno de los desafíos tecnológicos a resolver con respecto a su almacenamiento y transporte.

En este trabajo se analiza el ciclo del hidrógeno, su uso como vector energético; en particular se estudia la generación de hidrógeno verde a partir de energías renovables y agua por la vía electrolítica en celdas con tecnología de membrana de electrolito polimérico (PEM).

La electrólisis PEM es una tecnología madura que tiene como ventajas clave, su disponibilidad comercial creciente, su flexibilidad, su alta velocidad comparativa para el tiempo de encendido, la alta pureza del hidrógeno producido y el espacio requerido para la instalación de los stacks.

Se presenta el estado del arte de las tecnologías asociadas y un estudio técnico - económico actualizado de los costos nivelizados de producción de hidrógeno verde en Uruguay (LCOH: de su sigla en inglés, levelized cost of production of hydrogen).

Este estudio se hace para la situación presente, y con distintas proyecciones con los valores del precio de la energía eléctrica en el sistema de generación actual, y con la posible instalación de más potencia para generación de energía eléctrica por medio de energías renovables (eólica onshore y offshore, y solar fotovoltaica, respectivamente).

En este presente escenario, Uruguay tiene la posibilidad histórica de situarse como productor y exportador neto de hidrógeno verde.

Los resultados obtenidos muestran que para ello, si bien en la actualidad la matriz de generación eléctrica renovable en Uruguay es muy alta (alcanzando el 97% en 2020), es necesaria la instalación de más potencia en energías renovables, con el consiguiente ajuste en el precio de esta energía (el costo de la energía supone en todos los escenarios más del 40% del LCOH según el modelo estudiado).

Al mismo tiempo, la optimización de los costos asociados a los electrolizadores (que puede superar el 30% del LCOH) para la electrólisis PEM es indispensable con el fin de situar al país en la posición de exportador neto de hidrógeno verde, lo que significa, según la bibliografía especializada actualizada, llegar a valores de LCOH (levelized cost of hydrogen) que no superen U\$S 1,4/kg H₂³.

Palabras clave: ciclo de hidrogeno, hidrógeno, hidrógeno verde, energía renovable, vector de energía, electrólisis de agua, electrólisis PEM, LCOH.



"Sí, mis amigos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de lo que está formada, usados por separados o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz [...] El agua será el carbón del futuro."

Julio Verne, *La Isla Misteriosa*, 1874.

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1</i>	<i>Objetivos marcados por la Comisión Europea.</i>
<i>Tabla 2</i>	<i>Propiedades del hidrógeno.</i>
<i>Tabla 3</i>	<i>Capacidades máximas de almacenamiento (% m-m) reportadas para distintos métodos químicos y físicos de almacenamiento de hidrógeno.¹⁸⁵</i>
<i>Tabla 4</i>	<i>Balance termodinámico de la electrólisis de agua a diferentes temperaturas y 1 atm.</i>
<i>Tabla 5</i>	<i>Parámetros de los colectores de corriente para electrólisis del agua PEM.²³</i>
<i>Tabla 6</i>	<i>Resultados históricos de los diferentes electrocatalizadores utilizados en electrólisis de agua PEM.</i>
<i>Tabla 7</i>	<i>Resumen de las principales tecnologías de electrólisis de agua.</i>
<i>Tabla 8</i>	<i>Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de electrólisis de agua.</i>
<i>Tabla 9</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 1.</i>
<i>Tabla 10</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 2.</i>
<i>Tabla 11</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al estudio de los datos suministrados por McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID) - Elaboración propia.</i>
<i>Tabla 12</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 3.</i>
<i>Tabla 13</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 4.</i>
<i>Tabla 14</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 5.</i>
<i>Tabla 15</i>	<i>Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 6.</i>
<i>Tabla 16</i>	<i>Resumen de datos correspondientes a los distintos escenarios propuestos.</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 Evolución del consumo mundial de energía (EJ) por fuente primaria.*
- Figura 2 Emisiones mundiales de CO₂ (miles de millones de toneladas métricas).*
- Figura 3 Emisiones de CO₂ por escenario (Histórico, Tendencial y Aspiracional 2050).*
- Figura 4 Proyección de emisiones de CO₂, del escenario aspiracional 2050.*
- Figura 5 Izquierda: Principales hipótesis para el escenario aspiracional en los distintos sectores de consumo. Derecha: Potencia a instalar (MW). Escenario tendencial (arriba), y aspiracional (abajo)*
- Figura 6 Resumen de la “Hoja de Ruta del Hidrógeno verde en Uruguay, MIEM 2022.*
- Figura 7 Gráfico del tiempo de descarga vs capacidad de almacenamiento de distintos vectores energéticos.*
- Figura 8 Cambio en la demanda de energía primaria anual desde 2011 a 2021.*
- Figura 9 Crecimiento sostenido de las fuentes renovables en la generación de potencia a nivel mundial.*
- Figura 10 Perfil diario de demanda de energía eléctrica y de generación a partir de fuentes renovables en Uruguay. Elaboración propia.*
- Figura 11 Demanda de producción de hidrógeno por sectores.*
- Figura 12 Izquierda: esquema de generación de hidrógeno molecular a partir de fuentes no renovables. Derecha: esquema de generación de hidrógeno molecular a partir de fuentes renovables.*
- Figura 13 Clasificación de hidrógeno según método de producción y emisiones de CO₂ asociadas y porcentajes de producción global asociados.*
- Figura 14 Resumen de principales tipos de producción y usos de hidrógeno.*
- Figura 15 Generación por fuente del 12 al 15/8/2023.*
- Figura 16 Ciclo del hidrógeno (esquema).*
- Figura 17 Usos del hidrógeno en distintos sectores como fuente de energía (esquema).*
- Figura 18 Ciclo del hidrógeno (esquema simplificado).*
- Figura 19 Ciclo de Hidrógeno.*
- Figura 20 Ciclo de Hidrógeno: purificación.*
- Figura 21 Esquema de sistema de purificación.*
- Figura 22 Clasificación de compresores.*
- Figura 23 Tipos de aplicación del almacenamiento de hidrógeno.*
- Figura 24 Tipos de almacenamiento de hidrógeno.*
- Figura 25 Izquierda, carrier de Kawasaki para transporte de hidrógeno líquido. Derecha: trailer criogénico.*
- Figura 26 Ejemplo de diseño de una unidad para el almacenamiento basado en materiales. 1- contenedor, 2- material de almacenamiento, 3- filtro de gas, 4- conector de gas, 5- aletas transversales, 6- unidad de intercambio de calor enfriado con agua.*
- Figura 27 Esquema de la electrólisis del agua.*
- Figura 28 Termodinámica de la electrólisis del agua. Izquierda: influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del agua a 1 bar. Derecha: Dependencia del voltaje reversible y termoneutro con la temperatura a 1 bar.*

- Figura 29 Representación del diagrama de una celda electrolítica fuera del equilibrio ($I \neq 0$).
- Figura 30 Representación del diagrama de una celda electrolítica fuera del equilibrio ($I \neq 0$).
- Figura 31 Esquema de electrólisis alcalina.
- Figura 32 Esquema de electrólisis de óxido sólido (SOE).
- Figura 33 Esquema de electrólisis microbiana.
- Figura 34 Esquema de electrólisis PEM.
- Figura 35 Sistema de electrólisis PEM: a) sistema completo, b) el stack PEM, c) componentes: 1-placa bipolar, 2-ánodo, colector de corriente, 3-MEA, 4-ánodo, colector de corriente
- Figura 36 Esquema detallado de componentes de celda
- Figura 37 (a) Desglose de costos del sistema PEM. (b) Desglose de costos de la celdas para electrólisis PEM de agua.
- Figura 38 Número de reportes sobre OER y HER desde 2005 para electrólisis PEM de agua.
- Figura 39 Modelo para la evolución y corrosión de oxígeno en electrodos de Ru y RuO₂. Reimpreso de la referencia, con permiso de ECS.
- Figura 40 Performances relativas entre las tecnologías de electrólisis AEL, PEM y SOE.
- Figura 41 Gráfico proyección de costo marginal de energía.
- Figura 42 Ciclo de hidrógeno, con las etapas simuladas y estudiadas en el presente trabajo.
- Figura 43 Resultado simulador para electrolizador PEM.
- Figura 44 Datos de simulación de equipo para tratamiento de agua.
- Figura 45 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 1.
- Figura 46 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 2.
- Figura 47 Costo nivelizado de energía (basado en el 5% WACC, no incluye costos de transporte). Adaptado de: McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID).
- Figura 48 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 3.
- Figura 49 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 4.
- Figura 50 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 5.
- Figura 51 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 6.
- Figura 52 Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 7 y 8.
- Figura 53 Gráfico de relación de consto de electrolizador con la potencia instalada.
- Figura 54 Relación del LCOH con el valor WACC para los escenarios 1, 2, 3 y 4. Elaboración propia.
- Figura 55 Relación del LCOH con el valor FC en horas de funcionamiento por año. Elaboración propia.
- Figura 56 Esquema de exportadores e importadores netos de hidrógeno verde a nivel mundial (estimado a 2030)
- Figura 57 Gráfica de evolución del costo de hidrógeno verde en Uruguay.

1- INTRODUCCIÓN

En el panorama energético mundial actual, la energía se ha convertido en un tema sociopolítico fundamental. Así, la competitividad, y la productividad de la economía, y por lo tanto el crecimiento y el bienestar dependen directamente de la energía⁴.

El momento económico actual se caracteriza por necesidades energéticas crecientes, precios elevados de las materias primas, en un escenario mundial de responsabilidad ambiental y globalización crecientes.

Durante el siglo XX la disponibilidad de los combustibles de origen fósil ha supuesto el gran motor de desarrollo. Sin embargo, el uso de estos combustibles ha supuesto, al mismo tiempo, un impacto muy negativo para el ambiente, provocando un incremento exponencial de la emisión de los gases de efecto invernadero (GEI) y poniendo en peligro, por otro lado, el abastecimiento energético debido al agotamiento de las reservas mundiales.

1.1- Escenario energético actual

La demanda energética mundial sigue aumentando en forma sostenida: el consumo final mundial en 1971 fue de 4.244 Mtoe, para 1990 alcanzaba los 6.262 Mtoe, mientras que para 2016 ese número llegó a 9.555 Mtoe y a 14.221 Mtoe en 2021¹, respectivamente. Nuestro país no escapa a esa tendencia y en 1990 se registró una demanda de 2.566 ktoe, que pasó a ser de 5.085 ktoe en 2016 y 5.644² ktoe, en 2021, respectivamente.

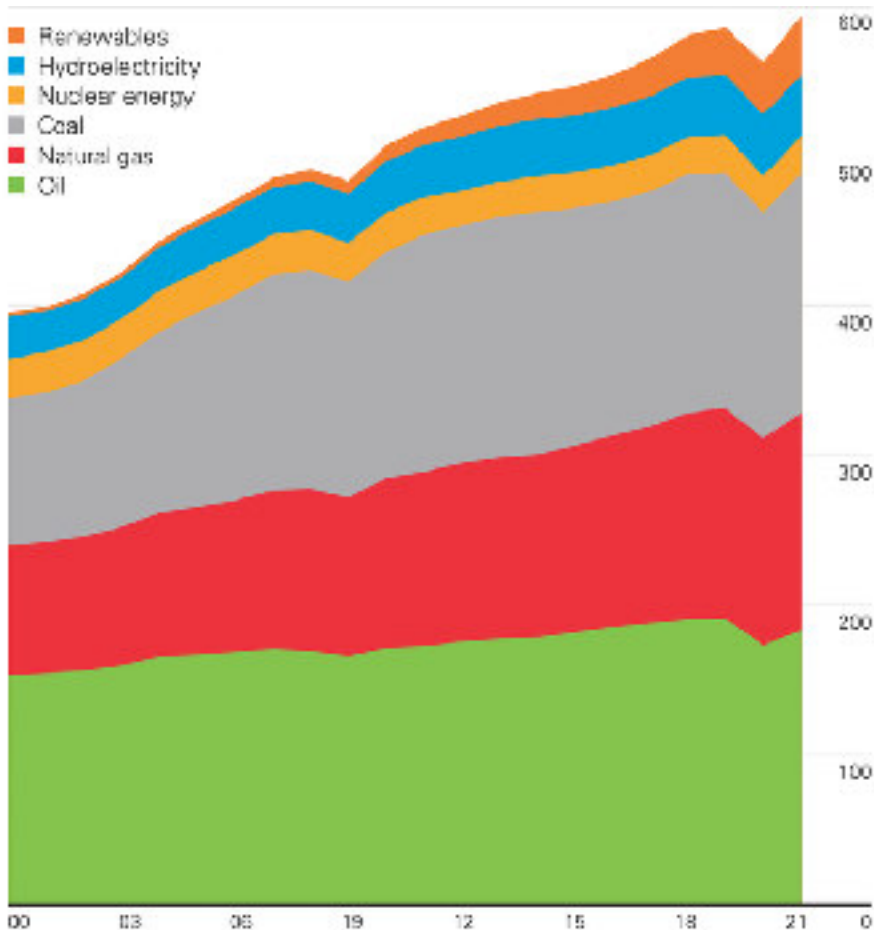


Figura1: Evolución del consumo mundial de energía (EJ) por fuente primaria⁵.

En 2018 la demanda de energía en todo el mundo creció un 2,3% con respecto al 2017, y ese fue su ritmo más rápido de crecimiento en esta década; un rendimiento excepcional impulsado por una economía global robusta, sumado a temperaturas extremas que requieren mayor calefacción y refrigeración. En marzo de 2019 el Dr. Fatih Birol, director ejecutivo de la Agencia Internacional de Energía (AIE)⁶ decía: “Hemos visto un aumento extraordinario en la demanda mundial de energía en 2018, creciendo a su ritmo más rápido en esta década”, como lo muestra la figura 1.

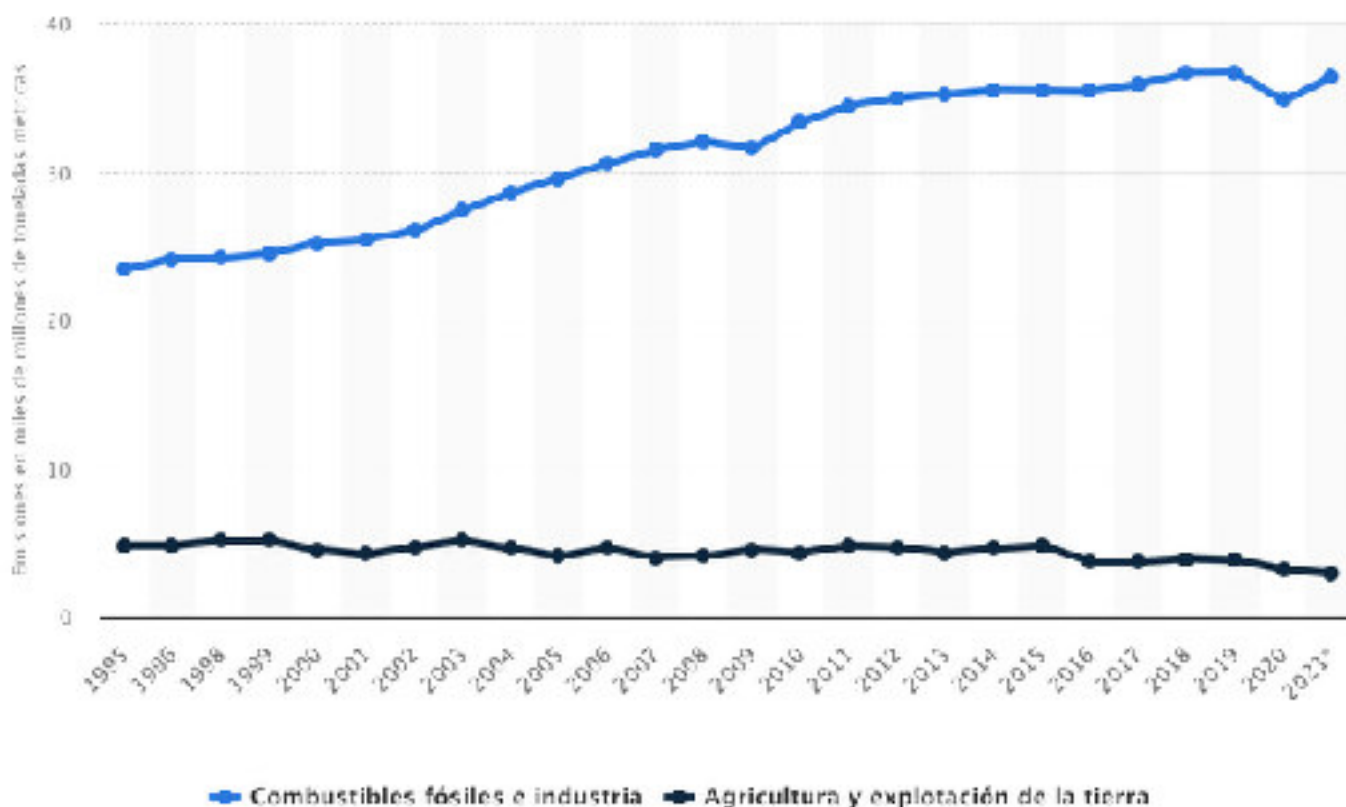


Figura 2: Emisiones mundiales de CO₂ en miles de millones de toneladas métricas⁷.

Sin embargo, ya desde fines de los años 80, el efecto de la producción energética a gran escala comenzó a ser motivo de preocupación ambiental, debido a que el uso de estos recursos fósiles suponen una gran amenaza para el clima del planeta, tal como lo muestra la figura 2 debido al aumento sostenido de emisiones de CO₂. Como consecuencia de lo antes mencionado, se observó que el modelo energético basado en combustibles fósiles presenta serios problemas de sustentabilidad, dado que por su propia naturaleza, se trata de recursos finitos y agotables. Otro aspecto relevante es que estos recursos se encuentran localizados en unos pocos países del mundo, especialmente en el medio oriente, donde se concentran el 64% de las reservas mundiales. Esto supone una gran inestabilidad debido a la dependencia directa del precio del crudo a la situación geopolítica de esa región.

Al mismo tiempo, la energía eléctrica sigue afirmándose como el “combustible” del futuro, con un aumento de la demanda mundial del 4% en 2018 alcanzando más de 23.000 TWh y 24.700 TWh en 2021. Este rápido crecimiento la lleva hacia una participación correspondiente al 20% del consumo final total de energía. El aumento en la generación de energía eléctrica fue responsable de un poco más de la mitad del crecimiento de la demanda de energía primaria.⁸

Según las proyecciones de las Naciones Unidas, la población mundial pasará de los 7 mil millones en 2011, a más de 10 mil millones para dentro de 90 años.

Por otro lado, como resultado del mayor consumo de energía, las emisiones de dióxido de carbono (uno de los principales gases de efecto invernadero) asociadas, también aumentaron de 22.400 millones de toneladas en 1990 a 35.800 millones en 2013 y llegaron a 36.300 millones de toneladas en 2021, lo que muestra un incremento aproximado del 60%.

El aumento de las emisiones de CO₂, como muestra la figura 2 y de otros gases de efecto invernadero (GEI), ha llevado a que la temperatura promedio mundial se encuentre actualmente 0,8 °C por encima de los niveles preindustriales.

Con excepciones solo en 2009 (debido a la recesión económica mundial) y 2021 (por la pandemia por COVID-19), estas emisiones totales de CO₂ aumentan en forma sostenida en el tiempo.

Dada esta situación, en febrero de 2005 entró en vigor el “Protocolo de Kioto”, que por primera vez estableció objetivos de reducción de emisiones netas de gases de efecto invernadero para los principales países desarrollados. Se acordó que las emisiones de los países industrializados deberían reducirse, al menos un 5% por debajo de los niveles de 1990 en el período 2008-2012.

Luego, en 2015, en Europa se firmó el “Acuerdo de París” contra el cambio climático con el claro objetivo de limitar el aumento de la temperatura global media por debajo de los 2 °C.

El Acuerdo de París (AP) es un tratado internacional sobre el cambio climático jurídicamente vinculante. Fue adoptado por 196 Partes en la COP21, la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en París, el 12 de diciembre de 2015 y entró en vigor el 4 de noviembre de 2016.

Para conseguir esto, el sistema energético global debe cambiar drásticamente: se debe pasar de un modelo basado en combustibles fósiles a un modelo basado en energías renovables y una mejora en la eficiencia energética.

En este escenario las energías renovables son reconocidas como la alternativa más viable para solucionar la vez a creciente demanda de energía, el acceso de poblaciones aisladas y los consiguientes problemas asociados con el uso de combustibles fósiles, tales como su ineficiencia operacional, sus reservas limitadas y el aumento de la contaminación ambiental que su uso supone.

En base a estos requerimientos planteados, en 2016 la Unión Europea presentó el paquete denominado: “Energía Limpia para todos los europeos”, que contiene propuestas y medidas para acelerar la transición energética hacia una energía limpia que permita mantener un sistema energético seguro y competitivo que cumpla con los requerimientos del consumidor final a precios asequibles en favor del crecimiento y la creación de empleo⁹.

Los objetivos marcados por la Comisión Europea se muestran en la tabla 1:

	OBJETIVOS COMISION EUROPEA		
Objetivos 2020	20% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990	20% de energías renovables en la UE	20% de mejora de eficiencia energética
Objetivos 2030	40% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990	32% de energías renovables en la UE	32,5% de mejora de eficiencia energética
Objetivos 2050	85-90% reducción de emisiones de GEI frente a niveles de 1990		

Tabla 1: Objetivos marcados por la Comisión Europea⁵.

El nuevo modelo energético tiene como elementos centrales: la electrificación, la máxima integración de las energías renovables en el mix energético, y la eficiencia energética con las garantías necesarias para su suministro.

A nivel nacional, cumpliendo con la invitación incluida en el Acuerdo de París (AP), la estrategia climática a largo plazo (ECLP) de Uruguay incluye un escenario aspiracional de neutralidad de CO₂ para el 2050 y escenarios de estabilidad de emisiones de CH₄ y N₂O, (estos dos últimos gases fuertemente ligados a la producción de alimentos¹⁰). Esta estrategia es parte de un proceso de construcción e implementación de una política de estado en cambio climático y su elaboración fue liderada por el Grupo de Coordinación del Sistema Nacional de Respuesta al Cambio Climático. Aumentar la capacidad de adaptación y resiliencia frente a inundaciones, sequías y tormentas, y al mismo tiempo diseñar e implementar acciones para promover una economía baja en carbono se puede conseguir sólo con un trabajo coordinado y una mirada transversal¹⁰. (ANEXO 6)

Con los datos históricos por sector, y los cambios necesarios es posible establecer un escenario tendencial y un escenario aspiracional nacional, como se muestra en la figura¹⁰ 3:

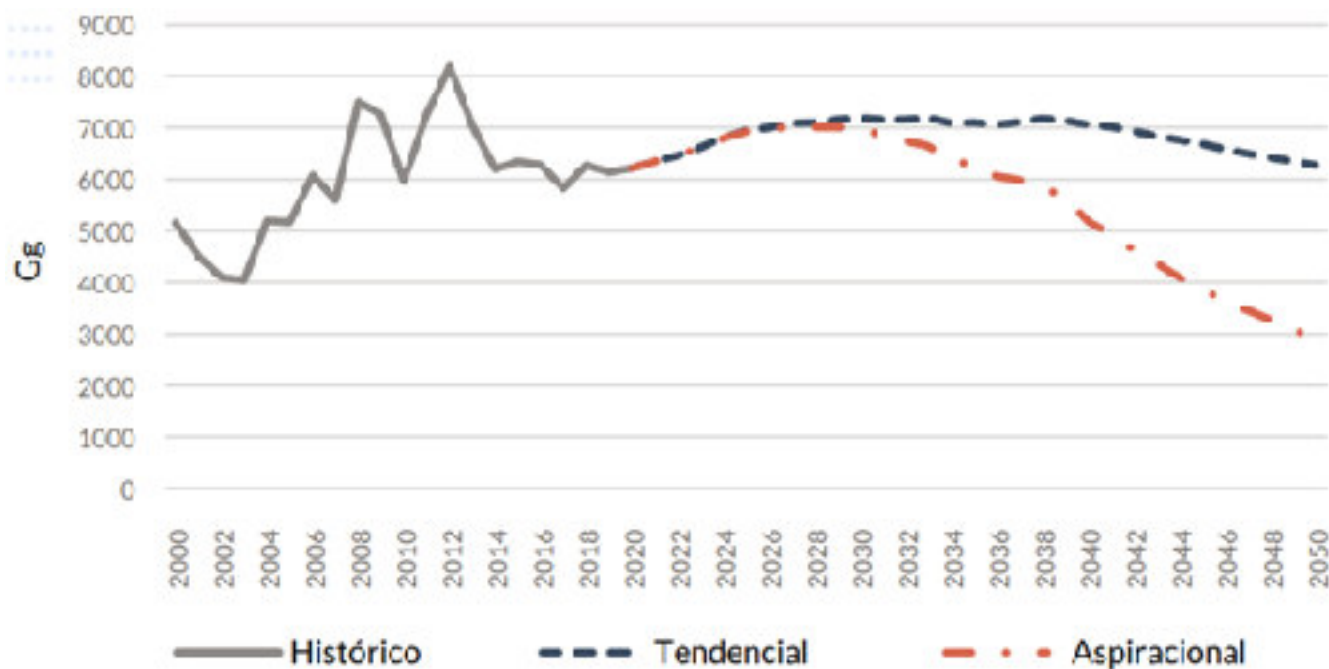


Figura 3: Emisiones de CO₂ por escenario (Histórico, Tendencial y Aspiracional 2050)¹⁰.

Si el análisis se realiza por sector, se obtiene los siguientes resultados:

En la figura 4 se ve claramente el gran impacto que tiene el transporte en las emisiones totales.

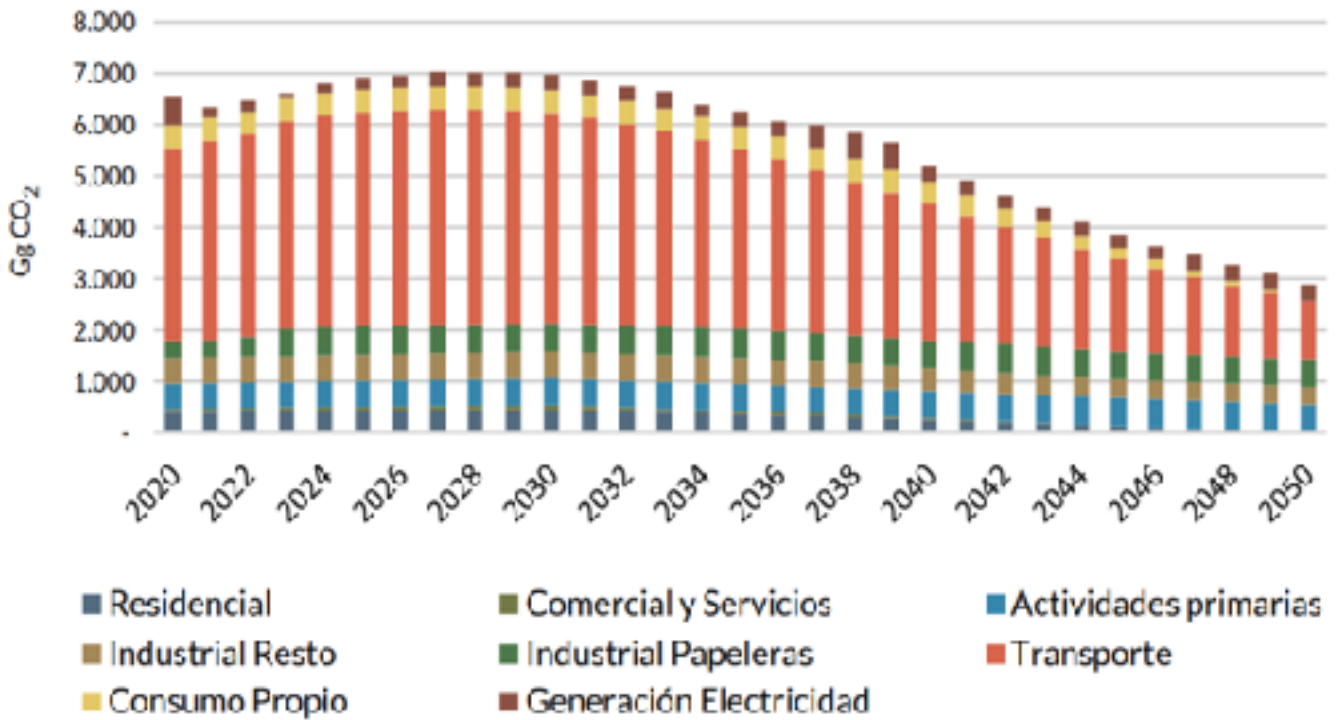


Figura 4: Proyección de emisiones de CO₂, del escenario aspiracional 2050¹⁰.

Las principales medidas para lograr la viabilidad del escenario aspiracional, y la potencia a instalar para cumplir los escenarios tanto tendencial como aspiracional, se muestran en la figura 5:

SECTORES DEL CONSUMO	MEDIDAS
Residencial	A 2050 cero emisiones ¹⁴
Comercial y Servicios	A 2045 cero emisiones ¹⁵
Industria (química y otras)	A 2040 el transporte interno es cero emisiones A 2045 cero emisiones ¹⁶ en generación de vapor y calor directo, a excepción de sectores duros ¹⁷
Consumo propio de la refinería	A 2050 se deja de refinar petróleo crudo
Transporte	A 2035 todos los vehículos nuevos de pasajeros son cero emisiones A 2040 los vehículos nuevos de carga de menor capacidad ¹⁸ son cero emisiones A 2045 todos los vehículos nuevos de carga son cero emisiones

¹⁴ La sustitución de los fuentes fósiles en medida con electricidad, si bien puede provenir de otras fuentes como biomasa en algunos usos (ej. uso industrial en la calefacción). Esta medida presenta un gran desafío por las características actuales de consumo residencial de energía para cocción y calefacción.
¹⁵ Idem. Q. 1 en generación de vapor industrial.
¹⁶ Carga de petróleo en refineros y fuel oil en petrolio.
¹⁷ Vehículos con Peso bruto total (PBT) mayor a 7.5ton.

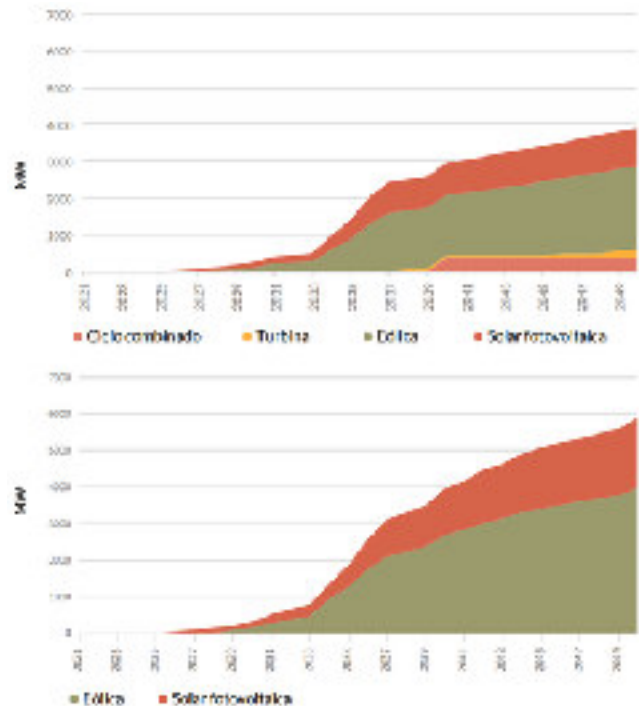


Figura 5: izquierda: Principales hipótesis para el escenario aspiracional en los distintos sectores de consumo. Derecha: Potencia a instalar (MW). Escenario tendencial (arriba), y aspiracional (abajo)¹⁰.

En resumen, como instrumento de planificación en el largo plazo, la ECLP facilitará la elaboración e implementación de objetivos y acciones de mediano y corto plazo que se incluirán en las sucesivas Contribuciones Determinadas a nivel Nacional (CDN) de Uruguay. El proceso de elaboración de la ECLP fue liderado, como se dijo, por el Grupo de Coordinación (GdC) del Sistema Nacional de Respuesta al Cambio Climático y variabilidad (SNRCC), como se detalla en el ANEXO 6¹⁰.

En la figura 6 se resumen las fases establecidas para alcanzar los objetivos planteados. Así, el consumo final de las energías renovables ha aumentado a nivel mundial desde 63 Mtoe en 2000 hasta algo más de 831 Mtoe en 2020, y en Uruguay desde su aparición en 2009, el consumo aumentó de 4 ktoe a más de 3.100 ktoe en 2020^{2 11}. En este contexto, en el año 2022 Uruguay presentó su hoja de ruta de hidrógeno verde H2U, como se ve en la siguiente figura 6.

Fases hoja de ruta.	Fase 1 (2022 - 2025): Desarrollar regulación; desarrollar primeros proyectos piloto; atraer los primeros proyectos a escala de exportación.	Fase 2 (2026 - 2030): Expansión nacional; inicio de los primeros proyectos a escala de exportación.	Fase 3 (+2030): Mercado nacional a gran escala; crecimiento acelerado de exportaciones.
Detalles generales del proyecto.	+1-2 proyectos pequeña escala implementados, proyectos a mayor escala en desarrollo.	+3-4 proyectos de mediana escala (100-200 MW) y +1-2 proyectos a escala.	+ proyectos de mediana escala (100-200 MW) y + proyectos a escala mayor.
Producción (producción de energía o hidrógeno).	<ul style="list-style-type: none"> • 200- 500 MW de capacidad energética de RES en desarrollo. • -50 MW de capacidad de producción H₂ para pequeña escala y 100-300 MW en desarrollo. 	<ul style="list-style-type: none"> • 2-4 GW de capacidad de alimentación de RES. • 1-2 GW de capacidad de producción H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • +50 GW de capacidad de RES. • +10 GW de capacidad de producción de H₂ y derivados.
Demanda (usos finales en movilidad, industria y energía).	<ul style="list-style-type: none"> • +1-2 proyectos pequeña escala implementados en casos de usos transporte (camiones pesados, buses de larga distancia, vehículos agrícolas). • +1 proyectos en desarrollo en syngas (incl. Metanol). 	<ul style="list-style-type: none"> • +1-2 proyectos a escala en desarrollo para syngas. • +Proyectos de transporte doméstico; proyectos de derivados de H₂ para transporte marítimo e fertilizantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • +3-4 proyectos a escala en desarrollo para exportaciones de syngas, H₂ y NH₃. • Más proyectos domésticos a lo largo de sectores (a) transporte, marítimo, fertilizantes, etc.).

Figura 6: Resumen de la “Hoja de Ruta del Hidrógeno verde en Uruguay”, MIEM 2022³.

En este escenario mundial y nacional, y con las ambiciosas, pero al mismo tiempo alcanzables metas de descarbonización planteadas, es urgente promover un cambio sustancial. Las energías renovables y el hidrógeno verde, en particular, surgen como un medio imprescindible para el logro de los objetivos asumidos.

Sin embargo en los sistemas para el aprovechamiento integral de estas energías, en particular de la energía eólica y solar fotovoltaica surgen, por su propia naturaleza intermitente, dificultades asociadas principalmente al almacenamiento de esas energías, para su posterior conversión y uso de acuerdo a la demanda, y no a su generación.

1.2- Papel del hidrógeno en la transición energética

En este nuevo contexto mundial el hidrógeno no solo aparece como una buena alternativa, sino como la mejor conocida, para cumplir la función de almacenar y transportar energía reemplazando a los combustibles fósiles. Más aún en sectores de la economía que resultan difíciles de descarbonizar, como el transporte general y el transporte de carga en particular, y la industria¹¹. El hidrógeno es un vector energético limpio, y de todos los combustibles es el que tiene, por un lado, la máxima relación de energía/peso, aunque al mismo tiempo su relación energía/volumen es la mínima, características que suponen uno de los desafíos tecnológicos a resolver para su uso.

Si bien existen distintos puntos en relación a las tecnologías involucradas para optimizar en cuanto al uso del hidrógeno, éste puede permitir la gestión del aumento de generación y uso de energía eléctrica a partir de energías renovables.

Esta generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables, si bien tiene muchas ventajas, también presenta algunas dificultades.

Entre ellas la intermitencia en la generación de energía tiene un efecto muy importante que requiere de soluciones que permitan asegurar el suministro requerido y continuo de los distintos consumidores finales. Así, como se dijo, el hidrógeno se presenta como el complemento perfecto para las energías renovables entre las opciones conocidas hasta el momento, tal como se ve en la siguiente figura 7.

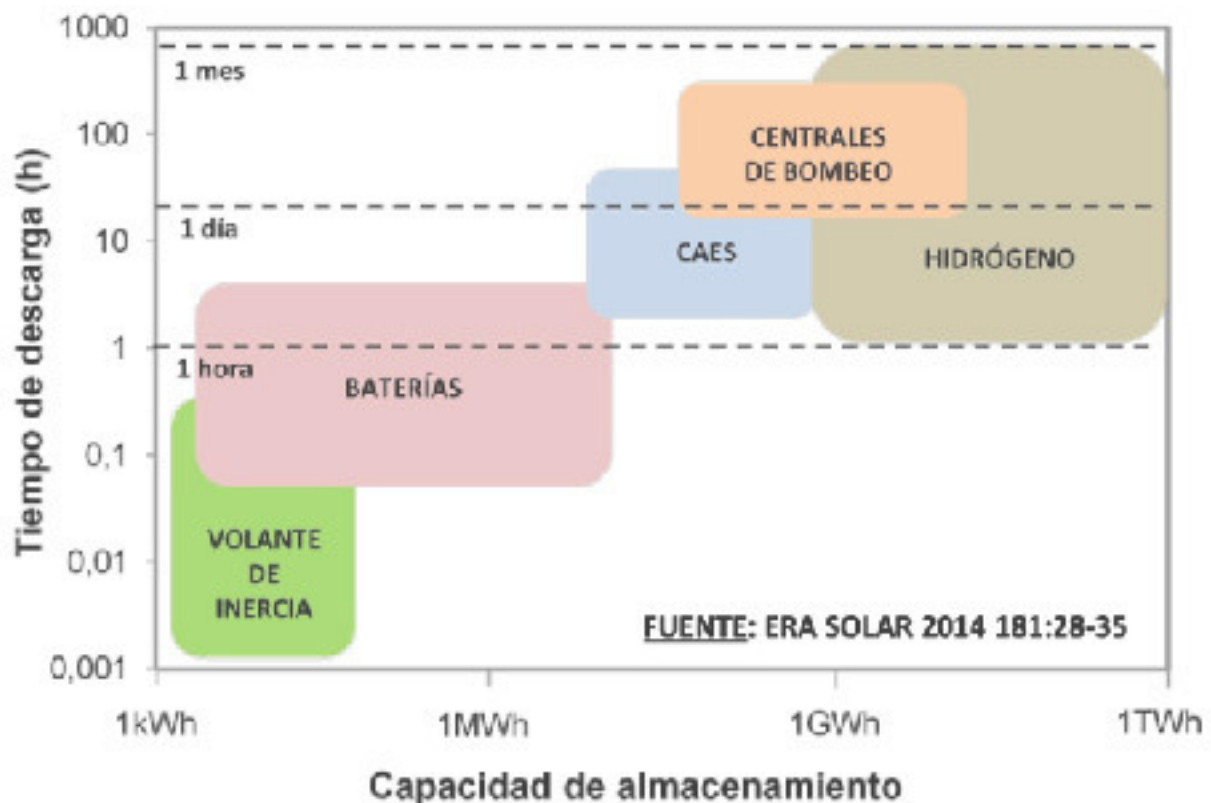


Figura 7: Gráfico del tiempo de descarga vs capacidad de almacenamiento de distintos vectores energéticos ¹².

1.3 - Desarrollo y fundamentos teóricos.

1.3.1- Energías renovables: características y producción.

La demanda energética mundial registra una tendencia creciente desde hace varios años; se ha registrado un aumento sostenido en los últimos años y se espera que aumente 30% para el 2040 con respecto al consumo mundial actual¹³. Luego de la pandemia, el mundo se recupera del COVID-19 y sus repercusiones, y la demanda energética vuelve a crecer.

En 2021 se registra el mayor aumento en la historia. El aumento de la energía primaria alcanzó los 31 EJ, que equivalen a más de 8.610.000 GWh.

Si bien este crecimiento es menos pronunciado que en el pasado, por ejemplo, se registró un aumento del 40% entre el 2000 y el 2017, y aunque se ha visto incluso una baja en la demanda de energía primaria, como lo muestra la figura 8, la expansión constante de la economía y la población mundial, junto con la preocupación por el cambio climático representan los nuevos desafíos para el sector energético a nivel mundial.

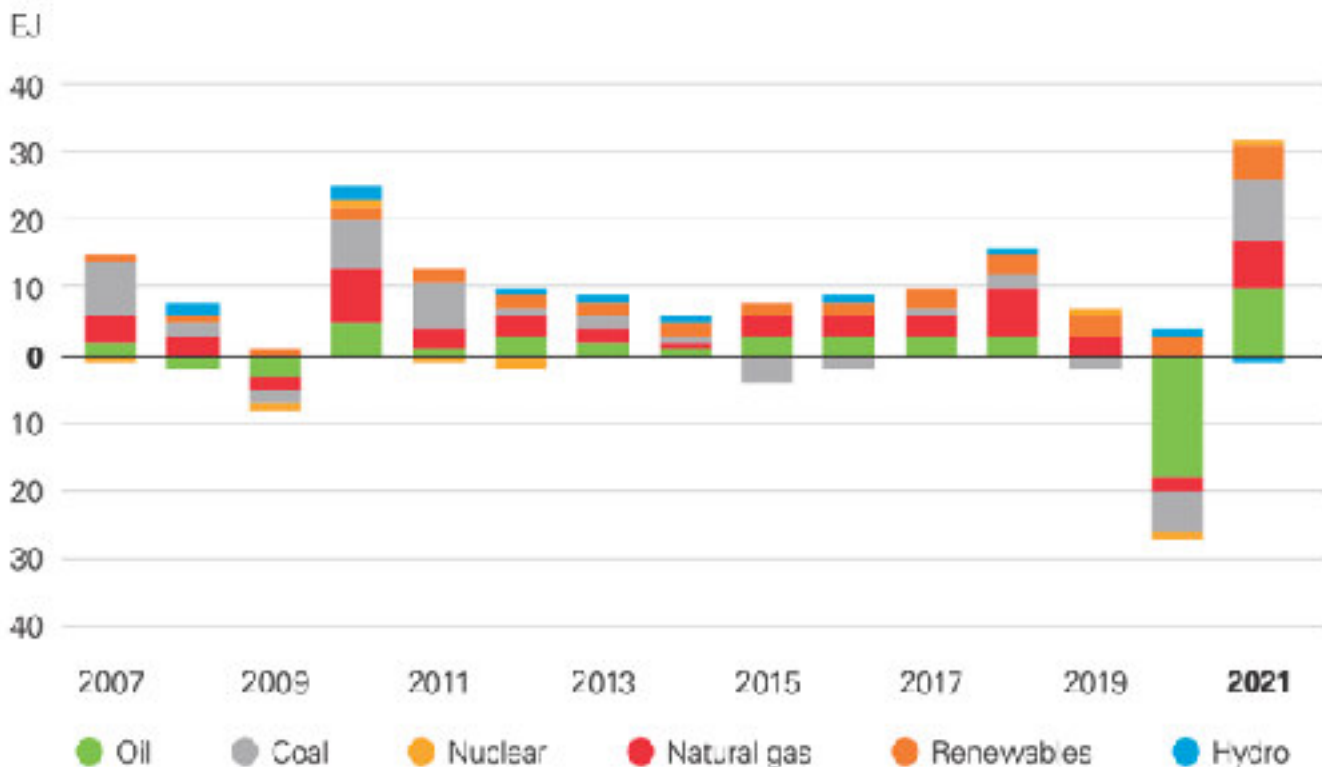


Figura 8: Cambio en la demanda de energía primaria anual desde 2011 a 2021⁵.

La generación de energía eléctrica creció un 6,2% en 2021, un aumento similar al visto en 2010 luego de la crisis financiera. Este aumento sostenido se repite cuando analizamos la generación de potencia con energías renovables, tal como lo muestra la figura 9. En los últimos 2 años, el aumento en las energías renovables supera a la suma del aumento en el carbón y en el gas natural⁴.

La tendencia para los siguientes años es el aumento de la electricidad como uso final de la energía, generada a partir de fuentes renovables y de fuentes que produzcan bajas emisiones GEI¹⁴.

Además de mitigar los efectos del cambio climático, el uso de las energías renovables está muy favorecido por la preocupación de la calidad del aire y la seguridad e independencia energética, entre otros.

Evolución del porcentaje de energías renovables en la generación de potencia a nivel mundial.

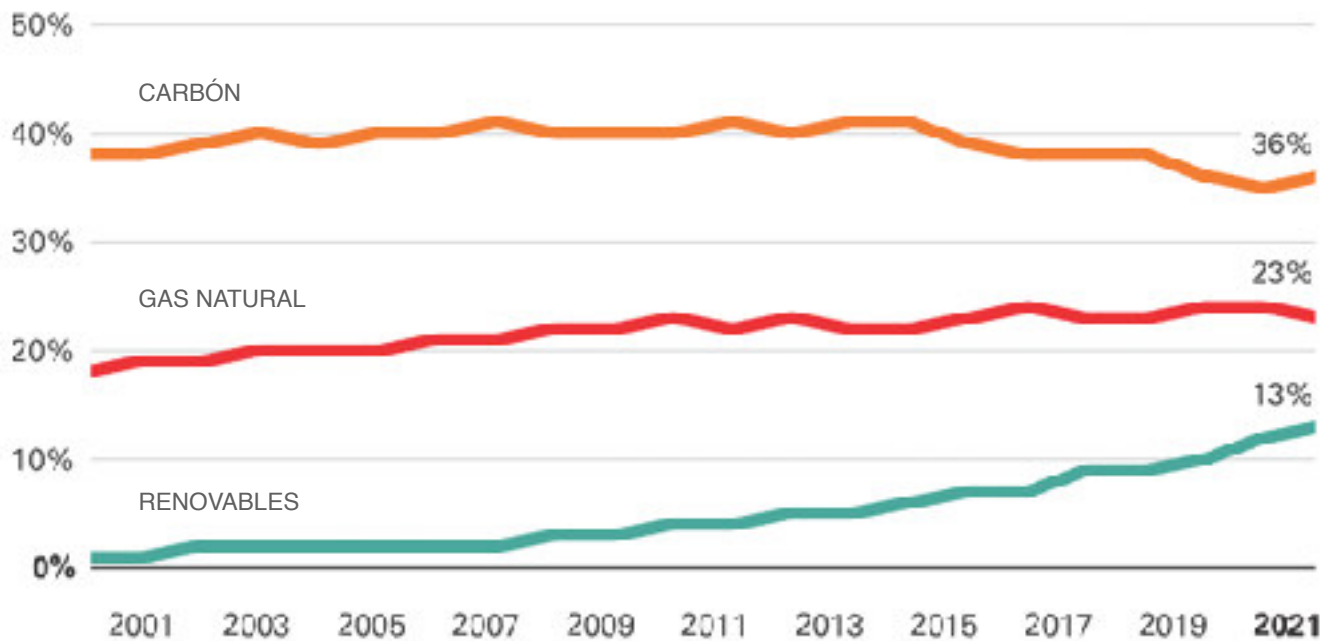


Figura 9: Crecimiento sostenido de las fuentes renovables en la generación de potencia a nivel mundial⁵.

