

# Optimización basada en modelos de sistemas de electrólisis alcalina para la producción de hidrógeno

## Model-based optimization of alkaline electrolysis systems for hydrogen production

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

**María Candelaria Arpajou**

INGAR – Instituto de Desarrollo y Diseño, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Fe – Argentina.  
[mcarpajou@santafe-conicet.gov.ar](mailto:mcarpajou@santafe-conicet.gov.ar)

Director:

**Miguel Mussati**

Codirector:

**Diego Oliva**

### Resumen

Actualmente, el hidrógeno juega un papel crucial en la transformación sostenible de los sistemas energéticos. La electrólisis del agua mediante electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables se encuentra entre los procesos de producción de hidrógeno más amigables con el medio ambiente. En el presente trabajo, se aborda la optimización simultánea de las dimensiones geométricas y las condiciones de funcionamiento de la celda alcalina. Para ello, se propone optimización determinística, basada en gradientes, de un modelo de programación matemática no lineal (NLP) fundado en primeros principios. En primer lugar, el modelo se valida utilizando dos casos de referencia reportados en la literatura. Luego, se optimizan de manera simultánea las condiciones operativas y las dimensiones geométricas que maximizan la eficiencia de la celda electrolítica. En cuanto a aspectos computacionales, el modelo se implementa en el software General Algebraic Modeling System (GAMS) y se resuelve utilizando el resolutor CONOPT.

**Palabras clave:** Hidrógeno verde, Electrólisis alcalina, Optimización.

### Abstract

Hydrogen plays a crucial role in the sustainable transformation of the energy systems. Water electrolysis using electricity generated from renewable energy sources is among the most environmentally friendly hydrogen production processes. In this paper, model-based simultaneous optimization of the geometric dimensions and operating conditions of an alkaline water electrolyzer is addressed. To this end, a nonlinear mathematical programming (NLP) optimization model, based on first principles, is developed. Gradient-based deterministic optimization is performed. The model is firstly validated using two reference cases reported in the literature. Then, the values of operating conditions and geometric dimensions that maximize cell efficiency are simultaneously optimized. Regarding computational aspects, the model is implemented in General Algebraic Modeling System (GAMS) software and solved using CONOPT solver.

**Keywords:** Green hydrogen, Alkaline water electrolysis, Optimization.

## Introducción

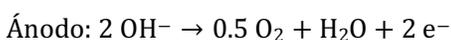
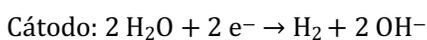
En la actualidad, satisfacer la creciente demanda energética de una forma más sostenible y respetuosa con el medio ambiente es uno de los mayores retos. La limitada oferta de combustibles fósiles, como así también su gran contribución al efecto invernadero, fomentan el desarrollo de fuentes de energía alternativas y renovables. En las últimas décadas, el hidrógeno ha llamado especialmente la atención debido a su amplio abanico de usos potenciales, especialmente en el sector energético. El hidrógeno es un combustible libre de carbono (Kar et al., 2022), y también se puede utilizar como portador de energía debido a su gran capacidad de almacenamiento (Martin et al., 2020). Existe varios métodos para producir hidrógeno, dentro de los cuales se incluyen el reformado, la gasificación y la electrólisis del agua (Acar et al., 2019). El presente trabajo se centra en el proceso de electrólisis alcalina.