En este sentido, las fuentes sin emisiones tienen una gran oportunidad de reducir los problemas de salud asociados a la contaminación del aire producidas principalmente por la dependencia con los combustibles fósiles en el transporte, la generación de potencia y el sector industrial (en el sector industria y transporte se concentra más de un tercio de las emisiones de gases de efecto invernadero totales, por lo que la conversión en estos sectores resulta de vital importancia).

Por otro lado, la seguridad energética debe lidiar no solo con el carácter finito de las fuentes de energía tradicionales, sino que también debe satisfacer la necesidad de energía eléctrica de 1,2 billones de personas (aproximadamente el 13% de la población mundial) que aún no tienen acceso a ella y que viven principalmente en zonas rurales muchas veces aisladas en países en desarrollo¹⁵.

De esta forma los sistemas de energía distribuidos (DES - por su sigla en inglés: distributed energy systems) y la creciente participación de las energías renovables están cambiando la forma en que los sistemas son planeados, diseñados, desarrollados y operados¹⁶.

Los sistemas DES están basados en la idea de reemplazar total o parcialmente la generación centralizada en las grandes plantas con unidades pequeñas situadas cerca de los consumidores

finales. Este cambio en la forma de generación eléctrica puede acercar más fácilmente la electricidad a las comunidades aisladas¹⁷.

Además de ofrecer una mayor flexibilidad en la generación, de reducir las ineficiencias asociadas a la distribución y la vulnerabilidad de los sistemas, los DES pueden proveer un camino confiable para una transición desde el punto de vista tecnológico, económico y social.

Una de las claves sobre estos sistemas es la inclusión de tecnología de multigeneración, que implica la generación de energía eléctrica a partir de distintas fuentes, incluyendo el uso de energías renovables. De esta forma, facilitando la integración de las renovables a través de sistemas de transformación flexibles es que se pueden crear sinergias entre diferentes fuentes y carriers o vectores, pudiendo así dar respuesta a la demanda de electricidad, calor, combustible y hasta de agua¹⁸.

Entre estos mencionados carriers o vectores, el hidrógeno resulta una solución amigable en cuanto al cambio climático, la contaminación del aire y la seguridad energética.

Por otro lado, aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, no es posible encontrarlo en esta forma elemental en la naturaleza, a excepción del conocido como “Hidrógeno Blanco”, que es el único tipo de hidrógeno que se genera naturalmente y surge en el subsuelo, principalmente por la interacción del agua con las rocas y a través de otro tipo de reacciones químicas. Lejos de representar una barrera, representa una amplia gama de posibilidades porque el mismo puede ser obtenido de fuentes fósiles, biomasa, energía nuclear y a través de las energías renovables^{19 20}.

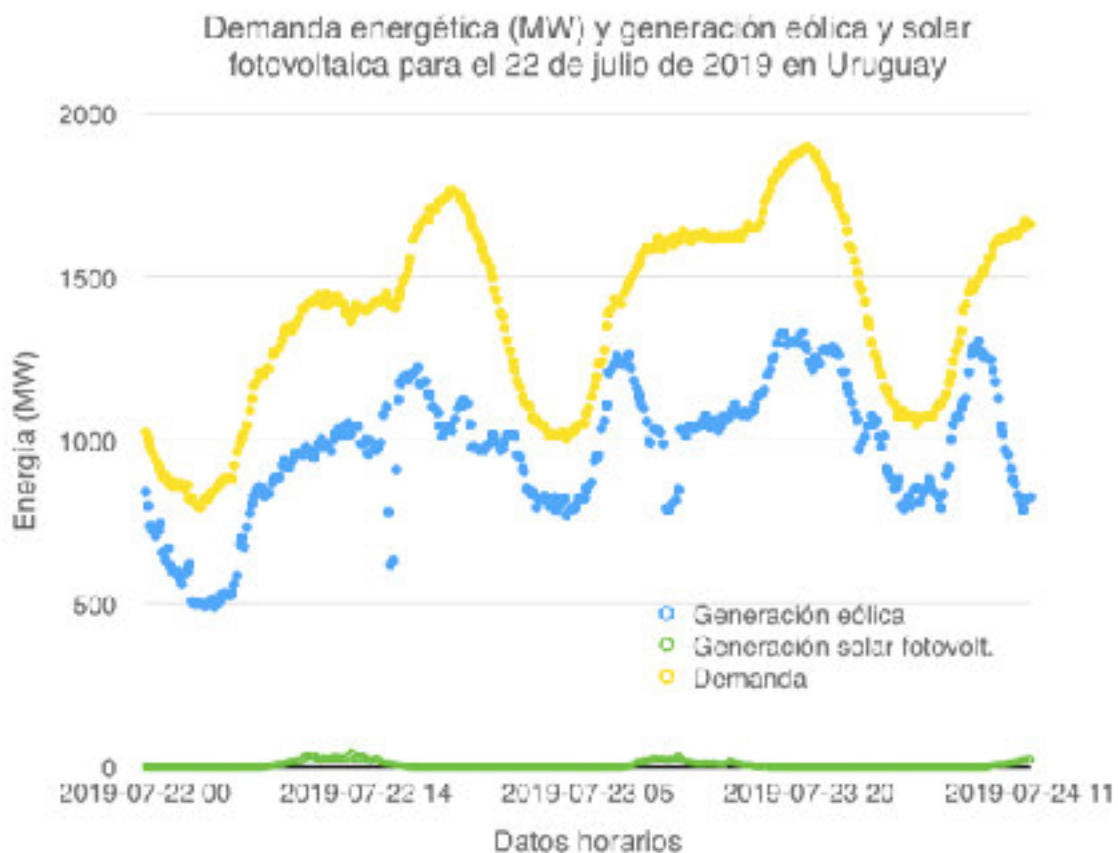


Figura 10: Perfil diario de demanda de energía eléctrica y de generación a partir de fuentes renovables en Uruguay. Elaboración propia²¹.

El hidrógeno como vector energético o como uso directo tiene muchas aplicaciones que van desde su uso directo como combustible (para transporte y unidades de potencia), la industria química (refinería, producción de fertilizantes) y el propio almacenamiento de energía²⁰.

Su uso como vector energético da la posibilidad de balancear la intermitencia y el desfasaje entre las energías renovables y la generación energía eléctrica con la demanda normal²².

Como se ve en la figura 10, los picos en la demanda no siempre coinciden con los picos de generación para las energías renovables, que por su propia naturaleza, tienen perfiles de generación distintos a los perfiles de demanda. Si bien esta información corresponde a Uruguay, se puede extrapolar a otros países y regiones del mundo.

Este desfasaje es muy evidente, en particular, para la energía solar fotovoltaica, en que los picos de generación, al depender directamente de la irradiación solar, se encuentran sobre el mediodía, y sin embargo, los picos de demanda, no coinciden con este horario, como se ve en la figura 10.

1.3.2 - Hidrógeno:

Con el uso del hidrógeno como vector energético, es posible “gestionar” el uso de energía eléctrica generada; es decir que es posible almacenarla y consumirla cuando se necesita y no cuando se produce, sin emisiones de carbono y sólo con agua como subproducto²³.

Esto resulta de mucho interés para el aprovechamiento de los excedentes de energía generada y la posibilidad de aprovecharla en forma desfasada de la generación, tanto en tiempo como en ubicación.

La introducción del hidrógeno en los sistemas con multigeneración como los DES mencionados anteriormente, resulta ser un problema complejo que requiere una aproximación integral para abordarlo.

Desde el punto de vista tecnológico se deben evaluar distintas alternativas para conseguir la mejor configuración. Luego, es necesario el estudio desde el punto de vista económico, ambiental y sociopolítico teniendo en cuenta características específicas como el clima, los medios disponibles y la escala prevista en el contexto específico donde se vaya a implementar.

1.3.2.1- Propiedades del hidrógeno:

En todos los casos el hidrógeno es un vector energético con distintas propiedades que lo hacen útil como combustible, como materia prima o como interfase entre la energía eléctrica y la energía química mediante el proceso conocido como potencia a gas (Power to gas).

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, se encuentra en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales.

No se encuentra disponible en la naturaleza como tal, lo que supone un gran desafío para la llamada “Economía del hidrógeno”^{24 25 26 27}.

En condiciones normales es un elemento gaseoso, reactivo, insípido, incoloro e inodoro. No es contaminante ni tóxico, tampoco es corrosivo ni cancerígeno.

Es más ligero que el aire y tiene una llama invisible. En la siguiente tabla 2 se ven algunas de sus propiedades:

PROPIEDADES	VALOR
Densidad del hidrógeno gas	0,0893 kg/Nm ³
Densidad del hidrógeno líquido	0,0708 kg/L
Densidad energética del hidrógeno gas	10,8 MJ/Nm ³
Densidad energética del hidrógeno líquido	8,495 MJ/L
Punto de ebullición/ Punto de fusión	20,28 K/14,02 K
Poder calorífico inferior	119,972 MJ/kg
Poder calorífico superior	141,890 MJ/kg
Límites de explosión	4-75 % de H ₂ en el aire
Límites de detonación	18,3-59,0 % de H ₂ en el aire
Temperaturas de combustión espontánea	858 K
Capacidad calorífica específica	C _p = 14,33 J/ (kg K)
Capacidad calorífica específica	C _v = 10,12 J/ (kg K)

Tabla 2: Propiedades del hidrógeno²⁸

En el presente, la producción mundial de hidrógeno es aproximadamente 65 millones de toneladas por año⁷, y aproximadamente el 96% es producido a partir de fuentes no renovables, con combustibles fósiles, en particular a través del reforming ^{29 30} de metano con vapor, que es un proceso con una eficiencia media de 74-85% y un costo aproximado entre 1 - 2,1 U\$/ kg H₂. Con estos procesos se obtiene un hidrógeno de menor calidad y pureza que en los procesos electrolíticos, por ejemplo.

El hidrógeno producido es utilizado principalmente en aplicaciones industriales, producción de fertilizantes, procesos de refinería de petróleo, industria petroquímica, celdas de combustible y en industrias químicas, como se ve en la figura 11:

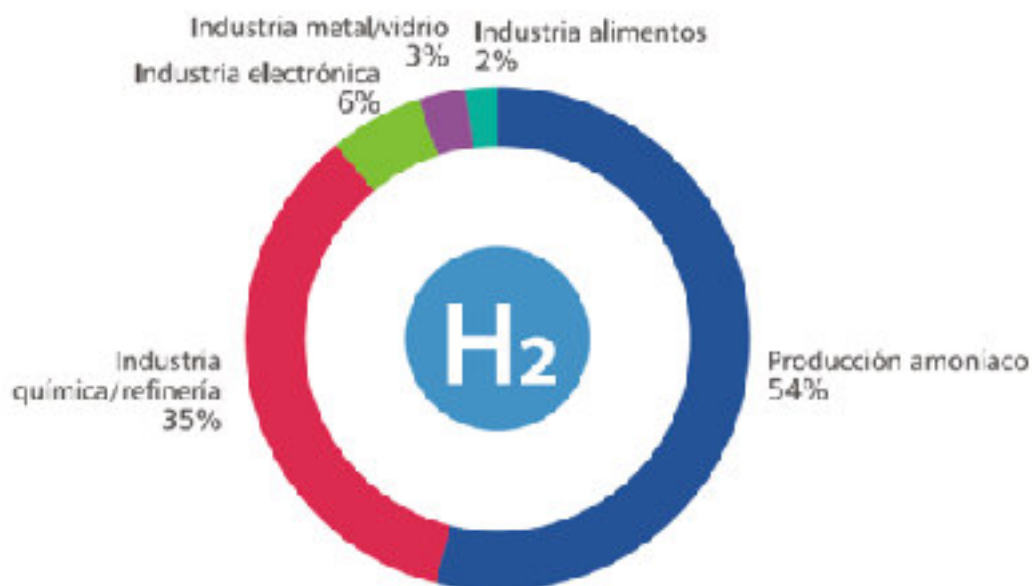


Figura 11- Demanda de producción de hidrógeno por sectores³¹.

El hidrógeno es sin duda alguna, un vector energético muy eficiente; es mucho más energético que otros combustibles: 1 kg de H₂ (140 MJ/Kg), tiene más de 2 veces más energía que 1 kg de combustible sólido común (50 MJ/Kg)³² y se puede almacenar en medios físicos, sólidos y otros compuestos, como se expone más adelante.

Puede obtenerse de distintas fuentes o materias primas, incluyendo el agua, a través de variadas técnicas, y a la vez puede ser utilizado en distintos procesos. Se espera que durante los siguientes años el hidrógeno sea un medio indispensable para mitigar el avance del cambio climático, en particular para disminuir las emisiones asociadas al sector de transporte³³.

1.3.2.2- Producción de hidrógeno:

Existen distintas formas de producción de hidrógeno en la actualidad.

En la siguiente figura 12 se muestran las formas de producción de hidrógeno a partir de fuentes no renovables y fuentes renovables. El esquema muestra para cada caso la energía primaria, la secundaria y las distintas tecnologías utilizadas para la producción.

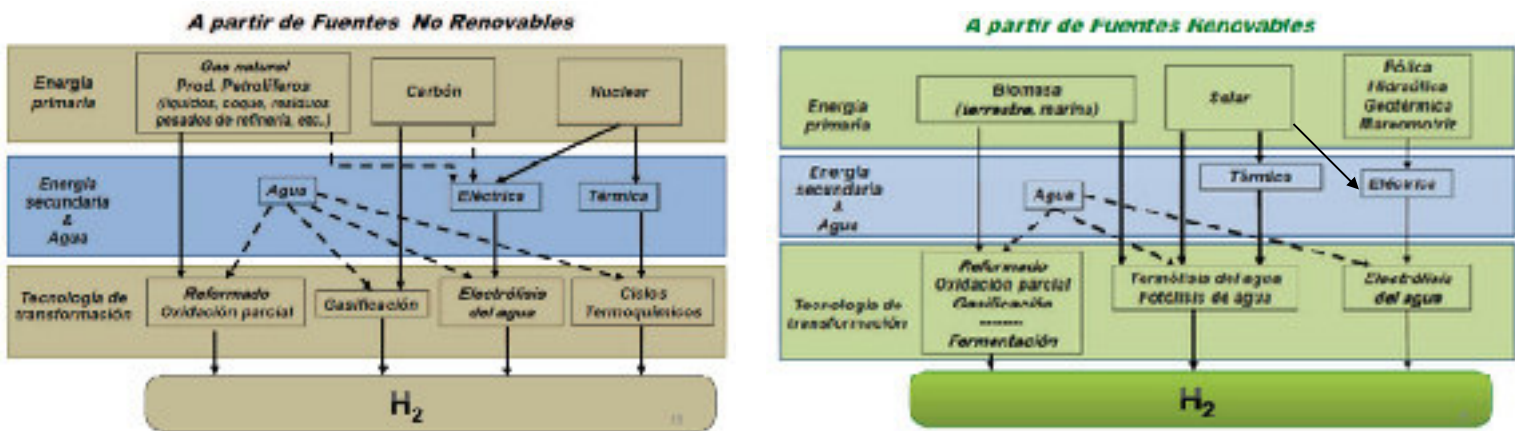


Figura 12: Izquierda: Esquema de generación de Hidrógeno molecular a partir de fuentes no renovables. Derecha: Esquema de generación de Hidrógeno molecular a partir de fuentes renovables³⁴.

De esta forma es que surge la siguiente clasificación de hidrógeno según su forma de producción y de su fuente, como se ve en la figura 13:

HIDRÓGENO	PRODUCCIÓN A PARTIR DE:	EMISIONES DE CO ₂ ASOCIADAS	Costo (U\$/kg H ₂)	% H ₂ producción global actual
NEGRO	Carbón (gasificación) o hidrocarburos pesados	19 kg de CO _{2e} por kg de H ₂ producido	1,2 - 2,1	23 %
GRIS	Gas natural u otros hidrocarburos ligeros (CH ₄ o GLP) mediante procesos de reformados	9 kg de CO _{2e} por kg de H ₂ producido	1 - 2,1	75 %
AZUL	Gas natural, similar al anterior pero con técnica de captura, uso y almacenamiento de carbono	1,5-4 kg de CO ₂ por kg de H ₂ producido (Captura de aprox. 85% de CO ₂ emitido)	1,5 - 2,9	En desarrollo
VERDE	Electricidad “renovable” y agua - <i>ELECTROLISIS</i>	0 kg de CO ₂ por kg de H ₂ producido	3,6 - 5,8	2 %

Figura 13: Clasificación de hidrógeno según método de producción y emisiones de CO₂ asociadas y porcentajes de producción global asociados³⁵.

Es importante notar que como se dijo, si bien el hidrógeno es un elemento abundante, no se presenta aislado como tal en la naturaleza (a excepción del hidrógeno blanco), sino que está combinado mayormente con oxígeno y carbono, por lo que es necesario separarlo. Para que este proceso ocurra, es necesario el consumo de energía.

Existen varias formas de obtener el hidrógeno molecular ya sea desde la biomasa, los combustibles, las energías renovables, incluyendo el reforming del metano, la vía electroquímica e incluso la bioquímica.

Reforming: el reformado de gas natural con vapor de agua es la tecnología más madura a la vez que es el proceso más común de obtención del hidrógeno en la actualidad a nivel mundial³⁶. Consiste en una reacción catalizada de metano con vapor para producir “syngas” (ec. 1), que es una mezcla de H₂ y CO. Usualmente esta reacción ocurre con un catalizador (Ni) en un rango de temperatura entre (700 y 900) °C y una presión entre 3-25 bar respectivamente.

Luego, para obtener más hidrógeno, el syngas pasa por una corriente de agua-gas (ec. 2)



Usualmente las unidades de reforming se usan para operar a gran escala, 150-300 MW, para abastecer a las refinerías y las industrias químicas y con la madurez actual de esta tecnología se alcanzan eficiencias del 70-85%²⁰.

Sin embargo en el presente se están adaptando unidades para escalas menores, en particular para permitir su uso en el transporte. En estos micro reformers se ha identificado que los metales

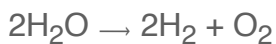
nobles como el Pt, Pd y Rh son más activos, más resistentes al sulfuro y tienen mejor desempeño con respecto a las deposiciones de coque que los de Ni^{37 38 39}.

Los desafíos para estos sistemas tienen que ver con la sensibilidad a la deposición de partículas en las superficies (fouling), la caída de presión y dificultades de sellado que se espera que sean resueltas en un futuro cercano con la investigación correspondiente en los materiales y el diseño de los equipos.

Electrólisis: este proceso electroquímico consiste en separar el hidrógeno y el oxígeno presentes en el agua utilizando energía eléctrica (ec. 3).

El electrolizador es una celda electrolítica compuesta por un cátodo, un ánodo y un electrolito que sirve para el transporte de los iones. El proceso se basa en la transferencia de electrones a través de un circuito eléctrico y las especies iónicas a través del electrolito, desde el ánodo (donde ocurre la oxidación) hacia el cátodo (donde ocurre la reducción)⁴⁰.

Actualmente hay 4 principales tecnologías para la electrólisis: alcalina (AEL), con una membrana polimérica (PEM), las celdas electrolíticas de óxido sólido (SOEC) y la electrólisis de intercambio aniónico (AEM), que se diferencian en el material del electrolito, la eficiencia y las condiciones de operación, como se expone más adelante.



ec. 3

Entre las tecnologías mencionadas, la más madura corresponde a los electrolizadores alcalinos. Éstos utilizan una solución de hidróxido de sodio o potasio (20-40% en peso) como electrolito y operan a temperaturas entre (60 y 90) °C con una eficiencia del 70-80%³⁷. Son utilizados para la producción de fertilizantes.

Las PEM, electrólisis de membrana polimérica por otro lado, tienen un electrolito sólido y ácido (membrana de Nafion®), y se necesita un catalizador noble para que la reacción proceda. Los más usados son el Pt y el Ir. Tienen una eficiencia del 65-80% y sus temperatura normal de trabajo está entre los (25-80) °C.

La tecnología PEM tiene como ventaja, frente a los otros tipos de electrólisis, su alta densidad de potencia, la pureza del hidrógeno producido, la velocidad de obtención y su capacidad de operación en un rango más amplio y con presiones más elevadas que las alcalinas. Sin embargo aún se ven limitadas por la vida útil de la membrana y el costo del catalizador¹⁹.

Por otro lado las SOEC, con un electrolito sólido cerámico son consideradas como unidades de electrólisis de alta temperatura dado que su reacción ocurre a (700-900) °C, con lo que logra conseguir eficiencias de hasta 90%.

En el presente, a pesar de lo prometedor de este tipo de electrólisis, las SOEC al igual que la AEM son las tecnologías menos maduras y aún se encuentran en escala de laboratorio, mientras que la electrólisis alcalina y las PEM se encuentran disponibles comercialmente a escala MW⁴¹.

Desde el punto de vista económico aún hay mucho camino por recorrer. Por ejemplo si consideramos 27 €/MWh para el gas natural en Europa, el costo por producir hidrógeno a partir

del reforming de metano es aproximadamente 1,6 €/kg, lo que resulta de 2 a 5 veces menor que los costos de electrólisis a los valores actuales.

Estos números dejan en evidencia la necesidad de mejorar desde el punto de vista económico la electrólisis para así poder competir con las otras opciones⁴².

Gasificación: es la conversión termo-química de materiales carbonosos sólidos o líquidos, tanto combustibles fósiles como biomasa principalmente a hidrógeno y monóxido de carbono: syngas. Sin embargo dependiendo de las condiciones de operación y de los reactivos de partida que se utilicen, también se pueden producir cantidades diferentes de: CH₄, H₂S, CO₂ y NH₃⁴³.

Este proceso de gasificación tiene distintas etapas. La primera consiste en el secado (remoción de humedad), luego una descomposición química por el calor en ausencia de oxígeno (pirólisis) con el fin de liberar los componentes volátiles (CH₄, CO y H₂). En el siguiente paso, un ambiente con oxígeno controlado es necesario para la combustión de la materia volátil, que ayuda a aumentar la temperatura y provee el medio para la operación subsecuente.

Finalmente la gasificación termina con las reacciones 4 a 7 entre el carbón, y la fase gaseosa compuesta principalmente por CO₂, H₂O y O₂ a temperaturas de 800-1300 °C⁴³. Luego, dependiendo del uso final que vaya a tener, pueden seguir procesos de purificación, si va a ser utilizado como combustible o materia prima para el proceso de metanización (síntesis de gas).



Los gasificadores pueden clasificarse según una variedad de características, como son la temperatura y el tipo de lecho, la presión, el flujo de oxidante a través del equipo y las formaciones de cenizas. Los más convencionales consideran flujo de arrastre, lecho fijo y lecho fluído. En la actualidad los de arrastre son la alternativa más eficiente, tienen el menor impacto ambiental y la mayor capacidad de producción. Por lo anterior se encuentran en la mayoría de las plantas de syngas. Esta tecnología se caracteriza por operar a altas temperaturas (1100-1500 °C)⁴⁴, lo que permite grandes conversiones en tiempos cortos y evita limitaciones técnicas con la corriente de entrada.

Los lechos fluídos, por otro lado, ofrecen una temperatura homogénea que promueve el intercambio de calor y masa entre los reactivos, siendo su mayor beneficio la capacidad de escalado, adaptación al flujo de entrada y control de temperatura que tienen, mientras que las desventajas tienen que ver con el tamaño de partícula y la baja conversión que tienen con respecto a otros gasificadores. Los reactores de lecho fijo se utilizan comúnmente para la gasificación de la biomasa y se dividen en co-corriente (downdraft) y contra-corriente (updraft).

Los gasificadores downdraft son la opción preferida para pequeña escala y lugar fijo debido a diseño, fabricación y operación relativamente simples al mismo tiempo que tienen un bajo contenido de residuos en el producto; sin embargo tienen algunas desventajas como la formación

de canales y la limitación de obtener buenos resultados con una humedad superior al 20% en la alimentación que aún debe mejorar^{44 45}.

Procesos bioquímicos: existen varios procesos con los que es posible obtener hidrógeno a partir de biomasa, desperdicios, residuos de cultivos, madera, etc con microorganismos. Esos procesos son: fermentación, biofotólisis directa e indirecta, fotofermentación e incluso síntesis de biogas a través de digestión anaerobia y reforming⁴⁶.

Entre ellos, la fermentación y la digestión anaerobia son las más desarrolladas y que ofrecen hasta el momento las mejores opciones para la producción de hidrógeno con procesos bioquímicos.

En la fermentación (conocida también como dark fermentation) el proceso es realizado por un grupo de bacterias anaerobias que actúan sobre la materia orgánica rica en carbohidratos y producen una corriente de gas de H₂ y CO₂. La gran ventaja de este proceso es la posibilidad de usar una amplia variedad de sustratos (desde residuos agrícolas o industriales hasta aguas residuales) como insumo en un reactor tecnológicamente simple que acepta impurezas y no necesita condiciones de esterilidad para trabajar sin efectos negativos⁴⁷. Esta fermentación se basa en la etapa acidogénica de la digestión anaerobia, que es un bioproceso maduro.

En este proceso la producción de hidrógeno está determinada por el biorreactor, el sustrato utilizado, las condiciones de operación (temperatura, pH y presión parcial de H₂) y por los microorganismos involucrados.

Sin embargo, como desventaja, se encuentra la acumulación de los subproductos en el reactor y su tratamiento, bajas tasas de producción de hidrógeno y necesidad de reactores de gran volumen.

El desafío para esta tecnología está directamente relacionado con el escalado industrial, la operación en continuo y la eficiencia asociada⁴.

Por otro lado, la digestión anaerobia es un proceso donde diferentes tipos de microorganismos metanizan los compuestos orgánicos de la biomasa para producir biogas, (una mezcla de CH₄ y CO₂), que luego debe pasar por un proceso de reforming para así obtener el hidrógeno⁴⁶.

Más allá de las alternativas de su síntesis, el uso del hidrógeno como vector energético está directamente relacionado con el desarrollo y performance de su almacenamiento y posterior transporte⁴⁸.

En este sentido, el hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido, o en forma criogénica como líquido (almacenamiento físico), como líquido por medio de compuestos orgánicos o a través de hidruros en estado sólido (almacenamiento químico), como se desarrolla más adelante.

Por todo lo antes visto, siempre es necesario el análisis detallado de cada etapa, y la posibilidad de la operación de los sistema distribuidos de energía (DES) con el hidrógeno como vector energético. En cada caso es necesario poder encontrar tendencias, oportunidades y restricciones que se deben estudiar y profundizar para definir el mejor uso en el momento indicado.

Entre los diferentes métodos de producción, se destaca la electrólisis del agua como una forma de producción amigable con el ambiente y que a la vez produce hidrógeno con un alto grado de pureza.

En términos de sustentabilidad y de impacto ambiental, al utilizar solamente energías renovables como fuente energética, se minimiza el impacto ambiental asociado a este método de producción de hidrógeno.

Si bien el hidrógeno y el oxígeno producidos en la electrólisis del agua pueden ser directamente utilizados a nivel industrial, en la actualidad solo el 4% del hidrógeno utilizado es producido por esta vía, como se ve en la figura 14, y las razones son estrictamente económicas⁴⁹.



Figura 14: Resumen actualizado de principales tipos de producción y usos de hidrógeno³⁶.

1.4 Motivación inicial y actualización.

El escenario energético nacional ha cambiado mucho en los últimos años.

Poco antes del año 2018, Uruguay tenía restricciones operativas (RO: definidas como aquellas limitaciones a la generación eléctrica impuestas por la Administración del Mercado Eléctrico (ADME) para la operación segura del sistema). Esas restricciones alcanzaron valores en 2019 que eran cercanos a los U\$S 100.000.000⁴⁹, con una proyección creciente para los años siguientes. Estas RO representan energía eléctrica que se dejaba de generar por no poder ser aprovechada por la demanda al momento de la generación.

Por la propia naturaleza de las energías renovables, los factores de capacidad de las plantas solares y eólicas (que se refieren a la energía producida en un período de tiempo en relación a la capacidad de generación de energía instalada: $F_p = (E_{gen}/Cap \times h)$), y la demanda de ese momento, tanto a nivel nacional como regional, la Administración Nacional del Mercado Eléctrico (ADME) definía diariamente estas restricciones operativas, que en su momento fueron el motivo principal de esta tesis y de estudiar su eventual aprovechamiento a través del uso del hidrógeno como vector energético.

En la actualidad ya no existen estas restricciones. El escenario regional es muy diferente al de hace unos años: los factores climáticos y el entorno geopolítico hacen que sea posible la exportación de toda la energía que excede la demanda nacional, sin necesidad de limitar su producción.

En el contexto actual, en el marco de una hoja de ruta nacional de hidrógeno verde, se decide analizar y discutir la instalación de una planta de producción de hidrógeno de 10 MW de potencia, OFF-GRID con electrólisis PEM, y calcular el LCOH (costo nivelizado de hidrógeno producido). La baja potencia instalada permite asegurar el abastecimiento de energía eléctrica a los costos marginales proyectados por ADME para su funcionamiento durante 8.000 horas al año y da la flexibilidad necesaria para este estudio.

El consumo de esta planta no interfiere, por su potencia instalada (10 MW), en forma significativa en la administración de energía eléctrica a nivel nacional en que la generación sobrepasa en todo momento los 1.000 MW, como se ve en la figura 15.

Todo esto permite llegar a conclusiones válidas, y eventualmente estudiar la posibilidad de asegurar la generación de energía renovable a una escala mayor, con las inversiones necesarias en generación eólica (tanto onshore como offshore) y/o solar fotovoltaica con los factores de capacidad correspondientes, tanto en forma aislada, como para la correspondiente generación mixta.

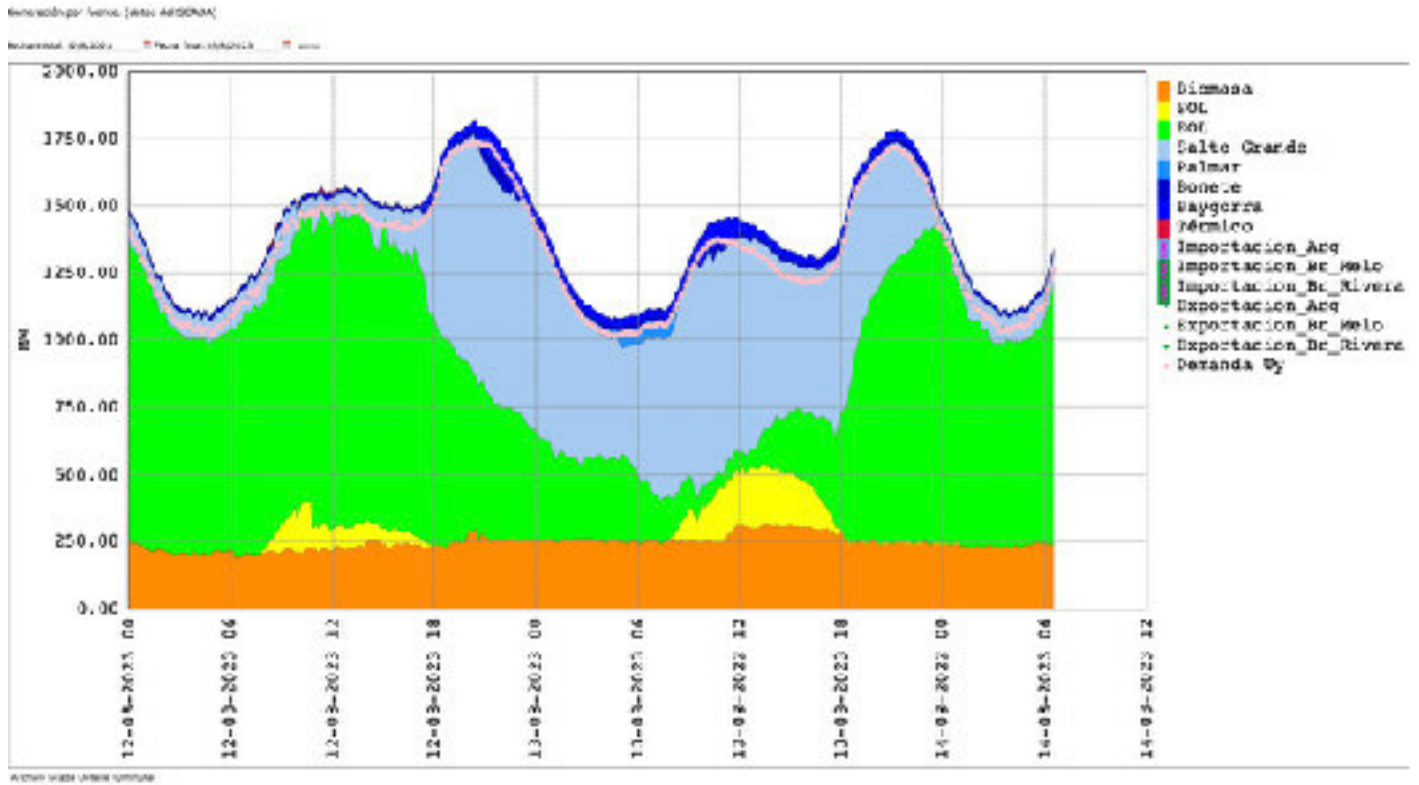


Figura 15: Generación por fuente del 12 al 15/8/2023⁵.

Es importante también, tener presente que la matriz nacional alcanzó al 94% de generación eléctrica renovable en 2020 (BEN 2020), año con baja hidraulicidad, lo que garantiza la posibilidad de gestionar la producción de hidrógeno verde (únicamente generado a partir de fuentes renovables) ya sea con la energía de red o, con generación exclusiva (on-grid y off-grid).

Por otro lado, la necesidad mundial de descarbonización se vuelve urgente, con lo que Uruguay ha hecho avances significativos a través del trabajo sistemático de un equipo interdisciplinario que desde 2021 analiza el escenario actual y los distintos posibles escenarios que permitan llevar a Uruguay a posicionarse como un exportador neto de hidrógeno verde.

El trabajo, que cuenta con un informe de una consultora internacional reconocida, se resume en la hoja de ruta presentada antes y conocida como: H2U³.

1.5- Objetivo:

El objetivo general de este trabajo es el estudio del hidrógeno como vector energético y un estudio de viabilidad centrada en los costos de producción proyectados.

Para eso se presentan sus propiedades físicas y químicas, a la vez que se analizan las distintas formas de obtención conocidas hasta este momento, sus diferencias, ventajas y desventajas; formas de almacenamiento y el estado del arte de las mismas.

En particular se actualizan las formas de producción y proporciones en el presente y las emisiones de CO_{2e} (anhídrido carbónico equivalente: una unidad de medida en toneladas que calcula la emisión de todos los gases que producen efecto invernadero, como la masa total de los gases emitidos. Se mide por la equivalencia en CO₂ para generar efecto invernadero de cada uno. Por ejemplo, esa equivalencia muestra que 1 tonelada de Metano (CH₄) produce tanto efecto invernadero en la atmósfera como 25 toneladas de CO₂ comparadas con las emisiones del CO₂, y de esta forma existe una equivalencia conocida para cada gas de efecto invernadero).

Se hace foco sobre la producción de hidrógeno por medio de la electrólisis del agua con energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables: Hidrógeno verde, sin emisiones de CO_{2e} asociadas a esta producción que se hace mediante un proceso electroquímico que permite obtener el Hidrógeno con un alto grado de pureza, y de manera limpia.

Se comparan detalladamente los distintos procesos electrolíticos conocidos hasta el momento, sus diferencias, ventajas desventajas y grado de madurez de las diferentes tecnologías en el presente.

Se analizan en el marco energético mundial, las necesidades y requerimientos para cumplir con los distintos tratados vigentes, en particular la urgente necesidad de descarbonización global requerida.

Como objetivos específicos, se estudian y analizan los costos de producción de hidrógeno verde en Uruguay en la actualidad, para una planta con tecnología de membrana de electrolito polimérica (PEM), con 10 MW de potencia instalada OFF-GRID y con 8.000 horas de funcionamiento anual.

Este análisis requiere de las consideraciones coyunturales del país y la región, de la matriz energética actual y de las proyecciones desarrolladas a la fecha.

En este escenario se pretende llegar al LCOH (costo nivelizado de hidrógeno), con el fin de compararlo con los valores internacionales y los estudios contratados en nuestro país, con el fin de establecer las políticas necesarias y el mapa de ruta que puedan llevar a Uruguay a posicionarse como un país exportador de hidrógeno verde en el mediano plazo.

2- CICLO DEL HIDRÓGENO.

2.1- Generalidades:

Para el uso del hidrógeno como vector energético es necesaria su producción, purificación y secado, almacenamiento y posterior uso según la necesidad definida.

Se denominan en forma general "Power to X" como ciclo general, pero dependiendo del uso final, las características son diferentes. Así, el hidrógeno producido puede ser utilizado para generación de energía eléctrica a través de celdas de combustible (Power to Power), pero también puede ser utilizado para producir amoníaco, fertilizantes, acero, etc.

El ciclo del hidrógeno, para las tecnologías power to power con el fin de alimentar un hogar, se puede representar esquemáticamente según la siguiente figura 16 ²¹⁹:

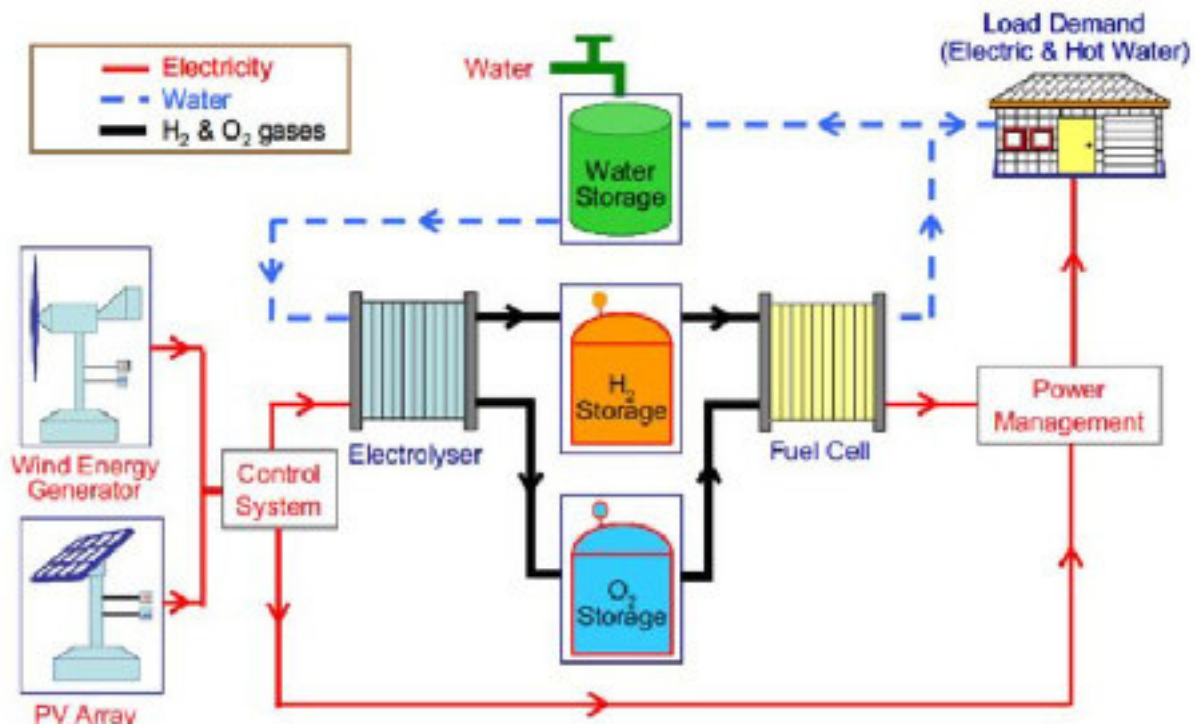


Figura 16: Ciclo del hidrógeno (esquema)⁵⁰.

En este caso, el hidrógeno se produce a partir de fuentes renovables (eólica y/o solar fotovoltaica), se seca, purifica, comprime y almacena, y luego, a través de una celda de combustible se vuelve a generar energía eléctrica que se inyecta en la red de distribución o se utiliza según el requerimiento específico (Power to Power).

El uso final del hidrógeno define el tipo de ciclo, como se dijo.

El hidrógeno tiene la potencialidad de ser utilizado en distintos sectores finales, como se muestra en forma resumida en la siguiente figura 17:

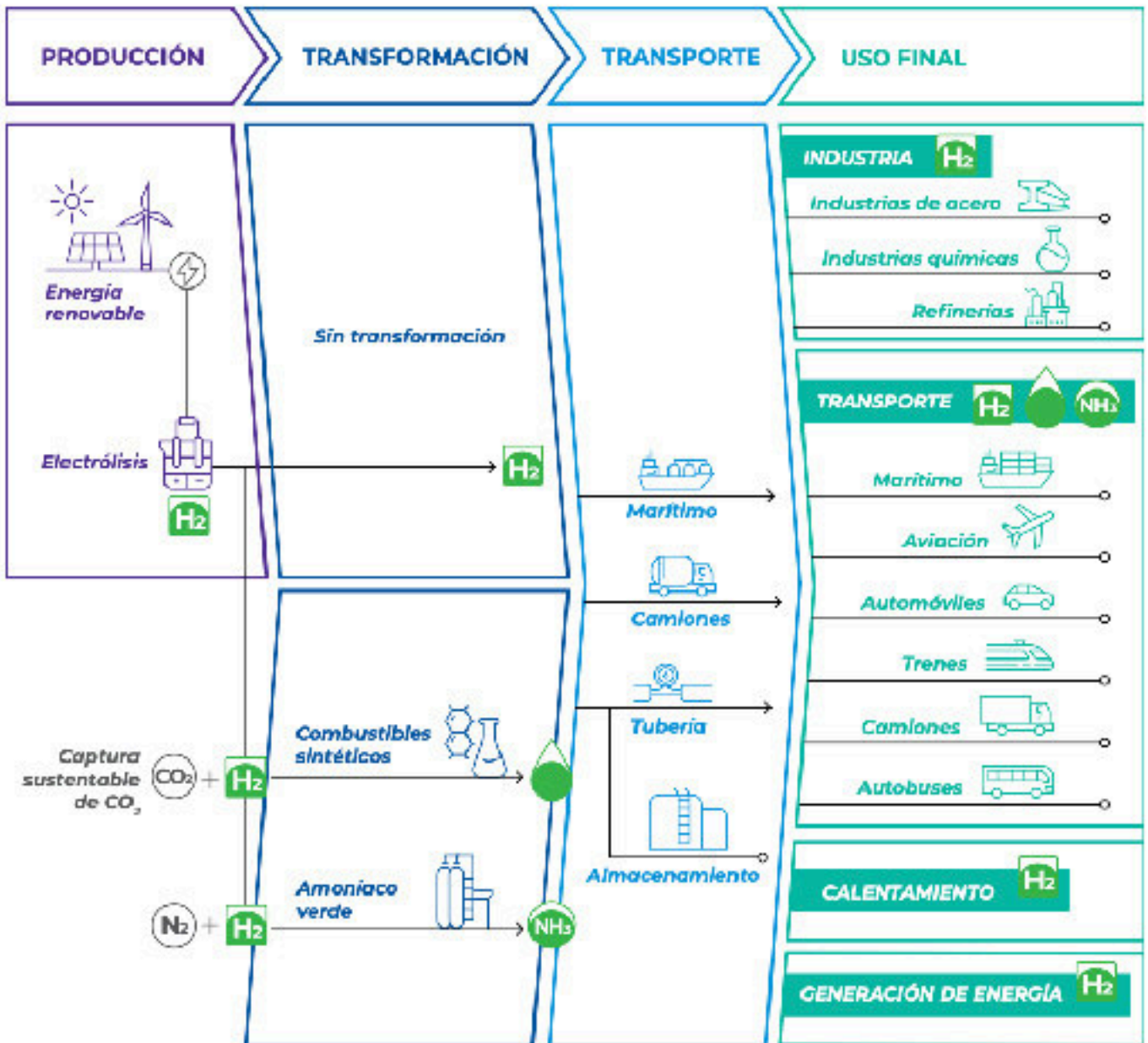


Figura 17: Usos del hidrógeno en distintos sectores como fuente de energía (esquema)³.

Además de la producción de energía eléctrica, el hidrógeno tiene una amplia variedad de usos, tales como la síntesis de amoníaco para fertilizantes, la producción de combustible para movilidad en vehículos tanto pesados (marítimos, por aire y por tierra), como domésticos; la obtención de calor para uso industrial, acondicionamiento térmico de edificios y la reducción de hierro en forma directa, entre otros¹².

En la figura 18 se ve el esquema del ciclo simplificado:

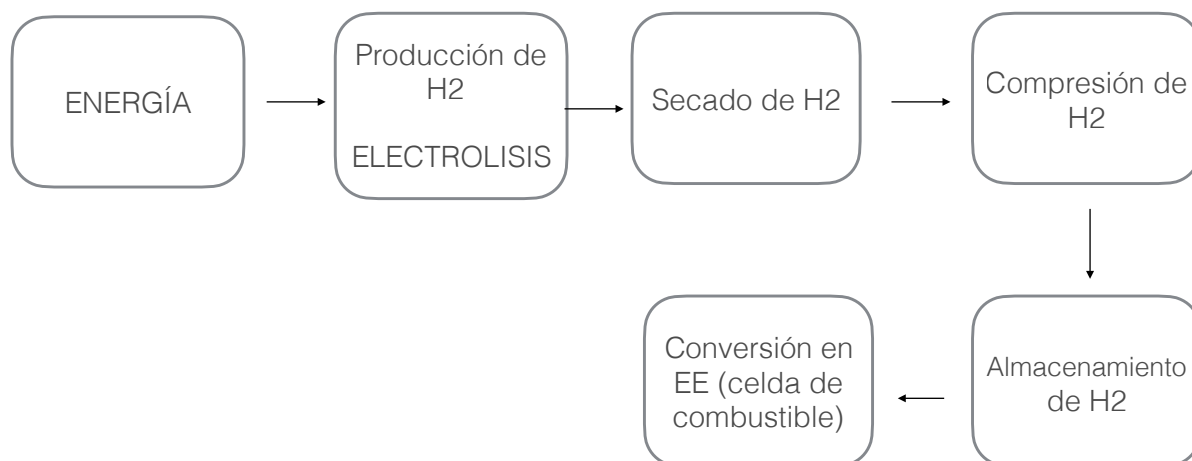


Figura 18: Ciclo del hidrógeno (esquema simplificado).

En particular en este trabajo, que tiene como objetivo el cálculo del LCOH, se analiza en profundidad la electrólisis PEM de agua (apartado anterior) y los datos necesarios para su cálculo.

Para el ciclo completo, es necesario el estudio de todas las etapas: el secado y purificación, la compresión, el almacenamiento y el transporte. Según datos actualizados de bibliografía, el costo asociado al transporte y almacenamiento local se encuentra entre U\$S (0,3 - 0,5)/kgH₂¹².

Estos últimos puntos constituyen un aspecto muy importante a estudiar para definir el proceso específico. Cada uno de los costos asociados se deben tener en cuenta para definir la viabilidad del proyecto.

Existen en la actualidad diferentes formas de lograr cada una de las etapas que forman parte de este ciclo, y de acuerdo a la tecnología seleccionada se pueden tener ventajas o desventajas comparativas, que deben ser evaluadas para cada caso particular desde los puntos de vista técnicos, económicos y socioambientales como mínimo.

Un análisis de la sustentabilidad del ciclo es también, muy relevante, ya que el uso de hidrógeno como vector no garantiza un ciclo sustentable: como se dijo antes, puesto que hay diferentes formas de generar hidrógeno. Este trabajo está centrado en el “green hydrogen” o hidrógeno verde, que es el hidrógeno producido a partir de fuentes renovables, en particular a partir de energía eólica o solar fotovoltaica y por medio de la electrólisis PEM de agua.

De esta forma, la generación se hace a partir de agua y energías renovables que convertidas en energía eléctrica alimentan un electrizador PEM que consigue separar el agua en sus componentes elementales: H₂ y O₂.

Estos componentes se purifican y almacenan, para luego ser utilizados según corresponda. El oxígeno puede comercializarse mientras que el hidrógeno va a ser el combustible de una celda que genera energía eléctrica o según la necesidad del sistema en su conjunto, y se genera como único residuo: agua, sin emisiones de GEI (gases de efecto invernadero), ni de ningún otro subproducto.

De esta manera se logra racionalizar la energía eléctrica y no solo utilizarla cuando se genera, sino cuando se necesita, de acuerdo a la demanda real.

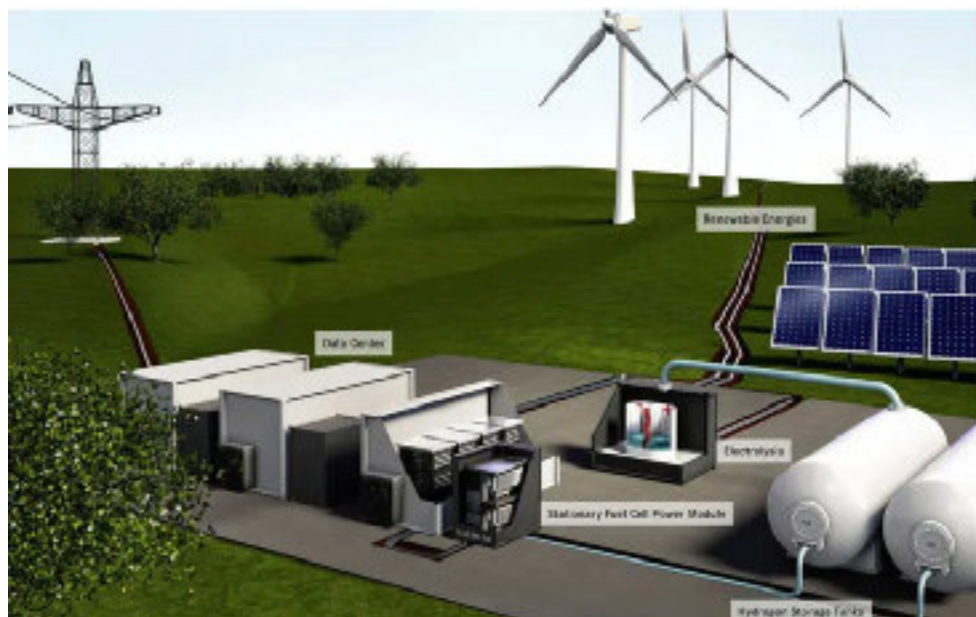


Figura 19: Ciclo de Hidrógeno⁵¹.

2.2- Purificación y Secado de Hidrógeno

El hidrógeno producido en la electrólisis no es completamente puro y las impurezas presentes son principalmente agua y gas oxígeno.

La purificación y separación del hidrógeno puro se puede conseguir con distintos métodos:

- Pressure swing adsorption (PSA)
- Temperature swing adsorption (TSA)
- Separación criogénica
- Metal membrane separation
- Polymer membrane separation
- Metal Hydride separation
- Catalytic recombination (Deoxidizer)

La técnica comúnmente utilizada para purificar el hidrógeno obtenido de electrólisis es el uso de un deoxidizer (desoxidante) seguido de un PSA con varios intercambiadores de calor, compresores, y tanques de flasheo.

La función del desoxidante es combinar las trazas de oxígeno remanentes con hidrógeno para formar agua y así eliminar ese oxígeno. El producto es hidrógeno con agua y lo que queda de oxígeno. Este producto se enfría (la recombinación catalítica es exotérmica) y se trata en un separador de flasheo para disminuir la presencia de agua, como se ve en el esquema de la figura 20.

La disminución de la cantidad presente de agua tiene como límite la temperatura de congelamiento del agua, por lo que, si la cantidad de agua máxima requerida es muy baja, se necesita un sistema PSA (pressure swing adsorption = adsorción por oscilación de presión) para conseguirla.

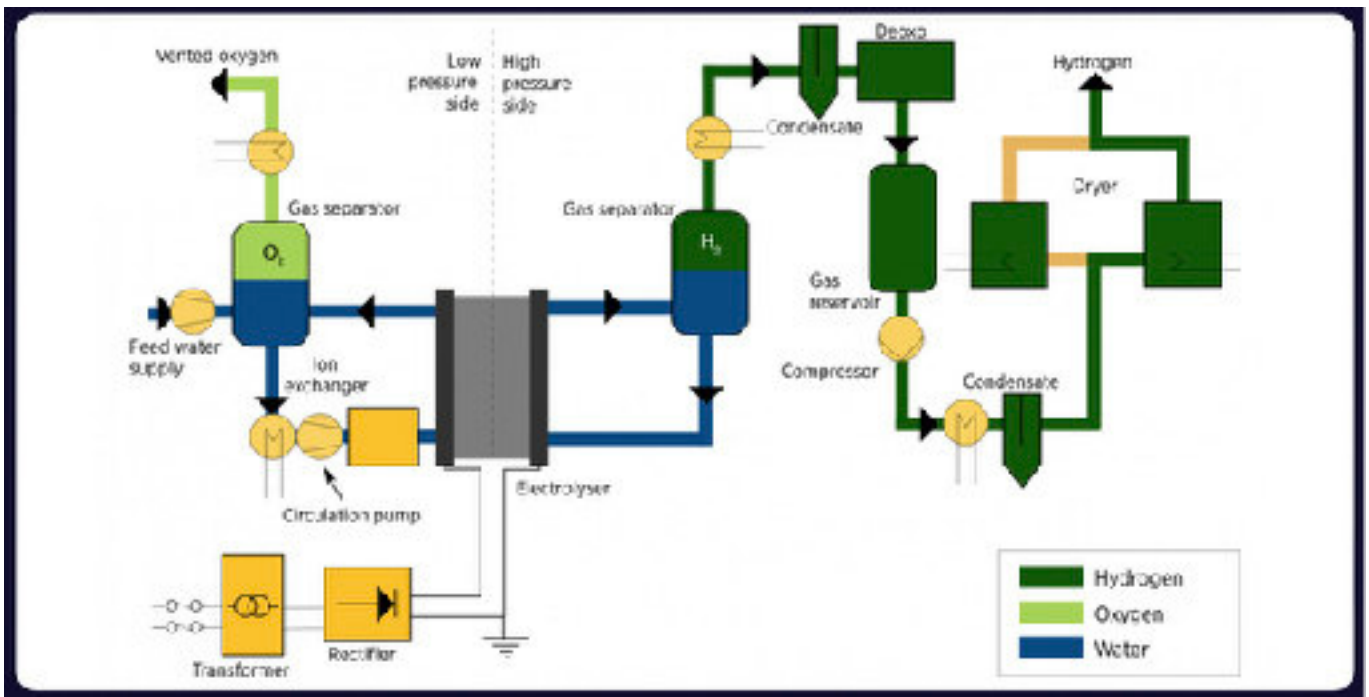


Figura 20: Ciclo de Hidrógeno: purificación.²²⁰

Un sistema esquemático de purificación de hidrógeno estándar está compuesto por:



Figura 21: Esquema de sistema de purificación²²⁰.

Se recomienda que el tanque de flasheo se encuentre luego del desoxidante, al que usualmente le sigue un enfriador para bajar la temperatura debido a que la reacción en el desoxidante es exotérmica.

Se agrega, luego, un tanque de flasheo para retirar el agua presente. Sin embargo, parte del agua queda presente debido a la limitación de la temperatura de congelación del agua para evitar la formación de hielo. De esta forma se requiere un PSA para conseguir un bajo contenido de agua, lo menor posible.

La temperatura en el tanque de flasheo es de 5 °C, y no se recomienda que sea menor para evitar la formación de hielo. La temperatura recomendada para esta unidad se encuentra entre 5 a 30°C.

El tanque de flasheo opera a presiones menores de 1 bar. Esta unidad puede bajar el contenido de agua entre 0,1% y 1% dependiendo de la pureza del hidrógeno en la alimentación y las condiciones de operación. A este tanque ingresa una sola corriente, y a la salida se obtienen dos corrientes: una gaseosa por la parte superior (mayoritariamente hidrógeno con resto de agua) y una líquida (mayormente agua con algo de hidrógeno) por la inferior.

Luego se coloca el dispositivo PSA, que sólo remueve agua y no las trazas de oxígeno que pudieron haber quedado en la corriente. El agua que queda se debe a la limitación de la temperatura de congelación.

El absorbente recomendado es el correspondiente a tamices moleculares 4A. Para evitar grandes pérdidas de hidrógeno durante las purgas, se recomienda la regeneración en vacío (VPSA). Las condiciones operativas recomendadas son 40 bar y 30 °C para la adsorción y 0,1 mbar y 30 °C para la regeneración²²⁰.

El objetivo de esta etapa es reducir el contenido de agua hasta menos de 5 ppm, que es el requerimiento general de la celda de combustible (ISO 14687:2019).

2.3- Compresión

Los gases obtenidos de la electrólisis se deben comprimir para así ser almacenados o destinados a un uso final.

Según el uso final se define el tipo de compresión.

Por ejemplo, para que el hidrógeno pueda ser inyectado a la red de transporte de gas, se debe comprimir hasta 80-90 bar, pero si es para transporte en semirremolque, lo óptimo es alcanzar los (350 - 400) bar para un transporte de 100-150 km.

Si el transporte es por tuberías, se puede llegar hasta 42 bar, para un transporte de unos 10-15 km⁴.

Como cualquier proceso, éste también tiene una eficiencia asociada.

Existen distintos tipos de compresores, que por sus características, los hacen adecuados para el uso final, como se muestra esquemáticamente en la figura 22.

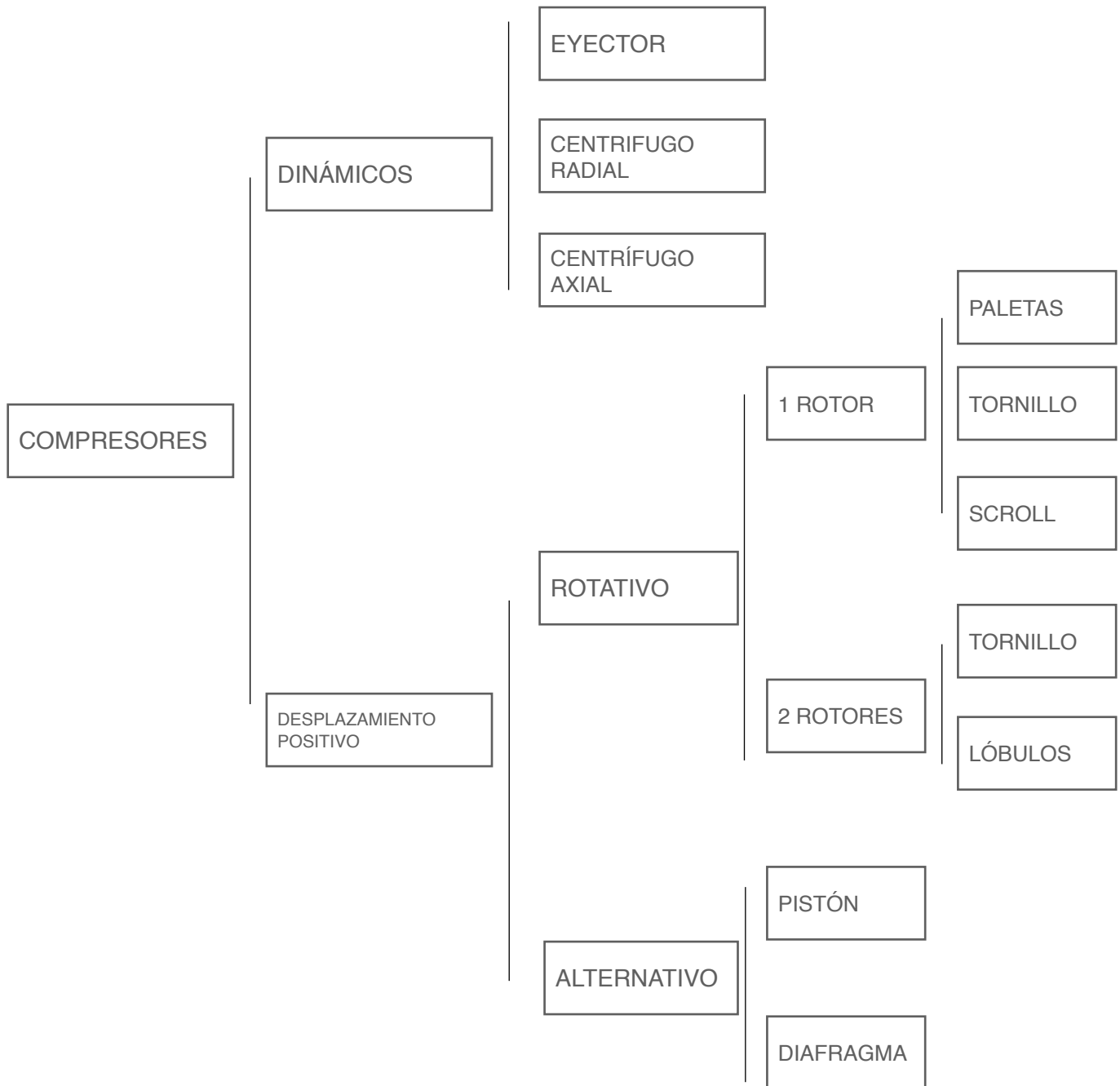


Figura 22: Clasificación de compresores⁵².

Según las características de cada uno y los requerimientos, en la compresión del hidrógeno los más usados son: el compresor centrífugo, el reciprocante (pistón), y el de diafragma.

Mientras que el compresor centrífugo es recomendado para presiones de descarga moderadas y flujos altos, el reciprocante lo es para presiones de descarga más altas y flujos moderados.

El compresor de diafragma, es un tipo de compresor reciprocante, en el que no hay pérdidas al ambiente, característica que lo hace especialmente recomendado para sustancias tóxicas o inflamables, como es el caso del hidrógeno.

Además, lo que a otro tipo de compresor le llevaría 4 o 5 etapas, en el compresor de diafragma se consigue en 1 o 2. Las temperaturas de salida son también más bajas (20% a 60%), con la consecuente facilidad de manejo del gas comprimido aguas abajo, y el ahorro asociado en costos de operación y mantenimiento.

La mayor diferencia entre el compresor recíprocante y el de diafragma es la forma en la que el gas es comprimido. El pistón es el elemento primario de desplazamiento del gas, en el compresor recíprocante, mientras que en el de diafragma, la compresión se alcanza por un metal delgado, goma o un disco que es causado por el sistema hidráulico y operado por el movimiento de un pistón recíprocante en un cilindro debajo del diafragma.

Sobre los costos y atendiendo los datos de www.hyjach.tech, de fuentes académicas e industriales, se dividen en dos niveles:

- el costo del equipo, que tiene relación directa con la potencia necesaria.
- el costo total: que es la suma del costo del equipo y equipos auxiliares. Estos últimos pueden ser significativos, y tienen en cuenta la ingeniería, la obra civil, el transporte, la instrumentación, ductos, etc.

Para los compresores de diafragma, no se recomienda que la presión de salida esté por encima de los 3.500 Bar o menos de 10 Bar; así mismo, no son recomendados para un flujo mayor a 20.000 m³/h²²¹.

2.4- Almacenamiento

Luego de la etapa de compresión, los gases comprimidos son almacenados según el proceso que siga y según el uso definido.

El almacenamiento del hidrógeno es una etapa de vital importancia en el sistema de gestión de la energía cuando el hidrógeno es utilizado como vector energético. Para atender las demandas del presente y futuro, es imprescindible el desarrollo de un sistema de almacenamiento seguro y confiable⁵³. Las diferentes aplicaciones sobre el almacenamiento del hidrógeno en el contexto de la economía del hidrógeno se resumen en las figura 23.

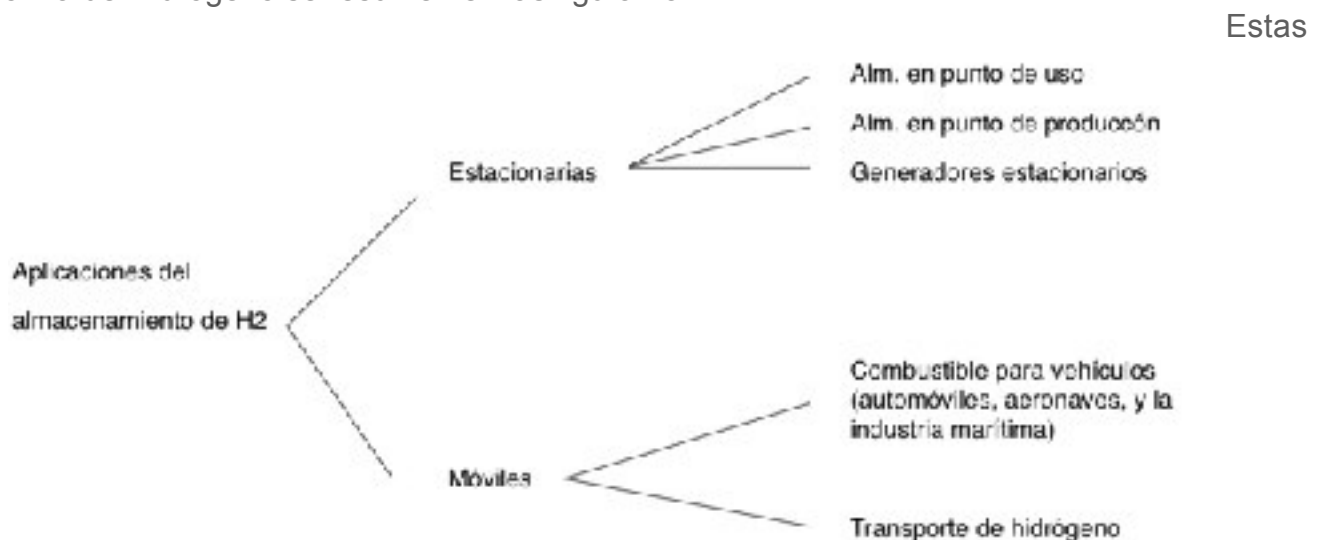


Figura 23: Tipos de aplicación del almacenamiento de hidrógeno²²⁴.

aplicaciones pueden clasificarse en dos grandes grupos: estacionarias o móviles. Los métodos estacionarios son, como el nombre lo indica, para el almacenamiento en el lugar, tanto de producción como de uso final.

Las móviles, por otra parte, son tanto para el transporte del hidrógeno hacia el lugar de uso, como también para su uso final en los vehículos donde el hidrógeno es utilizado como combustible.

Como ya fue señalado, el hidrógeno tiene una baja densidad energética si lo comparamos con los combustibles fósiles (9,9 MJ/m³ de PCI-poder calorífico inferior)⁵⁴, lo que repercute en el tamaño del almacenador.

Para este tema se proponen las siguientes soluciones:

- ◆ almacenamiento a alta presión.
- ◆ almacenamiento a baja temperatura.
- ◆ almacenamiento en materiales capaces de atraer grandes cantidades de hidrógeno.

Las tecnologías de almacenamiento se pueden dividir en dos grandes grupos: los que se basan en procesos físicos y los que se basan en propiedades de los materiales, tal como se puede ver en la figura 24.

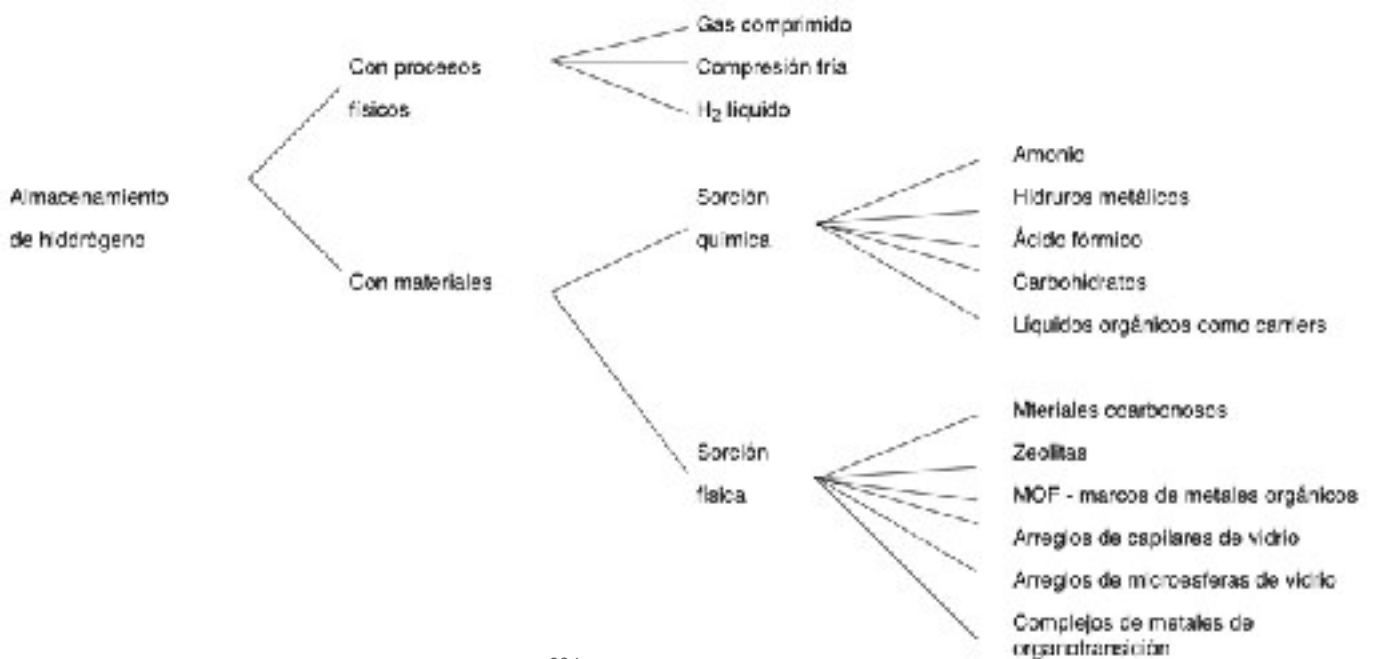


Figura 24: Tipos de almacenamiento de hidrógeno²²⁴.

El primer grupo incluye el almacenamiento basado en procesos físicos como gas comprimido; compresión fría y el almacenamiento líquido.

Para el almacenamiento con materiales, tenemos a la vez, dos grupos que incluyen la sorción química y la sorción física respectivamente.

2.4.1- Almacenamiento basado en propiedades físicas:

2.4.1.1 - Gas comprimido

Existen 4 tipos diferentes de depósitos para almacenar hidrógeno⁵⁵:

Tipo 1 - Depósitos totalmente metálicos. Es el tipo más convencional, el más accesible desde el punto de vista económico y también el más pesado (con aproximadamente 3,0 lb/l). Normalmente son fabricados en aluminio o acero y pueden admitir presiones de hasta 50 MPa.

Tipo 2 - Depósitos de acero con fibra de vidrio. El acero y la fibra de vidrio pueden soportar la misma carga estructural. El precio de este tipo es de aproximadamente un 50% más que tipo 1, pero pesa entre 30-40% menos. Estos son los depósitos que admiten el almacenamiento a las mayores presiones.

Tipo 3 - Corresponde a depósitos con recubrimiento total con fibra de carbono y metal. La carga estructural corresponde principalmente a la fibra de carbono mientras que el metal (aluminio) sirve como sellador. El metal comparte aproximadamente el 5% de la carga mecánica. Se ha comprobado que son confiables hasta 45 MPa, pero presentan problemas al pasar los 70 MPa²²⁶. En cuanto al peso, es aproximadamente 0,75-1 lb/l, lo que corresponde a la mitad del tipo 2, pero el costo es aproximadamente el doble.

Tipo 4 - Son depósitos totalmente fabricados de un compuesto, comúnmente un polímero, como el polietileno de alta densidad (HDPE) que es usado como estructura, y fibra de carbono para soportar la carga mecánica. Si bien hasta este momento este tipo es el más liviano, el precio es aún, comparativamente muy alto. Permiten presiones de almacenamiento de hasta 100 MPa.

Existe, a su vez, lo que se podría denominar como un *tipo 5* completamente sin metal, que está en etapa pre-comercial. Fue desarrollado en 2010 por Composites Technology Development Inc. Pesa 20% menos que uno de similares características del tipo 4, pero tiene una presión operativa de 1,37 MPa⁵⁶. Este tipo admite presiones muy por debajo de las presiones necesarias para el almacenamiento, salvo para la escala de laboratorio.

2.4.1.2 - Líquido

Almacenamiento líquido/criogénico de H₂:

La licuefacción del hidrógeno se produce a muy bajas temperaturas (-250 °C), lo que significa que el lograr mantener esa temperatura corresponde a uno de los mayores desafíos asociados a esta tecnología²²⁶.

La licuefacción lleva tiempo y energía, y hasta el 40% de la energía total a ser almacenada puede ser necesaria para este proceso, comparado con aproximadamente 10% de pérdidas del almacenamiento del gas comprimido.

Por este motivo, el almacenamiento criogénico se usa en escalas mediana a grande, con entrega en camiones o barcos intercontinentales, como se ve en la figura 25. Típicamente estos tanques pueden transportar 5.000 kg de hidrógeno, que es alrededor de 5 veces más que la capacidad de los tanques que lo transportan comprimido.

En cuanto a la seguridad, estos recipientes criogénicos tienen una capa adicional de protección (camisa de vacío) para casos de accidentes. Además, cabe señalar que el hidrógeno tiene una entalpía de expansión baja a temperaturas criogénicas⁵⁷. De esta forma, si existen pérdidas como consecuencia de ruptura del tanque, no se producirá una explosión, a menos que un agente externo cause la ignición del gas. La temperatura baja de esa pérdida de gas puede conducir al mal funcionamiento o daño de las válvulas adyacentes o dispositivos de desahogo que no estén calibrados correctamente.



Figura 25: Izquierda, carrier de Kawasaki para transporte de hidrógeno líquido. Derecha: trailer criogénico⁵⁸.

Almacenamiento de hidrógeno crío-comprimido:

Este método fue presentado por Aceves et al.⁵⁹ El hidrógeno crío-comprimido es un gas criogénico supercrítico. La licuefacción no ocurre y así el hidrógeno gaseoso se comprime hasta $-233\text{ }^{\circ}\text{C}$. De esta forma se ve como una solución prometedora en cuanto al almacenamiento y la seguridad: se obtiene una densidad alta de almacenamiento (80 g/l), lo que significa alrededor de 10 g/l más que en almacenamiento criogénico. Además se obtiene un rápido y eficiente reabastecimiento y un nivel de seguridad alto debido al vacío de la cámara del depósito⁶⁰.

Esta tecnología tiene un amplio potencial de uso, y es importante tenerla en consideración en la investigación y el desarrollo subsecuentes, a pesar de que los desafíos más grandes se encuentran asociados al costo de la infraestructura necesaria para su uso.

2.4.2- Almacenamiento basado en materiales:

Para el almacenamiento en materiales a través de la sorción tanto química como física se necesitan materiales portadores, que pueden ser polvos sólidos, o líquidos (LOHC, de la sigla en inglés: liquid organic hydrogen carriers: son portadores orgánicos de hidrógeno, como por ejemplo el tolueno, etc). Para el uso de polvos, durante el proceso de almacenamiento, en sus etapas de adsorción/ desorción de hidrógeno, se genera calor (reacciones exotérmicas), que es absorbido por el polvo. Este material, no tiene gran eficiencia para la transferencia de calor, lo que hace necesario que los materiales base se pre-procesen utilizando diferentes métodos como el uso de plantillas, de aletas, de revestimientos, de espumas, etc. que faciliten la transferencia de calor.

Luego de que el material base es procesado, se dispone en un contenedor. En la mayoría de los casos este contenedor incluye un intercambiador de calor para la gestión de la energía liberada, y conexiones y filtros para la entrada y salida del hidrógeno gas, como se ve en la figura 26.

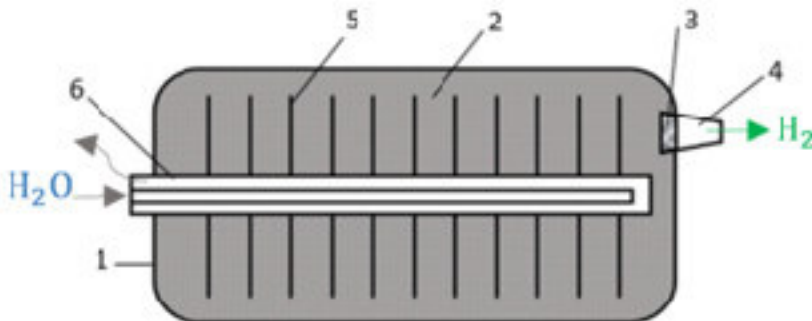


Figura 26: Ejemplo de diseño de una unidad para el almacenamiento basado en materiales. 1- contenedor, 2- material de almacenamiento, 3- filtro de gas, 4- conector de gas, 5- aletas transversales, 6- unidad de intercambio de calor enfriado con agua⁶¹.

2.4.2.1 Sorción QUÍMICA

En este proceso el hidrógeno se divide en sus átomos y se integra a la estructura química del material. Entre todos los materiales, los hidruros metálicos son los más conocidos por su uso en este proceso^{62 63}.

Los desafíos de esta tecnología tienen que ver con conseguir bajar sus costos, bajar el peso de los dispositivos asociados y la temperatura de operación. Otros temas relevantes tienen que ver con la cinética de carga-descarga y el control de la formación de gases no deseados en la fase de desorción.

Si bien esto tiene que ver con los materiales sólidos, es importante mencionar que los carriers de hidrogeno con líquidos orgánicos (LOHC), están entre las opciones más prometedoras para esta etapa. En estos sistemas el hidrógeno es almacenado a través de enlaces químicos con moléculas que no tienen hidrógeno, y es liberado a través de una deshidrogenación catalítica⁶⁴.

Estos sistemas son atractivos porque se pueden utilizar a temperatura ambiente, el almacenamiento y liberación son libres de carbono, y el líquido utilizado como carrier no se consume en el proceso, por lo que se utiliza repetidamente.

Al mismo tiempo estos carriers no son tóxicos ni corrosivos y la presión de almacenamiento es baja. Sin embargo el problema es la baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno que tienen: 7,2 % m-m, como se ve en la siguiente tabla 3. Esta propiedad se considera una limitante importante en su utilización²²².

	Material-based storage method	Maximum reported storage capacity [%wt]
Chemical	Ammonia Borane	19.4
	Metal Hydrides	12.5
	Alanates	9.3
	Formic Acid	4.4
	Carbohydrate	14.8
	Liquid Organic Hydrogen Carriers	7.2
	Physical	Carbon Materials
Zeolites		9.2
Glass Capillary Arrays		10
Glass Microspheres		14

Tabla 3: Capacidades máximas de almacenamiento (% m-m) reportadas para distintos métodos químicos y físicos de almacenamiento de hidrógeno ²²².

2.4.2.2 Sorción FÍSICA

Los materiales porosos permiten lograr un almacenamiento de hidrógeno de alta capacidad y confiabilidad. Entre estos materiales, los metales orgánicos conocidos como Metal Organic Frameworks (MOFs) y materiales de carbono porosos son conocidos como los más prometedores^{65 66}.

Las condiciones óptimas para este almacenamiento están dadas por un área superficial grande, una energía de enlace pequeña y una cinética de los procesos de carga-descarga rápida, sumado al bajo costo del material seleccionado. Además, la sorción física puede potencialmente mitigar los temas de intercambio de calor que vimos antes. Sin embargo los desafíos que se presentan en esta tecnología apuntan a la mejora del peso de los materiales utilizados, el requerimiento de baja temperatura a la vez que alta presión y una vez mas, la baja densidad gravimétrica y volumétrica del hidrógeno²²².

De este modo, estas tecnologías aún no presentan resultados satisfactorios para ser aplicadas.

2.4.3- Almacenamiento de hidrógeno de gran escala:

Para un país industrial, esta escala corresponde al almacenamiento del orden de los TW de energía. Este tipo de almacenamiento puede ser utilizado para gestionar el exceso de energía generado en la red (en situaciones en que la generación de energía exceda a la demanda), para que luego pueda ser utilizada cuando es requerida.

El método más conocido y disponible en la actualidad es el uso de cavernas de sal construídas para el almacenamiento del hidrogeno gas. Estas cavernas son una buena opción ya que la sal es inerte y no reacciona con el hidrógeno. A modo de ejemplo, alrededor de 170 cavernas son utilizadas en Alemania para este fin, 3 más en Texas y 3 en UK.

Este método de almacenamiento no está geográficamente distribuido, sino que se limita a determinadas regiones. Típicamente el volumen de esas cavernas es de 700.000 m³, y operan con una presión de 20 MPa. Existe otra opción que es el uso de los yacimientos vacíos de gas natural o también de formaciones acuíferas. Sin embargo, la reacción del hidrógeno con microorganismos y minerales en esas cavernas aún necesita ser estudiado^{67 68}.

El almacenamiento subterráneo proporciona un nivel de seguridad mayor que el correspondiente sobre la tierra, debido al grosor de las paredes y las bajas presiones de operación. Al mismo tiempo, existe preocupación por el impacto ecológico y ambiental asociado a fugas con el consecuente riesgo para el ecosistema involucrado.

2.5- Tecnologías de transporte de Hidrógeno:

El transporte del hidrógeno puede tener una contribución crítica al costo, al uso energético y a las emisiones asociadas a esta etapa del proceso.

En los casos de producción centralizada, la entrega del hidrógeno a los consumidores finales tiene dos etapas:

a- Transmisión (desde las centrales hasta a los centros de las ciudades) y

b- Distribución (desde los centros de las ciudades hasta el consumidor final o hasta las estaciones de recarga)²²².

Existen tres opciones para este proceso:

- i- entrega gaseosa
- ii- entrega líquida
- iii- entrega a través de carriers

i- Entrega de Hidrógeno gaseoso:

Este proceso se realiza con tanques de hidrógeno comprimido, o a través de cañerías para ese fin.

Por ejemplo, en Estados Unidos existen aproximadamente 2.600 km de este tipo de cañerías, principalmente ubicados cerca de los mayores consumidores: refinerías y plantas de producción de amonio⁶⁹. Para hacer esta distribución completa en este país, son necesarios miles de kilómetros de cañerías⁷⁰, por lo que en la actualidad los investigadores estudian la posibilidad de usar las cañerías para distribución de gas natural para este otro uso.

Transporte de hidrógeno en remolques de tanques:

Este tipo de transporte ha estado en estudio en el DOE (Departamento de energía de los Estados Unidos de América) desde hace varios años. Existe un reporte de HEXAGON Lincoln⁷¹ que describe los pasos para la construcción de un remolque cisterna de alta presión que se conoce como TITAN. La presión operativa de estos tanques es de 250 bar y la capacidad total de un TITAN es de 616 kg de hidrógeno, considerando que la masa total de hidrógeno almacenada es aproximadamente el 7% del peso del tanque.

Estos remolques son de especial interés dado que se trata del método más simple en cuanto a infraestructura. Además, el transporte de otros gases ha dado un amplio conocimiento en cuanto a la física involucrada en estos procesos. Otra ventaja es que las pérdidas son menores y que los costos de compresión en las estaciones son menores (puede llegar a un 60% si es comparado con el transporte líquido).

Por citar algunos de los problemas que plantean estos productos, cabe mencionar la formación de ampollas en el revestimiento debido a la saturación y descompresión (observada experimentalmente a 350 bares de presión de prueba), el elevado coste de fabricación de los recipientes, la capacidad de almacenamiento del remolque tubular, que sigue siendo baja, y las limitaciones en cuanto a dimensiones y presión máxima en los tanques, impuestas por la normativa de transporte.

ii- Entrega de Hidrógeno líquido:

A pesar de las pérdidas energéticas mencionadas antes, este sistema es considerado económico para altas demandas (mayores a 500 kg/día) y distancias medias⁷².

A modo de ejemplo, un reporte del CARB (California Air Resources Board) anticipa que las estaciones de recarga de hidrógeno serán abastecidas con hidrógeno líquido entre el 2020-2025 por su mayor capacidad de almacenamiento.

La distribución del hidrógeno criogénico tiene 3 etapas: licuefacción, almacenamiento y transporte en tanques criogénicos para el consumidor final.

Por ejemplo, en Estados Unidos existen ocho plantas de licuefacción, con una capacidad de producción de 5-10 toneladas métricas por día. Si el hidrógeno líquido se convierte en el método de abastecimiento para este mercado, se necesitarán más plantas con mayores tasas de producción, menores consumos energéticos específicos (se necesita una reducción de un 40%

para llegar a los valores requeridos de 6 kw/h por kg de hidrógeno líquido), costos de capital menores, y mejores eficiencias. Cardella et al. han investigado los mejores métodos para optimizar los procesos de licuefacción a gran escala, y al mismo tiempo existen en el presente proyectos en ese sentido^{73 74}; por ejemplo Asadnia y Mehrpooya proponen un nuevo método de licuefacción con 7,69 kWh/(Kg L H₂), mientras que el consumo actual está entre 12,5 y 15 kWh/(Kg L H₂).

iii- Entrega de Hidrógeno a través de carrier:

La entrega de hidrógeno por medio de materiales o carriers portadores de hidrógeno (LOHC) ofrece mayores niveles de seguridad. Esto es debido a que se trabaja con niveles de presión más bajos, a las propiedades en condición ambiente y la buena densidad gravimétrica en comparación con el almacenamiento gaseoso: como se mencionó: en un tubo en el trailer, el peso de hidrógeno solo es el 7% del peso del tanque.

Sin embargo, como se discute más adelante, no es un método apropiado para gran escala²²².

2.6- Análisis de confianza/riesgo de los sistemas de hidrógeno:

Es muy importante conocer las limitaciones y los riesgos asociados a cada sistema. En este sentido se han hecho muchos esfuerzos para recopilar la mayor cantidad de información disponible. Existen bases de datos de incidentes y accidentes con hidrógeno, por ejemplo: <https://h2tools.org/lessons> que fue creada por Pacific Northwest National Laboratory. En esta base de datos, los incidentes y cuasi accidentes se comunican sin incluir los nombres de las empresas y otros detalles, de forma que la confidencialidad fomente la comunicación. Los incidentes se clasifican en función de los escenarios, los equipos, los daños y las lesiones, las causas probables y los factores contribuyentes. En este sentido, el laboratorio Sandia inicio HyRAM (<https://h2tools.org/hyram>) que incorpora herramientas con las probabilidades de falla para distintos sistemas, la probabilidad de ignición y otros modelos⁷⁵.

Los “Sistemas de hidrógeno” tienen distintos grados de complejidad; podemos hablar desde un recipiente hasta una estación completa de recarga de hidrógeno, redes de distribución, plantas de producción, etc. Si bien los sistemas son muy diferentes, en todos se debe evaluar la escala, los protocolos de distribución y producción asociados, la normativa de seguridad vigente, los niveles de impureza permitidos para cada aplicación, los puntos críticos, etc.

Si bien el análisis exacto puede no ser posible para algunos casos, siempre existe la posibilidad de basarse en experiencias anteriores hechas con gas natural y atender los mismos puntos de control.

Desde el punto de vista de seguridad, el hidrógeno no es ni más ni menos seguro que cualquier otro combustible como las bencinas, el gas natural, pero como todos los combustibles, se debe manipular con responsabilidad y de acuerdo a procedimientos específicos estandarizados. Para el hidrógeno, el goteo, fugas o pérdidas constituyen un gran desafío por lo difícil que es su detección dadas sus características: incoloro, inodoro, e insípido. En este sentido se están desarrollando sensores específicos.

Otro tema no menos importante es su baja energía de ignición y su capacidad de poder generar mezclas combustibles en un amplio rango de concentraciones con aire. Si embargo es claro que estos temas pueden abordarse en un marco de referencia dado, con la capacitación correspondiente y el desarrollo de las tecnologías y certificaciones necesarias para la integración segura del hidrógeno en las red de energía.

Para que el hidrógeno pueda convertirse en un vector utilizado globalmente, aún es necesaria más investigación en la operación de gran escala, la producción interconectada, el almacenamiento y las redes de distribución.

En resumen, con respecto al estado del arte en el almacenamiento, la distribución y los temas de seguridad asociados se puede decir que si bien los riesgos son bien conocidos, se ha desarrollado mucho con la compatibilidad de materiales, la capacidad de almacenamiento y la precisión de las simulaciones. Sin embargo, quedan temas como los costos de los tanques, el tema de ampollado de las costuras en los tanques, la resistencia al fuego, la contaminación, el control de pérdidas y el uso a gran escala en los que existen estudios preliminares y se necesita aún mucho desarrollo²²².

Además:

- los almacenamientos criogénico y comprimido son las tecnologías más maduras. Sin embargo ambos presentan desventajas. El almacenamiento criogénico presenta una eficiencia energética pobre y para la compresión existe aún la necesidad de tanques muy grandes por la baja densidad del hidrógeno.
- la confiabilidad del almacenamiento en tanques debe ser mejorada: se deben estudiar los mecanismos de los daños provocados, métodos de inspección y protocolos de mantenimiento.
- los métodos de almacenamiento de hidrógeno con materiales están aún en etapa de desarrollo y necesitan tiempo para comprobar la viabilidad del método.

Con respecto a a la distribución se encuentra que²²²:

- la distribución gaseosa en camiones cisterna no es económicamente viable para distancias largas y altas demandas; los tanques con hidrógeno líquido son una mejor opción, pero las pérdidas son elevadas (hasta 40%). El transporte por cañería es la mejor opción, pero para su uso son necesarios muchos recursos y una alta demanda desde el mercado.
- La selección del modo de distribución se debe basar en las especificaciones, potenciales, economía y demanda regionales.
- La producción centralizada de hidrógeno requiere una cuidada selección del modo de distribución asociado. Por otro lado, la idea de distribución de hidrógeno producido es otra línea a ser investigada. El objetivo es conseguir llevar hidrógeno a destinos lejanos.

Con respecto a la seguridad y confianza de los sistemas:

Si bien existe vasta investigación sobre los componentes individuales en la cadena de valor, no hay mucha información aún sobre los sistemas completos, menos aún cuando se trata de gran escala.

Sin dejar de lado los beneficios que supone el uso del hidrógeno como vector energético, no se pueden dejar de lado los aspectos económicos, técnicos, ambientales y sociales necesarios para poder aprovechar la complementariedad de los sistemas DES y las posibilidades del hidrógeno.

Este problema se puede abordar como la necesidad de optimización de las múltiples restricciones que deben ser superadas para lograr un objetivo deseado. En este caso las restricciones pueden ser técnicas (capacidad, madurez de la tecnología, eficiencia), geográficas (disponibilidad de recursos) y/o sociopolíticas (legislaciones, seguridad), mientras que los objetivos pueden ser económicos (rentabilidad), ambientales (emisiones, residuos generados), sociales (empleo) o técnicos (porción de energías renovables, operación óptima).

3- ELECTRÓLISIS

En este capítulo se presentan los fundamentos termodinámicos y electroquímicos de la electrólisis; los parámetros que la caracterizan así como el análisis comparativo de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno por la vía electrolítica existentes a nivel comercial en el momento actual.

La eficiencia de obtención de hidrógeno a través de la electrólisis del agua es baja debido a la cantidad de energía requerida y la baja tasa de evolución de hidrógeno; sin embargo, los investigadores han desarrollado distintos electrocatalizadores que logran aumentar esta eficiencia.

Se considera que la eficiencia de la electrólisis es de 60-80% y el costo según el reporte de EIA 2019 a partir de energías renovables se encuentra entre 3,0 y 7,5 U\$/kg H₂; considerablemente mayor al del gas natural 0,9 y 3,2 U\$/kg H₂ o el carbón entre 1,2 y 2,2 U\$/kg H₂, pero con la gran ventaja de utilizar una fuente de corriente directa, como generan las energías renovables, obtener una producción con una alta pureza, estable y sin emisiones, con un único subproducto que es el oxígeno gas, con alto grado de pureza.

En los últimos años el escenario mundial está cambiando: se espera que el precio de la energía eléctrica baje al aumentar su producción con fuentes renovables, y existe una necesidad creciente e impostergable de descarbonización mundial que hacen de la electrólisis un proceso necesario.

3.1- Fundamentos de la electrólisis del agua

La electrólisis del agua es un proceso conocido desde hace más de 200 años³⁵ cuando fue descubierta por Troostwijk y Diemann en 1789⁷⁶.

En términos generales, la electrólisis es un proceso de transformación de energía eléctrica en energía química con generación de productos. Es un sistema electroquímico no espontáneo donde ocurre una reacción de óxido-reducción en una celda electrolítica. Mediante la aplicación de una corriente eléctrica continua (E), se produce la disociación de la molécula del agua en los elementos que la conforman (H₂ en el cátodo y O₂ en el ánodo con desprendimiento de calor Q), sin otro residuo asociado, como lo ilustra la figura 27.

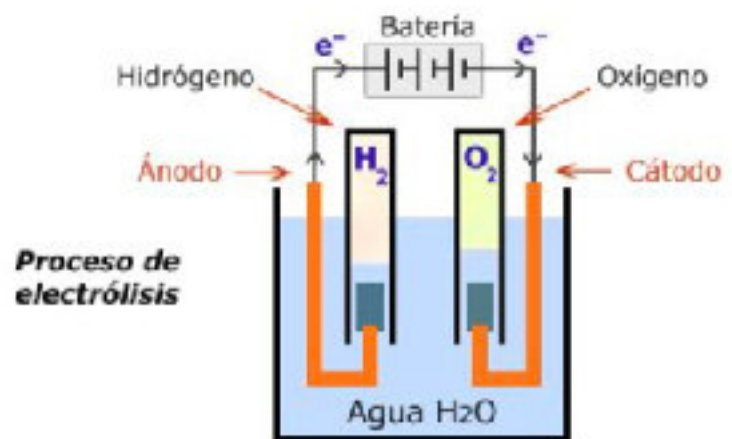
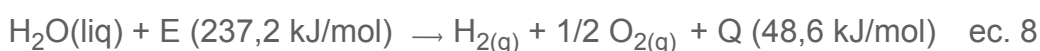


Figura 27: Esquema de la electrólisis del agua³⁵

La reacción básica global se escribe como sigue:



La corriente eléctrica (E) se aplica a través de dos electrodos que se conectan a la fuente de corriente continua.

El electrodo positivo (+) donde se da la semirreacción de producción de oxígeno (OER), se conoce como ánodo, mientras que el electrodo conectado al polo negativo (-), donde se produce la semirreacción de producción del hidrógeno (HER), se conoce como cátodo.

De esta manera es allí, en los electrodos, donde se produce la transferencia de carga y la separación de las moléculas de hidrógeno y oxígeno de la molécula del agua.

En la figura 27 se ve un esquema del funcionamiento general de un electrolizador. Los iones negativos o aniones ceden electrones (se oxidan) y los iones positivos o cationes toman los electrones (se reducen) del cátodo.

Si bien cada una de las reacciones que tienen lugar en cada electrodo dependen del pH, dando lugar a los distintos tipos de electrólisis, es importante notar que la reacción química global no depende del pH.

3.2- Termodinámica de la electrólisis del agua

La electrólisis no es un proceso espontáneo ($\Delta G > 0$), se requiere el aporte energético externo para que el mismo ocurra.

La co-producción volumétrica de oxígeno corresponde a la mitad de la producción de hidrógeno. El calor de reacción da la demanda total de energía de la reacción ΔH , que puede ser suministrada en parte por calor (Q) mientras que otra parte (cambio en la energía de Gibbs ΔG), debe ser suministrada eléctricamente⁷⁹. Este aporte se puede determinar mediante la primera ley de la termodinámica, según la ecuación que sigue:

$$\Delta G (T, P) = \Delta H (T, P) - T \cdot \Delta S (T, P) \quad \text{ec. 9}$$

Donde:

ΔG : variación en la energía libre de Gibbs (kJ/mol)

ΔH : variación en la entalpía (kJ/mol)

T: temperatura absoluta (K)

ΔS : variación en la entropía (kJ/K.mol)

Para este análisis se consideran las siguientes simplificaciones⁷⁷:

- ◆ Las fases gaseosa y líquida están completamente separadas.
- ◆ El hidrógeno y el oxígeno se comportan como gases ideales.
- ◆ Se considera que el agua en estado líquido es incompresible. (La compresibilidad del agua a 500 KPa es sólo del 0,02%).

De esta forma, las variaciones de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de la ecuación anterior se calculan con referencia al hidrógeno, oxígeno y agua pura en condiciones normales de presión y temperatura, de manera que las variaciones de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS), serán la diferencia de cada una entre productos (H_2 y O_2) y reactantes (H_2O), respectivamente⁴.

$$\Delta H (T, P) = (\Delta H_{H_2}(T, P) + 1/2 \Delta H_{O_2}(T, P)) - \Delta H_{H_2O}(T, P) \quad \text{ec. 10}$$

$$\Delta S(T, P) = (\Delta S_{H_2}(T, P) + 1/2 \Delta S_{O_2}(T, P)) - \Delta S_{H_2O}(T, P) \quad \text{ec. 11}$$

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la energía total que debe aportarse para que tenga lugar la electrólisis del agua va a venir definida por la entalpía de reacción (ΔH), de la cual una parte tiene un origen térmico ($T \cdot \Delta S$) que representa las irreversibilidades del sistema, y la otra un origen eléctrico (ΔG , energía libre de Gibbs).

En un proceso electroquímico a presión y temperatura constante, todo el trabajo reversible es energía eléctrica. En la siguiente tabla se muestran los valores de ΔH , $T \cdot \Delta S$ y ΔG en condiciones normales (25 °C y 1 atm) y a 1000 °C y 1 atm⁴.

	ΔH (kJ/mol)	$T \cdot \Delta S$ (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
25 °C	286,43	48,72	237,75
1000 °C	249,87	72,17	177,6

Tabla 4: Balance termodinámico de la electrólisis de agua a diferentes temperaturas y 1 atm⁴.

El poder calorífico inferior del hidrógeno es 241,8 kJ/mol, entonces a 25 °C se consumen 237,75 kJ eléctricos por cada 241,8 kJ contenidos en el hidrógeno, es decir, se producen 1,02 kJ de H₂ por cada kJ eléctricos consumidos²⁵.

Esto se puede observar en la siguiente figura 28 donde se muestra la dependencia de los diferentes términos de la ecuación correspondiente a la primera ley de la termodinámica con la temperatura. Así, se ve que la demanda de energía eléctrica disminuye si la temperatura aumenta, siendo la reducción mucho más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua en lugar de agua líquida (a partir de los 100 °C). También es claro que la demanda de energía eléctrica se reduce principalmente porque aumenta la demanda térmica ($T \cdot \Delta S$), que a 1000 °C representa un 30% de la energía contenida en el hidrógeno producido.

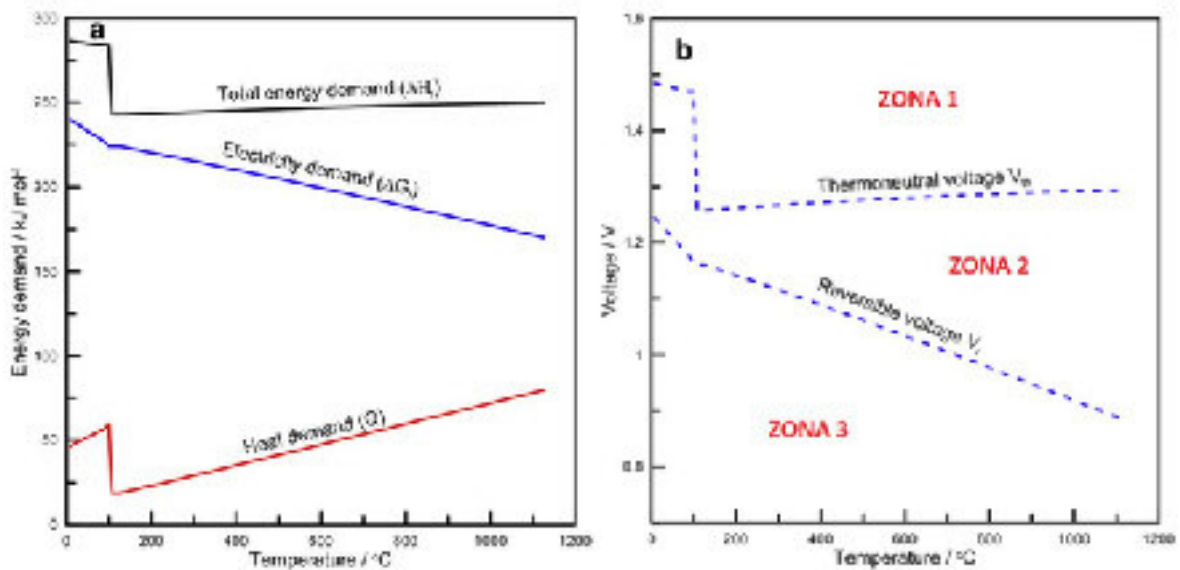


Figura 28: Termodinámica de la electrólisis del agua a 1 bar³⁵.

3.2.1- Voltaje reversible

Al aportar una corriente eléctrica continua entre el ánodo y el cátodo, el agua se descompone. La diferencia de potencial entre los electrodos se denomina potencial o voltaje reversible, o de equilibrio (V_{rev}), y representa la barrera energética mínima teórica que se debe superar para que el proceso electroquímico ocurra.

Este potencial mínimo teórico de operación se caracteriza por el suministro térmico externo necesario de toda la demanda de calor ΔQ y es directamente proporcional al cambio en la energía libre de Gibbs ΔG de acuerdo a la ley de Faraday^{78 79}:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot V_{rev} \quad \text{ec. 12}$$

Donde:

ΔG : variación en la energía libre de Gibbs (kJ/mol).

z = número de electrones involucrados en la reacción ($z = 2$).

$F = 96.500 \text{ C/mol}$ (constante de Faraday).

V_{rev} = voltaje reversible (V).

El V_{rev} disminuye al aumentar la temperatura. Se encuentra en el intervalo de 1,25-0,91 V en el rango de temperatura de 0-1000 °C como se ve en la Fig. 28⁷⁹.

En condiciones normales (25°C y 1 atm), se puede definir el potencial de equilibrio, o potencial reversible a través de la energía de Gibbs, siendo z el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y F la constante de Faraday:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} = 237,2 \text{ (kJ/mol)} \rightarrow V_{rev} = V^{\circ}_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} = 1,23 \text{ V} \quad \text{ec. 13}$$

Donde:

ΔG : variación en la energía libre de Gibbs (kJ/mol).

ΔG° : variación en la energía libre de Gibbs (kJ/mol) en condiciones normales (25°C y 1 atm).

z = número de electrones involucrados en la reacción ($z = 2$).

$F = 96.500 \text{ C/mol}$ (constante de Faraday).

V_{rev} = voltaje reversible (V).

V°_{rev} = voltaje reversible (V) en condiciones normales (25°C y 1 atm).

De esta manera, la tensión termodinámica mínima para separar las moléculas de hidrógeno y oxígeno del agua a 25 °C y 1 atm es 1,23 V si todo el sistema fuera ideal y no existieran resistencias.

El valor del voltaje reversible en otras condiciones viene dado por la ecuación de Nernst, que relaciona el potencial electroquímico y la concentración de las actividades de las especies implicadas, según la ecuación:

$$V_{rev} = V_{rev}^0 + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln K, \text{ con } K = \frac{[H_2][O_2]^{\frac{1}{2}}}{[H_2O]} \quad \text{ec. 14}$$

Donde:

V_{rev} = voltaje reversible (V).

V_{rev}^0 = voltaje reversible en condiciones normales, 25°C y 1 atm (V).

R es la constante de los gases (J/(K.mol)).

T es la temperatura absoluta (K).

z = número de electrones intercambiados.

F es la constante de Faraday (96.500 C/mol).

$[H_2]$, $[H_2O]$, $[O_2]$ son las concentraciones respectivas (mol/l).

3.2.2- Voltaje termoneutro

En un proceso electroquímico adiabático (sin generación ni absorción de calor), la entalpía de la reacción total (ΔH) debe ser suministrada por la corriente eléctrica.

En este caso el voltaje necesario se conoce como voltaje termoneutro (V_{tn})²⁷ que, al igual que el voltaje reversible, se relaciona con la entalpía a través de la ecuación:

$$V_{tn} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta S}{z \cdot F} \quad \text{ec. 15}$$

Donde:

ΔH : variación en la entalpía (kJ/mol).

V_{tn} = voltaje termoneutro (V).

ΔS = cambio en la entropía (kJ/mol.K).

T = Temperatura absoluta (K).

En condiciones normales (25 °C y 1 atm), si se sustituye en la ecuación anterior, se obtiene el voltaje termoneutro estándar V_{tn}^0 que resulta ser 1,48 V.

$$\Delta H = \Delta H^0 = 286,43 \text{ (kJ/mol)} \rightarrow V_{tn} = V_{tn}^0 = \frac{\Delta H^0}{z \cdot F} = 1,48 \text{ V} \quad \text{ec. 16}$$

Donde:

ΔH : variación en la entalpía (kJ/mol).

ΔH° : variación en la entalpía (kJ/mol) en condiciones normales (25°C y 1 atm).

V_{tn} = voltaje termoneutro (V).

ΔS = cambio en la entropía (kJ/mol.K).

T = Temperatura absoluta (K).

La diferencia entre el voltaje reversible y el voltaje termoneutro se conoce como voltaje térmico y representa la sobretensión mínima con respecto al voltaje reversible que debe aplicarse a la celda de electrólisis para iniciar la reacción de descomposición del agua.

En condiciones normales este sobrepotencial es de 0,25 V⁸⁰.

3.2.3- Voltaje real de operación

Como se dijo antes, en condiciones normales de operación se cumple que:

$$V^{\circ}_{rev} = 1,23 \text{ V} \quad V^{\circ}_{tn} = 1,48 \text{ V} \quad \text{ec. 17}$$

Ambos voltajes dependen de la temperatura, como se ve en la figura 28.

El voltaje reversible disminuye de manera significativa con la temperatura (a P=1 bar), mientras que para la misma presión el voltaje termoneutro permanece casi constante, debido a que la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG), ante cambios en la temperatura, se compensa con la variación de la energía térmica ($T \cdot \Delta S$).

La figura 28 de la derecha permite además dividir el plano temperatura - potencial de celda, en tres zonas diferentes donde puede operar una celda de electrólisis según el valor de tensión aplicado entre sus electrodos y la temperatura de funcionamiento²⁶ a P=1 bar.

- ❖ ZONA 3: Si se aplica un voltaje menor al voltaje reversible ($V_{cel} < V_{rev}$), la electrólisis es imposible. No hay intensidad entre los electrodos de la celda debido a que el voltaje aplicado es menor que el reversible.
- ❖ ZONA 2: Si el voltaje aplicado se encuentra entre el voltaje termoneutro y el voltaje reversible ($V_{tn} > V_{cel} > V_{rev}$), para una presión y temperatura dadas, se produce la electrólisis siempre exista aporte de energía térmica (Q) de igual valor a la diferencia entre el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado, según la siguiente ecuación:

$$Q_{zona 2} = Q = (V_{tn} - V_{cel}) \cdot I \quad \text{ec. 18}$$

- ❖ ZONA 1: En esta región, al aplicar un voltaje mayor al termoneutro se produce la electrólisis del agua y el exceso de energía aplicado se degrada en forma de energía térmica que debe ser resuelta por el sistema de refrigeración. El calor generado Q_{gen} se define según:

$$Q_{zona 1} = Q_{gen} = (V_{cel} - V_{tn}) \cdot I \quad \text{ec. 19}$$

3.3- Caracterización de un proceso de electrólisis.

3.3.1- Voltaje real de operación en una celda de electrólisis.

En la práctica, cuando una celda entra en operación, el voltaje es mayor que el voltaje reversible (V_{rev}) y también mayor que el voltaje termoneutro (V_{tn}) debido a las distintas irreversibilidades inherentes al proceso⁸¹.

Es por este motivo que los electrolizadores comerciales habitualmente trabajan en la ZONA 1 que se muestra en la figura 28 anterior (derecha).

3.3.1.1 Aspectos cinéticos: velocidad de reacción y densidad de corriente (convención de signos).

La velocidad de una reacción electroquímica (\dot{m}) se define como el número de moles de sustancia electrorreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y unidad de área de electrodo⁸².

La velocidad de la reacción se puede escribir en función de cada uno de los reactivos y productos. Por ejemplo, para la reacción de electrorreducción del hidrogenión, que es la reacción más estudiada en cinética electroquímica, tendremos:



$$\dot{m} \text{H}_2 = - \dot{m}_{\text{H}^+}/2 \quad \text{ec. 21}$$

En electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de densidad de corriente (j). Estas dos magnitudes se relacionan por la ley de Faraday según⁸²:

$$j = n F \dot{m} \quad \text{ec. 22}$$

Donde:

j es la densidad de corriente en el electrodo (A/cm^2).

n corresponde al número de electrones involucrados en la reacción electroquímica de 1 mol de la sustancia para la cual se define la velocidad de reacción.

\dot{m} es la velocidad de reacción (moles por unidad de tiempo y de área de electrodo).

F es la constante de Faraday ($96.500 \text{ C}/\text{mol}$).

La convención de signos para las corrientes electrónicas - fijada por la Comisión de Electroquímica, Subcomisión de Nomenclatura, Definiciones y Símbolos⁸³ indica que ésta es positiva cuando su sentido es de metal a la disolución y negativa en caso contrario.

3.3.1.2 Sobrepotenciales: una consecuencia de la transferencia neta de carga.

Cuando una interfase o sistema de interfases se encuentra en equilibrio, la diferencia de potencial entre sus extremos puede ser determinada por medio de propiedades termodinámicas.

Cuando a través de las interfases comienza a producirse una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles. Entonces, la

diferencia de potencial en las interfases se aparta de su valor reversible y las interfases se polarizan⁸².

Se denomina sobrepotencial a la diferencia entre la diferencia de potencial en la interfase cuando por ella circula corriente de densidad j , y la diferencia de potencial en la interfase cuando no pasa corriente⁸²:

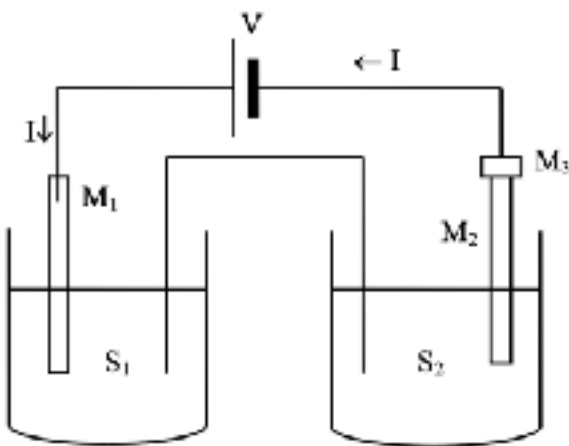
$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad \text{ec. 23}$$

Donde:

η corresponde al sobrepotencial (V).

E_j es la diferencia de potencial en la interfase cuando circula una densidad de corriente j (V).

$E_{j=0}$ es la diferencia de potencial en la interfase cuando no circula corriente (V).



El concepto de sobrepotencial se aplica a las interfases que forman parte de cualquier tipo de sistema electroquímico, por lo que en el sistema total se tiene un sobrepotencial para el ánodo y un sobrepotencial para el cátodo y de acuerdo a las convenciones de signos⁸²:

$$\eta_{\text{cátodo}} < 0$$

$$\eta_{\text{ánodo}} > 0$$

Figura 29: Representación del diagrama de una celda electrolítica fuera del equilibrio ($I \neq 0, j \neq 0$)⁸².

$$V = E^{M_3} - E^{M_1} > 0 \quad \text{ec. 24}$$

Donde como se ve en la figura 29:

V es la diferencia de potencial, o voltaje de celda (V).

E^{M_3} es el potencial en M_3 .

E^{M_1} es el potencial en M_1 .

Si se refiere el potencial de cada electrodo a su potencial reversible y sus correspondientes sobrepotenciales, se obtiene:

$$V = (E_{\text{ánodo}} - \text{ref})_{I=0} - (E_{\text{cátodo}} - \text{ref})_{I=0} + \eta_{\text{án}} + |\eta_{\text{cát}}| + RI \quad \text{ec. 25}$$

El voltaje de una celda electrolítica viene dado por la sumatoria de las contribuciones del voltaje reversible y de una serie de sobrepotenciales asociadas a distintas irreversibilidades o pérdidas²⁶
84 85.

En general una reacción electroquímica es la resultante de una serie de etapas consecutivas electroquímicas o no. Por ejemplo, dada una reacción sencilla en la que productos y reactivos se encuentran en disolución:



Esta reacción puede tener lugar mediante un mecanismo que implique:

- ◆ Transferencia de masa: el reactivo A debe alcanzar la interfase para que la reacción electroquímica pueda tener lugar.
- ◆ Adsorción de A que ocurre por afinidad de la sustancia por el sustrato metálico.
- ◆ Reacción de transferencia de carga electrónica propiamente dicha a la especie adsorbida.
- ◆ Desorción de B desde la superficie a la interfase.
- ◆ Transferencia de masa: transporte de B desde la interfase hasta el seno de la disolución.

Para que la reacción electroquímica ocurra, deben darse una serie de fenómenos que pueden agruparse en principio, en las siguientes categorías generales:

- ◆ Transferencia de carga.
- ◆ Transferencia de materia hacia y desde el electrodo.
- ◆ Reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga.
- ◆ “Fenómenos de superficie”, que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos y/o formación de burbujas en el desprendimiento de un gas⁸².

Cada una de estas etapas puede dar lugar a un sobrepotencial asociado, originado en la irreversibilidad de la etapa considerada. Así, el sobrepotencial total es la sumatoria, que se puede expresar como sigue:

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{Sup} \quad \text{ec. 27}$$

Donde:

η corresponde al sobrepotencial total.

η_{TC} corresponde al sobrepotencial por transferencia de carga electrónica al reactivo en la interfase, o sobrepotencial de activación.

η_{TM} corresponde al sobrepotencial por transferencia de masa.

η_{RQ} corresponde al sobrepotencial asociado a las reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga.

η_{Sup} corresponde al sobrepotencial asociado a los fenómenos de superficie.

A estos sobrepotenciales, que surgen por diferentes irreversibilidades del propio proceso, se agregan los sobrepotenciales óhmicos (debido a las resistencias eléctricas).

Cálculo de los distintos sobrepotenciales:

i - sobrepotenciales de activación o de transferencia de carga (η_{TC}).

Este sobrepotencial corresponde a la energía de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. Esta pérdida de potencial está asociada a la limitación de la velocidad de la transferencia de carga.

Los sobrepotenciales tienen valores significativos cuando las reacciones electroquímicas involucran el desprendimiento de gases, oxidación o reducción de moléculas orgánicas o transferencia de más de dos electrones simultáneamente; y en cambio, son pequeños en la electrodeposición o electrodisolución de metales.⁸⁶

La selección de un catalizador adecuado y el aumento de la temperatura de operación pueden disminuir el valor de este sobrepotencial.

Para su cálculo para ambos electrodos se utiliza la ecuación de Tafel, que describe la dependencia de la densidad de corriente con el potencial del ánodo y el cátodo según:

Para el ánodo:

$$\eta_{an} = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln\left(\frac{j}{j_o}\right) \quad \text{ec. 28}$$

donde:

R: constante de los gases (J/mol.K).

T: temperatura absoluta, (K).

F: constante de Faraday (96.500 C/mol).

β : factor de simetría (representa la fracción de energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación total de la reacción, y la velocidad de reacción).

n: corresponde al número de electrones intercambiados.

j: densidad de corriente de activación.

j_o : densidad de corriente de intercambio.

En forma análoga, para el cátodo se obtiene:

$$\eta_{cat} = \frac{RT}{\beta nF} \ln\left(\frac{j}{j_o}\right) \quad \text{ec. 29}$$

ii- sobrepotenciales óhmicos (η_{ohm}).

Este sobrepotencial se debe a la resistencia iónica en el electrolito, a la resistencia eléctrica en los electrodos y colectores y a la resistencia de contacto. Es proporcional a la densidad de corriente (de acuerdo a la ley de Ohm) y depende del tipo de material utilizado, la geometría del stack y la temperatura de operación.

Se calcula como la sumatoria de las diferentes resistencias eléctricas (R_{el})

$$\eta_{ohm} = j \cdot R_{el} \quad \text{ec. 30}$$

donde:

j : densidad de corriente (A/cm^2).

R_{el} : Resistencia eléctrica total.

iii- sobrepotencial de transferencia de masa o de concentración o de difusión (η_{conc}).

Este sobrepotencial aparece cuando el suministro de reactivos a la interfase, o la remoción de los productos de reacción es una de las etapas determinantes de la velocidad.

La diferencia de potencial en la interfase, que depende de las actividades de las especies en la misma, está determinada por las etapas de transporte de masa ⁸².

Si solamente existe un sobrepotencial asociado a la transferencia de masa, todas las demás etapas del proceso se encuentran en equilibrio. Desde el punto de vista de la transferencia de carga, la diferencia de potencial en la interfase se encuentra en su valor de equilibrio, y por lo tanto la misma en el electrodo se puede calcular mediante la ecuación de Nernst, con las concentraciones que corresponden a la superficie del electrodo ⁸².

El sobrepotencial de transferencia de masa está dado por el apartamiento de las actividades en la interfase respecto a las que existen cuando no pasa corriente neta por el electrodo: actividades de equilibrio.

Para simplificar, se desestima el efecto de la capa difusa, suponiendo que en el equilibrio $a_i = a_i^0$ para las especies en el OHP (doble capa eléctrica en el plano exterior de Helmholtz).

Esta aproximación es válida en disoluciones de alta fuerza iónica.

El sobrepotencial de transferencia de masa (η) está dado entonces, por:

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad \text{ec. 31}$$

donde ambas diferencias de potencial corresponden al equilibrio de transferencia de carga y están dadas por la ecuación Nernst en $j=j$ y $j=0$. Así, las concentraciones serán las de equilibrio para $j=0$, es decir las del seno de la disolución, y serán las de la interfase para $j=j$ ⁸².

Para la reacción:



$$E_j = E_{j=0}^{\circ} + RT/nF \ln (a_{A,x=0}/a_{D,x=0}) \quad \text{ec. 32}$$

$$E_{j=0} = E_{j=0}^{\circ} + RT/nF \ln (a_A^{\circ}/a_D^{\circ}) \quad \text{ec. 33}$$

Restando ambos términos:

$$\eta = RT/nF \ln (a_{A,x=0} a_D^{\circ} / a_A^{\circ} a_{D,x=0}) \quad \text{ec. 34}$$

donde $x=0$ representa a la interfase y el superíndice 0 al seno de la disolución⁸².

La expresión anterior del sobrepotencial dependiente de las concentraciones no es del todo útil ya que la concentración en la superficie del electrodo no se puede determinar fácilmente⁸⁷.

Se define, entonces, la densidad de corriente límite como:

$$j_{\text{lim, dif}} = (-Z_i F D_i a_i^0) / \delta \quad \text{ec 35}$$

Donde δ representa el espesor de la capa de difusión de Nerst (es el espesor que tendría la capa de difusión si el perfil fuera una recta tangente al perfil real de la interfase. Este espesor de la capa de difusión no tiene significado físico)⁸².

y como la densidad de corriente común es:

$$j_{\text{dif}} = (-Z_i F D_i (a_i^0 - a_{i, x=0})) / \delta \quad \text{ec. 36}$$

Reordenando ambas expresiones anteriores entre las concentraciones y las densidades de corriente se tiene:

$$(a_{i, x=0} / a_i^0) = 1 - (j / j_{\text{lim, dif}}) \quad \text{ec. 37}$$

Entonces, el sobrepotencial de transferencia de masa se calcula como⁸⁷:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}} \right) \quad \text{ec. 38}$$

donde

η es el sobrepotencial de transferencia de masa (V).

R la constante de los gases (J/(K.mol)).

T es la temperatura absoluta (K).

n corresponde al número de electrones por mol de reactivo.

F es la constante de Faraday (96.500 C/mol).

j es la densidad de corriente (A/cm²).

j_{lim} es la densidad de corriente límite (A/cm²).

iv- sobrepotencial por reacción química (η_{RQ}).

Como se mencionó, el mecanismo de una reacción electroquímica puede incluir reacciones químicas homogéneas. Si esta etapa fuera la que controla el proceso y determina la velocidad de reacción, se da una situación semejante al control por transferencia de masa⁸².

v- sobrepotencial asociado a los fenómenos de superficie (η_{sup}).

Estos fenómenos incluyen principalmente la formación de gases y la formación o disolución de la estructura de un sólido, ya sea el metal, una sal u óxido.

La formación de gases se produce según mecanismos que son diferentes para cada caso y se debe estudiar, por lo tanto, cada caso particular. En todos los casos tiene que ver con el sobrepotencial en la formación de una burbuja por exceso de presión interfacial en un defecto de la superficie electródica ⁸².

De esta forma, el potencial total de un proceso de electrólisis viene dado por la suma del potencial reversible de la celda y de la sumatoria de todos los sobrepotenciales vistos según:

$$V_{cel} = V_{rev} + (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{RQ} + \eta_{sup}) \quad \text{ec. 39}$$

donde:

V_{cel} : es el potencial de la celda electrolítica (V).

V_{rev} : es el potencial reversible de la celda electrolítica (V).

$\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{RQ} + \eta_{sup}$: es la suma de los sobrepotenciales (V).

3.3.1.3 Curva característica V-I de un electrolizador: curva de polarización.

La relación entre el voltaje y la intensidad de corriente de celda, proporciona la curva característica V - I o curva de polarización según la siguiente figura 30:

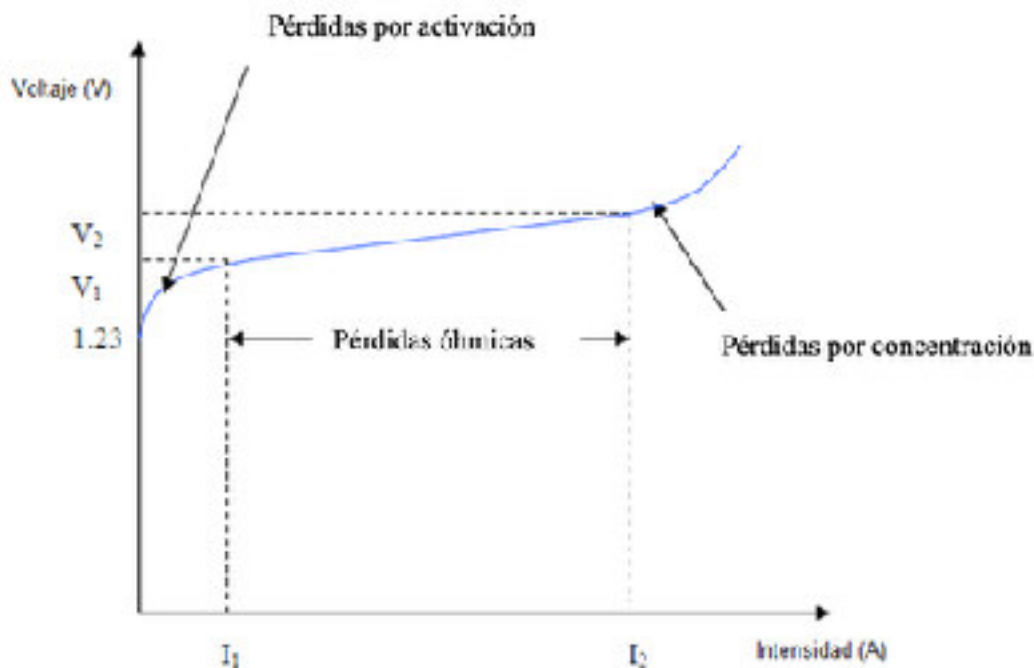


Figura 30: Curva de polarización característica de un electrolizador ⁴.

Con estas curvas de Voltaje (V) vs Intensidad (A) es posible analizar el comportamiento de una celda electrolítica, ya que a través de ella se estudia la cinética de la reacción de electrólisis y se pueden determinar los diferentes puntos de operación.

Además, esta curva muestra los efectos de los sobrepotenciales debidos a las irreversibilidades antes vistas, a la vez que permite determinar la eficiencia del proceso (se suele expresar en términos de densidad de corriente j (A/cm²) en lugar de intensidad I (A), para poder comparar distintos sistemas de electrólisis y diferentes tecnologías).

De esta forma, en la figura anterior se ve que para intensidades o densidades de corriente intermedias ($I_1 < I < I_2$), el comportamiento de la curva es lineal debido a que predominan los sobrepotenciales óhmicos.

Sin embargo, para muy bajas intensidades o densidades de corrientes ($I < I_1$), se puede ver una pendiente mucho más pronunciada debido a los sobrepotenciales de activación o de transferencia de carga. Por otro lado, a altas intensidades o densidades de corriente ($I > I_2$) predominan los sobrepotenciales de concentración y la eficiencia del sistema se reduce en forma muy significativa: lo que puede llevar a daños graves en los componentes del sistema.

3.3.2- Hidrógeno producido: Ley de Faraday

La intensidad de corriente empleada en la electrólisis determina directamente la cantidad de hidrógeno que se obtiene, siendo así, un parámetro crítico de operación.

La ley de Faraday relaciona la cantidad de hidrógeno producida y la intensidad de corriente (I) asociada al proceso electroquímico mediante la siguiente ecuación⁸⁸:

$$\dot{m}_{H_2,th} = \left(\frac{M}{F \cdot z} \right) I \quad \text{ec. 40}$$

donde:

$\dot{m}_{H_2,th}$ es la velocidad de producción Hidrógeno (kg/s).

M: masa molar (kg/mol).

F: constante de Faraday (C/mol).

z: electrones intercambiados.

I: Intensidad de corriente (A).

De la ecuación anterior, se puede ver que la velocidad de producción de hidrógeno es directamente proporcional a la velocidad del proceso electroquímico, por lo que un aumento de éste dará lugar a una mayor producción de hidrógeno.

3.3.3- Eficiencia (ϵ)

Para la caracterización del proceso electrolítico, es necesario conocer su eficiencia según los siguientes criterios:

3.3.3.1 Eficiencia de voltaje (ϵ_V)

Se define como el cociente entre el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado a la celda electrolítica según:

$$\epsilon_V = \frac{V_{tn}}{V_{cell}} \quad \text{ec. 41}$$

Es un parámetro de diseño que sirve para la optimización de los equipos de electrólisis, que se incrementa al minimizar las resistencias eléctricas de cada uno de los componentes de la celda.

Esta eficiencia da idea de la idoneidad con la que la electrólisis se desarrolla, ya que las irreversibilidades que aparecen en este proceso se ven en forma de sobrepotenciales, como se ha visto antes.

Vale decir que, desde el punto de vista práctico, es posible operar un electrolizador con eficiencia de voltaje mayor al 100% al operar al electrolizador con un voltaje menor al termoneutro siempre que se aporte energía térmica al sistema.

3.3.3.2 Eficiencia de Faraday (ϵ_F)

La eficiencia de Faraday es una medida cuantitativa que sirve para determinar la cantidad de electrones transportados en el circuito externo hacia la superficie de los electrodos para conducir la reacción electroquímica con evolución de oxígeno (OER), de hidrógeno (HER) u otras reacciones con los electrolitos.

La eficiencia de Faraday puede expresarse como el ratio entre el volumen de gas generado efectivamente (hidrógeno u oxígeno) y el volumen de gas teóricamente calculado, tal como se ve en la siguiente ecuación:

$$\epsilon_F = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\dot{m}_{H_2, th}} \Rightarrow \frac{I_{th}}{I} \quad \text{ec. 42}$$

Esta eficiencia aporta información sobre la fracción de intensidad de corriente que circula por el sistema sin estar involucrada en el proceso electroquímico. La eficiencia de Faraday también se puede entender como la relación que existe entre la producción de hidrógeno real y la máxima cantidad que puede producirse en función de la intensidad consumida^{4 26}.

3.3.3.3 Eficiencia total (ϵ_e)

La eficiencia global se define como la relación entre la energía contenida en el hidrógeno producido (variación de entalpía del proceso) y la energía total aportada a la celda de electrólisis (P), e incluye tanto el consumo eléctrico, como la parte térmica según:

$$\epsilon_e = \frac{\Delta H}{P} \quad \text{ec. 43}$$

De esta forma, si el único aporte energético al sistema es la energía eléctrica suministrada en los bornes del electrolizador, la energía térmica aplicada al sistema es nula; así, el rendimiento de la celda de electrólisis es igual al producto de la eficacia del voltaje y la eficiencia de Faraday²⁶, con lo que la ecuación anterior es equivalente a:

$$\epsilon_e = \epsilon_F \cdot \epsilon_V \quad \text{ec. 44}$$

Es importante remarcar que aunque obtener una elevada eficiencia en la electrólisis es beneficioso, se debe tener en cuenta los costos de producción, ya que incrementar la producción de hidrógeno implica operar con voltajes cada vez superiores⁴.

3.4- Tipos de electrólisis

La electrólisis se considera una tecnología madura en la actualidad, siendo el método más conocido y limpio para obtener hidrógeno a partir del agua mediante el uso de fuentes renovables.

Existen dos parámetros fundamentales que definen el tipo de electrólisis que se realiza:

- Temperatura
- pH

La dependencia de la temperatura, como se dijo antes, influye fuertemente sobre el potencial necesario para la electrólisis, ya que el voltaje reversible tiende a disminuir a medida que aumenta el aporte térmico ($T \cdot \Delta S$), como lo indica la dependencia de la energía libre de Gibbs (ΔG) con la temperatura.

En la actualidad se conocen cinco tipos de electrolizadores que difieren principalmente en el electrolito usado y las condiciones de operación, y son respectivamente:

- i - Electrólisis alcalina (AEL)⁸⁹
- ii - Electrólisis de óxido sólido (SOEL)⁹⁰
- iii - Electrólisis microbiana^{91 92}
- iv - Electrólisis de membrana polimérica (PEM)^{93 94}
- v- Electrólisis de intercambio aniónico (AEM)²⁴⁸

3.4.1- Electrólisis Alcalina (AEL)

Desde el descubrimiento del fenómeno electrolítico, la electrólisis alcalina ha alcanzado la madurez tecnológica para la producción de hidrógeno, en escala hasta MW, y es en la actualidad, la forma electrolítica más extendida en el mundo a nivel comercial⁹⁵.

Este proceso ocurre con la reducción en el cátodo de las moléculas alcalinas (KOH/NaOH) para producir una molécula de hidrógeno, produciendo iones OH^- que pasan por el diafragma que separa los electrodos y así impide la mezcla de gases, e interfiere directamente en la eficiencia y la seguridad, hacia el ánodo donde se descarga 1/2 molécula de O_2 y una molécula de agua.

El diafragma debe ser permeable a los iones OH^- y a las moléculas de H_2O .

En la superficie de los electrodos se desprenden los gases: en el ánodo, el oxígeno y en el cátodo el hidrógeno, como se ve en la figura 31.

La electrólisis alcalina opera a bajas temperaturas: 30-80 °C, con un electrolito en solución acuosa (KOH/NaOH) en una concentración del 20-30%. Se solían utilizar diafragmas de asbesto recubiertos de óxido de circonio que separan la producción de gases y electrodos de níquel⁹⁶. En el presente y debido a la toxicidad del asbesto, se utilizan diafragmas basados en otros materiales, como el circonio o los polímeros microporosos^{97 98}.

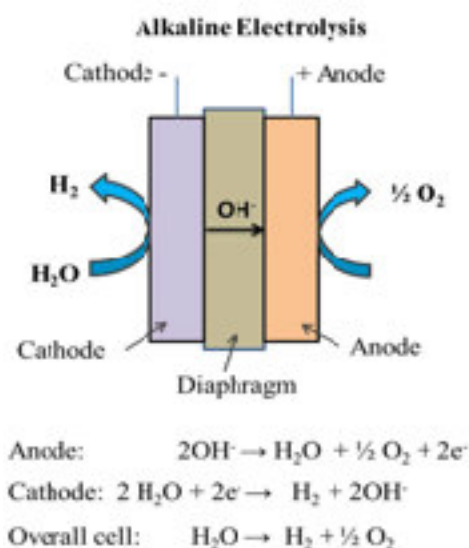


Figura 31: Esquema de electrólisis alcalina³⁵.

Los aspectos negativos de este tipo de electrólisis tienen que ver con densidades de corriente limitadas (menores a 400 mA/cm² debido a las altas pérdidas óhmicas), baja presión de operación (también atribuida al electrolito líquido, que lleva a stacks grandes) y baja eficiencia energética⁹⁹.

El diafragma no logra separar completamente a los gases producidos.

La difusión del oxígeno en el cátodo, reduce la eficiencia del electrolizador, ya que el oxígeno es catalizado hacia la formación de agua en presencia del hidrógeno que hay en el cátodo.

Además, la mezcla, en particular la difusión del hidrógeno hacia la cámara de evolución de oxígeno, también ocurre y debe ser evitada para preservar tanto la eficiencia, como la seguridad.

Existe un nuevo desarrollo en este tipo de electrólisis que parece prometedor y que implica membranas de intercambio aniónico (AEM), utilizando polímeros con conductividad aniónica en lugar de los materiales utilizados para el diafragma, como se describe más adelante.^{100 101 102 103 104 105}

3.4.2- Electrólisis de óxido sólido (SOEL)

En los años 80 Dönitz y Erdie¹⁰⁶ fueron los primeros en reportar resultados de un electrolizador de óxido sólido.

Este tipo de electrólisis cuenta con mucha atención dado el altísimo grado de pureza del hidrógeno que produce junto con su elevada eficiencia^{107 108} (en celdas operadas con densidades de 0,3 A/Cm², se pueden alcanzar eficiencias de Faraday del 100%, con voltajes de 1,07 V). Opera con altas presiones y temperaturas 500-850 °C y utiliza el agua vaporizada.

Se usan convencionalmente conductores de O²⁻ en su mayoría de zirconia estabilizada de níquel/yttria estabilizada¹⁰⁹.

En la actualidad se han desarrollado conductores

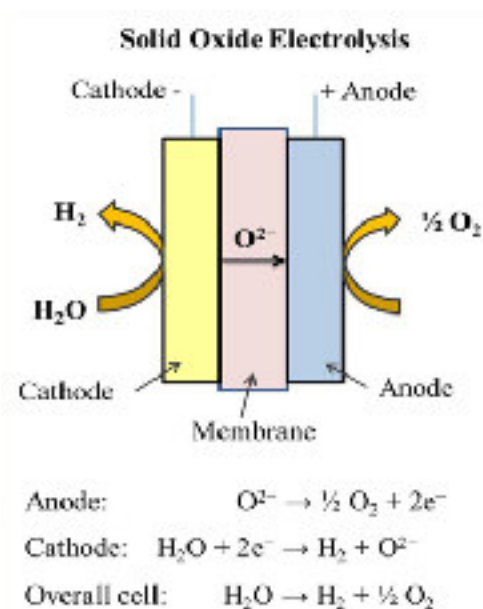


Figura 32: Esquema de electrólisis SOE³⁵.

protónicos cerámicos en las celdas de óxido sólido¹¹⁰, que demuestran mayor eficiencia y mejor conductividad que los conductores antes mencionados en un rango de operación de 500-700 °C.

También resulta interesante este tipo de electrólisis, que debido a la flexibilidad química de estos dispositivos, y las altas temperaturas de operación, se podría utilizar para la electrólisis del CO₂ a CO, y también para la co-electrólisis del H₂O/CO₂ a H₂/CO.

La característica principal es la alta temperatura de operación que lo hace muy ventajoso sobre otros tipos de electrólisis, y que le da un enorme potencial para la producción futura de hidrógeno; aunque también es cierto que muestra falta de estabilidad y degradación; temas que deben ser resueltos para poder avanzar en la etapa comercial y el escalado^{111 112 113 114}.

3.4.3- Electrólisis microbiana

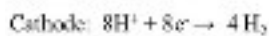
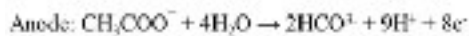
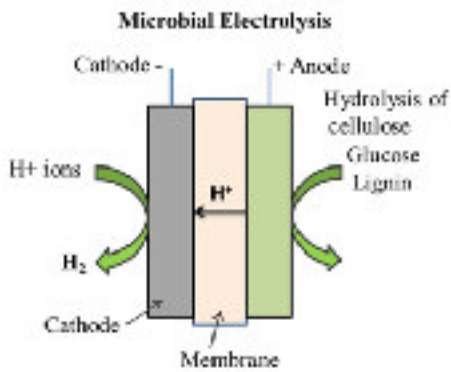


Figura 33: Esquema de electrólisis microbiana³⁵.

Este tipo de electrólisis puede hacerse a partir de biomasa renovable, aguas residuales, y la tecnología está muy relacionada con las celdas de combustible microbianas (MFCs), pero con un funcionamiento invertido¹¹⁵.

La primera celda de estas características fue introducida por dos instituciones independientes: Penn State University y Wageningen University, en los países bajos en 2005¹¹⁶.

En estas celdas, la energía eléctrica es convertida en energía química, y la producción de hidrógeno se hace a partir de materiales orgánicos bajo la influencia de la corriente eléctrica.

La materia orgánica se oxida en el ánodo mediante microorganismos que producen CO_2 , protones y electrones.

Los electrones se mueven por el circuito externo hacia el cátodo y los protones van también hacia el cátodo a través de la membrana (electrolito), combinando los protones y los electrones que producen el hidrógeno, como se ve en la figura 33.

El potencial producido en el ánodo por la oxidación de la materia orgánica no es suficiente para producir hidrógeno, por lo que debe agregarse un voltaje extra (0,2 - 1,0 V). De esta manera el proceso requiere un pequeño aporte de voltaje externo si lo comparamos con la electrólisis del agua¹¹⁷.

Esta tecnología está aún en desarrollo y debe superar desafíos que tienen que ver con la tasa de producción de hidrógeno, altas resistencias internas, los materiales para los electrodos y un diseño que no es sencillo; todos puntos a mejorar para pasar a la etapa comercial¹¹⁸.

3.4.4- Electrólisis de membrana polimérica (PEM)

La primera celda de electrólisis PEM de agua fue creada por General Electric Co. a principios de la década de los 50, y en 1966 la desarrolla para superar las desventajas de la electrólisis alcalina¹¹⁹
¹²⁰.

Este concepto fue luego tomado por Grubb¹²¹, donde la membrana sólida de poliestireno sulfonado fue utilizada como electrolito¹²².

La tecnología es análoga a las celdas de combustible PEM, donde se utilizan membranas sólidas polisulfonadas (Nafion®, fumapem®) como electrolito (conductor de protones)¹²³ ¹²⁴ ¹²⁵. Estas membranas tienen alta conductividad protónica, bajo entrecruzamiento de gases, un sistema compacto y alta presión de operación. El escaso grosor de esta membrana (~20-300 μm) es, en parte, la razón de varias de las ventajas de este tipo de electrólisis.

PEM es el acrónimo en inglés para “membrana de intercambio protónico”, y/o “membrana de electrolito polimérico”; menos conocida como “solid polymer electrolito” (SPE: electrolito sólido polimérico).

Estas membranas tienen varias ventajas; como menor permeabilidad del gas, alta conductividad protónica (0,1 \pm 0,02 S/cm)¹²⁶, y a la vez son más finas (~20 - 300 μm) y operan a altas presiones.

Algunos modelos comerciales aseguran alcanzar presiones de hasta 350 bar ¹²⁷. Esta operación a altas presiones¹²⁸⁻¹²⁹ supone la ventaja de la obtención del hidrógeno a altas presiones que se traduce en un ahorro de energía en la siguiente compresión para el almacenamiento.

Al mismo tiempo disminuye el volumen de gas en los electrodos, con la consiguiente mejora en la remoción de los productos gaseosos, que siguen la ley de difusión de Fick¹³⁰.

En una configuración de presiones diferenciales, solo el cátodo (donde se produce el hidrógeno), trabaja a presión y así se pueden eliminar los peligros asociados al manejo de oxígeno a presión y la consiguiente posibilidad de autoignición del titanio en oxígeno¹³¹.

El aumento en la presión de operación minimiza la expansión y deshidratación de la membrana y así preserva la integridad de la capa catalítica³⁰, y resulta, al mismo tiempo, en voltajes termodinámicos más altos (100 mv cada dos órdenes de magnitud). Sin embargo, se puede lograr sólo una pequeña mejora en la eficiencia global, en especial para densidades de corriente altas¹³².

En ese sentido, las presiones altas tienen algunas desventajas, como por ejemplo, el fenómeno de permeabilidad cruzada, que aumenta con el aumento de presión de trabajo^{32 133}.

Así, para presiones de trabajo mayores a 100 bar, se requieren membranas más gruesas y recombinantes internos para mantener las concentraciones, en particular de H₂ en O₂, por debajo de los valores límites de seguridad: 4 vol.% H₂ en O₂³².

Para conseguir menores permeabilidades a través de la membrana (crossover), se pueden incorporar materiales¹³⁴ de relleno dentro de ella, pero normalmente eso lleva materiales menos conductores.

Es importante ver que el entorno ácido y corrosivo de la membrana de intercambio protónico, requiere materiales que no solo resistan el pH bajo (pH ~ 2), sino que logren sostener el alto sobrepotencial (~ 2V), en especial con altas densidades de corriente. Esta resistencia a la corrosión es necesaria no solo para los catalizadores utilizados, sino también para los colectores de corriente y las placas separadoras.

Solo unos pocos materiales se pueden utilizar, materiales poco abundantes, caros, como son los catalizadores del grupo del platino, Pt, Ir y Ru, y colectores y placas separadoras de Titanio. En este punto, es importante recordar que el Iridio es uno de los elementos más escasos en la corteza terrestre (0,001 ppm de promedio de fracción másica en la corteza). A modo de comparación, el oro y el platino son 40 veces y 10 veces mas abundantes, respectivamente.^{135 136 137}

El bajo cruzamiento de gases en este tipo de electrólisis, permite a los electrolizadores PEM trabajar en un amplio rango de potencias debido a que el transporte protónico a través de la membrana responde rápidamente a la potencia, sin la inercia de los electrolitos líquidos

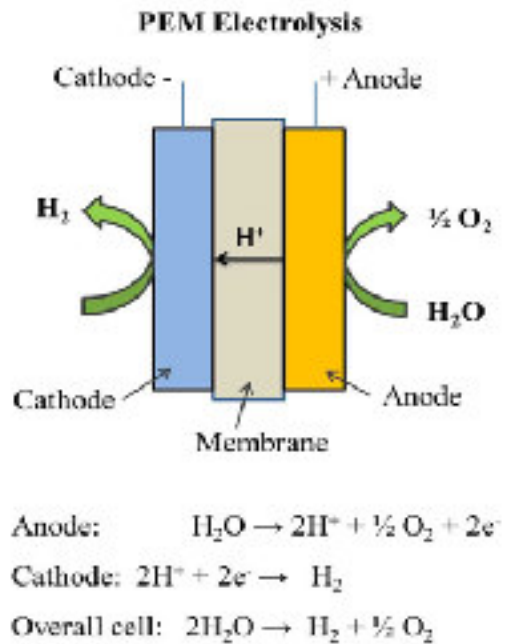


Figura 34: Esquema de electrólisis PEM³⁵.

En términos de sustentabilidad y de impacto al ambiente, la electrólisis PEM de agua es una de las mejores formas de producir hidrógeno de alta pureza a partir de energías renovables hasta el momento, a lo que se agregan ventajas como: plantas de diseño compacto, altas densidades de corriente (más de 1 A/cm²), alta eficiencia, respuesta rápida, operación a temperaturas no muy elevadas (20-80 °C), con la producción de hidrógeno ultrapuro con oxígeno, también de alta pureza, como subproducto.

Sin embargo, dada la baja demanda de hidrógeno electrolítico (alrededor del 2% en la actualidad) en el último siglo, la investigación no ha avanzado mucho, y aún quedan muchos desafíos por desarrollar.

En la actualidad se utilizan electrodos de Pt/Pd en el cátodo, donde evoluciona la reacción liberando el hidrógeno (HER) ^{138 139 140}, y en el ánodo IrO₂/RuO₂ para la reacción de evolución del oxígeno (OER) ^{141 142 143 144 145 146 147}.

Los materiales de los electrodos hacen que este tipo de electrólisis sea más cara que la electrólisis alcalina lo que indica que el desafío de este tipo de electrólisis está en reducir los costos de producción y mantener la eficiencia al mismo tiempo.

Mucha investigación se ha desarrollado en ese aspecto, y en la actualidad esta tecnología se acerca cada vez más a los distintos mercados, aunque aún queda mucho por investigar. Por ejemplo, en el caso del electrolizador, la reducción de costos está íntimamente relacionada con la innovación tecnológica, las que permitirían trabajar con mayor eficiencia.

Principio de la electrólisis PEM del agua:

En la electrólisis PEM del agua, ésta es separada electroquímicamente en hidrógeno y oxígeno en los respectivos electrodos: el hidrógeno se produce en el cátodo y el oxígeno en el ánodo, como se mencionó anteriormente.

Esta división se consigue alimentando el ánodo con el agua que se divide en oxígeno, protones (H⁺) y electrones (e⁻). Los protones migran hacia el cátodo a través de la membrana conductora de protones.

Los electrones dejan el ánodo a través del circuito externo que alimenta con la energía necesaria el voltaje para que se de la reacción. En el cátodo, los protones y electrones se combinan para producir hidrógeno como se ve en la figura 34.

Con respecto a la eficiencia:

$$\eta_{\text{faraday}} = \frac{V_{H_2} \text{ (producido)}}{V_{H_2} \text{ (teórico)}} \quad \text{ec. 45}$$

El volumen teórico puede calcularse con la segunda ley de Faraday que se basa en la densidad de corriente, el tiempo de electrólisis y el área del electrodo, con la suposición de una eficiencia de Faraday de 100%, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$V_{H_2} = \frac{V_M(l) (10^3ml) (t(60s)) \cdot (I (c/s))}{(l) (min) (2F(C.))} \quad \text{ec. 46}$$

donde:

V_{H_2} es la tasa de hidrógeno teórico.

V_M corresponde a la expresión de gas ideal ($V_M = (R \cdot (273+T)/P)$).

R es la constante de gases ideales $R=0,082 \text{ l.atm/mol.K}$

T es la temperatura (K).

P es la presión en (atm).

t es tiempo en (s).

I es la intensidad de corriente aplicada en (A).

F es la constante de Faraday (96.500 C/mol).

Para el oxígeno, la producción se calcula como:

$$V_{O_2} = \frac{V_M(l) (10^3ml) (t(60s)) \cdot (I (c/s))}{(l) (min) (4F(C.))} \quad \text{ec. 47}$$

donde:

V_{O_2} es la tasa de oxígeno teórico.

V_M corresponde a la expresión de gas ideal ($V_M = (R \cdot (273+T)/P)$)

R es la constante de gases ideales $R=0,082 \text{ l.atm/mol.K}$.

T es la temperatura.

P es la presión en (atm).

t es tiempo en (s).

I es la corriente aplicada en (A).

F es la constante de Faraday (96.500 C/mol).

Vale la pena notar que va a ser la mitad que la tasa de producción del hidrógeno ($z=4$).

Componentes de la celda de electrólisis PEM de agua.

Los principales componentes de la celda de electrólisis PEM de agua, son los conjuntos de electrodos de membrana (MEA), los colectores de corriente (capas de difusión de gas) y las placas separadoras.

En la figura 35 se muestra un esquema típico del montaje de una celda de electrólisis PEM de agua. Sin embargo, el corazón de la celda de electrólisis es el MEA, que separa la célula o celda en dos mitades (ánodo y cátodo).

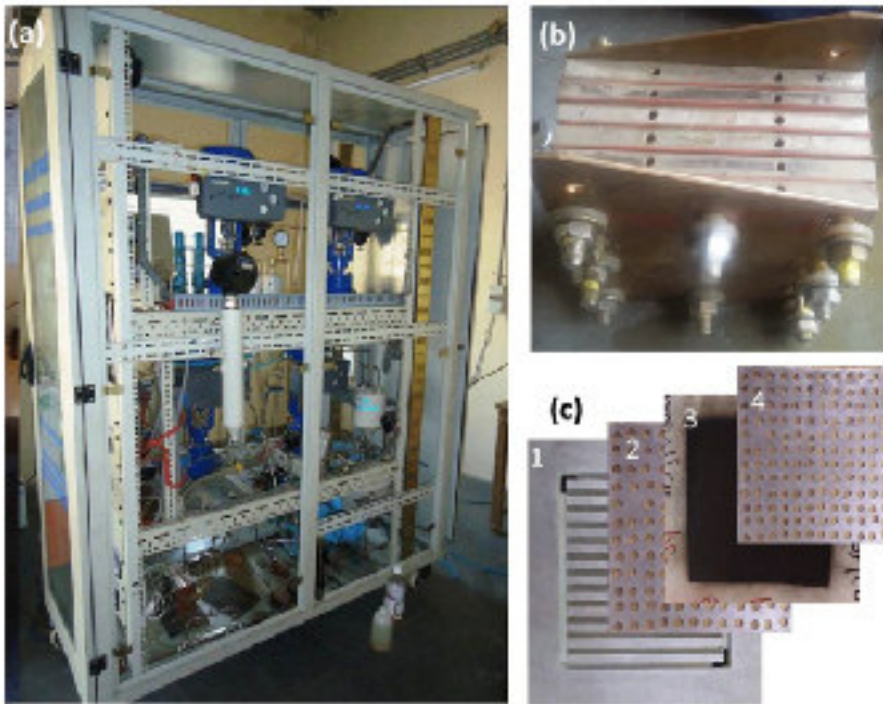


Figura 35: Sistema de electrólisis PEM:
 a) sistema completo,
 b) el stack PEM,
 c) componentes de la celda:
 1-placa bipolar,
 2- colector de corriente anódica,
 3-MEA,
 4- colector de corriente catódica ²¹.

Membrana-electrodo (MEAs).

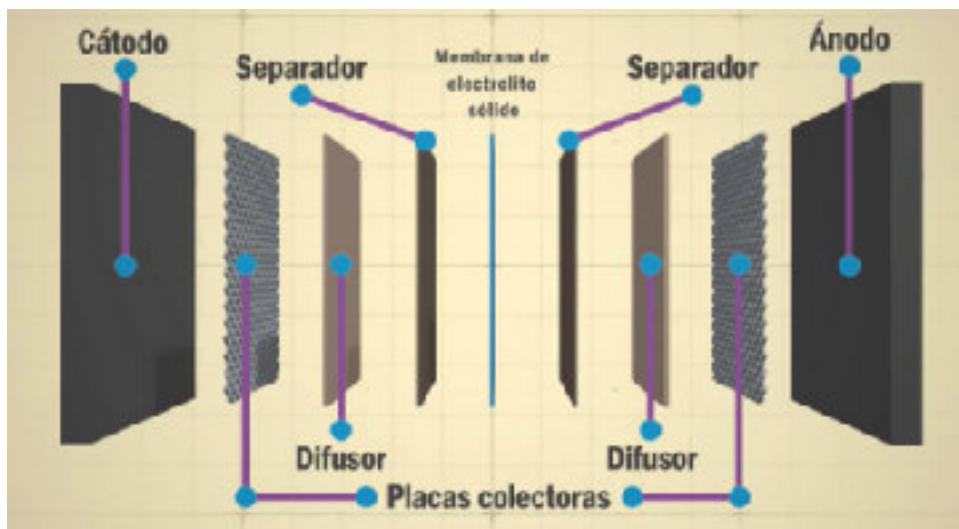


Figura 36: Esquema detallado de componentes de celda.

Los arreglos de electrodos de membrana, MEAs, consisten en una membrana, solución de ionómero y electrocatalizadores de ánodo y cátodo, que representan aprox. el 24% del costo total de la celda (figura 36).

Como membranas, las más conocidas son las Perfluorosulfónicas poliméricas ácidas, como el Nafion[®], Fumapem[®], Flexión[®], y Aciplex[®] ^{148 149}.

Estas membranas tienen propiedades únicas, como alta resistencia, alta eficiencia, y alta estabilidad oxidativa; además de una gran estabilidad dimensional con los cambios de temperatura, buena durabilidad y alta conductividad protónica. En la actualidad, las membranas Nafion[®] (Nafion[®] 115, 117 y 212) son las más utilizadas por tener ventajas como por ejemplo la posibilidad de trabajar a altas densidades de corriente (2 A/cm²), alta durabilidad, alta conductividad protónica y buena estabilidad mecánica¹⁵⁰.

Típicamente, se fabrican por diferentes métodos, pero la mayoría de los investigadores siguen el método de catalizador recubierto sobre membrana (CCM).

En este método la capa de electrocatalizador se recubre directamente sobre la superficie de la membrana y luego se prensa en caliente a 120 °C de temperatura con 60 kg/cm² de presión^{151 152}. Los electrocatalizadores se emplean para promover la cinética de transferencia de carga con el fin de disminuir la energía de activación del método de electrólisis del agua.

La suspensión homogénea de electrocatalizador se prepara utilizando cantidades adecuadas de electrocatalizador junto con una solución de ionómero (por ejemplo, ionómero Nafion®), isopropanol y agua, seguido de una sonicación de unos 30 minutos.

La adición de solución de ionómero con propiedades de transporte iónico en las capas catalíticas tiene dos efectos diferentes sobre los electrodos en la electrólisis PEM de agua: el ionómero favorece el transporte de protones desde las capas de electrodos a la membrana, aumentando así la eficiencia de la celda al disminuir la pérdida óhmica de la misma; y además, la solución de ionómero actúa como aglutinante, lo que da una estructura dimensionalmente estable al catalizador y proporciona la estabilidad mecánica y posterior durabilidad de los electrodos.

Por otro lado, al aumentar el contenido de ionómero, se reduce la conductividad eléctrica debido a que el ionómero es resistente a los electrones. Por lo tanto, siempre resulta necesario optimizar el contenido de ionómero.

Colectores de corriente

En la electrólisis PEM el agua es bombeada hacia el ánodo donde se da la reacción correspondiente con evolución de oxígeno (OER). El agua de alimentación viaja a través de las placas separadoras y difunde vía los colectores de corriente; así, llega a la superficie del electrodo y las moléculas son disociadas en oxígeno, protones y electrones.

El oxígeno sale fuera de la celda a través de la superficie del electrodo, los colectores de corriente y las placas separadoras. Los protones se mueven desde la superficie del ánodo hacia el lado del cátodo a través de la membrana conductora de protones. Los electrones van desde los colectores de corriente, placas separadoras hacia el lado del cátodo; luego de llegar a la superficie del electrodo se recombinan con los protones que van a producir el hidrógeno. Este hidrógeno así producido sale de la celda a través del colector de corriente del cátodo y el separador de placas.

De esta forma es que los colectores de corriente tienen un lugar importante en el mecanismo total de la reacción de electrólisis PEM del agua y su eficiencia. Los colectores de corriente deben ser resistentes a la corrosión, deben tener una buena conductividad eléctrica en medio ácido, con presencia de oxígeno y alto sobrepotencial. Estos colectores también le dan buen soporte mecánico a la membrana; más aún, tienen una porosidad optimizada y volúmenes de poro que hacen que los gases producidos puedan ser liberados y el agua puede acceder a los sitios de catálisis en la superficie del electrodo correspondiente, por lo que estos colectores deben ser optimizados y los parámetros a optimizar se describen en la siguiente tabla:

Grosor de los colectores de corriente	0,8 - 2 mm
Resistencia eléctrica	5 - 10 mΩ.cm
Permeabilidad gaseosa	1×10^{-13} - 1×10^{-11} m ²
Porosidad	20 - 50%
Tamaño de poro	5 - 30 μm
Tamaño de partícula	25 - 250 μm

Tabla 5: Parámetros de los colectores de corriente para electrólisis PEM del agua ³⁵.

Tradicionalmente en este tipo de electrólisis se utilizan placas de titanio como colectores de corriente por sus propiedades: buena conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y resistencia a la corrosión en medio ácido^{153 154}. Las placas porosas de titanio actúan como colectores de corriente y contienen capas difusoras de gas en ambas caras del MEA y están encerradas por placas bipolares seguidas por sus juntas.

Los colectores se utilizan para permitir que la corriente eléctrica pueda fluir entre los electrodos y las placas bipolares ¹⁵⁵. Existen estudios donde se utilizan como colectores de corriente mallas/rejillas/filtros de titanio, carbono o mallas de acero inoxidable, pero su performance es menor a la de las placas porosas de titanio.

Placas separadoras

En la electrólisis PEM de agua típica, las placas separadoras y los colectores de corriente son responsables de aprox. el 48% del costo total y tienen relación directa con con el voltaje requerido en la celda, como se ve en siguiente la figura 37.

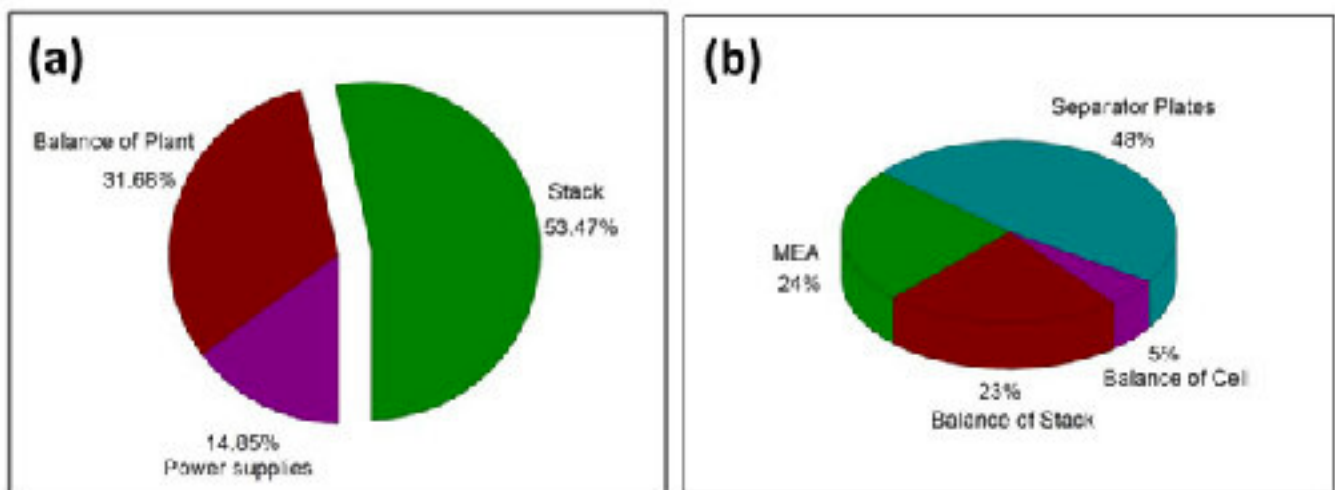


Figura 37: (a) desglose de costos del sistema PEM. (b) desglose de costos de la celdas para electrólisis PEM de agua ³⁵.

En la actualidad estas placas se hacen de titanio, acero inoxidable y grafito, pero estos materiales son costosos y tienen diferentes desventajas.

Por ello, la investigación y el desarrollo de las placas separadoras se enfrentan a grandes desafíos. Además, la estructura de la superficie de las placas separadoras es esencial para la celda de electrólisis PEM de agua, ya que deben proporcionar una vía de conducción para bombear el agua y los gases producidos fuera de la celda de electrólisis^{156 157 158}.

En muchos sistemas de electrolizadores se utilizan diferentes diseños de placas separadoras para mejorar el rendimiento, pero el diseño de campo de flujo paralelo recto ha demostrado una actividad electroquímica prometedora, especialmente en la electrólisis PEM de agua¹⁵⁹.

Normalmente, los materiales de titanio ofrecen una resistencia excepcional, alta conductividad térmica, baja permeabilidad y baja resistividad, pero el material de titanio del lado del ánodo (oxígeno) se corroe y forma una capa de óxido inerte. Por lo tanto, disminuye el rendimiento del electrolizador.

Para resolver estos problemas y proteger las placas de titanio se han estudiado revestimientos y aleaciones de metales nobles. Estos recubrimientos disminuyen drásticamente el índice de corrosión, pero este proceso adicional, los materiales nobles de recubrimiento y también el titanio base son caros. Por lo tanto, las placas de separación rentables siguen siendo un desafío.

Electrocatalizadores para electrólisis PEM de agua

En el primer artículo publicado sobre electrólisis PEM de agua en 1973 por Russell et al., en la compañía General Electric²³, ya se usan palabras clave sobre el hidrógeno como reservorio de energía, etc.

Ya en esas primeras celdas se muestra una buena eficiencia, con un resultado obtenido de 1,88 V con una corriente de 1 A/cm² y 2,24 V con 2 A/cm², respectivamente, con una vida útil de 15.000 horas para la celda y sin degradación registrada en la performance²³.

Típicamente se utilizan metales nobles como Pt/Pd como catalizadores en el cátodo donde se da la reacción con evolución de hidrógeno (HER) y RuO₂/IrO₂ como catalizadores para el ánodo, donde tiene lugar la reacción con evolución de oxígeno (OER)^{160 161 162}.

Con un costo de electrólisis alto debido al uso de materiales caros, igual se reportaron numerosas ventajas tales como por ejemplo, las altas densidades de corriente en la operación, alta pureza en los gases obtenidos y la eficiencia. Ya en ese momento se ve la posibilidad de la reducción de costos que podía lograrse con la reducción de las cargas y la sustitución de los materiales utilizados en las capas de los catalizadores²³.

Luego, se puso mucha atención y se desarrollaron varias investigaciones para poder realizar la electrólisis con costos menores, basado en mejorar la eficiencia y la estabilidad de los óxidos multimetálicos basados en el Ru, disminuyendo el uso de los metales más costosos Ir, Pt,

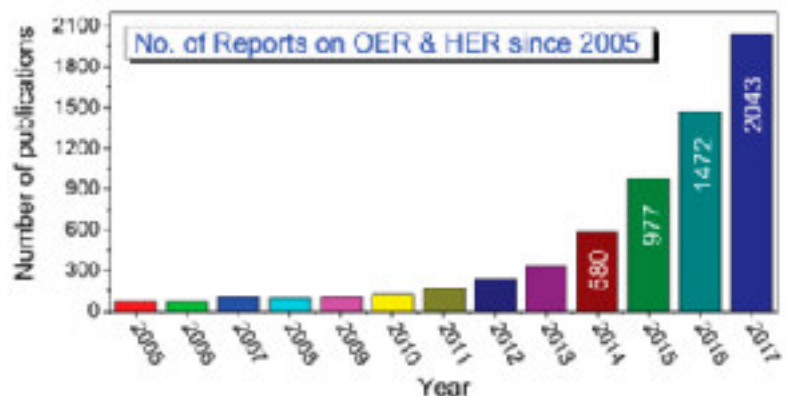


Figura 38: Número de reportes sobre OER y HER desde 2005 para electrólisis PEM de agua³⁵.

utilizando a la vez alternativas de soportes con carbon activado, intentando mejorar los costos de operación, como se muestra en la figura 37.

En 1966 Damjanovic et al. estudiaron la cinética de OER con Rh, Ir y aleaciones de Pt-Rh, mostrando que las actividades se ordenan según: $Pt < Pt-Rh < Rh < Ir$ ¹⁶³.

Existen dos series de estudios que aportan conocimiento importante sobre los electrocatalizadores en OER y en HER. La primera serie de estudios sobre OER fue hecha por Burke y Moynihan desde 1971 a 1976 ^{164 165 166 167 168 169 170 171}.

La segunda serie fue presentada por Fruya y Motoo desde 1976 a 1979 ^{172 173 174 175 176 177}.

Las publicaciones citadas desarrollan en profundidad las investigaciones en este tema.

En los años siguientes, los esfuerzos en investigación se focalizaron en los electrocatalizadores con el objetivo de mejorar la cinética de reacción y la irreversibilidad de la OER. Se han hecho distintas pruebas para encontrar un catalizador que haga más reversible la reacción del oxígeno, sin olvidar que el mismo debe ser resistente al ambiente oxidativo de un electrolizador PEM.

Miles y Thomason demostraron un resumen de actividades para una variedad de elementos para la HER y OER utilizando técnicas voltamperométricas cíclicas. ¹⁷⁸

De este estudio se desprende que cuando se usan elementos solos, tanto HER como OER van a ser esencialmente dependientes de que sean elementos nobles para ser eficientes. Para HER se encontró que en 0,1 mol/l H_2SO_4 a 80 °C, el orden de la actividad catalítica es:

$Pd > Pt > Rh > Ir > Re > Os > Ru > Ni$.

Para OER, el orden encontrado fue:

$Ir \approx Ru > Pd > Rh > Pt > Au > Nb$.

Sin embargo, los autores discuten sobre los óxidos de cada catalizador para OER que parecen tener un factor dominante en la actividad electrocatalítica ⁵⁵.

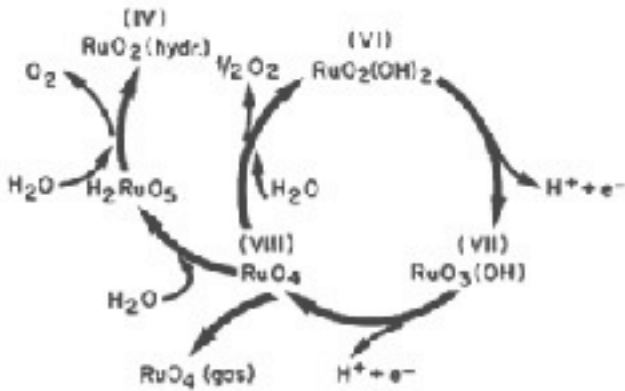
Así, se vio que el RuO_2 muestra sobrepotenciales más bajos para el oxígeno que cualquier otro material testeado ¹⁷⁹, lo que resulta consistente con varias de las observaciones hechas en estudios anteriores ^{180 181 182 183 184}.

Como ejemplo, el sobrepotencial para OER es mucho mas bajo con RuO_2 o con Ru, que con Pt ⁵⁷. La presencia de platino afecta negativamente la actividad electrocatalítica para OER, debido a la alta resistencia de la capa de óxido que se forma en la superficie del platino; lo mismo ocurre para el paladio ⁵⁴.

Entre los óxidos de metales de transición, el RuO_2 y el IrO_2 , muestran alta conductividad metálica, con un valor del orden de $10^4 \text{ cm}^{-1}\Omega^{-1}$ (cristales simples) ⁵⁷. El valor de la distancia metal-metal y el radio del catión en estos óxidos son tales, que es posible la superposición del orbital d interno, los electrones d en estas bandas son responsables de la conducción de electrones ⁵⁵.

La mayor desventaja del RuO_2 es que se corroe a una velocidad apreciable con evolución de oxígeno. Kötzt et al, presentaron un modelo, que se ve en la siguiente figura 39, para la oxidación anódica de electrodos de Ru y RuO_2 en electrolitos ácidos donde el RuO_2 se oxida a RuO_4 .

Figura 39: Modelo para la evolución y corrosión de oxígeno en electrodos de Ru y RuO₂. Reimpreso de la referencia ¹⁸⁵, con permiso de ECS ¹⁸⁶.



En este modelo, el Ru es lixiviado de la capa de catalizador¹⁸⁷ hacia la membrana, en su forma iónica, o por acción electroforética; donde el Ru finalmente se precipita y deposita. Los iones de Ru pueden formar complejos, incluso al estado iónico negativo, contradifundir desde el cátodo y disolverse en las grietas de la membrana aumentada, o bien en los pasajes de gas¹⁸⁸.

Por medio de la espectroscopía electrónica de rayos x, Kötz et al encontraron que durante el OER en Ru, se forma un óxido hidratado altamente defectuoso como resultado de la corrosión. Como el RuO_x es más abundante que el IrO₂, los investigadores se han concentrado en estabilizar RuO_x con respecto a la corrosión/disolución^{63 189 190 191 192 193 194 195}.

Los investigadores han demostrado que la mezcla de IrO₂ mejora sustancialmente la estabilidad del RuO₂ durante la OER. Relativamente pequeñas cantidades de IrO₂ (~20%) tienen un gran efecto en la reducción de la tasa de corrosión del óxido a alrededor del 4% del valor original⁶⁴. Además del Ru, el Ir muestra las mejores propiedades como catalizador para la OER en electrolitos ácidos al ser comparados con otros metales nobles, sin presentar corrosión severa como lo hace el Ru. En este sentido, la mayoría de los estudios de electrólisis PEM de agua para la OER se concentran en catalizadores con Ir. Para la HER, son más utilizados y más comunes, los catalizadores de Pt.

De las publicaciones hechas desde 1970, se puede decir que a una densidad de 1 A/cm² la mayoría de las pérdidas de activación se originan en la reacción anódica; el cátodo, sin embargo, normalmente muestra una buena cinética a esas densidades de corriente.^{61 67}

Es importante dejar claro que si bien las diferentes publicaciones pueden tener condiciones experimentales distintas (temperatura, presión, tamaño del electrodo, etc) y también distintos materiales y/o componentes (membrana, ionómero, catalizadores, colectores de corriente, placas separadoras, etc), lo que dificulta la comparación directa. Sin embargo, queda claro que el principal objetivo de estos estudios siempre es mejorar la performance, que en términos generales significa⁶¹: disminuir el voltaje de celda y mejorar las densidades de corriente, y en este sentido, la comparación cualitativa aún resulta significativa y puede aportar datos importantes.

En cuanto al voltaje de celda, no ha disminuido en forma considerable a través de los años, y existen algunos puntos que pueden explicar esto:

En primer lugar, al comparar la electrólisis PEM con la alcalina, se ve que ya con los primeros electrolizadores PEM se alcanzaron buenas performances al utilizar metales del grupo del platino como catalizadores y membranas Nafion®. En segundo lugar, los estudios se realizaron con el fin, no solo de mejorar la performance, pero también de reducir los costos asociados; que se traduce, muchas veces, en reducir la carga de catalizadores y/o utilizar sistemas de catalizadores menos nobles; pero, en este sentido, la investigación ha mostrado que al reducir la carga y sustituir los metales nobles, la performance también baja.

Para el caso del cátodo, los estudios llevan a concluir que no son necesarias grandes cargas de catalizador para el HER, ya que la reacción dominante es OER. Las cargas para los catalizadores en el cátodo se han reducido a un rango de 0,5-1 mg/cm². Para el ánodo, donde se produce el OER, no se han conseguido grandes reducciones a lo largo de los años debido a la continua

dependencia en la baja utilización y baja superficie de los catalizadores de iridio. La carga que se usa para el ánodo, está en un rango aproximado de 2 mg/cm².

anode catalyst	cathode catalyst	anode loading (mg/cm ²)	cathode loading (mg/cm ²)	membrane	Temp (°C)	Voltage at 1 A/cm ²
Ir-Black	40% Pt/GNF	2.0	0.8	Nafion-115	90	1.67
Ir-Black	40% Pt/XC-72	2.0	0.8	Nafion-115	90	1.70
Ir-Black	Pt40/Vulcan XC-72	2.4	0.7	Nafion-115	90	1.66
Ir-Black	Pd40/Vulcan XC-72	2.4	0.7	Nafion-115	90	1.70
Ir-Black	Pt-black	2.0	0.8	Nafion-117	90	1.71
IrO ₂	Pt-black	2.0	2.5	Nafion-115	80	1.60
RuO ₂	40% Pt/C	10	0.4	Nafion-115	-	1.88
RuO ₂	30% Pt/C	3.0	0.5	Nafion-112	80	1.65
RuO ₂	30% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-1005	80	1.63
IrO ₂	30% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-1005	80	1.67
IrO ₂	60% Pt/C	3.0	0.5	Nafion-115	80	1.58
IrO ₂	30% Pt/C	2.5	0.5	Nafion-115	80	1.7
Ir-Black	Pt/CNT	2.4	-	Nafion-115	90	1.72
Ru _{1.2} Ir _{1.3} O ₂	40% Pt/C	2.5	0.5	Nafion-117	80	1.70
IrO ₂ /SnO ₂	40% Pt/C	1.5	0.5	Nafion-212	80	1.57
RuO ₂ /SnO ₂	40% Pt/C	30	0.6	Nafion-115	80	1.723
RuO ₂	40% Pt/C	3.0	0.6	Nafion-115	80	1.74
RuO ₂	30% Pd/N-CNT	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.84
RuO ₂	30% Pd/P-CNPs	3.0	0.7	Nafion-115	80	2
RuO ₂	30% Pd/PG	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.95
RuO ₂	30% Pd/PM-CNPs	3.0	0.7	Nafion-115	80	1.90
Ru _{1.8} Pd _{1.5} O ₂	30% Pt/CB	3.0	0.7	Nafion-115	80	2.03
Ir _{0.8} Ru _{1.4} O ₂	20% Pt/C	2.04	2.04	Nafion-115	80	1.56
RuO ₂	46% Pt/C	1.0	0.2	Nafion-117	80	1.68
Ru _{1.4} Ir _{1.4} O ₂	46% Pt/C	1.0	0.2	Nafion-117	80	1.75
Ru _{1.2} Ir _{1.3} O ₂	46% Pt/C	1.5	0.2	Nafion-117	80	1.80
Ru _{1.3} Ir _{1.2} O ₂	46% Pt/C	1.4	0.2	Nafion-117	80	1.74
IrO ₂	46% Pt/C	1.2	0.2	Nafion-117	80	1.80

Tabla 6: Resultados históricos de los diferentes electrocatalizadores utilizados en electrólisis PEM de agua²³.

Electrocatalizadores para la producción de hidrógeno

Uno de los desafíos para la producción de hidrógeno HER en la electrólisis PEM se centra en el desarrollo de electrocatalizadores para el cátodo.

En la mayoría de los estudios realizados en el pasado, se utilizaban materiales basados en el Pt como catalizador estándar para el cátodo¹⁹⁶⁻¹⁹⁷, ya que da excelente eficiencia HER y muestra gran estabilidad en medio ácido; pero en la actualidad, los materiales basados en Pt soportados por carbono altamente disperso son actualmente los catalizadores de referencia para la HER en la electrólisis PEM de agua.

Sin embargo, estos catalizadores basados en platino son caros, por lo que la mayor parte de la investigación se ha centrado principalmente en la reducción del coste de los electrocatalizadores y en la reducción de los costes operativos mediante el aumento de la eficiencia y la vida útil del electrocatalizador.

Para poder reducir los costos es necesario disminuir la cantidad de Pt en la base de carbono, o descubrir un electrocatalizador alternativo para esta reacción¹⁹⁸⁻¹⁹⁹. La superficie electroquímicamente activa se desarrolla mediante la dispersión de nanopartículas de carbono para aumentar el área superficial y así disminuir la carga de Pt utilizado²⁰⁰⁻²⁰¹.

Luego el electrocatalizador se alojó en electrodos de difusión de gas basados en portadores electrónicos rentables de gran superficie, como los nanotubos de carbón negro.

Posteriormente muchos investigadores iniciaron el uso de diferentes tipos de carbón negro (CB) como material de soporte para el catalizador basado en platino como electrocatalizador estándar para el HER.

Aunque con menor carga de Pt en los carbones, sigue siendo una parte muy significativa del sistema desde el punto de vista económico, debido principalmente a la degradación o corrosión del soporte de carbono.

En la actualidad, en los cátodos, la carga metálica lateral se mantiene aproximadamente en 0,5-1 mg/cm² y siempre serán necesarios nuevos descensos para alcanzar los valores potenciales por debajo de 0,2 mg/cm². Además, Badwal et al.¹⁷⁰ informaron sobre el desarrollo de un sistema de electrolizador PEM de agua para producir oxígeno e hidrógeno de alta pureza. El electrolizador funcionaba a 2 bar de presión con una temperatura de 75-85 °C. Las membranas Nafion® 112 y 115 se usaron como electrolito y Pt/C con una carga de hasta 0,4 mg/cm² y varios catalizadores de metales nobles con cargas de 0,2 - 0,4 mg/cm² se utilizaron como cátodo y ánodo respectivamente²⁰².

Giddey et al.¹⁷¹ estudiaron Pt/C al 20% en peso como cátodo e Ir, Ru como electrocatalizadores de ánodo junto con una superficie de electrodo de 50-150 cm² recubierta de membrana Nafion 115. La carga de metal noble varió entre 0,2 y 0,4 mg/cm² y el electrolizador se operó a 20 bar de presión y a 70-80 °C de temperatura²⁰³.

	TIPOS DE ELECTRÓLISIS		
	ALCALINA	ÁCIDA (PEM)	ÓXIDO SÓLIDO
Semi-reacciones	$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ - 2\text{e}^-$ $2 \text{H}^+ - 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ $2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-} + 2 \text{H}_2$
Tipos de electrodos y catalizadores	Ánodo: Ni, Fe / aleaciones Ni, óxidos metálicos Cátodo: Acero+Ni / Ni-Co	Ánodo: Grafito-PTFE+Ti / RuO ₂ , IrO ₂ Cátodo: Grafito+Pt / Pt	Ánodo: cerámicos (Mn, La, Cr) / Ni Cátodo: Zr+Ni / CeOx
Tipo de electrolito	KOH (en torno al 35 wt%), NaOH (en torno al 20 wt%)	Electrolito polimérico sólido (PFSA, usualmente Nafion®)	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Sc ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO-ZrO ₂ , CeO-ZrO ₂
Medio separador	Diafragma (PAM, ZrO ₂ en PPS, NiO)	Membrana polimérica de intercambio protónico	Membrana cerámica
Ión	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Temperatura	60-85 °C (baja temperatura),	40-80 °C (baja temperatura),	800-1000 °C (alta temperatura)
Presión	1-30 bar	1-350 bar	1-5 bar

Tabla 7: Resumen de las principales tecnologías de electrólisis de agua ³.

Posteriormente, varios investigadores han desarrollado diversos electrocatalizadores alternos y los han estudiado para la reacción de evolución del hidrógeno. Por ejemplo, Hinnemann et al. estudiaron el electrocatalizador de MoS₂ para la HER²⁰⁴. Estos estudios se han llevado a cabo fabricando la MEA con MoS₂/grafito y Pt estándar. Los resultados obtenidos han demostrado que el MoS₂ es un catalizador aceptable para la HER, aunque con densidades de corriente potencialmente más bajas (10 mA/cm² a 175 mV) que los cátodos de Pt convencionales.

Corrales-Sánchez et al. informaron del rendimiento de tres tipos diferentes de electrodos basados en MoS₂; como MoS₂ solo, MoS₂ mezclado con carbono conductor comercial, (Vulcan® XC72), y MoS₂ sobre grafeno reducido (MoS₂/rGO) con ánodo de IrO₂. Los resultados obtenidos del MoS₂ solo mostraron el peor rendimiento, con una densidad de corriente de aproximadamente 0,02 A/cm² a 1,9 V. Posteriormente, el electrodo MoS₂/rGO con el mejor rendimiento alcanzó una densidad de corriente de 0,1 A/cm², mientras que la mejor mezcla de MoS₂ y Vulcan® (47 % en peso de MoS₂) alcanzó casi 0,3 A/cm² a 1,9 V. La mezcla de MoS₂ y carbón mostró un rendimiento electrocatalítico superior hacia la HER, pero sólo en comparación con otros electrocatalizadores de MoS₂ pero aún no comparable con los catalizadores basados en Pt¹²⁶.

Además, con el fin de aumentar las tasas de producción de hidrógeno y la densidad de corriente, Sarno M et al. sintetizaron recientemente un electrocatalizador RuS₂/MoS₂ y estudiaron experimentalmente la reacción de evolución del hidrógeno. El catalizador RuS₂/MoS₂ sintetizado mostró propiedades sobresalientes como alta densidad de corriente de intercambio, aceptable sobrepotencial y de comportamiento Volmer-Tafel (36mV/dec). Debido al alto contacto de los límites de RuS₂ sobre el MoS₂ con el robusto carácter d de RuS₂ y la conductividad eléctrica de estos dos materiales, se sintetizaron juntos, lo que condujo a una alta producción de hidrógeno (10,2 l/h) a una densidad de corriente de operación de 1,1 A/cm² con una utilización de 41,8 W de potencia con un consumo de energía de 3,8 kWh/Nm³ y una eficiencia del 93%²⁰⁵.

Actualmente, los electrocatalizadores basados en Pd han mostrado un interés creciente en la reacción de evolución del hidrógeno. El paladio, que es abundante en la tierra y de bajo coste en comparación con el platino, también ha mostrado una notable actividad electrocatalítica para distintas reacciones de oxidación y de reducción^{206 207 208}.

Por ejemplo, S.A. Grigoriev et al. han estudiado experimentalmente Pd/VulcanXC-72 y Pt/VulcanXC-72 para la HER, los resultados obtenidos con Pd/VulcanXC-72 han sido ligeramente menos eficientes que los obtenidos con Pt/VulcanXC-72²⁰⁹.

El carbón activado con Pd también se probó para el HER con diferentes cargas, pero desafortunadamente el rendimiento obtenido no se ha comparado con los electrodos de Pt convencionales.

Los nanotubos de carbono de Pd (Pd/CNTs) también han sido evaluados para la HER aunque no se ha obtenido una diferencia aceptable en comparación con los Pt/CNTs^{210 211}. Los nanotubos de carbono se utilizan generalmente como material de soporte de portadores de electrones para catalizadores de metales nobles, ya que se sabe que tienen una conductividad de electrones y una resistencia a la corrosión superiores a las de carbón convencionales.

Posteriormente, para mejorar la actividad electrocatalítica y la estabilidad, las nanopartículas de carbono con heteroátomos (N, P, S y B) se han utilizado ampliamente como material de soporte portador de electrones para electrodos de metales nobles en reacciones de reducción de oxígeno y reacciones con de evolución de hidrógeno^{212 213 214 215 216}.

Ramakrishna et al. estudiaron un electrocatalizador de paladio soportado sobre CNTs dopados con N (Pd/N-CNTs) para la reacción de evolución de hidrógeno y lo compararon con el Pt/C comercial. Los resultados obtenidos con Pd/N-CNTs han mostrado una actividad electrocatalítica comparable a la del Pt/C comercial hacia la HER¹²⁰.

Shiva Kumar et al. realizaron estudios experimentales sobre grafeno dopado con fósforo (P) (Pd/PG) y nanopartículas de carbono dopadas con P (Pd/P-CNPs) para la HER y los compararon con el Pt/C convencional. Los resultados obtenidos han mostrado un rendimiento electroquímico casi

similar al del Pt/CB convencional. Por lo tanto, los electrocatalizadores basados en Pd pueden ser utilizados como alternativa a los catalizadores basados en Pt para la HER²¹⁷.

Con el fin de reducir aún más el coste de los catalizadores HER producidos mediante el uso de otros electrocatalizadores soportados por carbono, especialmente aquellos que sólo consisten en materiales abundantes en la tierra y de bajo coste, tales como Al-Ni-C, Mo₂C/CNTs, Ni₂P/CNTs, FeS₂/CNTs dopados con Co, nanohilos de WO₂/C y nanoaleaciones de CoFe encapsuladas en grafeno dopado con N, etc., han sido ampliamente estudiados como potenciales electrocatalizadores HER alternativos al Pt^{218 219 220 221 222 223}.

Sin embargo, estos catalizadores HER libres de Pt soportados en carbono que han sido probados en la electrólisis PEM de agua son raramente reportados.

En resumen, en la electrólisis PEM de agua se han desarrollado y estudiado varios electrocatalizadores para la HER, alternativos a los catalizadores basados en Pt. Sin embargo, la mayoría de los catalizadores pertenecen a la familia principal de metales con soporte de nano carbonos. Entre estos catalizadores, los nanocarbonos basados en MoS_x y Pd parecen ser los electrocatalizadores más capaces en términos de actividad electrocatalítica y estabilidad.

Electrocatalizadores para la producción de oxígeno

El estado del arte de los electrocatalizadores para la reacción de producción de oxígeno OER muestra el uso de óxidos metálicos como opción de electrocatalizadores para la electrólisis PEM del agua.

Sin embargo, de estos óxidos, los IrO₂ y RuO₂ son los que presentan las conductividad metálicas más altas, del orden de 10⁴ cm⁻¹Ω⁻¹ y al mismo tiempo en estos óxidos la distancia metal-metal y los radios catiónicos se solapan en los orbitales d profundos; los electrones en estos orbitales d más internos, conocidos como las bandas d son responsables por la conductividad de electrones²²⁴.

De esta manera el RuO₂ ha mostrado una performance mejor en cuanto a la reacción de producción de oxígeno (OER) que los demás óxidos. Si bien el RuO₂ es más activo que el IrO₂, también es cierto que tiene menor estabilidad en cuanto a la corrosión por el medio fuertemente ácido en la membrana perfluorosulfónica y los altos potenciales en la OER, condiciones a las cuales el IrO₂ se adapta mejor, pero con menor performance²²⁵.

En este sentido y con el objetivo de bajar los costos asociados, los investigadores han estado buscando sustitutos para los electrocatalizadores para la OER, viendo que al aumentar la proporción del IrO₂ con respecto al RuO₂ se consigue mayor estabilidad y menor costo^{226 227 228}.

Li, G. et al. prepararon y estudiaron experimentalmente un óxido electrocatalizador bimetálico de Ir_xRu_{1-x}O₂ como ánodo en la electrólisis PEM de agua. A partir de los resultados electroquímicos, se observó que el aumento del rendimiento electroquímico se logró con la subsecuente adición de RuO₂; el voltaje de la celda de 1,676 V a una densidad de corriente de funcionamiento de 1 A/cm². Mientras tanto, los estudios fisicoquímicos demostraron el aumento del área superficial, el volumen de poro y el tamaño medio de los poros del electrocatalizador también con el aumento de la concentración de Ru en Ir_xRu_{1-x}O₂ junto con el aumento de la cristalinidad del rutilo²²⁹.

Kalliopi M. Papazisi et al. sintetizaron electrocatalizadores de $\text{Ir}_x\text{Pt}_{1-x}\text{O}_2$ mediante el método de fusión de Adams modificado y estudiaron el rendimiento electroquímico y la estabilidad frente a la OER. Los resultados obtenidos de los electrocatalizadores $\text{Ir}_x\text{Pt}_{1-x}\text{O}_2$ han revelado una actividad electroquímica estable frente al OER en la electrólisis PEM de agua. El rendimiento electroquímico del $\text{Ir}_x\text{Pt}_{1-x}\text{O}_2$ junto con su durabilidad y su gran área superficial son muy ventajosos para el desarrollo de electrocatalizadores de bajo coste para OER ²³⁰.

Sin embargo, para reducir el coste y los recursos limitados de Ir, es necesario reducir o sustituir el uso de Ir en los electrocatalizadores mediante el uso de otros óxidos de metales no nobles.

Por lo tanto, importantes esfuerzos de investigación se centran en reducir el contenido de metales nobles mezclando óxidos metálicos de transición con IrO_2 y/o RuO_2 , como TiO_2 ^{231 232 233 234}, SnO_2 ²³⁵, Ta_2O_5 ²³⁶, Nb_2O_5 ²³⁷, Sb_2O_5 ²³⁸, PbO_2 ²³⁹, MnO_2 ^{240 241} y otros óxidos mixtos también estudiados para la OER ^{242 243 244}, algunos de los resultados experimentales se resumen en la tabla 6.

Vinod Kumar et al. informan sobre un electrocatalizador bimetálico $\text{Ru}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$ fue sintetizado por Adams, y se estudiaron también métodos de hidrólisis hacia la OER.

El método de Adams mostró que es mejor la mezcla de RuO_2 con Nb_2O_5 e influye en las propiedades electroquímicas. Los resultados obtenidos han demostrado una mayor estabilidad con la adición de un 20% de Nb_2O_5 al RuO_2 en el método Adams.

Además, no hay mejora en la actividad electrocatalítica con el aumento del contenido de Nb_2O_5 por encima del 20% debido a la dilución del material activo²⁴⁵.

Ardizzone et al. estudiaron experimentalmente óxidos de $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-TaO}_5$ nanoestructurados como un prometedor electrocatalizador para la OER. El electrocatalizador $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-TaO}_5$ ha mostrado mejores propiedades electroanalíticas, el papel principal del tántalo para aumentar el área superficial con capacidad de almacenamiento de carga y mejorar la conductividad eléctrica. Mientras tanto, el $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ha mostrado un mejor rendimiento electroquímico hacia la OER en medio ácido²⁴⁶.

Además, para reducir el contenido de metal noble y mejorar la estabilidad, Thomas Audichon et al. propusieron un electrocatalizador trimetálico $\text{Ru}_{0.8}\text{Ir}_{(0.2-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ para la OER.

En este estudio, se investigó el efecto del contenido de cerio (Ce) en el electrocatalizador $\text{Ru}_{0.8}\text{Ir}_{(0.2-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ para determinar el rendimiento electroquímico y la estabilidad mediante el método de voltamperometría cíclica en medio ácido. Los resultados obtenidos han mostrado que la adición de cerio no afecta a la estabilidad. Por lo tanto, la adición de cerio permite reducir el contenido de Ir y Ru sin destruir el rendimiento OER. Además, la movilidad del oxígeno en la naturaleza cristalográfica del cerio puede participar en la mejora de la actividad electrocatalítica de los sitios activos²⁴⁷.

Por otro lado, Datta, M.K. et al. estudiaron experimentalmente el electrocatalizador de O_2 de película delgada ($\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$) dopado con F como posible electrodo para la OER en la electrólisis PEM de agua; la actividad electrocatalítica de la película delgada de O_2 ($\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$) dopada con F aumentó con el incremento de la carga de F, junto con un mayor rendimiento electroquímico, como la resistencia a la polarización, la pendiente de Tafel, la eficiencia y la estabilidad a un porcentaje óptimo del 10% en peso de F. El electrocatalizador preparado de O_2 ($\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$):10F mostró un rendimiento electroquímico notablemente similar y una estabilidad mejorada en comparación con el IrO_2 puro ²⁴⁸.

Además, las recientes investigaciones de S.D. Ghadge et al. sugirieron nanotubos unidimensionales alineados verticalmente de $(\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{O}_2:10\text{F}$ como un prometedor electrodo OER para la electrólisis PEM del agua.

El electrocatalizador $\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2:10\text{F}$ -NTs sintetizado mostró un mejor rendimiento electroquímico, con una actividad electrocatalítica 2,5 veces superior a la de los electrocatalizadores IrO_2 y $\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2:10\text{F}$ - de película fina.

Los $\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2:10\text{F}$ - NTs sintetizados presentan una estabilidad electroquímica excepcional en el ambiente ácido.

Al mismo tiempo, el electrocatalizador $\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2:10\text{F}$ -NTs ha mostrado una mayor masa (21.67 A/g), una superficie electroquímica superior (38.46 m²/g), una actividad específica (0.005633 mA/cm²), una menor resistencia a la transferencia de carga ($\Sigma 4.2 \Omega/\text{cm}^2$) y una menor pendiente de Tafel (58.8 mV/dec) en comparación con los electrocatalizadores basados en IrO_2 y $\text{Sn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2:10\text{F}$ de película fina ²⁴⁹.

Por último, se concluye que los óxidos metálicos mixtos contribuyen a mejorar la eficiencia y la estabilidad frente a la corrosión y, además, reducen el costo de los electrocatalizadores.

3.4.5- Electrólisis de membrana de intercambio aniónico (AEM).²⁵⁰

Existe una tecnología de electrólisis alternativa que se encuentra en desarrollo e investigación: la electrólisis de membrana de intercambio aniónico.

Estas membranas de intercambio aniónico (MIA, o AEM: anionic exchange membrane, en inglés), permiten el paso de iones OH^- cargados negativamente. Éstos son atraídos hacia el ánodo, donde se combinan para formar moléculas de oxígeno y agua, mientras los átomos de hidrógeno gravitan hacia el cátodo para ser recogidos como gas H_2 .

Las AEM pueden funcionar en condiciones alcalinas, por lo que no necesitan metales nobles caros. Los materiales usados pueden ser hasta unas 3.000 veces menos costosos que para la tecnología PEM.

Sin embargo, su densidad de corriente y vida útil aún son muy inferiores a las de los electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico (PEM)²⁴⁵.

Existen trabajos que presentan los AEMWE (anionic exchange membrane water electrolyzer: electrolizadores de agua con membrana de intercambio aniónico) de cátodo anhidro basados en polifluorenil-co-aril piperidinio) (PFAP), que superan a los PEMWE (protón enchange membrana water electrolyzer: electrolizadores de agua con membrana de intercambio de protones) más avanzados en cuanto a densidad de corriente.

Además de un diseño racional del electrodo, los AEM basados en PFAP con una alta difusividad del agua y conductividad iónica son cruciales para los AEMWE de alto rendimiento.

Utilizando catalizadores de metales del grupo del platino (PGM), los AEMWE actuales alcanzaron una densidad de corriente récord de 7,68 A.cm⁻² a 2,0 V con un ánodo de KOH 1 M, que supera la de los PEMWE más avanzados (6 A.cm⁻² a 2,0 V).

Las AEMWE sin PGM mostraron una excelente densidad de corriente de $1,62 \text{ A.cm}^{-2}$ a $2,0 \text{ V}$. Es importante destacar que las AEMWE con PGM y sin PGM funcionaron de forma estable con una densidad de corriente de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ a 60 °C durante más de 1.000 h^{245} .

Si bien se han obtenido muy buenos resultados, aún es una tecnología en desarrollo que no ha alcanzado la escala comercial.

3.4.6- Comparación de tecnologías

Finalmente en la siguiente tabla 8 se muestra un breve resumen comparativo de las celdas descritas anteriormente, para las tecnologías más desarrolladas hasta el momento presente, que son la alcalina AEL, la PEM, la SOEC y la AEM.

En la siguiente tabla 8 se muestra un resumen de las ventajas y desventajas de esas tecnologías en cuanto a distintos aspectos, como costos, eficiencias, espacio requerido, pureza del hidrógeno obtenido, escala comercial, entre otras.

Proceso electrolítico	Ventajas	Desventajas
Electrólisis alcalina (AEL)	Tecnología madura, no se precisan metales nobles, bajo costo. La eficiencia en energía es 70-80%. En etapa comercial	Bajas densidades de corriente. Formación de carbonatos en los electrodos que disminuyen la eficiencia. Baja pureza de los gases producidos. Baja presión de operación (3-30 bar). No tiene operación dinámica
Electrólisis de óxido sólido (SOE)	Alta eficiencia 90-100%, no se precisan metales nobles. Trabaja a altas presiones	Está en etapa de laboratorio. Baja durabilidad
Electrólisis microbiana (MECs)	Utilizada en diferentes aguas de desecho	Está en etapa de desarrollo y tiene baja tasa de producción de hidrógeno y baja pureza
Electrólisis PEM	Trabaja con altas densidades de corriente. Compacto, con respuesta rápida. Mayor tasa de producción de H_2 con altísima pureza (99,99%). Altas eficiencias energéticas (80-90%), operación muy dinámica	Tecnología relativamente nueva, altos costos de los componentes. Medio ácido. Baja duración.
Electrólisis de intercambio aniónico (AEM)	Facilidad para dispositivos portátiles. Altas densidades de corriente, eficiencia y pureza de hidrógeno producido. Menores costos por electrocatalizadores.	Tecnología nueva y aún en etapa de desarrollo.

Tabla 8: Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de electrólisis de agua.

Para este análisis, se debe diseñar la planta que pueda cumplir con los requerimientos, seleccionar el electrolizador, el sistema de tratamiento de agua y así calcular el costo nivelizado de hidrógeno (LCOH) producido.

Pero no se pueden perder de vista los servicios requeridos para hacer la evaluación tanto en etapa de inversión (CAPEX), como en etapa de operación (OPEX); en particular el predio requerido y el agua necesaria, para el funcionamiento de esta planta.

Las tecnologías más maduras y confiables para generación de hidrógeno en este momento son la electrólisis alcalina y la PEM.

Si bien también existe la tecnología SOE, con características muy interesantes, ésta aún está menos desarrollada y los costos aún son muy elevados.

En el siguiente gráfico tipo radar, se ven las performances relativas entre estas tres tecnologías utilizadas en los electrolizadores.

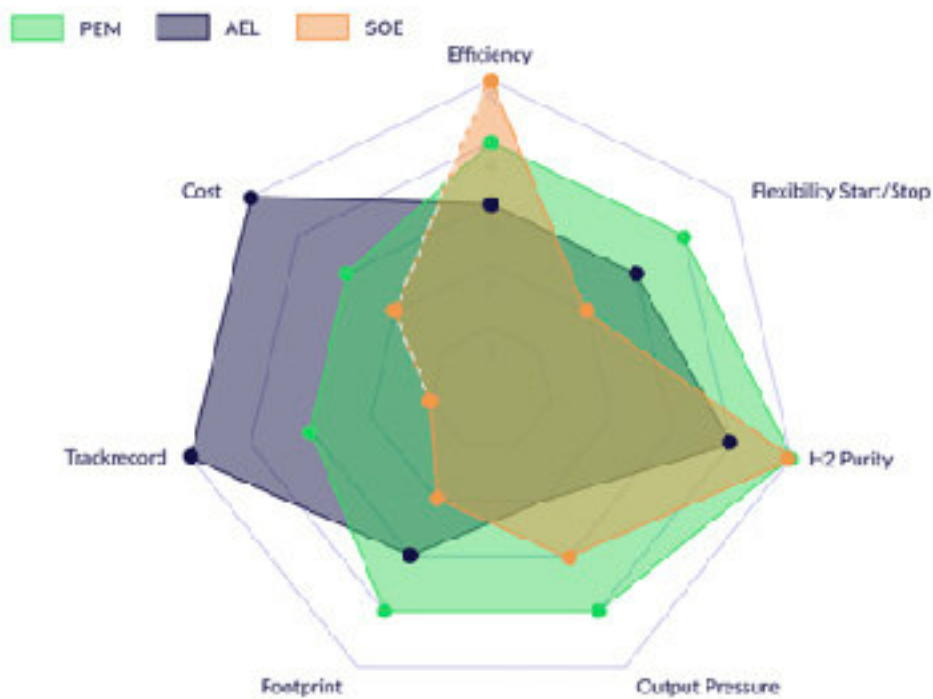


Figura 40: Performances relativas entre las tecnologías de electrólisis AEL, PEM y SOE²⁵¹.

De este gráfico en la figura 40 se puede ver que la tecnología alcalina (AEL) es mejor en términos de costos, mientras que para el espacio requerido (footprint), presión de salida, pureza del hidrógeno generado, la eficiencia y la flexibilidad de arranque/parada, se ve una clara ventaja para la electrólisis PEM.

Cada tecnología tiene su propia curva de eficiencias, las que varían según las especificaciones de cada fabricante.

En particular, la eficiencia de las unidades pequeñas es típicamente menor, debido a una proporción mayor de necesidades eléctricas auxiliares, lo que resulta en un punto a tener en cuenta al escalar la producción de hidrógeno.

4- METODOLOGÍA

Con el fin de analizar los costos de producción de hidrógeno verde en Uruguay, para una planta de electrólisis de tecnología PEM de 10 MW de potencia instalada (OFF-GRIF), se calcula el costo nivelizado de hidrógeno, (LCOH) en distintos escenarios.

El cálculo se realiza según la siguiente ecuación²⁵² con la hipótesis de que está exento de impuestos y no se recupera nada por decomisionamiento:

$$LCOH_{H_2,prod} = \frac{\sum_{t=1}^n (CAPEX_{stack} + CAPEX_{aux} + CAPEX_{other} + OPEX + W + E)_t \cdot (1 + WACC)^{-t}}{\sum_{t=1}^n H \cdot (1 + WACC)^{-t}} \quad \text{ec. 32}$$

Donde:

n: vida útil total del proyecto en años.

LCOH: costo nivelizado del hidrógeno (U\$/kg H₂prod).

CAPEX_{stack}: inversión correspondiente al stack (U\$).

CAPEX_{aux}: inversión correspondiente a equipos auxiliares (U\$).

CAPEX_{other}: inversión correspondiente a otros (terreno, cañerías, bombas, etc) (U\$).

OPEX: costo de operación por año en los años de vida útil del proyecto (U\$).

W: costo anual asociado al consumo de agua (U\$).

E: costo anual de la energía requerida (U\$).

t: vida útil (años).

WACC: tasa de descuento (5%,).

H: total de hidrógeno producido anual (kg).

Los datos de los valores necesarios para estos cálculos fueron recogidos de distintas fuentes actualizadas, comparando, en cada caso con la información bibliográfica actualizada publicada y con la información de industrias que se encuentran operativas.

Los valores asociados a los costos del stack, auxiliares y costo de equipo para purificación de agua necesarios para la alimentación del electrolizador, corresponden a los datos del simulador en línea: <https://hyjack.tech>

El CAPEX_{stack} corresponde al costo del electrolizador PEM.

El CAPEX_{aux} corresponde al costo del equipo necesario para la ósmosis inversa del agua.

Se necesita definir el factor de capacidad, FC del electrolizador, que corresponde a las horas totales anuales en que el electrolizador PEM se encuentra operativo.

$$FC (\%) = (\text{HORAS OPERATIVAS ANUALES} / \text{HORAS TOTALES (8760)}) \times 100$$

Este factor tiene una influencia directa sobre los costos de la energía, ya que los costos marginales varían hora a hora en el año, de acuerdo a las condiciones de producción de energía eléctrica y las demandas asociadas. Es importante señalar que es posible asegurar un 100% de energía renovable en la producción de hidrógeno por la pequeña escala de la planta estudiada.

A la vez, este factor también impacta sobre la vida útil del stack. Para la tecnología PEM, se puede pensar en 80.000 horas como vida útil, y al cabo de ese tiempo de operación, la MEA debe ser reemplazada, con lo cual, y según datos bibliográficos actualizados, el costo asociado a este reemplazo representa el 30% del costo inicial de inversión del stack, una vez reemplazada la MEA.

Para el cálculo del hidrógeno total producido en la vida útil del proyecto, según la potencia instalada y el factor de capacidad, se debe tener en cuenta la degradación del electrolizador. En este caso, como se indicó antes, se toma 0,19% cada 1.000 horas de producción. De esta forma, las primeras 1.000 horas de funcionamiento por cada kg de hidrógeno se consumen 55 kWh, para la potencia instalada, pero las siguientes 1000 horas se producen 0,19% menos y así sucesivamente por el tiempo de vida útil del stack (ANEXO 3). Si la vida útil del stack es menor a la vida útil del proyecto total, se debe cambiar la MEA y calcular la producción de hidrógeno como si el electrolizador iniciara su operación, con la degradación correspondiente, como se explicó anteriormente.

Con respecto a los valores considerados para el CAPEX_{other} (corresponde al terreno, cañerías, bombas y otros requerimientos y se considera como el 20% del CAPEX_{elect} + CAPEX_{aux}).

El CAPEX_{tot} es la suma de CAPEX_{elect} + CAPEX_{aux} + CAPEX_{other}.

El OPEX (se asume como el 2% del CAPEX_{tot} como costo operativo anual), de acuerdo a datos en la bibliografía actualizada¹². Otros autores sugieren que el costo de la operación y mantenimiento del electrolizador PEM se calcula como 2% del valor del stack más el valor auxiliar²⁴⁷.

Para el caso del W (costo asociado al consumo de agua), se obtienen valores de una industria en operación que toma el agua de una fuente superficial y la potabiliza, proceso análogo al necesario antes del proceso de ósmosis inversa requerido. Este valor se toma como U\$S 0,239/m³.

Los valores asociados a la energía requerida, E, se obtienen de datos proporcionados por ADME (Administración Nacional de Mercado Eléctrico) para algunos escenarios; para los otros se calcula a partir del LCOE (levelized cost of energy: costo nivelizado de energía), según proyecciones actualizadas.

Estos datos son proyecciones realizadas con el simulador SimSEE (**SimSEE** es un Simulador de Sistemas de Energía Eléctrica. Es un software gratuito desarrollado en el Instituto de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de la República, en el marco del Proyecto PDT-47/12 en junio de 2007 con financiamiento del BID y el apoyo del MIEM, la URSEA, el ADME y UTE. El proyecto fue desarrollado por Ruber Chaer y Pablo Alfaro y dirigido por Gonzalo Casaravilla).

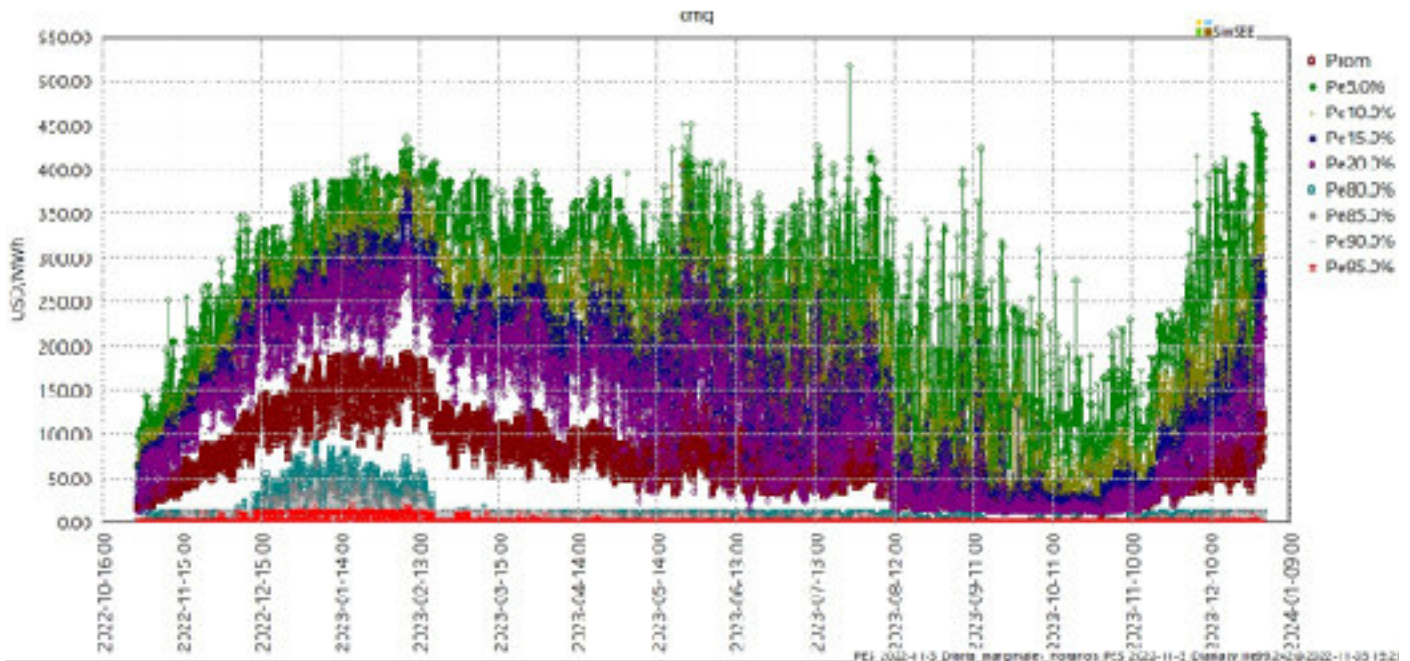


Figura 41: Gráfico proyección de costo marginal de energía²⁵³.

Estas proyecciones se estudiaron para el período comprendido entre 29/10/22 y el 29/12/23. El SimSEE entrega como resultado, 100 crónicas, que corresponden a 100 escenarios diferentes con la misma probabilidad de ocurrencia en este período de tiempo y para cada crónica, proyecta el valor calculado del costo marginal de energía asociado a cada hora, que es lo que se considera como “paso”.

De esta forma, para cada crónica se obtienen 10.248 valores de energía (ANEXO1).

Como vida útil de proyecto se toman 20 años, con una tasa de costo de capital (WACC) del 5%, que se puede considerar como el valor actual de referencia que toma el estudio de McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID) .

El hidrógeno total se calcula tomando en cuenta el FC y la cantidad de energía necesaria para producir 1 kg de H₂: 55 kWh/kg H₂, y la degradación en la producción (de acuerdo a las horas de funcionamiento correspondientes).

Es importante en este cálculo considerar la degradación del stack; y para la tecnología PEM se utiliza como referencia 0,19% de degradación cada 1.000 horas de uso¹².

Otros parámetros a tener en cuenta:

1- Área de planta necesaria

Según fuentes bibliográficas actualizadas, la superficie requerida por la electrólisis PEM es de 50-60 m²/MW ¹².

De esta forma, calculando según los requerimientos y usando 60 m², a modo conservador, se requieren 600 m², para el mínimo que se toma como base.

Estas áreas son requeridas solamente para el electrolizador, pero es importante ver que no es éste el único requerimiento de la planta, con lo que el área requerida total va a ser mayor a la expresada anteriormente.

En este punto también es importante la ubicación, el acceso al terreno y el acceso a una fuente de agua que permita el correcto funcionamiento de la planta, al tiempo de la importancia de la llegada y luego la distribución de la energía eléctrica, si fuera el caso.

2- Agua y sus requerimientos

Al referirse a la cantidad de agua requerida para la producción de hidrógeno verde, es necesario distinguir entre tres tipos de agua²⁵⁴:

- i. agua ultrapura
- ii. agua de enfriamiento
- iii. agua cruda

Cada una con sus características y cantidades requeridas definidas.

i- el **agua “ultrapura”** es el agua que se utiliza para la electrólisis. Es la materia prima desde donde se obtiene el hidrógeno. Los parámetros que definen los requerimientos del agua “ultrapura”, dependen de varios factores, como son, el tipo de electrolizador, el material de los electrodos, el diseño y hasta la marca del electrolizador. Los iones y moléculas en el agua pueden afectar en distintas formas los resultados obtenidos; así, el OPEX puede verse afectado por el nivel de corrosión, la necesidad de mantenimiento y la eficiencia, así como el daño irreversible o degradación del stack.

Debido a la cantidad de variables y posibles efectos asociados, es importante conocer en detalle los requerimientos de cada electrolizador y así definir el proceso de purificación del agua para que cumpla perfectamente con los requerimientos específicos. En este sentido, y con el ánimo de simplificar los requerimientos, los proveedores fijan las especificaciones con respecto a la conductividad, lo suficientemente bajas, como para evitar los problemas asociados.

Un buen punto de partida es fijar la conductividad necesaria por debajo de 1 μ S/cm para los electrolizadores alcalinos, y menor a 0,1 μ S/cm para los PEM.

Si bien son valores conservadores, es importante tener presente que el tratamiento de agua representa una mínima parte del CAPEX total y el cuidado del electrolizador es de vital importancia en el proceso.

La cantidad de agua requerida para la electrólisis es de 0,9 L/(Nm³ H₂), pero se usa a modo conservador, un factor de 1,5 para calcular el agua consumida, y por tanto necesaria para el proceso.

Para la potencia instalada (10 MW), el mínimo va a depender del factor de capacidad del electrolizador y de su degradación.

ii- el **agua de enfriamiento**: el requerimiento de este tipo de agua no es tan preciso como el anterior, y definitivamente no tiene los requisitos de calidad de la anterior.

El diseño del sistema de enfriamiento va a definir el uso, la cantidad y el requerimiento de este tipo de agua para cada proyecto.

Se puede usar la estimación preliminar de el doble del caudal necesario de agua ultrapura; se estima como necesario 400 l/h por MW de potencia instalada.

iii- **agua cruda**:

La fuente de agua de abastecimiento es muy importante porque define el tratamiento necesario para que sea posible su uso en el electrolizador y/o en el sistema de refrigeración.

El agua puede venir de distintas fuentes: agua superficial, agua tratada o agua de mar, son las más importantes.

Se puede considerar que el agua superficial extraída de ríos y lagos, se puede asimilar al agua tratada.

Cada tipo de agua va a requerir distintos sistemas de tratamiento para alcanzar la calidad requerida en cada uso, y esto afecta directamente la cantidad de agua a extraer.

Si se parte de agua superficial y se utiliza como proceso la filtración convencional, se obtienen valores cercanos al 98% de recuperación de agua; sin embargo, si partimos de agua tratada, la recuperación se encuentra entre 90-95%, pero si se trata de agua de mar, la desalinización supone una recuperación del 40-50%, debido al aumento de la presión osmótica.

El tratamiento para conseguir el agua ultrapura tiene su tasa de recuperación típicamente alrededor del 75%²⁴⁸.

Con estos lineamientos es posible estimar aproximadamente los requerimientos de agua para un proyecto dado: un electrolizador diseñado para producir 100.000 ton de hidrógeno, requiere unos 900.000 m³ de agua ultrapura y así va a necesitar extraer 1.200.000 m³ de agua superficial, o 1.300.000 m³ de agua tratada, o 3.000.000 m³ de agua de mar.

En este punto, si bien la energía requerida para el tratamiento de agua es un tema a tener en cuenta, es importante recordar que mientras el tratamiento del agua debe superar las fuerzas de atracción entre los iones y las moléculas de agua, la electrólisis debe superar la energía de los enlaces covalentes entre los átomos del agua.

Así, para que el agua de mar pueda cumplir con los requisitos del agua ultrapura, se necesita de 3 a 4 veces más energía que la necesaria para tratar el agua superficial, pero sigue siendo alrededor de una milésima parte de la energía requerida para la electrólisis.

Debido a los costos, es recomendable, cuando sea posible, la utilización del agua superficial, con tratamiento de floculación estándar, filtrado y ósmosis inversa para así alcanzar los valores requeridos, siempre alineados con las especificaciones del equipo seleccionado.

NOTA: Si bien para el diseño de planta es indispensable definir el secado y purificación de los gases, la compresión y el almacenamiento, para el cálculo del LCOH, no corresponden al alcance de este estudio.

4.1- SIMULACIONES

En esta sección se presentan los datos recogidos del simulador en línea, disponible en: <https://hyjack.tech/components/>

Como se dijo anteriormente, vamos a definir la potencia del electrolizador como 10 MW generación OFF-GRID, y el factor de capacidad del electrolizador va a ser una de las variables de trabajo a estudiar.

Es importante aclarar que si bien el proceso completo (ciclo de hidrógeno) involucra las etapas que se describen a continuación, el presente trabajo se ocupa únicamente del cálculo del LCOH (costo nivelizado de hidrógeno) con el objetivo de comparar los valores con los obtenidos en los estudios actualizados, por lo que las etapas estudiadas son:

- producción de hidrógeno en el electrolizador PEM
- tratamiento de agua para la alimentación del electrolizador

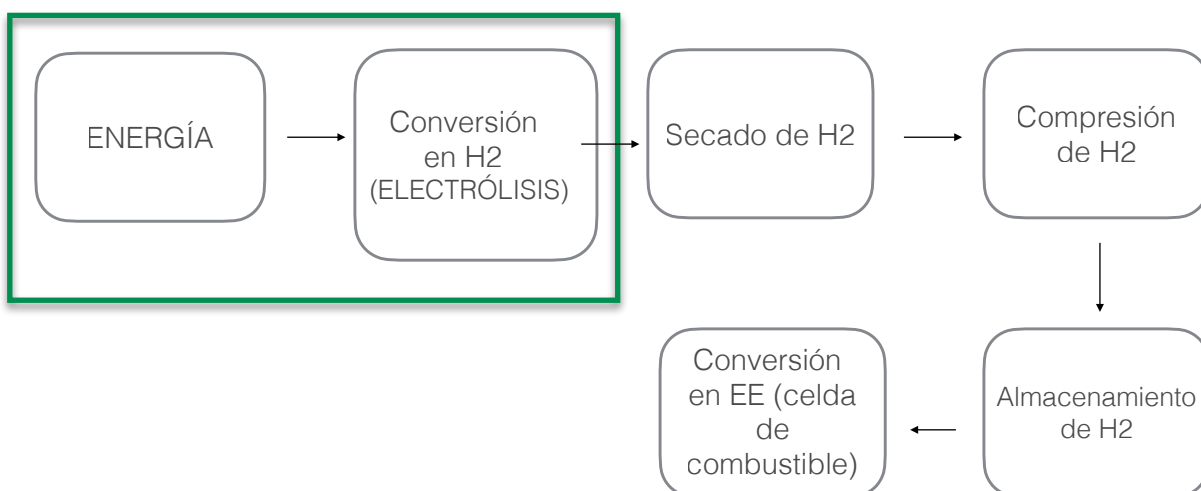


Figura 42. Ciclo de hidrógeno, con las etapas simuladas y estudiadas en el presente trabajo.

4.1.1 ELECTROLIZADOR PEM

Se presentan los datos simulados obtenidos para la unidad básica de este stack de 10 MW de potencia. (información obtenida del simulador en línea para la potencia de diseño y el factor de capacidad según el escenario correspondiente: <https://hyjack.tech/components/electrolyser>)

A continuación, en la figura 43 se muestra la información obtenida para el tratamiento de agua necesario para el diseño de planta y el cálculo del LCOH asociado.

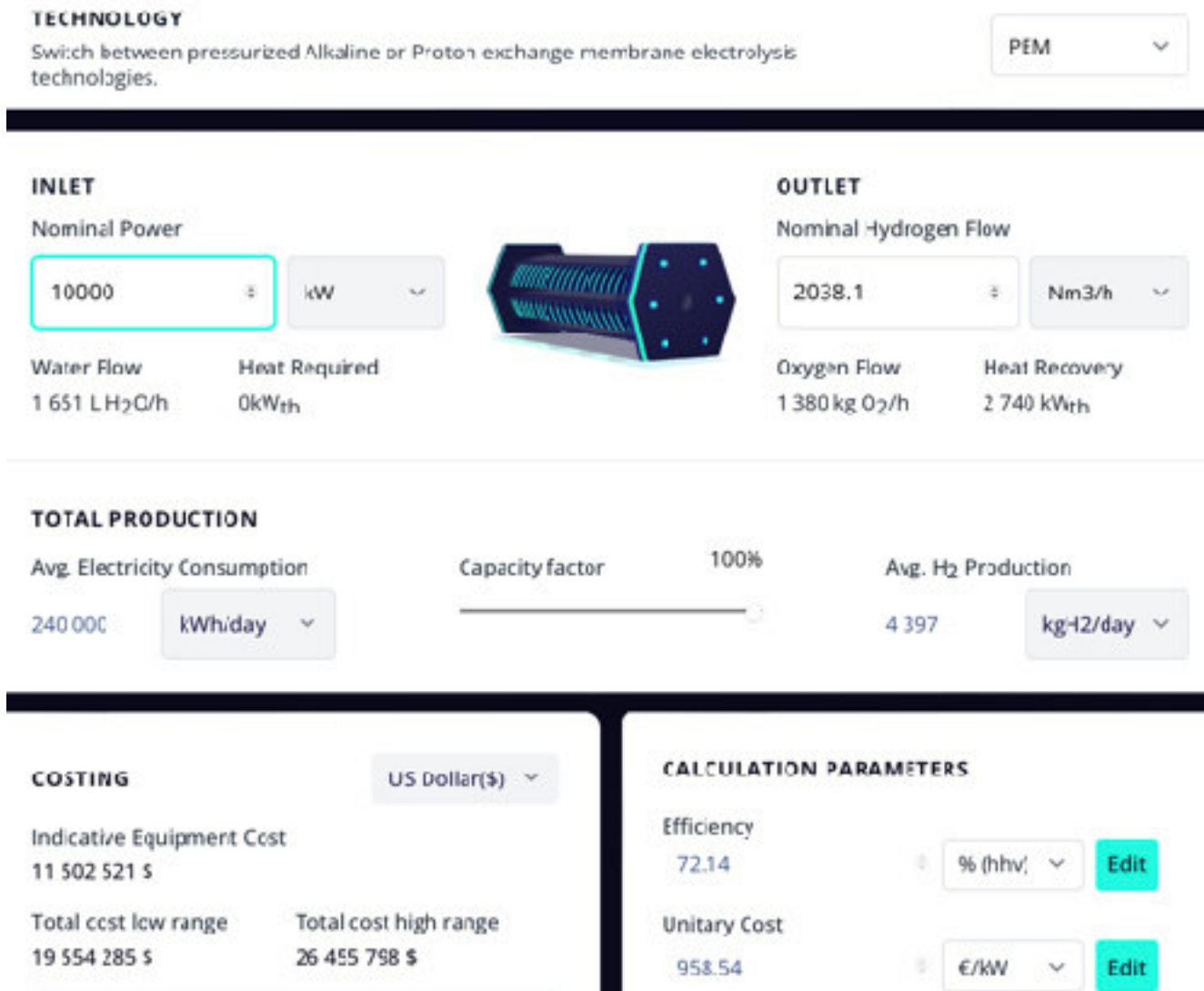


Figura 43: Resultado simulador para electrolizador PEM.

4.1.2 SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA

TECHNOLOGY
Water Treatment System

Surface Water

INLET

Initial water flow rate

192.35 kg/hr

Impurities present

Suspended Solids, Organic Matter

Conductivity	TDS
1000 µS/cm	275 ppm

OULET

Water flow rate after treatment

1651 kg/hr

Equivalent hydrogen production

185.08 kg/hr

Conductivity	TDS
4 µS/cm	0.5 ppm

SYSTEM DESIGN
Following sub-systems should compose your water treatment solution.

Sub-system	Power required	Average footprint:	Average cost w/o installation
Reverse Osmosis	8740.58 Watt	2.96 m ²	98408.99 €
Fine Screening	1.94 Watt	1.35 m ²	19681.79 €
Coagulation, flocculation and filtration	97.11 Watt	1.58 m ²	15745.43 €

COSTING US Dollar (\$) ▼

Indicative Equipment Cost

160 603 \$

Total cost low range	Total cost high range
192 724 \$	321 207 \$

CALCULATION PARAMETERS

Pure Water / H₂ Conversion factor

8.92 L/kg Edit

Figura 44: Datos de simulación de equipo para tratamiento de agua.

5- CÁLCULOS

Para el cálculo del costo nivelizado del H₂ (LCOH) en los distintos escenarios propuestos, se hace imprescindible el valor de la energía eléctrica asociada a su producción.

Como el valor del costo marginal de la energía no es constante y depende de múltiples factores que van desde factores climáticos: como son la hidraulicidad, irradiación, velocidad del viento, factores técnicos: como son los asociados al funcionamiento de cada parque de generación, hasta factores de demanda (interna y desde el exterior), que también se ven influenciados por los factores climáticos.

Estos valores, pueden entonces ser muy variables, y para el análisis del proyecto, se suma la dificultad de que estos valores son proyectados, y que, si bien las herramientas utilizadas son muy robustas y consideran los escenarios posibles, la gran dependencia de las condiciones climáticas hace difícil las certezas.

En el ANEXO 1, se ven los valores asociados, como se dijo, entregados por el SimSEE (simulador), para 100 escenarios distintos y con valores horarios (pasos) de costo marginal de la energía para el período de referencia.

Se consideran estos costos como una referencia para hacer los cálculos correspondientes a una planta de producción de hidrógeno verde de 10 MW de capacidad off-grid, que puede considerarse como una planta pequeña y muy flexible, dada la tecnología seleccionada para el electrolizador (PEM).

En el anexo se ven los valores calculados que se usan como referencia.

Es importante resaltar que los costos calculados incluyen estrictamente el proceso hasta la producción del hidrógeno.

5.1 - Resultados y análisis

Con los resultados obtenidos en cada caso, se plantean distintos escenarios, que presentan distintas características que inciden directamente en el costo nivelizado de hidrógeno verde producido.

En particular, en los diferentes escenarios se evalúan distintos costos para la energía requerida: se utilizan los costos marginales aportados por ADME en los primeros 2 escenarios, para luego usar los valores reportados por las proyecciones de McKinsey & Company, en el estudio hecho en 2021 para distintas fuentes de generación renovable como se detalla en cada escenario.

Al mismo tiempo se estudia la variación del tiempo de operación (factor de operación o capacidad del electrolizador, que impacta directamente en la necesidad o no de sustitución de la MEA), con la finalidad de analizar la incidencia de estos factores en el precio del hidrógeno verde producido.

ESCENARIO 1:

Para todos los casos la vida útil del proyecto es de 20 años (2022-2042). Esto significa que a las 80.000 horas de funcionamiento del electrolizador (vida útil tomada para el electrolizador) es necesario el recambio de la MEA, según las recomendaciones de los proveedores. Este recambio tiene un costo asociado de un 30% del costo del electrolizador, y luego de este recambio se calcula la producción de hidrógeno como si el electrolizador fuera nuevo, sin degradación en la eficiencia de producción¹². Este valor se ve en el CAPEX total del proyecto.

El factor de capacidad para el electrolizador seleccionado para este escenario es de 8.000 h, lo que resulta en FC = 91,32%. (Es claro que para energías renovables y generación OFF-GRID, estos valores se seleccionan solo con fines comparativos, ya que no reflejan la posibilidad real de generación de acuerdo a los factores asociados a la generación solar fotovoltaica, eólica o mixta).

El costo marginal para la energía requerida se obtiene de hacer el promedio de los costos marginales horarios correspondientes a los datos de ADME para las predicciones mencionadas anteriormente. En este caso se toma el promedio de los promedios de cada paso (una hora) de las 100 crónicas.

El valor así obtenido es de U\$S 56/MWh.

Si bien este valor corresponde a las proyecciones de un año (hasta 29/10/2023), para este análisis se toma como constante para toda la vida útil del proyecto.

Para todos los escenarios el OPEX se toma, según los valores sugeridos en la bibliografía actualizada¹², como el 2% del CAPEX total.

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	8.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	3.450.756,3
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	17.446.505,1
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	96.837
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	56
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	83.195.902
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	27.012
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	4,12

TABLA 9: resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 1.

En el ANEXO 2 se adjunta planilla de cálculo correspondiente a cada escenario. En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 4,12/kg H₂. En el siguiente gráfico se pueden ver las distintas contribuciones al LCOH calculado:

Resulta claro que el costo de la energía tiene una influencia preponderante en el costo del hidrógeno producido (en este caso alcanza el 78%).

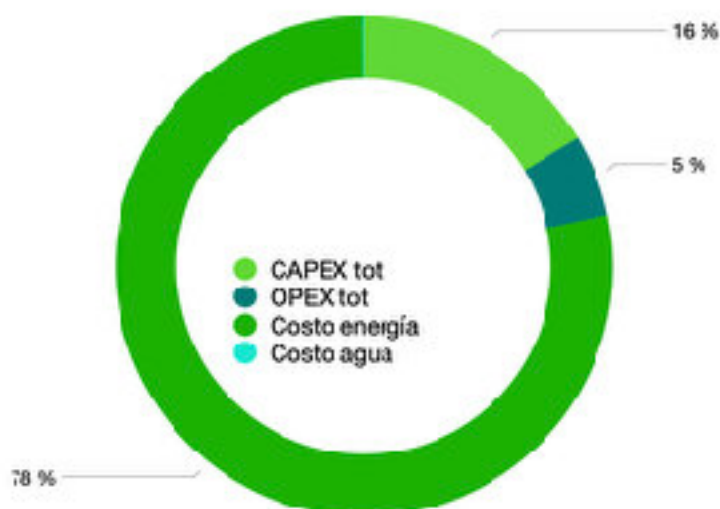


Figura 45: Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 1.

ESCENARIO 2:

En este escenario se cambia el factor de capacidad FC del electrolizador, a la mitad: 4000 horas de funcionamiento anual que corresponden a FC = 45,66%.

Cambiar el factor de capacidad tiene como consecuencia directa, entre otras, que no resulte necesario el reemplazo de la MEA en la vida útil del proyecto.

El costo de la energía tomado para este cálculo sale del cálculo del promedio de los costos marginales de las 100 crónicas y las 10.248 horas correspondientes al período, pero se toman los mejores promedios correspondientes al FC de este escenario. Esto tiene en cuenta la flexibilidad de la planta y el posibilidad de elegir su funcionamiento.

El costo de la energía para este escenario es de U\$S 34/MWh.

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	4.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	0
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	13.995.748,8
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	48.418
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	34
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	25.255.899
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	13.506
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	3,93

TABLA 10: Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 2.

En ANEXO 2 se adjunta planilla de cálculo correspondiente.

En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 3,93/kg H₂.



Figura 46: Gráfico de la contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 2.

ESCENARIO 3:

En este escenario se toman los valores del costo nivelizado de energía (LCOE) según las proyecciones del trabajo de consultoría de McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID).

Estas proyecciones se ven en la siguiente figura 47.

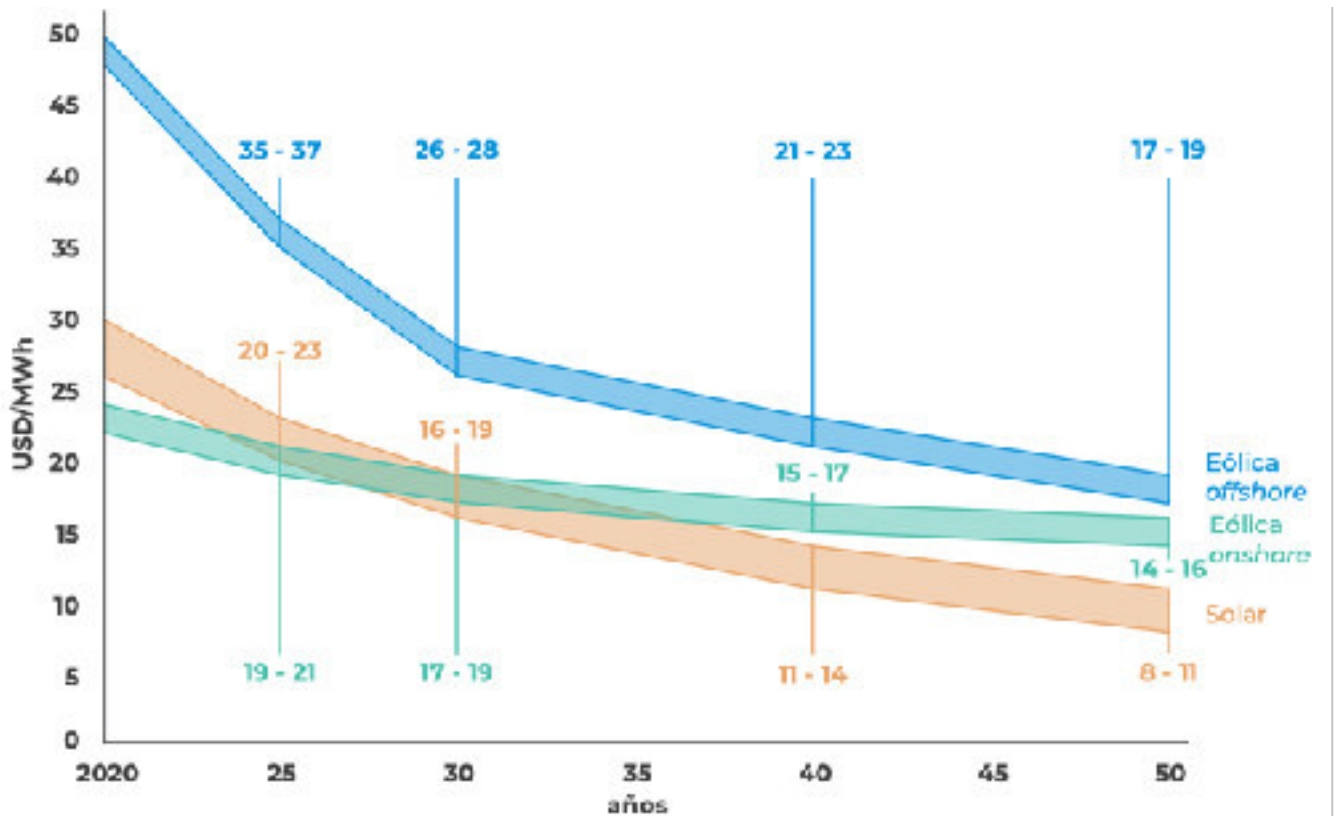


Figura 47: Costo nivelizado de energía (basado en el 5% WACC, no incluye costos de transporte). Adaptado de: McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID).

Estos costos de energía proyectados están asociados a distintas formas de generación renovable:

- i- generación eólica onshore
- ii- generación eólica offshore
- iii- generación solar fotovoltaica

Para cada proyección se toman en cuenta los factores de capacidad asociados a los parques de generación; así para la generación eólica onshore, y 100 metros de altura, ese factor se encuentra alrededor del 41%, pero si se trata de generación eólica offshore, y mas de 150 m de altura, ese factor alcanza el 55%. Para la generación solar fotovoltaica, se estiman factores de capacidad alrededor del 20%²⁵⁵.

Sin embargo, si la generación fuera mixta (con una complementariedad óptima alrededor de 50% de generación eólica y solar²⁴⁹), se pueden alcanzar valores de hasta 60%, debido a la complementariedad de la generación solar fotovoltaica y la generación eólica, lo que incide directamente en el diseño del parque renovable, la potencia instalada para asegurar la potencia

necesaria y en su CAPEX y costos asociados. Todo esto determina el LCOE asociado a cada caso.

Con factores de capacidad mayores, para el mismo requerimiento de potencia instalada, se consiguen menores costos de inversión, que también inciden directamente en los costos operativos y de funcionamiento de la planta.

De la figura 47 se puede concluir que si bien los costos asociados a la energía generada en parques solares fotovoltaicos en el presente son más elevados que los correspondientes a la energía generada en parques eólicos tanto onshore como offshore; los LCOE convergen en el tiempo a valores más cercanos, achicando la brecha del costo de energía asociado al tipo de generación renovable en el presente, y con mejores valores para la energía generada en parques solares fotovoltaicos para el 2050 (U\$S 8-11/MWh), contra U\$S 14-16/MWh para la generación eólica onshore y U\$S 17-19/MWh para la generación eólica offshore.

Se toma un FC de electrolizador correspondiente a 8000 horas.

La vida útil del proyecto se mantiene en 20 años.

	U\$S/MWh - promedio			
	2025	2030	2040	2050
Costo eólica onshore (U\$S/MWh)	20	18	16	15
Costo eólica offshore (U\$S/MWh)	36	27	22	18
Costo solar fotovoltaica (U\$S/MWh)	21,5	17,5	12,5	9,5
COMPLEMENTARIEDAD Y COSTO ASOCIADO U\$S/MWh				
70% eólica onshore - 30% solar PV	20,45	17,85	14,95	13,35
50% eólica onshore - 50% solar PV	20,75	17,75	14,25	12,25

TABLA 11: Resumen de datos correspondientes al estudio de los datos suministrados por McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID) - Elaboración propia.

Para este escenario se toma el costo constante para toda la vida útil, como el valor estimado proyectado para 2025 con una complementariedad de 70% de energía eólica (onshore) y 30% de energía solar, que es el porcentaje promedio de generación en nuestra matriz energética en las proyecciones consultadas¹³.

De esta forma el valor de la energía para este escenario es de: U\$S 20,45/MWh

Con estos valores estimados asociados al costo de la energía, resulta:

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	8.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	3.450.756,3
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	17.446.505,1
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	96.837
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	20,45
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	30.398.207,22
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	27.012
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	2,16

TABLA 12 : resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 3.

En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 2,16/kg H₂.

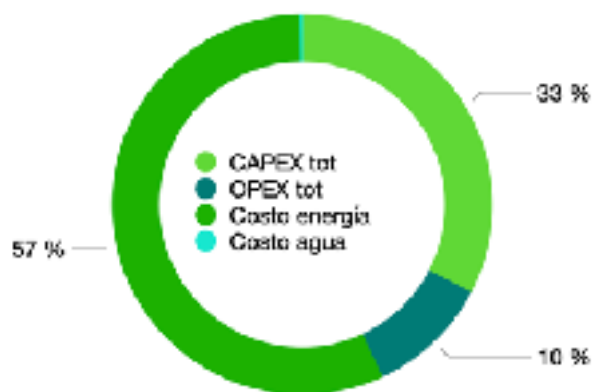


Figura 48: Gráfico de la contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 3.

ESCENARIO 4:

En este escenario, con el mismo valor de energía que el escenario anterior, se varía el FC del electrolizador como en el escenario 2, tomando 4000 horas de operación/año.

De esta forma resulta:

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	4.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	0
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	13.995.748,8
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	48.418
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	20,45
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	15.190.680
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	13.506
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	3,18

TABLA 13: resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 4.

En ANEXO 2 se adjunta la planilla de cálculo.

En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 3,18/kg H₂.



Figura 49: Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 4.

ESCENARIO 5:

En este escenario se toman 8.000 horas de funcionamiento al año y el valor de la energía se toma como el promedio estimado entre 2022 y 2042 de la energía solar fotovoltaica. Esto corresponde a asegurar la energía solar necesaria para el funcionamiento de esta planta.

De esta forma el valor de la energía para este escenario es de: U\$S 19,5/MWh

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	8.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	3.450.756,3
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	17.446.505,1
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	96.837
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	19,5
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	28.970.002
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	27.012
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	2,11

TABLA 14: Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 5.



En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 2,11/kg H₂.

Figura 50: Gráfico de la contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 5.

ESCENARIO 6:

En este escenario se repiten las condiciones anteriores, pero se cambia únicamente el factor de capacidad de 4000 horas.

VIDA UTIL PROYECTO (2022-2042)	20 años
FC (horas)	4.000
Potencia Instalada	10 MW
Vida útil stack PEM (horas)	80.000
CAPEXelect. (U\$S)	11.502.521
CAPEX (recambio MEA)	0
CAPEXaux (U\$S)	160.603
CAPEXother (U\$S)	2.332.624,8
CAPEXtotal /U\$S)	13.995.748,8
OPEX (U\$Stot)	5.598.299,52
Costo asociado al agua (U\$S/m ³)	0,239
W (Costo agua anual, U\$S)	48.418
Costo referencia energía eléctrica (U\$S/MWh)	19,5
E (Costo energía eléctrica anual, U\$S)	14.485.000
H (total hidrógeno producido en la vida útil del proyecto, ton)	13.506
WACC (tasa de retorno, %)	0,05
LCOH (U\$S/kg H₂prod)	3,13

TABLA 15: Resumen de datos correspondientes al ESCENARIO 6.

En estas condiciones el costo nivelizado del hidrógeno producido es de U\$S 3,13/kg H₂.



Figura 51: Gráfico contribución porcentual al LCOH calculado para el ESCENARIO 6.

Con respecto a la diferencia en los escenarios, al asegurar energía eólica, el costo de la energía, si se considera solamente la energía eólica onshore, en el mismo período de tiempo, el valor estimado promedio es de U\$S 20/MWh; para 8.000 horas de funcionamiento el LCOH es de U\$S 2,14/kg H₂ producido, y con 4.000 horas de funcionamiento al año, el LCOH es de U\$S 3,16/kg H₂ producidos.

Si la generación fuera 50% solar fotovoltaica y 50% eólica onshore, el promedio del costo de la energía se toma en el mismo valor anterior para el período 2022-2042: U\$S 20/MWh.

De la gráfica con las estimaciones en la evolución de los LCOE (valores nivelizados de energía de la figura 47) en el año 2050, para las fuentes solar fotovoltaica (U\$S 8-11/MWh), eólica onshore (U\$S 14-16/MWh) y offshore (U\$S 17-19/MWh), se ve que esos valores tienden a hacerse similares con el paso del tiempo, cuando las tecnologías alcancen madurez y los costos asociados, lleguen a sus valores mínimos.

Si se considera la generación 100% eólica onshore para el mismo período (2022-2042), el costo promedio de la energía se estima también como U\$S 20/MWh, con lo que los resultados obtenidos son los mismos que con el generación mixta.

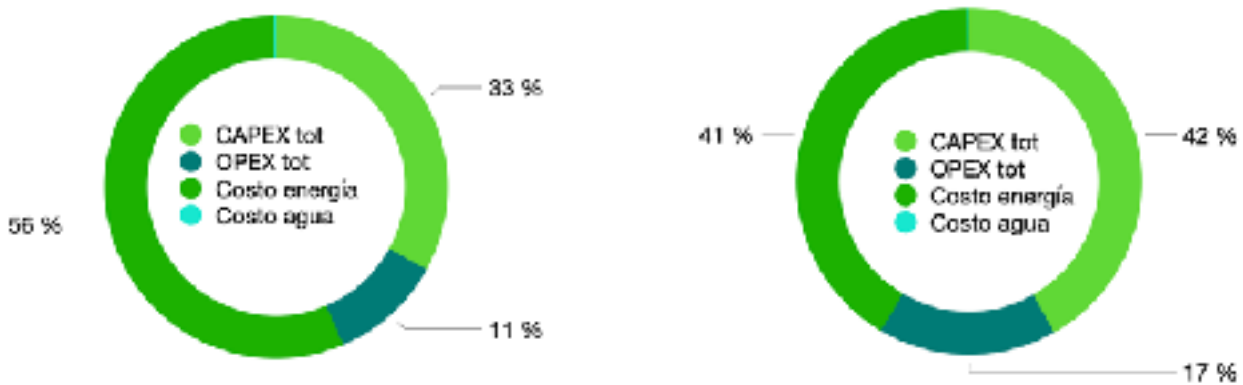


Figura 52: Gráfico de contribución porcentual al LCOH calculado para los ESCENARIOS 7 y 8.

5.2- Resumen, discusión y análisis.

En el siguiente cuadro se resumen los datos obtenidos a partir de los cálculos realizados en los distintos escenarios planteados.

ESCENARIO	FC (Horas)	FUENTE ENERGÍA	FUENTE COSTO DE ENERGÍA	Hidrógeno total producido en vida útil proyecto (ton)	LCOE (U\$S/MWh)	LCOH (U\$S/kgH ₂)
1	8.000	Matriz energética actual - 2022	ADME - SimSEE	27.012	56	4,12
2	4.000	Matriz energética actual - 2022	ADME - SimSEE	13.506	34	3,93
3	8.000	70% eólica onshore y 30% solar PV (2025)	Proyecciones McKinsey & Company, 2021	27.012	20,45	2,16
4	4.000	70% eólica onshore y 30% solar PV (2025)	Proyecciones McKinsey & Company, 2022	13.506	20,45	3,18
5	8.000	100 % solar PV (2022-2042)	Proyecciones McKinsey & Company, 2021	27.012	19,5	2,11
6	4.000	100 % solar PV (2022-2042)	Proyecciones McKinsey & Company, 2021	13.506	19,5	3,13
7	8.000	50% eólica onshore y 50% solar PV (2022-2042)	Proyecciones McKinsey & Company, 2021	27.012	20	2,14
8	4.000	50% eólica onshore y 50% solar PV (2022-2042)	Proyecciones McKinsey & Company, 2021	13.506	20	3,16

TABLA 16: Resumen de datos correspondientes a los distintos escenarios propuestos. (El FC corresponde al electrolizador).

5.2.1 PRECIO DE LA ENERGÍA

Como se ve, el precio de la energía influye directa y significativamente en el LCOH. La influencia en el LCOH representa entre el 41% y el 78% dependiendo del escenario de estudio analizado.

Para el mismo factor de capacidad del electrolizador; entre el escenario 1 y el 3, que este costo pasa de U\$S 56/MWh a U\$S 20,45/MWh (disminución a un 36,5% del valor inicial), el LCOH disminuye a un poco más de 52%.

En el caso de los escenarios 2 y 4, el valor del LCOH pasa a ser casi un 81% cuando el precio es un 60% del valor del escenario 2.

Un detallado análisis tecno-económico reciente²⁵⁶ sobre la producción de hidrógeno verde off-grid en Uruguay, concluye que en el mediano plazo, el costo de la producción de hidrógeno verde se va a poder situar en U\$S 2,3/kg H₂ en 2030, partiendo de un costo de U\$S 3,5 en 2022 de acuerdo a una mayor madurez en los electrolizadores, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno y la propia generación de energías renovables.

En este estudio, que desarrolla un modelo optimizado para determinar y dimensionar la capacidad del parque de generación de energía renovable, el electrolizador, el sistema de almacenamiento y el medio de transporte que minimizan el LCOH del hidrógeno en Uruguay²⁵¹.

Se encontró que para altas demandas de hidrógeno, el costo de la energía representa el costo más relevante de toda la cadena de valor del hidrógeno verde. Para medianas y bajas demandas, el costo combinado de la conversión, procesamiento, transporte y almacenamiento, tienen un peso similar al costo de la energía en el costo total del hidrógeno producido²⁵¹.

5.2.2 FACTOR DE CAPACIDAD

En los escenarios con las mismas condiciones, pero distinto factor de capacidad se puede ver la influencia que ésta tiene sobre el LCOH; entre el 3 y el 4, al disminuir a la mitad el FC, el costo nivelizado de hidrógeno producido aumenta un poco más de 47%.

Para los escenarios 5 y 6 esta diferencia poco más de 48% y en los escenarios 7 y 8 llega casi al 48%.

Otro tema no menor es la referencia de producción de hidrógeno verde.

Para eso, toda la energía empleada debe provenir de fuentes renovables. Si bien la matriz uruguaya es renovable en una altísima proporción (alcanzó el 97% para la generación eléctrica en 2020), es un tema que no se debe descuidar.

En el caso de este estudio y dada la escala, esto no debe suponer un problema, pero al escalar la producción de hidrógeno, es un factor a tener en cuenta cuando la energía eléctrica no es propia y se toma de la red. En ese escenario se hace necesario el análisis detallado de la fuente de energía para asegurar la producción del hidrógeno verde en todo momento.

5.2.3 ESCALA

Este factor tiene directa incidencia en el LCOH. En cuanto a los datos entregados en el informe de McKinsey & Company, 2021 (de acuerdo a contrato #C-RG-T3777-P001 concluido con el BID, el costo proyectado de la energía se estudia para una escala de 500 MW.

Si bien la escala de trabajo en este estudio es de 10 MW, que es una escala mucho menor, se considera que estos valores son conservadores con lo cual, los resultados obtenidos se consideran válidos para el análisis.

5.2.4 ELECTROLIZADOR

El costo del electrolizador influye directamente en el LCOH, y además, según el factor de capacidad de trabajo, puede ser necesario el reemplazo de la MEA, con un impacto directo en el CAPEX.

En el gráfico que sigue se ve la reducción de los costos asociados a los electrolizadores con las distintas tecnologías (PEM, AEL) y el efecto escala que éste tiene.

Se deduce del gráfico que si bien para escalas mayores se pueden conseguir mejores valores, para una escala 10 veces mayor (100 MW), el costo del electrolizador por kW instalado se puede estimar en un poco más de la mitad con lo que la selección de la escala de trabajo se vuelve un punto muy importante (pasa de poco menos de 1.000 €/kW si la potencia instalada es de 10 MW, a aproximadamente 500 €/kW para los 100 MW instalados).

El costo total representa la suma del costo del equipo y los costos auxiliares asociados (incluyen una estimación de costos de ingeniería, obra civil, transporte cañerías, transporte, etc). El simulador toma entonces un rango mínimo y uno máximo de costos totales que asocia al valor del electrolizador y utiliza 70% adicional para el mínimo y 130% para el máximo como se ve en el gráfico.

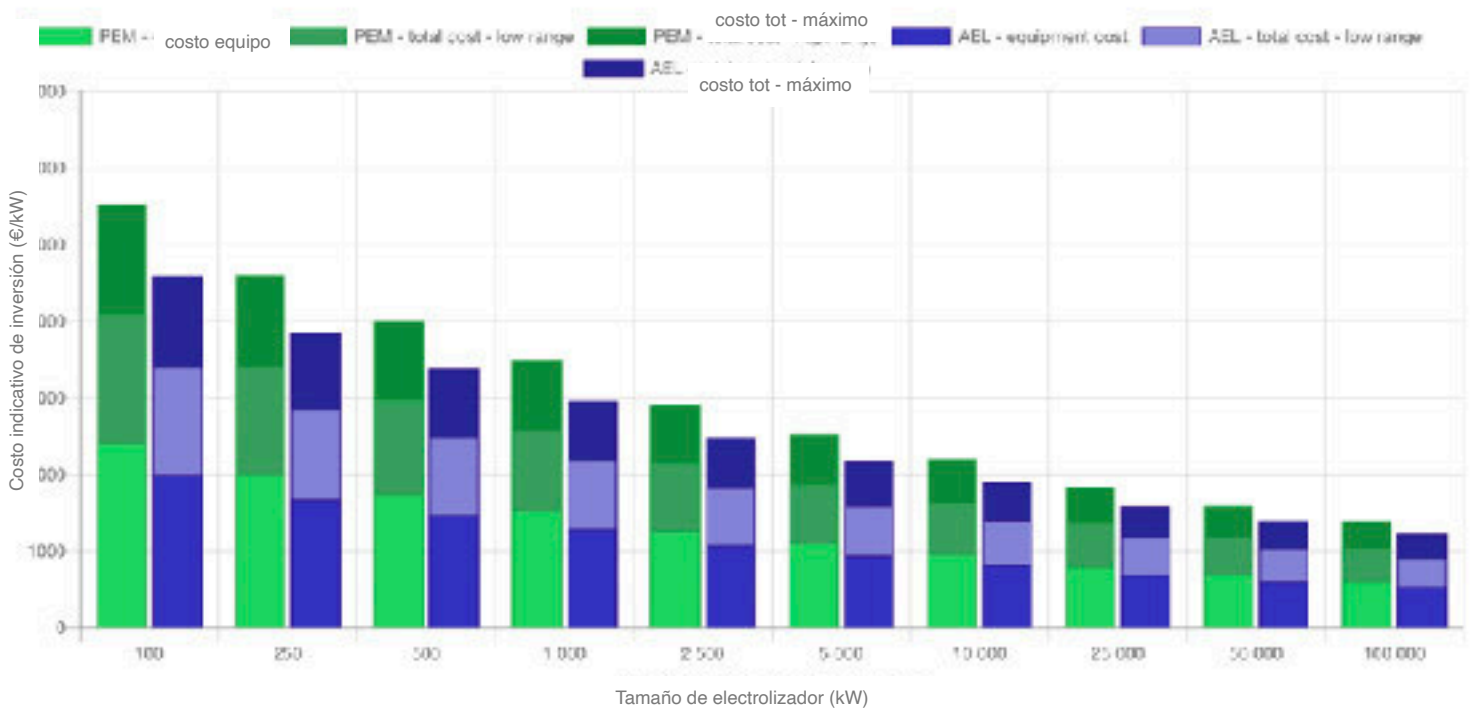


Figura 53: Gráfico de relación de costo de electrolizador con la potencia instalada²⁵⁷.

5.2.5 VALOR WACC

El valor del costo promedio ponderado de capital (WACC) también puede tener un efecto importante en el LCOH y por tanto debe ser tenido en cuenta.

Con valores de WACC menores, que significan que el costo del capital o costo de financiamiento es menor, el precio del hidrógeno producido también es menor.

Para los escenarios 1, 2' (en este escenario 2' se conserva el costo de la electricidad como en el escenario 1: U\$S 56/MWh, pero el factor de capacidad del electrolizador es de 4.000 horas) 3 y 4 la relación entre el valor de WACC y el LCOH puede considerarse directa, como se ve en la figura 54, donde se gráfica la relación entre el WACC (0-50%) y el LCOH para cada escenario.

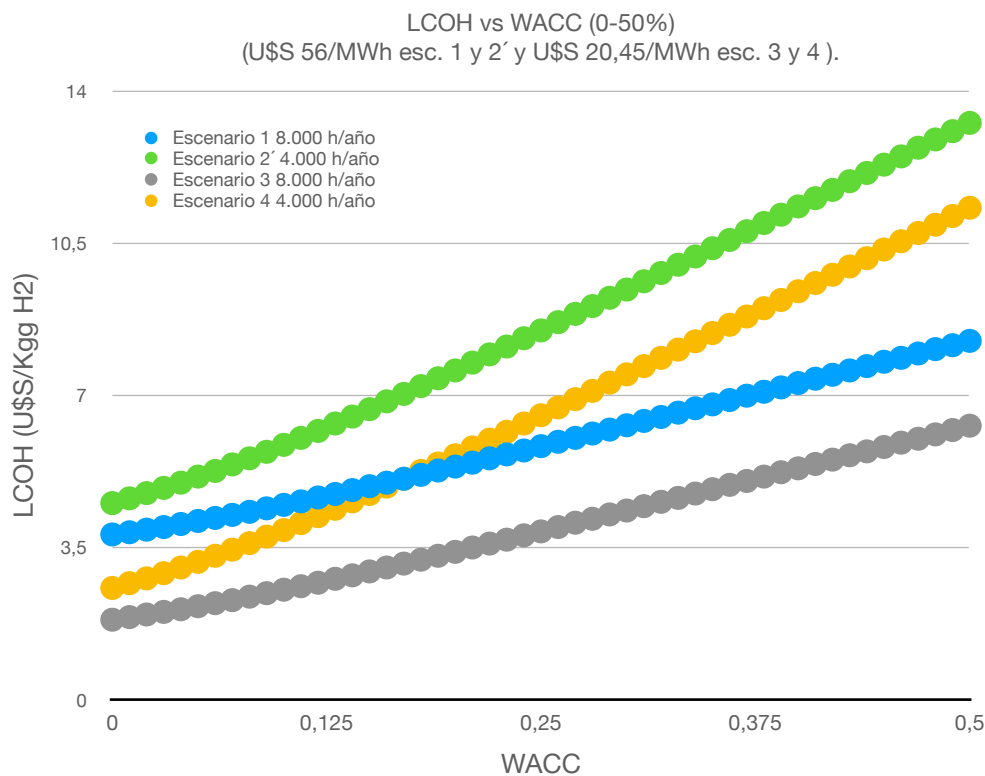


Figura 54: Relación del LCOH con el valor WACC para los escenarios 1, 2', 3 y 4. Elaboración propia.

Para los escenarios donde el factor de capacidad del electrolizador es menor (2' y 4 con 4.000 horas de funcionamiento), la influencia del valor del WACC es más importante (curvas con mayores pendientes), que para los escenarios donde los costos de producción de hidrógeno están asociados a mayores factores de capacidad (1 y 3 con 8.000 horas, respectivamente).

En particular para los casos con menos horas de funcionamiento (escenarios 2' y 4), un incremento porcentual en el WACC lleva aumentos de entre U\$S 0,11/kg H₂ y U\$S 0,2/kg H₂ producido; mientras que el mismo incremento porcentual en los escenarios 1 y 4, con 8.000 horas de funcionamiento de electrolizador, tiene un impacto mínimo de U\$S 0,05/kg H₂ y un máximo U\$S 0,1/kg H₂ producido. Se puede considerar que el impacto es aproximadamente el doble para los escenarios con menor factor de capacidad del electrolizador.

En un contexto mundial como el actual, en el que las tasas de intereses tienen una tendencia creciente, este punto puede tener un impacto decisivo en la viabilidad económica de los futuros proyectos de producción de hidrógeno en todas las escalas

5.2.6 VALOR FC

En la siguiente figura 55 se ve la variación del LCOH al variar las horas de funcionamiento del electrolizador por año (FC desde 500 a 4.000 horas). Esta gráfica se realizó con el valor WACC de 5% y para los valores de LCOE utilizados en los escenarios, con la adición de valores más bajos que permitieran ver más claramente la relación entre el FC y el LCOH.

Estas variaciones son especialmente importantes al tratarse de generación off-grid y de energías renovables, con los factores de capacidad asociados a la generación de energía renovable que van desde 19-20% para plantas solares fotovoltaicas puras, hasta una generación mixta que puede sobrepasar el 50% en Uruguay.

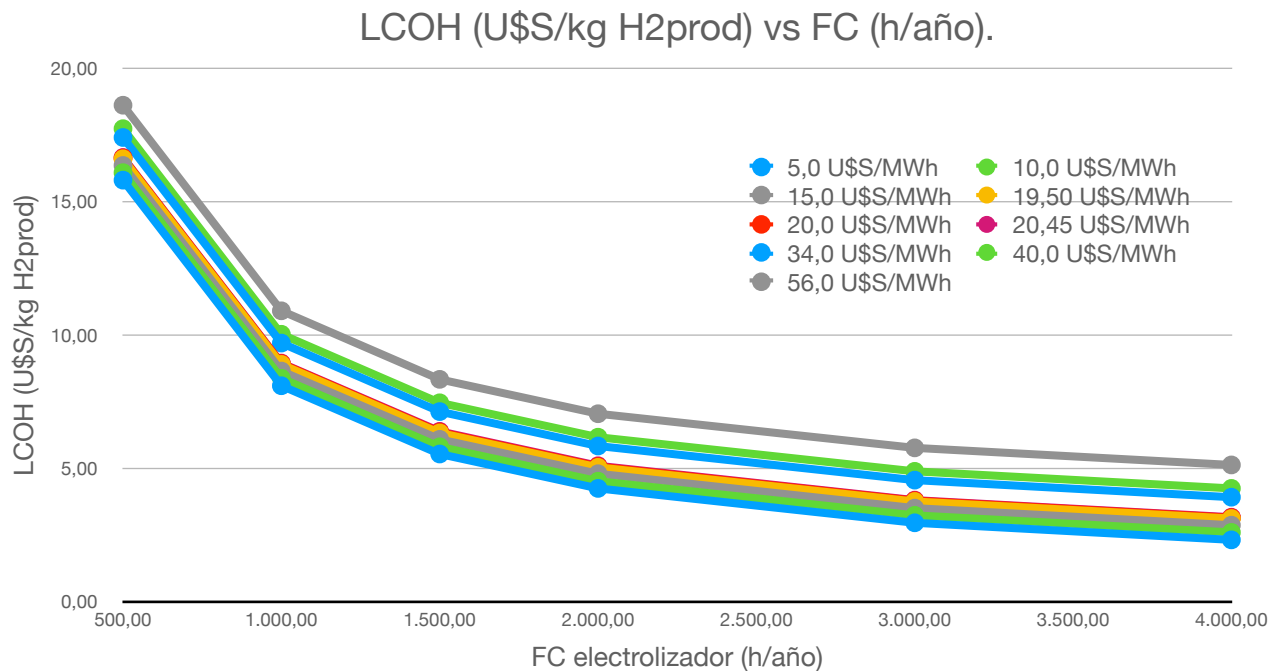


Figura 55: Relación del LCOH con el valor FC en horas de funcionamiento por año.
Elaboración propia.

El LCOH (U\$/kgH₂prod) disminuye con el aumento de las horas de funcionamiento para todos los casos, y por tanto con la producción de hidrógeno por año. Para menores valores de FC, el CAPEX tienen una influencia predominante en el LCOH, mientras que al aumentar las horas de funcionamiento, el peso relativo del costo de la energía aumenta.

Esta variación es similar para los distintos valores de LCOE, con una relación directa con el mismo, como lo muestra la misma figura 55 (a mayor valor de LCOE, mayor valor de LCOH, para el mismo FC).

5.2.7 USOS DEL HIDRÓGENO PRODUCIDO

De acuerdo a la hoja de ruta presentada por el Ministerio de Industria, Energía y Minería de Uruguay, la demanda de H₂ verde para uso en transporte pesado para 2025³ se estima en 410 tH₂/día²⁵¹.

La planta en estudio, con una potencia instalada de 10 MW y 8.000 horas de funcionamiento al año, para una vida útil del proyecto de 20 años, produce en total 27.012 toneladas de H₂ verde (promedio anual : 1.350 toneladas de H₂, equivalente a un promedio diario de aproximadamente 3,7 toneladas).

Si ese hidrógeno verde generado se utiliza en una celda de combustible PEM, también con 8.000 de funcionamiento anual y con una potencia de 2,83 MW, la energía generada sería de 230 MWh/año en promedio aproximado (simulador <https://hyjack.tech/components/fuelcell>).

Un hogar tipo consume 230 kWh/mes según datos publicados por la Dirección Nacional de Energía (DNE); esto supone que esta generación podría abastecer alrededor de 8.200 hogares tipo al año.

Si bien Uruguay ha logrado un cambio radical en su matriz energética en los últimos años, el sector del transporte sigue siendo el principal contribuyente a la emisión de GEI, en particular en el sector de transporte de carga.

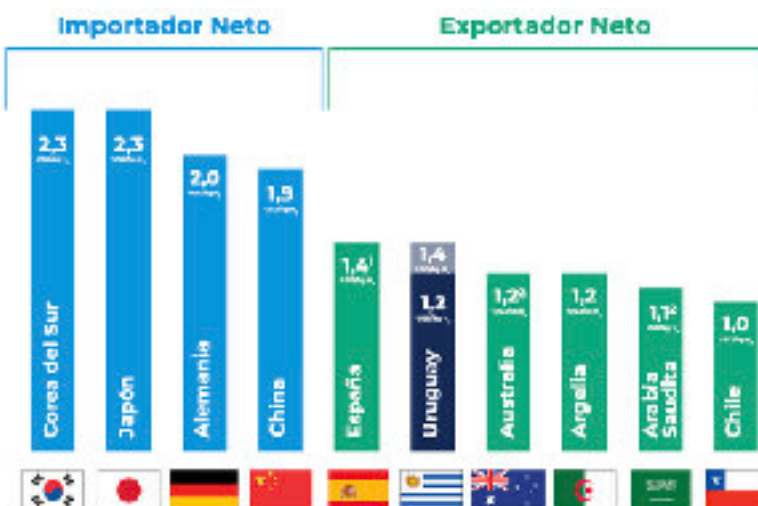
En este sentido, en el marco sectorial de hidrógeno verde en Uruguay se aprobó este año el primer proyecto piloto a desarrollarse en Pueblo Centenario y que para 2025 plantea tener operativa una planta de generación fotovoltaica, la generación y almacenamiento de hidrógeno verde y una estación de despacho de hidrógeno como combustible para alimentar 17 camiones destinados al transporte forestal de la segunda planta que UPM instala en el país.

Con la segunda planta de UPM operativa la cantidad de camiones de carga en este sector será de aproximadamente 1.500 unidades. Este proyecto piloto tiene como objetivo la captura de conocimiento y experiencia para conseguir avanzar hacia la descarbonización en el sector de transporte de carga en el mediano plazo.

En cuanto al parque automotor, el consumo promedio de un automóvil con celda de combustible es de 29 kWh/100 km, lo que equivale aproximadamente al consumo de 0,9 kg de hidrógeno.

Los tanques en estos vehículos tienen una capacidad de 6-7 kg de hidrógeno, con un recorrido promedio anual de 10.000 km, y un consumo individual de 90 kg H₂/año. El hidrógeno producido en esta planta de 10 MW de potencia instalada podría abastecer a unos 15.000 automóviles/año.

5.3 - Uruguay como exportador de hidrógeno verde



Como se ve en la siguiente figura 55, existe una definición que se puede tomar como válida, de país importador o exportador neto según los costos asociados a la producción de hidrógeno³.

Figura 56: Esquema de exportadores/importadores netos de hidrógeno verde (estimado a 2030)³.

Con un valor de hidrógeno de U\$S 1,4/kgH₂ o menor, el país, de acuerdo a esta definición, se puede considerar como exportador neto (si consideramos solamente el costo del hidrógeno).

En la misma hoja de ruta se publica una proyección de la estimación de la evolución del costo de producción de hidrógeno en nuestro país (figura 56). Para 2025 se estima que el valor del hidrógeno producido en Uruguay puede estar entre U\$S (1,5-1,8)/kg H₂ situando a Uruguay como un país exportador.

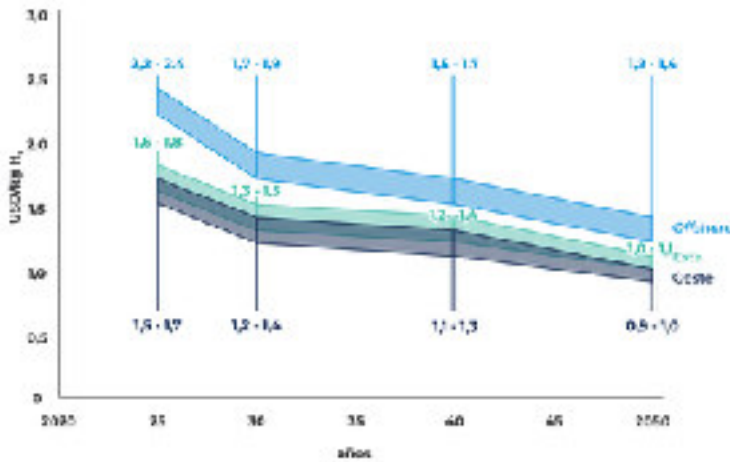


Figura 57: Gráfica de evolución del costo de hidrógeno verde en Uruguay³.

De las simulaciones antes mostradas, y utilizando cálculos análogos, con los costos asociados a electrificadores actuales y la misma metodología de cálculo utilizada, se puede concluir que el costo de la energía para que el valor del hidrógeno se encuentre en esos valores (U\$S 1,4/kgH₂) debe ser menor de U\$S 7/MWh para 8.000 horas de funcionamiento anual, mientras que no parece conseguirse, aún con costo de energía nulo para 4.000 horas de funcionamiento.

6- CONCLUSIONES GENERALES

El hidrógeno tiene características que lo hacen un excelente vector energético. En particular, el hidrógeno verde está considerado actualmente como una de las mejores vías, si no la mejor, para hacer posible la descarbonización que el planeta necesita y a la que los países se han comprometido para 2050.

Uruguay tiene, sin dudas, características que lo posicionan en un lugar de excepción para la producción de hidrógeno verde: su situación geográfica con puertos naturales y la matriz de generación eléctrica altamente renovable son condiciones muy favorables.

En este nuevo escenario mundial, países como Uruguay, que históricamente no han tenido recursos energéticos relevantes pueden, ahora, posicionarse como exportadores.

La producción de hidrógeno verde, además, abre distintas opciones para su uso; esto significa que puede ser impulsor de otras nuevas industrias, que generan nuevos puestos de trabajo, como pueden ser la producción de NH₃ verde y distintos fertilizantes verdes; la producción de acero verde a partir del hierro; combustibles verdes para el parque automotor (tanto doméstico como de carga), o el uso en plantas de generación de energía eléctrica con celdas de combustible, lo que resulta especialmente útil en poblaciones apartadas del sistema de distribución eléctrico actual, entre otras.

Dado el alto nivel de globalización actual, la diferencia en los costos de producción va a estar dado únicamente por los costos operativos, en particular por la mano de obra y por los costos de la energía. Como se vio, la tecnología PEM ya es una tecnología madura, aunque aún puede mejorar en cierta medida el costo asociado a los electrolizadores.

Uruguay tiene fuentes de agua dulce más que suficientes, disponibles y de fácil acceso para los requerimientos de la electrólisis. Estas fuentes permiten el uso del agua con tratamiento básico, lo que representa costos muy competitivos.

Las energías renovables, en particular la eólica y la solar fotovoltaica, y la complementariedad tanto estacional como diaria inherente a ellas hace que con la instalación de parques mixtos el factor de capacidad pueda llegar a alrededor del 65%, en Uruguay. Este es un factor determinante en el LCOH, lo que hace a nuestro país muy interesante en el momento de invertir, y sin duda un punto a estudiar para optimizar la inversión (sin necesidad de sobredimensionamientos y sus costos asociados para el diseño de planta y en particular la capacidad de electrólisis instalada).

Este factor de capacidad se puede considerar en la actualidad, para la energía eólica onshore pura 40% , y alrededor de un 19% para la energía solar fotovoltaica.

Todo lo anterior deja muy claro que Uruguay tiene muchas ventajas competitivas que pueden llevarlo a convertirse en exportador neto de hidrógeno verde en un futuro cercano. El gran desafío está en los costos de la energía y en poder asegurar la energía renovable suficiente para una producción sostenida y permanente a la escala necesaria.

Esto último hace indispensable la instalación de fuentes de generación energía renovable en el país en el corto y mediano plazo, con la potencia instalada necesaria para cumplir los objetivos definidos.

Al mismo tiempo, y considerando los países potenciales importadores del hidrógeno producido en Uruguay, es imprescindible desarrollar, implementar y mantener las certificaciones necesarias que garanticen en cada caso particular la producción de hidrógeno verde de acuerdo a los requisitos solicitados y las normativas internacionales vigentes.

7- FUTUROS DESAFÍOS

El escenario mundial cambia rápidamente y la necesidad y urgencia del cambio global hacia las energías sustentables ya no solo es necesario, sino más bien imprescindible.

Según un reporte de IEA²⁵⁸, en Latinoamérica el hidrógeno puede sustituir rápidamente a los combustibles fósiles utilizados en el sector del hierro y acero, tanto a corto y mediano plazo en las instalaciones existentes (a través de una sustitución parcial de la entrada de combustibles fósiles), como a largo plazo (a partir de 2030) a partir de instalaciones 100% basadas en hidrógeno.

El uso de tecnologías de electrólisis del agua sigue siendo muy limitado en América Latina, representando menos del 0,3% de la producción total de hidrógeno en 2019. En este contexto, resulta clave identificar sitios estratégicos con potencial generación de energía renovable para la producción de hidrógeno ya sea para el uso doméstico, como para la exportación²⁵⁹.

En este sentido, Marruecos^{260 261}, en la región norte de África y Argentina²⁶² y Chile en América del Sur^{263 264} han sido identificados como potenciales exportadores de hidrógeno verde.

En referencia a los estudios en América del sur, Correa ²³² estudia la viabilidad tecno-económica de la producción de hidrógeno verde en la Patagonia argentina con el posterior transporte marítimo a Italia. Este autor concluye sobre la conveniencia de producir hidrógeno en la Patagonia frente a la producción en Italia. Esto se debe al alto potencial eólico en la Patagonia, donde el factor de capacidad promedio es del 50 % en comparación con el 25 % en Italia.

Chile se identifica en América como país estratégico para la producción de hidrógeno verde tanto para uso doméstico como para exportación. Lo anterior se atribuye a su alta disponibilidad de energía solar de bajo costo, altos valores de irradiación horizontal y factores de planta superiores al 30% para la energía fotovoltaica ²³³.

Gallardo ²³³ realizó un estudio técnico-económico de una cadena de suministro completa basada en energía solar. Realiza un análisis comparativo para la producción electrolítica de hidrógeno con tecnología alcalina y PEM, analizando la compresión, licuefacción y almacenamiento como NH₃ para su posterior transporte a Japón.

En forma complementaria, Heuser ²³⁴ realizó un análisis tecnoeconómico de un enlace comercial de hidrógeno también entre la Patagonia chilena y Japón, pero basado en hidrógeno producido a partir de energía eólica. En este trabajo se concluye que el hidrógeno verde puede ser competitivo en costos en comparación con la gasolina convencional en Japón.

Es claro que la viabilidad técnico-económica de la producción del hidrógeno verde está estrechamente vinculada a la disponibilidad y calidad de los recursos renovables así como al mercado energético del país. Ambos factores determinan la competitividad del LCOH resultante: el costo de la energía representa entre un 41 y un 78% del LCOH, como se vio en este análisis. La relación entre los valores de CAPEX, LCOE y factores de capacidad es compleja y el balance entre estos factores determina diferentes configuraciones para la cadena de suministro²⁶⁵.

Los principales desafíos tienen que ver con los costos asociados a la energía, en particular la instalación, operación y mantenimiento de fuentes renovables. En este sentido la escala, las tecnologías desarrolladas, la ubicación geográfica, el tipo de generación y la coyuntura regional influyen directamente en los valores de la energía generada disponible.

Por otro lado, para poder realizar proyecciones a futuro resulta relevante considerar la evolución del CAPEX del electrolizador, la generación renovable y los sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Para el electrolizador y en particular para la tecnología PEM estudiada, la reducción de costos está íntimamente relacionada con la innovación tecnológica. Estas mejoras tecnológicas van a permitir trabajar con mayor eficiencia y durabilidad. Al hablar de electrolizador, se incluye el dispositivo, pero también el balance de planta asociado, que comprende el suministro de energía, el suministro y la purificación de agua, la compresión y el procesamiento de hidrógeno. El mayor potencial para la reducción de costos a corto plazo se encuentra en el balance de planta, mientras que se requiere investigación y desarrollo para reducir el costo de la celda y aumentar su rendimiento y su vida útil. A nivel de celda electrolítica, los estudios apuntan al uso de materiales menos críticos, el rediseño de la pila para lograr disminuir el costo de electricidad, mayor vida útil y aumentar la velocidad de producción de hidrógeno. El rediseño de las celdas para alcanzar densidades de corriente mayores implicaría importantes reducciones de costos. Se proyecta un aumento de 2 A/cm² a 6 A/cm² en las próximas década²⁶⁶.

A pesar de su disponibilidad y madurez en el mercado, los electrolizadores siguen considerándose caros, tanto desde el punto de vista de CAPEX, como de OPEX, si se comparan con la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles; el costo de producción del hidrógeno verde aún triplica, en el mejor escenario, el costo del hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles.³⁶

A nivel del electrolizador, las estimaciones de costos plantean dos problemas principales: en primer lugar la disponibilidad de los datos (dado su carácter confidencial y la conservación de ventajas competitivas), y en segundo lugar, los límites de las estimaciones de costos no son coherentes en los distintos estudios, y en muchos casos no se especifican, lo que hace difícil la comparación.

En todos los casos, las mejoras tecnológicas permitirían trabajar con mayor eficiencia y durabilidad.

Existen tres estrategias principales para reducir la dependencia de materiales críticos: aumento de su eficiencia, reciclaje y reducción del uso²⁶⁷. La implementación de estas estrategias, en combinación con la mejora del rendimiento del electrolizador, podría reducir el contenido específico de iridio en un 96 % y el contenido de platino en un 97,5 %.

En forma paralela, se espera que el área de los electrodos aumente casi cuatro veces y la densidad de corriente 2,5 veces²³⁶.

Trabajar a densidades de corriente mayores (mayor producción de hidrógeno) implicaría una disminución de la cantidad de catalizador por unidad producida y por tanto una disminución de los costos asociados.

De igual manera, se espera una mejora en los costos asociados a la producción de energía solar y eólica. En el caso de los proyectos fotovoltaicos se espera una reducción de costos de los inversores, una mayor eficiencia de los módulos, menores costos de interconexión, menores costos generales del desarrollador²⁶⁸.

Respecto a la generación eólica, la reducción de costos futura se atribuye a aerogeneradores con mayor capacidad, mayor altura de buje, mayor rendimiento, mayores dimensiones de rotor, reducción de costos de infraestructura eléctrica²⁶⁹.

En 2021, el LCOE global de los nuevos proyectos de energía solar fotovoltaica a gran escala disminuyó 13 % interanual, de 55 USD/MWh a 48 USD/MWh. Asimismo, el LCOE medio ponderado global de los nuevos proyectos eólicos onshore cayó entre un 12% y un 15 %.

Naturalmente, al estudiar periodos de tiempos más prolongados la disminución es más significativa. A modo de ejemplo, en el período de 2010 a 2021 el LCOE promedio ponderado global de los proyectos de energía solar fotovoltaica disminuyó un 88 % entre 2010 y 2021, el de la energía eólica onshore un 68 %²⁷⁰.

Esta diferencia en los costos de generación estimula la instalación de más fuentes renovables eólicas y fotovoltaicas que logren independizar cada vez mas la generación nacional de energía de la hidráulidad. Es importante tener presente que desde finales de 2022 y los primeros meses de 2023, no se registraron las lluvias necesarias para cumplir con los requerimientos energéticos nacionales. En este período se hizo necesaria la importación de energía desde Brasil para cumplir con la demanda.

A diferencia de la generación fotovoltaica y eólica, la madurez tecnológica actual de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno es baja aún. Con lo cual, los costos específicos a esta aplicación son elevados y se espera que los mismos disminuyan significativamente en el mediano plazo²⁷¹
²⁷².

*“Renewable hydrogen and e-fuels are of critical importance to curb climate change.
Without them, it will be impossible to achieve full decarbonization...*

and the clock is ticking.”

(“El hidrógeno verde y los e-fuels son de crítica importancia para frenar el cambio climático.
Sin ellos, va a ser imposible lograr la descarbonización...

y el reloj sigue marcando.”)

Anders Chrinstian Nordstrøm
Vice presidente de: Hydrogen, Ørsted

NOMENCLATURA

ACRONIMOS

AEL	Alkaline Electrolyser
AEM	Anionic exchange membrane (Membrana de intercambio aniónico)
AEMWE	Anionic exchange membrane water electrolyzers
AP	Acuerdo de París
BoP	Balance of Plant
CAPEX	Capital Expenditure
CDN	Contribución Determinada a nivel Nacional
CMNVCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático
DES	Distributed Energy Systems
DNE	Dirección Nacional de Energía
ECLP	Estrategia Climática a Largo Plazo
GdC	Grupo de Coordinación
GdT	Grupo de Trabajo
GEI	Gases de efecto invernadero
HER	Hydrogen Evolution Reaction
INGEI	Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero
LCOE	Costo nivelizado de energía (U\$/MWh)
LCOH	Costo nivelizado de hidrógeno (U\$/Kg H ₂)
OER	Oxygen Evolution Reaction
OPEX	Operational Expenditures
PEM	Polymer Electrolyte Membrane (Membrana de electrolito polimérico)
PNCC	Política Nacional de Cambio Climático
RO	Restricciones Operativas
SimSEE	Simulador de Sistemas de Energía Eléctrica
SNRCC	Sistema Nacional de Respuesta al Cambio Climático y variabilidad
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
WACC	Weighted Average Cost of Capital - en español Costo Promedio Ponderado del Capital.

SÍMBOLOS

ϵ_e	Eficiencia de Global
ϵ_F	Eficiencia de Faraday
ϵ_V	Eficiencia de voltaje
K	Constante de equilibrio
G	Energía libre de Gibbs, J
g	Energía libre de Gibbs específica, J/mol
H	Entalpía, J
h	Entalpía específica, J/mol
I	Intensidad de corriente, A
i	Densidad de corriente, mA/cm ²
M	Peso molecular, mol/l
m	Caudal básico, kg/s
η_{act}	Sobrepotencial de activación, V
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico, V
η_{conc}	Sobrepotencial de concentración, V
P	Potencia, kW
p	Presión de celda, atm o Pa
Q	Flujo de calor intercambiado, W
q	Caudal volumétrico, l/min o Nm ³ /h
S	Entropía, J/mol °C
s	Entropía, J/mol °C
T	Temperatura, °C
R	Resistencias, ohm
W	Trabajo, W

ANEXOS

Anexo 1 Planilla información ADME de costos marginales 29/10/22 al 29/12/23.

Anexo 2 Planilla cálculo LCOH.

Anexo 3 Cálculo de producción de hidrógeno con degradación de stack.

Anexo 4 Electrolizadores PEM.

Anexo 5 Eficiencia de ciclo de Hidrógeno (simulador).

Anexo 6 URUGUAY: Estrategia Climática de Largo Plazo.

SITIOS CONSULTADOS

<https://www.irena.org>

<https://www.iea.org>

<https://www.iahe.org>

<https://portal.ute.com.uy/institucional/ute/utei/dnc-informes>

<https://hyjack.tech>

<https://es.weforum.org/agenda/2022/08/este-es-el-estado-de-la-energia-mundial-en-graficos/>

<https://bp.com>

<https://adme.com.uy>

<http://www.olade.org>

<http://www.miem.gub.uy/web/energia>

<http://www.hydrogenics.com>

<http://www.energiasolar.gub.uy>

<http://www.energieolica.gub.uy>

<http://www.eficienciaenergetica.gub.uy>

<http://www.power-to-gas.be>

<http://www.hychico.com.ar>

<https://orsted.com/en/insights/white-papers/decarbonising-society-with-power-to-x>

<https://www.ariema.com/>

<https://www.green-h2-systems.de/en/>

<https://gen-hy.com/>

<https://www.hydrolite-h2.com/>

<https://hystar.com/>

<https://www.enerstack.eu/>

<https://www.fusion-fuel.eu/>

<https://nexthydrogen.com/>

<https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/hidrogenoverde>

Referencias bibliográficas:

- ¹ WEO - World energy outlook 2022 - <https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>
- ² BEN - Balance energético 2022 - <https://ben.miem.gub.uy/preliminar.php>
- ³ "H2U, Hoja de ruta del hidrógeno verde en Uruguay"; Grupo interinstitucional: Ministerio de Industria, Energía y Minería; Ministerio de relaciones exteriores; Ministerio de economía y finanzas; Oficina de planeamiento y presupuesto; Ministerio de transporte y obras públicas; Ministerio de vivienda y ordenamiento territorial; Ministerio de Ambiente; ANP; ANII; Uruguay XXI; AUCI; URSEA; ANCAP; UTE; LATU, con el apoyo del BID, 2022.
- ⁴ Mónica Sánchez Delgado; "Desarrollo y validación de un modelo para la simulación de sistema de electrólisis alcalina para la producción e hidrógeno a partir de energías renovables", Tesis doctoral: Madrid 2019.
- ⁵ bp Statistical review of world energy, 2022.
- ⁶ <http://www.guiachileenergia.cl/la-demanda-mundial-de-energia-aumento-un-23-en-2018-su-ritmo-mas-rapido-en-la-ultima-decada/> - consultado el 29 de abril de 2019
- ⁷ *Statistical Research Department, 24/2/2022.*
- ⁸ <https://www.economiadelaenergia.com.ar/energia-y-emisiones-de-co2-en-2018/> - consultado el 29 de abril de 2019
- ⁹ Red Eléctrica Española, "www.ree.es/red21/un-papel-protagonista-en-la-transicion-energetica", Red Eléctrica Española, REE - online.
- ¹⁰ "Estrategia climática de largo plazo de Uruguay - para un desarrollo bajo en emisiones de gases de efecto invernadero y resistente al clima", SNRCC, Uruguay. Diciembre 2021.
- ¹¹ IRENA, Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor, Technical Report, 2022.
- ¹² Ernesto A. Vera; "Curso introductorio sobre tecnologías de hidrógeno y las pilas de combustible. Tema 2: producción de hidrógeno mediante electrólisis.": 2021.
- ¹³ "Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review", Juan D. Fonseca, Mauricio Camargo, Jean-Marc Commenge, Laurent Falk, Ivan D. Gil. (International journal of Hydrogen energy 44 - 2019, 9486-9504.
- ¹⁴ International Energy Agency (IEA). Global Energy & CO2 Status Report: the latest trends in energy and emissions in 2017. 2018. <https://www.iea.org/geco/>.
- ¹⁵ Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21). Avanzando en la Transición Mundial hacia la Energía Renovable. 2017.
- ¹⁶ Adil AM, Ko Y. Socio-technical evolution of Decentralized Energy Systems: a critical review and implications for urban planning and policy. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;57:1025e37. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.079>.
- ¹⁷ Alanne K, Saari A. Distributed energy generation and sustainable development. *Renew Sustain Energy Rev* 2006;10:539e58. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.11.004>.
- ¹⁸ International Energy Agency (IEA). Technology roadmap: hydrogen and fuel cells. 2015. https://doi.org/10.1007/SpringerReference_7300.
- ¹⁹ Air Liquide. Hydrogen energy. 2018. <https://www.airliquide.com/science-new-energies/hydrogen-energy>.
- ²⁰ The Linde Group. H2 production. 2018. https://www.the-linde-group.com/en/clean_technology/clean_technology_portfolio/hydrogen_energy_h2/h2_one_stop_shop/h2_production/index.html.
- ²¹ <https://pronos.adme.com.uy/gpf.php>
- ²² Altmann M, Brenninkmeijer A, Lanoix J-C, Ellison D, Crisan A, Hugyecz A, et al. Decentralised energy systems. Brussels. 2010.
- ²³ A. KazimT.N. Veziroglu, Utilization of solar hydrogen energy in the UAE to maintain its share in the world energy market for the 21st century, *Renewable Energy* 24(2001) 259-274.

- ²⁴ Grube T, Stolen D. Benefits of Hydrogen use. BWK: Das Energie-Fachmagazin 2010;62(4):S16-7.
- ²⁵ Grube T, Fisedick M, Pastowski A, Stolen D. Perspectives for the expansion of hydrogen infrastructure on the example of NWR. Chemie Ingenieur Technik May 2009;81(5):591-8.
- ²⁶ Stolen D, Emonts B, Grube T. Hydrogen and fuel cell in the energy industry - from the chance to necessity? BWK: Das Energie-Fachmagazin 2008;60(1-2):S1-2.
- ²⁷ Gosh PC, Emonts B, Janssen H, Mergel J, Stollen D. Ten years of operational experience with a hydrogen-based renewable energy supply system. Solar Energy 2003;75(6): 469-78.
- ²⁸ Fundación del Hidrógeno de Aragón, Tecnologías de hidrógeno y pilas de combustible, SEAS, 2014.
- ²⁹ Ni M, Leung DY, Leung MK. A review on reforming bioethanol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy Oct 2007;32(15):3238-47.
- ³⁰ Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam - and CO₂ reforming. In: Gates BC, editor. In: Knozinger H, editor. Advances in catalysis, vol. 47. WILEY-VCH Verlag; 2002. p.65-139.
- ³¹ R. Vasquez y F. Salinas; "Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile": Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Santiago de Chile, 2018.
- ³² Jun Chi, Yu. Hongmeri. Water electrolysis based on renewable energy to hydrogen production. Chin, J. Catal. 39 (2018) 390-394.
- ³³ "Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile", por encargo de GIZ (Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH y Ministerio federal de medio ambiente, protección de la naturaleza, obras públicas y seguridad nuclear de la República Federal de Alemania y el Ministerio de Energía de Chile. Marzo 2018
- ³⁴ Dra. V. Días: Apuntes de curso: "Electrónica: cinética electroquímica y mecanismos de reacción". Fisicoquímica de las interfases. 2023
- ³⁵ S. Shiva Kumar, Hankwon Lim; "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production": Energy reports 8: 13793 - 13813. www.elsevier.com/locate/egyr 2022.
- ³⁶ J. L. Linares Hurtado y B. Y. Morcilla Soria; "El hidrógeno y la energía. Análisis de situación y perspectiva de nuevas tecnologías energéticas", Asociación Nacional de Ingenieros de ICAI (Universidad Pontificá Comillas), 2007.
- ³⁷ Stolten D, Emonts B. Hydrogen science and engineering, vol. 1. Weinheim: Wiley VCH; 2016. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- ³⁸ Squadrito G, Andaloro L, Ferraro M, Antonucci V. Advances in hydrogen production. Storage Distribution 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857097736.3.451>.
- ³⁹ Chen J, Yan L, Song W, Xu D. Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic microreactors for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2017;42:664e80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.114>.
- ⁴⁰ Dincer I, Zamfirescu C. Sustainable hydrogen production, vol. 305. Weinheim: Elsevier Inc.; 2004. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- ⁴¹ Valladares M-R de. Global trends and outlook for hydrogen. 2017.
- ⁴² Garcia DA, Barbanera F, Cumo F, Di Matteo U, Nastasi B. Expert opinion analysis on renewable hydrogen storage systems potential in Europe. Energies 2016;9. <https://doi.org/10.3390/en9110963>.
- ⁴³ Liu K, Song C, Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. New Jersey: Wiley - AIChE; 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470561256>.
- ⁴⁴ Luz Silveira J. Sustainable hydrogen production processes. Switzerland: Springer; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41616-8>.
- ⁴⁵ Susastriawan AAP, Saptoadi H, Purnomo. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: a review. Renew Sustain Energy Rev 2017;76:989e1003. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.112>.
- ⁴⁶ Luque R, Lin CSK, Clark J, Wilson K. Handbook of biofuels production. Elsevier Ltd; 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00010-2>.

- ⁷¹ Baldwin D. Development of high pressure hydrogen storage tank for storage and gaseous truck delivery. Tech. rep. Lincoln, NE (United States): Hexagon Lincoln LLC; 2017.
- ⁷² Hydrogen delivery roadmap. July 2017. <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/08/f36>. [Accessed 14 November 2018].
- ⁷³ Cardella U, Decker L, Klein H. Roadmap to economically viable hydrogen liquefaction. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(19):13329e38.
- ⁷⁴ Cardella U, Decker L, Sundberg J, Klein H. Process optimization for large-scale hydrogen liquefaction. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(17):12339e54.
- ⁷⁵ Groth KM, Hecht ES. Hiram: a methodology and toolkit for quantitative risk assessment of hydrogen systems. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(11):7485e93.
- ⁷⁶ Trasatti S. Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry* Oct 1999;476(1):90-1.
- ⁷⁷ M. Rosa Iglesias; “Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica”, E. S. d. I. Sevilla, Ed., Universidad de Sevilla, 2003.
- ⁷⁸ A. Ursúa, L. Marroyo, E. Gubía, L. Gandía, P. Diéguez y P. Sanchis; “Influence on the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser”, *Int. J. Hydrogen energy*, vol. 34, pp.3221-33, 2009.
- ⁷⁹ A. Buttler, H. Spiethoff: “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*, Septiembre 2017.
- ⁸⁰ C. Coutanceau, S. Baranton y T. Audicho; “Hydrogen electrochemical production” - A volume in hydrogen energy and fuel cells primers: Academic Press, 2018.
- ⁸¹ P. Diéguez, A. Ursua, P. Sanchis, C. Sopena, E. Guelbenzu y L. Gandía: “Thermal performance of a comercial alkaline water electrolyser: Experimental study and mathematical modeling”; *Int. J. of Hydrogen energy*, vol. 33, no 24, pp.7338-7354, 2008.
- ⁸² Zinola, Fernando: “Electroquímica fundamental y aplicaciones. Curso teórico especialmente dirigido a estudiantes de Química y Bioquímica”. Laboratorio de Electroquímica. Facultad de Ciencias. Universidad de la República. 2da edición, Montevideo 2008.
- ⁸³ *Pure and Applied Chemistry* 37 (1974) 503.
- ⁸⁴ L. Gandía, G. Arzamendi y P. Diéguez; “Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety”, Oxford: Elsevier, 2013.
- ⁸⁵ E. Amores, J. Rodríguez y C. Carreras: “Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzes for hydrogen production”, *Int. J. of Hydrogen energy*, vol. 39, pp.13063-078, 2014.,
- ⁸⁶ “Curvas de corriente vs potencial. Verificación de la Ley de Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre platino. Determinación de los parámetros cinéticos: j_0 y β ”. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Electroquímica Fundamental.
- ⁸⁷ Díaz, Verónica: “Cinética electroquímica. Fisicoquímica de las interfases. Apuntes curso 2023. Facultad de ingeniería - Udelar.
- ⁸⁸ A. Ursúa, L. Gandía, y P. Sanchis; “Hydrogen production from water electrolysis: Current Status and Future Trends”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no2, pp. 410-424, 2011.
- ⁸⁹ S. Shiva Kumar, S.U.B. Ramakrishna, D. Srinivasulu Reddy, D. Bhagawan, V. Himabindu, Synthesis of Polysulfone and zirconium oxide coated asbestos composite separators for alkaline water electrolysis, *Int. J. Chem. Eng. Process Technol.* 3 (2017) 1035/1-6
- ⁹⁰ M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review, *J. Power Sources* 203 (2012) 4–16.
- ⁹¹ A. Kadier, Y. Simayi, P. Abdesahian, N. Farhana Azman, K. Chandrasekhar, Md. Sahaid Kalil, A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 427–443

- ⁹² A. Kadier, Md. Sahaid Kalil, P. Abdeshahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N. Farhana Azman, W. Logroño, Y. Simayi, A. Abdul Hamid, Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 61 (2016) 501–525.
- ⁹³ M. Foteini Sapountzi, M. Jose Gracia, C.J. (Kees-Jan) Weststrate, O.A. Hans Fredriksson, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 58 (2017) 1–35.
- ⁹⁴ A.S. Arico, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. Di Blasi, V. Antonucci, Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 107–118.
- ⁹⁵ Ursua A, Gandia LM, Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE Feb 2012*;100(2):410-26.
- ⁹⁶ S. Shiva Kumar, S.U.B. Ramakrishna, D. Srinivasulu Reddy, D. Bhagawan, V. Himabindu, Synthesis of Polysulfone and zirconium oxide coated asbestos composite separators for alkaline water electrolysis, *Int. J. Chem. Eng. Process Technol.* 3 (2017) 1035/1-6.
- ⁹⁷ P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, y R. Leysen, 'Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 321–324, Mayo 1998.
- ⁹⁸ -H. Wendt y H. Hofmann, 'Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis', *J Appl Electrochem*, vol. 19, no. 4, pp. 605–610, Julio 1989.
- ⁹⁹ S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, et al., Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 384–391.
- ¹⁰⁰ O. Takashi, T. Kenjiro, T. Katsuyuki, A. Katsuhiko, Nickel oxide water electrolysis diaphragm fabricated by a novel method, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 5094–5097.
- ¹⁰¹ . Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait, Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive, *J. Membr. Sci.* 315 (2008) 36–47.
- ¹⁰² S. Seetharaman, S. Ravichandran, D.J. Davidson, S. Vasudevan, G. Sozhan, Polyvinyl alcohol based membrane as separator for alkaline water electrolyzer, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1563–1570.
- ¹⁰³ G.J. Hwang, S.G. Lim, S.Y. Bong, C.H. Ryu, H.S. Choi, Preparation of anion exchange membrane using polyvinyl chloride (PVC) for alkaline water electrolysis, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 1896–1901.
- ¹⁰⁴ A. Marinkas, I. Struz' yn' ska-Piron, Y. Lee, A. Lim, H.S. Park, J.H. Jang, H.J. Kim, J. Kim, A. Maljusch, O. Conradi, D. Henkensmeier, Anion-conductive membranes based on 2-mesitylbenzimidazolium functionalised poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and their use in alkaline water electrolysis, *Polymer* 145 (2018) 242–251.
- ¹⁰⁵ K.C. Sandeep, Sachin Kamath, Krunal Mistry, M. Ashok Kumar, S.K. Bhattacharya, Kalyan Bhanja, Sadhana Mohan, Experimental studies and modeling of advanced alkaline water electrolyser with porous nickel electrodes for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 12094–12103.
- ¹⁰⁶ W. Dönitz, E. Erdle, High-temperature electrolysis of water vapor-status of development and perspectives for application, *Int. J. Hydrogen Energy* 10 (1985) 291–295.
- ¹⁰⁷ W. Xu, K. Scott, The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12029–12037.
- ¹⁰⁸ A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5375–5382.
- ¹⁰⁹ M. Liang, B. Yu, M. Wen, J. Chen, J. Xu, Y. Zhai, Preparation of LSM-YSZ composite powder for anode of solid oxide electrolysis cell and its activation mechanism, *J. Power Sources* 190 (2009) 341–345.
- ¹¹⁰ Russell JH, Nuttall LJ, Fickett AP. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints* 1973; 18(3):24-40.
- ¹¹¹ M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review, *J. Power Sources* 203 (2012) 4–16.

- ¹¹² P. Moçoteguy, A. Brisse, European Institute for Energy Research (EIFER), Emmy-Noeth, A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 15887–15902.
- ¹¹³ . Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Concepts in Syngas Preparation*, Catalytic Science Series, Imperial College Press, London, 2011.
- ¹¹⁴ R. Knibbe, M.L. Traulsen, A. Hauch, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, Solid oxide electrolysis cells: degradation at high current densities, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1209–B1217.
- ¹¹⁵ A. Kadier, Y. Simayi, P. Abdeslahian, N. Farhana Azman, K. Chandrasekhar, Md. Sahaid Kalil, A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 427–443.
- ¹¹⁶ H. Liu, S. Grot, B.E. Logan, Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4317–4320.
- ¹¹⁷ N.K. Rathinam, R.K. Sani, D. Salem, Rewiring extremophilic electrocatalytic processes for production of biofuels and value-added compounds from lignocellulosic biomass, in: R. Sani, N. Krishnaraj Rathinam (Eds.), *Extremophilic Microbial Processing of Lignocellulosic Feedstocks to Biofuels, Value-Added Products, and Usable Power*, Springer, Cham, 2018, pp. 229–245.
- ¹¹⁸ A. Kadier, Md. Sahaid Kalil, P. Abdeslahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N. Farhana Azman, W. Logroño, Y. Simayi, A. Abdul Hamid, Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 61 (2016) 501–525.
- ¹¹⁹ S.Z. Baykara, A brief overview on its sources, production and environmental impact, *Int. J. Hydrogen Energy* (2018) 1–10.
- ¹²⁰ Md Arif Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, Recent progresses electrocatalysts for water electrolysis, *Electrochem. Energy Rev.* (2018).
- ¹²¹ Grubb WT. Ionic migration in ion-exchange membranes. *Journal of Physical Chemistry* 1959;63(1):55-67.
- ¹²² Grubb WT. Batteries with solid ion exchange electrolytes I. secondary cells employing metal electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 1959;106(4):275-8.
- ¹²³ A.H. Abdol Rahim, Alhassan Salami Tijani, S.K. Kamarudin, S. Hanapi, An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport, *J. Power Sources* 309 (2016) 56–65.
- ¹²⁴ H.K. Jua, S. Badwal, S. Giddey, A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production, *Appl. Energy* 231 (2018) 502–533.
- ¹²⁵ P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 67 (2017) 597–611.
- ¹²⁶ Slade S, Campbell SA, Ralph TR, Walsh FC. Ionic conductivity of an extruded Nation 1100 EW series of membranes. *Journal of the Electrochemical Society* Dec 2002;149(12):A1556-64.
- ¹²⁷ Ayers KE, Anderson EB; Capuano C, Carter B, Dalton L, Hanno G, et al. Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. In *ECS Transactions* October 1, 2010;33:3-15.
- ¹²⁸ Medina P, Santarelli M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* Jun 2010;35(11):5173-86.
- ¹²⁹ Grigoriev SA, Kalinnikov AA, Millet P, Poremsky VI, Fateev VN. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry* May 2010;40(5);921-32.
- ¹³⁰ Grigorev SA, Khaliullin MM, Kuleshov NV, Fateev VN. Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russian Journal of Electrochemistry* Aug 2001;37(8):819-22.
- ¹³¹ Bolobov VI. Mechanism of self-ignition of titanium alloys in oxygen. *Combustion Explosion and Shock Waves* Nov-Dec-2002;38(6):639-45.

- ¹³² Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Fateev VN. Scientific and engineering issues related to PEM technology water electrolyses, fuel cells and unitized regenerative systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011a;36(6):4156-63.
- ¹³³ Millet P, Ngameni R, Grigorev SA, Mbemba N, Brisset F, Ranjabari A, et al. PEM water electrolyzers: from electrocatalysis to stack development. *International Journal of Hydrogen Energy* May 2010;35(10):5043-52.
- ¹³⁴ Ornelas R, Baglio V, Matteucci F, Martina F, Ciccarella G, Zama I, et al. Solid polymer electrolyte water electrolyser based on Nafion-TiO₂ composite membrane for high temperature operation. *Fuel Cells* Jun 2009;9(3):247-52.
- ¹³⁵ "A comprehensive review on PEM water electrolysis", Marcelo Carmo et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (4901-4934), 2013.
- ¹³⁶ Hunt LB. A history of iridium: overcoming the difficulties of melting and fabrication. *Platinum Metals Review* 1987;31:32-41.
- ¹³⁷ Parry SJ. Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide materials. *Chemical Geology* 1984;43:115-25.
- ¹³⁸ S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171–175.
- ¹³⁹ P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjabari, et al., PEM water electrolyzers: from electrocatalysis to stack development, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5043–5052.
- ¹⁴⁰ J. Cheng, V. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6250–6256.
- ¹⁴¹ M.H.P. Santana, L.A. De Faria, Oxygen and chlorine evolution on RuO₂ + TiO₂ + CeO₂+ Nb₂O₅ mixed oxide electrodes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3578–3585.
- ¹⁴² V. Baglio, A. Di Blasi, T. Denaro, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, et al., Synthesis, characterization and evaluation of IrO₂-RuO₂ electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction, *J New Mater. Electr. Syst.* 11 (2008) 105–108.
- ¹⁴³ X. Wu, J. Tayal, S. Basu, K. Scott, Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14796–14804.
- ¹⁴⁴ A.J. Terezo, E.C. Pereira, Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4507–4513.
- ¹⁴⁵ B. Liu, C. Wang, Y. Chen, Surface determination and electrochemical behavior of IrO₂-RuO₂- SiO₂ ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application, *Electrochim. Acta* 264 (2018) 350–357.
- ¹⁴⁶ R. Kotz, S. Stucki, Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1311–1316.
- ¹⁴⁷ S. Shiva Kumar, S.U.B. Ramakrishna, B. Rama Devi, V. Himabindu, Phosphorus doped carbon nanoparticles supported palladium electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) in PEM water electrolysis, *Int. J. Ionics* 24 (2018) 3113–3121.
- ¹⁴⁸ P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4134–4142.
- ¹⁴⁹ S. Jakub Mali, R. Petr Mazu, M. Paidar, T. Bystron, K. Bouzek, Nafion117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 2177–2188.
- ¹⁵⁰ M. Carmo, L. David Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901–4934.
- ¹⁵¹ I. Firtina, S. Guner, A. Albostan, Preparation and characterization of membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC, *Int. J. Energy Res.* 35 (2011) 146–152.

- ¹⁵² C. Immerz, M. Paidar, G. Papakonstantinou, B. Bensmann, T. Bystron, T. Vidakovic-Koch, K. Bouzek, K. Sundmacher, R. Hanke-Rauschenbach, Effect of the MEA design on the performance of PEMWE single cells with different sizes, *J. Appl. Electrochem.* 48 (2018) 701–711.
- ¹⁵³ S.A. Grigoriev, P. Millet, S.A. Volobuev, V.N. Fateev, Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4968–4973.
- ¹⁵⁴ S. Lædre, O. Edvard Kongstein, A. Oedegaard, H. Karoliussen, F. Seland, Materials for proton exchange membrane water electrolyzer bipolar plates, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 2713–2723.
- ¹⁵⁵ P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, B. Saruhan, O. Freitag, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Low-cost and durable bipolar plates for proton exchange membrane electrolyzers, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44035.
- ¹⁵⁶ P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, Scientific and engineering issues related to PEM technology: water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4156–4163.
- ¹⁵⁷ A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Canas, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *J. Power Sources* 307 (2016) 815–825.
- ¹⁵⁸ J. Moreira, P. del Angel, A.L. Ocampo, P.J. Sebastian, J.A. Montoya, R.H. Castellanos, Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 915–920.
- ¹⁵⁹ J.O. Majasan, J.I.S. Cho, I. Dedigama, D. Tsaoulidis, P. Shearing, D.J.L. Brett, Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolyzers: electrochemical and optical characterization, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 15659–15672.
- ¹⁶⁰ C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, P. Millet, Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: part I-Pure IrO₂-based anodes, *Appl. Catal., B* 182 (2016) 153–160.
- ¹⁶¹ C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, P. Millet, Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – advanced oxygen electrodes, *Appl. Catal., B* 182 (2016) 153–160.
- ¹⁶² L. Yin, T. Yang, X. Ding, M. He, W. Wei, T.T. Yu, H. Zhao, Synthesis of phosphorus-iridium nanocrystals and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction, *Elecom* (2018), 16 August 2018.
- ¹⁶³ Damjanov A, Dey A, Bockris JOM. Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh Ir and Pt-Rh alloy electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 1966; 113(7):739.
- ¹⁶⁴ Burke LD, Moynihan A. Oxygen electrode reaction. part 1.nature of inhibition process. *Transactions of the Faraday Society* 1971;67(588):3550-7.
- ¹⁶⁵ Burke LD, Omeara TO. Oxygen electrode-reaction part 2. behavior at ruthenium black electrodes. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1972;68:839-48.
- ¹⁶⁶ Burke LD, Omeara TO, Mccarthy F. Oxygen electrode part 3. inhibition of oxygen evolution reaction. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1972;68:1086-92.
- ¹⁶⁷ Buckley DN, Burke LD. Oxygen electrode part 4. lowering the over voltage for oxygen evolution at noble-metal electrodes in presence ruthenium salts. *Journal el Electroanalytical Chemistry* 1974;52(3):433-42.
- ¹⁶⁸ Buckley DN, Burke LD. Oxygen electrode part 5. enhancement of charge capacity of an iridium surface in anodic region. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1975;71(7):1447-59.
- ¹⁶⁹ Buckley DN, Burke LD. Oxygen electrode part 6. oxygen evolution and corrosion at iridium anodes.. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1976;72:2431-40.

- 170 Buckley DN, Burke LD, Mulch JK. Oxygen-electrode part 7. influence of some electrical and electrolyte variables on charge capacity of iridium in anodic region. . Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I 1976;72:1896-902.
- 171 Burke LD, Murphy OJ, Oneill JF, Venkatesan S. Oxygen-electrode part 8. oxygen evolution at ruthenium dioxide anodes. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I 1977;73:1659-71.
- 172 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part I order-disorder rearrangement of copper ad-atoms on platinum, Journal of Electroanalytical Chemistry 1976;72(2):165-75.
- 173 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part II arsenic ad-atoms on platinum, Journal of Electroanalytical Chemistry 1977;78(2):243-56.
- 174 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part III. Platinum ad-atoms on gold, and gold ad-atoms on platinum. Journal of Electroanalytical Chemistry 1978;88(2):151-60
- 175 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part IV. Tin and lead ad-atoms on platinum. Journal of Electroanalytical Chemistry 1979a;98(2):195-202.
- 176 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part V. Selenium ad-atoms on gold. Journal of Electroanalytical Chemistry 1979b;102(2):155-63.
- 177 Furuya N, Motoo S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: part VI. Germanium ad-atoms on platinum. Journal of Electroanalytical Chemistry 1979;99(1):19-28
- 178 Miles MH, Thomason MA. Periodic variations of over voltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies. Journal of the Electrochemical Society 1976;123(10):1459-61.
- 179 Miles MH, Klaus EA, Gunn BP, Locker JR, Serafin WE. Oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80 °C in acid solutions. Electrochemical Acta 1978;23(6):521-6.
- 180 Trasatti S, Buzzanca G, Ruthenium dioxide - new interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behavior. Journal of Electroanalytical Chemistry 1971;29(2):A1.
- 181 Burke LD, Omeara TO. Ruthenium salts as catalysts for oxygen evolution reaction. Journal of Electroanalytical Chemistry 1975;25(36):2).
- 182 Galizzioli D, Tantardi F, Trasatti S. Ruthenium dioxide - new electrode material. I. behavior in acid solutions of inert electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry 1974;4(1):57-67.
- 183 Galizzioli D, Tantardi F, Trasatti S. Ruthenium dioxide - new electrode material. II. nonstoichiometry and energetics of electrode-reactions in acid solutions. Journal of Applied Electrochemistry 1975;5(3):203-14.
- 184 Lodi G, Silvieri E, Debattisti A, Trasatti S. Ruthenium dioxide-based film electrodes. III. effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid-solutions. Journal of Applied Electrochemistry 1978;8(2):135-43.
- 185 Kötzt R, Lewerenz HJ, Stucki S. XPS studies of oxygen evolution on Ru and RuO₂ anodes. Journal of the Electrochemical Society 1983;130(4):825-9.
- 186 Marcelo Carmo et al; "A comprehensive review on PEM water electrolysis", International journal of Hydrogen energy 38 (2013) 4901-4934. Sciencedirect: journal homepage: www.elsevier.com/locate/he
- 187 Iwakura C, Hirao K, Tamura H. Anodic evolution of oxygen on ruthenium in acidic solutions. Electrochemical Acta 1977;22(4):329-34.
- 188 Weininger JL, Russell RR. Corrosion of ruthenium oxide catalyst at anode of a solid polymer electrolyte cell. Journal of the Electrochemical society 1978;125(9):1482-6.
- 189 Kötzt R, Stucki S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid-media. Electrochemical Acta Oct 1986;31(10):1311-6.
- 190 Andolfatto F, Durand R, Michas A, Millet P, Stevens P. Solid polymer electrolyte water electrolysis - electrocatalysis and long term stability. International Journal of Hydrogen Energy May 1994;19(5):421-7.
- 191 Ma HC, Liu CP, LIAO JH, Su Y, Fue XZ, Xing W. Study of ruthenium oxide catalyst for electro catalytic performance in oxygen evolution. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical Mar 2006;247(1-2):7-13.

- ¹⁹² Marshall AT, Sunde S, Trypkin A, Tunold R. Performance of PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysis for oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* Sep 2007;32(13):2320-4.
- ¹⁹³ Cheng J, Zhang H, Chen G, Zhang Y. Study of $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalysis for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochemical Acta* Nov 1 2009;54(26):6250-6.
- ¹⁹⁴ Zhang HM, Cheng JB, Ma HP, Zhong HX, Zou Y. Preparation of $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{Mo}_x\text{O}_y$ for oxygen evolution by modified Adams' fusion method. *International Journal of Hydrogen Energy* Aug 2009;34(16):6609-24.
- ¹⁹⁵ Paunovic P, Gogovska DS, Popovski O, Stoyanova A, Slavcheva E, Lefterova E, et al. Preparation and characterization of Co-Ru/TiO₂/MWCNTs electrocatalysts in PEM hydrogen electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* Aug 2011;36(16):9405-14.
- ¹⁹⁶ S. Giancola, M. Zaton, Á. Reyes-Carmona, M. Dupont, A. Donnadio, S. Cavaliere, J. Rozière, D.J. Jones, Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis, *J. Membr. Sci.* (2018).
- ¹⁹⁷ S. Siracusano, V. Baglio, F. Lufrano, P. Staiti, A.S. Arico, Electrochemical characterization of a PEM water electrolyzer based on a sulfonated polysulfone membrane, *J. Membr. Sci.* 448 (2013) 209–214.
- ¹⁹⁸ S.U.B. Ramakrishna, D. Srinivasulu Reddy, S. Shiva Kumar, V. Himabindu, Nitrogen doped CNTs supported Palladium electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 20447–20454.
- ¹⁹⁹ S. Martin, P. Garcia-Ybarra, J. Castillo, Ten-fold reduction from the state-of-the-art platinum loading of electrodes prepared by electro-spraying for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Commun.* 93 (2018) 57–61.
- ²⁰⁰ E.A. Katherine, J.N. Renner, N. Danilovica, J.X. Wang, Z. Yu, R. Maricc, H. Yu, Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers, *Catal. Today* 262 (2016) 121–132.
- ²⁰¹ B.-S. Lee, H.-Y. Park, I. Choi, M.K. Cho, H.-J. Kim, S.J. Yoo, D. Henkensmeier, J.Y. Kim, S.W. Nam, S. Park, K.-Y. Lee, J.H. Jang, Polarization characteristics of a low catalyst loading PEM water electrolyzer operating at elevated temperature, *J. Power Sources* 309 (2016) 127–134.
- ²⁰² S.P.S. Badwal, S. Giddey, F.T. Ciacchi, Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM) based electrolytic technology, *Ionics* 12 (2006) 7–14.
- ²⁰³ S. Giddey, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, High purity oxygen production with a polymer electrolyte membrane electrolyser, *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 227–232.
- ²⁰⁴ B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jorgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, et al., Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (15) (2005) 5308–5309.
- ²⁰⁵ M. Sarno, E. Ponticorvo, High hydrogen production rate on RuS₂@MoS₂ hybrid nanocatalyst by PEM electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* (2018).
- ²⁰⁶ B.T. Xuan Lam, M. Chiku, E. Higuchi, H. Inoue, Preparation of PdAg and PdAu nanoparticle-loaded carbon black catalysts and their electrocatalytic activity for the glycerol oxidation reaction in alkaline medium, *J. Power Sources* 297 (2015) 149–157.
- ²⁰⁷ S. Sarkar, S.C. Peter, An overview on Pd based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Inorg. Chem. Front.* (2018), <https://doi.org/10.1039/C8QI00042E>.
- ²⁰⁸ M.J. Escudero, E. Hontanón, S. Schwartz, M. Boutonnet, L. Daza, Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC, *J. Power Sources* 106 (2002) 206–214.
- ²⁰⁹ S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *J. Power Sources* 177 (2008) 281–285.
- ²¹⁰ P. Millet, D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, GenHyPEM: a research program on PEM water electrolysis supported by the European commission, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4974–4982.
- ²¹¹ S.A. Grigoriev, M.S. Mamat, K.A. Dzhus, G.S. Walker, P. Millet, Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4143–4147.

- 212 J. Wua, Z. Yanga, Q. Sunb, X. Li, P. Strasserd, R. Yanga, Synthesis and electrocatalytic activity of phosphorus-doped carbon xerogel for oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 127 (2014) 53–60.
- 213 Z. Liu, Q. Shi, R. Zhang, Q. Wang, G. Kang, F. Peng, Phosphorus doped carbon nanotubes supported low Pt loading catalyst for the oxygen reduction reaction in acidic fuel cells, *J Power Sources* 268 (2014) 171–175.
- 214 M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, et al., N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 355–361.
- 215 T.-J. Li, M.-H. Yeh, W.-H. Chiang, Y.-S. Li, G.-L. Chen, Y.-A. Leu, T.-C. Tien, S.-C. Lo, L.-Y. Lin, J.-J. Lin, K.-C. Ho, Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dyesensitized solar cells: heteroatom doping level effect on tri-iodide reduction reaction, *J. Power Sources* 375 (2018) 29–36.
- 216 Y. Zhou, M. Ruguang, S.L. Candelaria, J. Wang, Q. Liu Evan Uchaker, P. Li, Y. Chen, G. Cao, Phosphorus/sulfur Co-doped porous carbon with enhanced specific capacitance for supercapacitor and improved catalytic activity for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 314 (2016) 39–48.
- 217 S. Shiva Kumar, S.U.B. Ramakrishna, B. Rama Devi, V. Himabindu, Phosphorus-doped graphene supported palladium (Pd/PG) electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysis, *Int. J. Green Energy* 15 (2018) 558–567.
- 218 W.-F. Chen et al., Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 943–951.
- 219 L. Fan et al., Atomically isolated nickel species anchored on graphitized carbon for efficient hydrogen evolution electrocatalysis, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10667.
- 220 D.-Y. Wang et al., Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS₂ nanosheets– carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1587–1592.
- 221 B. Barman Kumar, K.K. Nanda, CoFe nanoalloys encapsulated in N-doped graphene layers as Pt-free multi-functional robust catalyst: elucidating the role of Co-alloying and N-doping, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (2018) 12736–12745.
- 222 R. Wu et al., Metallic WO₂–carbon mesoporous nanowires as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6983–6986.
- 223 Y. Pan et al., Carbon nanotubes decorated with nickel phosphide nanoparticles as efficient nanohybrid electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 13087–13094.
- 224 S. Trasatti, G. Buzzanca, Ruthenium dioxide – new interesting electrode material – solid state structure and electrochemical behavior, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) A1.
- 225 X. Sun, K. Xu, C. Fleischer, X. Liu, M. Grandcolas, R. Strandbakke, T.S. Bjørheim, T. Norby, A. Chatzidakis, Earth-abundant electrocatalysts in proton exchange membrane electrolyzers, *Catalysts* 8 (2018) 657.
- 226 S. Cherevko, Stability and dissolution of electrocatalysts: Building the bridge between model and “real world” systems, *Curr. Opin. Electrochem.* 8 (2018) 118–125.
- 227 Mayousse, Maillard, Fouda-Onana, Sicardy, Guillet, Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10474–10481.
- 228 S. Siracusanoa, N. Van Dijk, E. Payne-Johnsonb, V. Baglioia, A.S. Aricò, Nanosized IrO_x and IrRuO_x electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Appl. Catal., B* 164 (2015) 488–495.
- 229 G. Li et al., Zeolite-templated Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 16786–16794.
- 230 M. Kalliopi Papazisi, A. Siokou, S. Balomenou, D. Tsiplakides, Preparation and characterization of Ir_xPt_{1-x}O₂ anode electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 16642–16648.
- 231 M. Morimitsu, R. Otagawa, M. Matsunaga, Effects of cathodizing on the morphology and composition IrO₂-Ta₂O₅/Ti anodes, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 401–406.

- ²³² A. De Oliveira-Sousa, M.A.S. Da Silva, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, P. De, Lima- Neto, Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4467–4473.
- ²³³ H. Chuanpu, L. Hong, M. Cangen, Y. Song, J. Ma, Investigation of mesoporous niobium-doped TiO₂ as an oxygen evolution catalyst support in an SPE water electrolyzer, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 746–756.
- ²³⁴ M. Petr, P. Jakub, P. Martin, B. Karel, Non-conductive TiO₂ as the anode catalyst support for PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 12081–12088.
- ²³⁵ H.K. Ju, S. Giddey, P.S. Sukhvinder, Badwal, The role of nanosized SnO₂ in Pt- based electrocatalysts for hydrogen production in methanol assisted water electrolysis, *Electrochim. Acta* 229 (2017) 39–47.
- ²³⁶ L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, S. Trasatti, Electroanalytical properties of ternary oxide mixtures of composition Ru_{0.3}Ti(0.7-x)Ce_xO₂: oxygen evolution from acidic solution, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1195–1199.
- ²³⁷ A.J. Terezo, J. Bisquert, E.C. Pereira, G. Garcia-Belmonte, Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO₂ and IrO₂/Nb₂O₅ electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 508 (2001) 59–69.
- ²³⁸ G. Chen, X. Chen, P. Yue, Electrochemical behavior of novel Ti/IrO_x-Sb₂O-SnO₂ anodes, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4364–4369.
- ²³⁹ J.-W. Yu, G.-B. Jung, Y.-J. Su, C.-C. Yeh, M.-Y. Kan, C.-Y. Lee, C.-J. Lai, Proton exchange membrane water electrolysis system-membrane electrode assembly with additive, *Int. J. Hydrogen Energy* (2018), Accepted 22 November.
- ²⁴⁰ R. Ma, S. Cheng, X. Zhang, S. Li, Z. Liu, X. Li, Oxygen evolution and corrosion behavior of low-MnO₂-content Pb-MnO₂ composite anodes for metal electro winning, *Hydrometallurgy* 159 (2016) 6–11.
- ²⁴¹ S. Themsirimongko, N. Promsawan, S. Saipanya, Noble metal and Mn₃O₄ supported carbon nanotubes: enhanced catalysts for ethanol electrooxidation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 967–982.
- ²⁴² J.L. Corona-Guinto, L. Cardeno-Garcia, D.C. Martinez-Casillas, J.M. Sandoval- Pineda, P. Tamayo-Meza, R. Silva-Casarin, R.G. Gonzalez-Huerta, Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 12667–12673.
- ²⁴³ P. Vinod Kumar, P. Sivakumar, H. Su, X. Liu, B. Pollet, Keith Scott, Investigation of supported IrO₂ as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 1905–1913.
- ²⁴⁴ K. Karan, M.K. Datta, I. Oleg Velikokhatnyi, H.J. Prashanth, N.K. Prashanth, Fluorine doped (Ir, Sn, Nb)O₂ anode electro-catalyst for oxygen evolution via PEM based water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 664–674.
- ²⁴⁵ P. Vinod Kumar, P. Sivakumar, S. Basu, Xu. Wua, Su. Huaneng, N. Varagunapandiyam, B. Pollet, K. Scott, Ru_xNb_{1-x}O₂ catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 8605–8616.
- ²⁴⁶ S. Ardizzone, C. Bianchi, G. Cappelletti, M. Ionita, A. Minguzzi, S. Rondinini, Composite ternary SnO₂/IrO₂/Ta₂O₅ oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 589 (2006) 160–166.
- ²⁴⁷ T. Audichon, S. Morisset, T.W. Napporn, K. Boniface Kokoh, C. Comminges, C. Morais, Effect of adding CeO₂ to RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts: activity towards the oxygen evolution reaction and stability in acidic media, *ChemElectroChem* 2 (2015) 1128–1137.
- ²⁴⁸ M.K. Datta, K. Karan, O.I. Velikokhatnyi, H.J. Prashanth, S.J. Chung, A.P. James, A. Manivannan, N.K. Prashant, High performance robust F-doped tin oxide based oxygen evolution electro-catalysts for PEM based water electrolysis, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4026–4037.
- ²⁴⁹ G. Shrinath Dattatray, P. Prasad Patel, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, M. Pavithra Shanthi, N.K. Prashant, First report of vertically aligned (Sn, Ir)O₂: F solid solution nanotubes: highly efficient and robust oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane based water electrolysis, *J. Power Sources* 392 (2018) 139–149.

- ²⁵⁰ Nanjun Chen, Sae Yane Paek, Ju Yeon Lee, Jong Hyeong Park, So Young Lee and Young Moo Lee: "Performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A cm⁻² and a durability of 1000 hours". *Journal of energy and environmental science*, 2021.
- ²⁵¹ <https://hyjack.tech/components/electrolyser>
- ²⁵² G. Correa, F. Volpe, P. Marocco, P. Muñoz, T. Falagüerra, M. Santarelli, "Evaluation of levelized cost of hydrogen produced by wind electrolysis: Argentine and Italian production scenarios, *Journal of Energy Storage* 52 (2022) 105014. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352152X22010180>. doi:doi:10.1016/J.EST.2022.105014.
- ²⁵³ <https://adme.com.uy/>
- ²⁵⁴ H. Taekker Madsen: "Water treatment for green hydrogen - what you need to know". Reprinted from *Hydrogen Tech World* magazine, Oct, 2022.
- ²⁵⁵ "Uruguay - Port of Rotterdam, Hydrogen supply chain"; Ministerio de Industria, Energía y Minería y Port of Rotterdam, 2021.
- ²⁵⁶ N. Ibagón, P. Muñoz, V. Díaz, E. Teliz, G. Correa: "Techno-economic analysis for off grid green hydrogen production in Uruguay". *Journal of Energy Storage*, Marzo 2023.
- ²⁵⁷ <https://hyjack.tech/components/electrolyser>
- ²⁵⁸ International Energy Agency (IEA); "Hydrogen in Latin America.", 2021. <https://doi.org/10.1787/684670068-en>
- ²⁵⁹ Energy Agency, I. (2019). *The Future of Hydrogen*. The Future of Hydrogen. OECD. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>
- ²⁶⁰ Khouya, A. (2020). Levelized costs of energy and hydrogen of wind farms and concentrated photovoltaic thermal systems. A case study in Morocco. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 31632–31650. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.08.240>
- ²⁶¹ Berrada, A., & Laasmi, M. A. (2021). Technical-economic and socio-political assessment of hydrogen production from solar energy. *Journal of Energy Storage*, 44, 103448. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103448>
- ²⁶² Correa, G., Volpe, F., Marocco, P., Muñoz, P., Falagüerra, T., & Santarelli, M. (2022). Evaluation of levelized cost of hydrogen produced by wind electrolysis: Argentine and Italian production scenarios. *Journal of Energy Storage*, 52, 105014. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105014>
- ²⁶³ Gallardo, F. I., Monforti Ferrario, A., Lamagna, M., Bocci, E., Astiaso Garcia, D., & Baeza-Jeria, T. E. (2021). A Techno-Economic Analysis of solar hydrogen production by electrolysis in the north of Chile and the case of exportation from Atacama Desert to Japan. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(26), 13709–13728. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.07.050>
- ²⁶⁴ Heuser, P.-M., Ryberg, D. S., Grube, T., Robinius, M., & Stolten, D. (2019). Techno-economic analysis of a potential energy trading link between Patagonia and Japan based on CO₂ free hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12733–12747. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.156>
- ²⁶⁵ Energy Agency, I.; "The Future of Hydrogen". OECD, 2019. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>
- ²⁶⁶ IRENA (2020), *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi
- ²⁶⁷ Babic, U. et al.; "Critical review— Identifying critical gaps for polymer electrolyte water electrolysis development", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 164/4, pp. F387, (2017). <https://dx.doi.org/10.1149/2.1441704jes>
- ²⁶⁸ Fu, R., Feldman, D. J., & Margolis, R. M.. *U.S. Solar Photovoltaic System Cost Benchmark: Q1 2018*. Nrel. Golden, CO (United States). (2018) <https://doi.org/10.2172/1483475>
- ²⁶⁹ Enevoldsen, P., & Jacobson, M. Z.; "Energy for Sustainable Development Data investigation of installed and output power densities of onshore and offshore wind turbines worldwide", *Energy for Sustainable Development*, 60, 40–51. (2021) <https://doi.org/10.1016/j.esd.2020.11.004>
- ²⁷⁰ IRENA, *Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen 850 factor*, Technical Report, 2022.

²⁷¹ Abdin, Z., Khalilpour, K., & Catchpole, K.; "Projecting the levelized cost of large scale hydrogen storage for stationary applications. *Energy Conversion and Management*", 270, 116241 (2022).

²⁷² Abdin, Z., Tang, C., Liu, Y., & Catchpole, K.; "Science II Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers". *ISCIENCE*, 24(9), 102966. (2021) <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102966>