Se han hecho muchos esfuerzos para modelar los fenómenos que ocurren en un electrolizador alcalino. Ulleberg (2003) propuso un modelo dinámico para un electrolizador alcalino basado en la termodinámica, la transferencia de calor y fenómenos electroquímicos, considerando aspectos teóricos y relaciones empíricas simplificadoras. Para ello, utilizó una planta de energía fotovoltaica de hidrógeno (PHOEBUS) como sistema de referencia para comparar los resultados de su modelo con datos experimentales. El modelo de Ulleberg se ha utilizado con frecuencia en la simulación de diferentes procesos de electrólisis combinados con sistemas de energías renovables dinámicos debido a su exactitud y adaptabilidad. Por otro lado, Haug et al. (2017) estudiaron la pureza del gas producto en un electrolizador alcalino variando algunas de las condiciones de funcionamiento, como la densidad de corriente eléctrica, la concentración del electrolito, el caudal de electrolito y la temperatura de la celda. Los autores desarrollaron un modelo matemático de estado estacionario basado en un enfoque clásico de ingeniería de procesos que contempla los fenómenos de transferencia de masa. Abdín et al. (2017) se centraron en estudiar la contribución del potencial de equilibrio y los sobrepotenciales de la celda al voltaje total de la celda del electrolizador. Su modelo incluía parámetros físicos que dependían de los materiales y componentes de la celda. El modelo sirvió como una herramienta práctica para mejorar el rendimiento de la celda modificando su geometría y mejorando sus materiales de construcción.

A pesar de la existencia de muchas publicaciones sobre el estudio de sistemas de electrolizadores alcalinos bajo diferentes supuestos y utilizado diferentes herramientas computacionales, la literatura aún no proporciona un modelo matemático de optimización para determinar de manera sistemática y simultánea las condiciones óptimas de operación y las dimensiones geométricas óptimas que maximizan la eficiencia de la celda. Para ello, se propone un modelo de optimización de programación matemática algebraica no lineal (NLP) basado en primeros principios. Se implementa en el lenguaje GAMS y se resuelve utilizando el resolventor CONOPT, el cual se basa en el método de gradiente reducido generalizado (GRG). La validación se realiza utilizando los resultados informados por Haug et al. (2017) y Abdín et al. (2017) como casos de referencia.

## Desarrollo

En la Figura 1 se muestra una representación gráfica de un sistema de electrólisis alcalina. El mismo consta de un mezclador, una celda electrolítica, bombas de recirculación de electrolito y válvulas. La celda está formada por dos semiceldas en las que el cátodo y el ánodo se encuentran totalmente sumergidos, cada uno en su compartimiento correspondiente. El hidrógeno se forma en el compartimiento del cátodo y el oxígeno en el compartimiento del ánodo a una tasa de producción molar  $\dot{n}_i$ , donde  $i$  hace referencia a las especies (hidrógeno y oxígeno) y  $j$  se refiera a los dos compartimientos de la celda. Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:



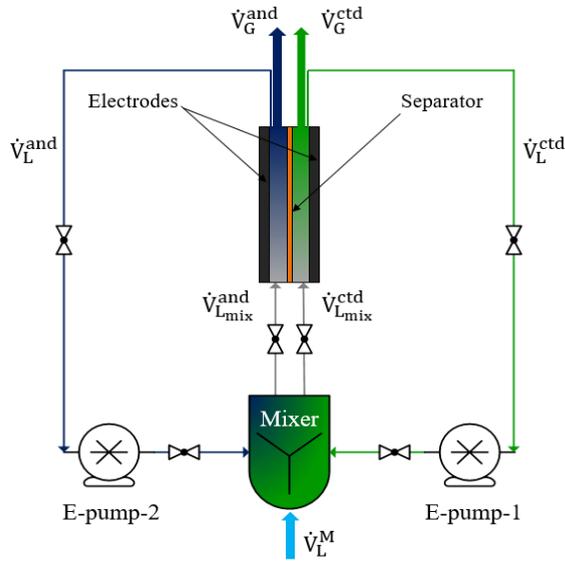


Figura 1: Sistema de electrólisis alcalina

Si bien las semiceldas están físicamente separadas por un diafragma para evitar la mezcla de especies disueltas, el cruce de hidrógeno y oxígeno  $N_{cross,i}$  a través de este separador se produce inevitablemente. El proceso comienza con un electrolito de hidróxido de potasio libre de burbujas alimentado a cada compartimento  $j$  de la celda a un caudal volumétrico  $V_{L,mix}^j$  y con un potencial eléctrico aplicado al sistema. Se supone que los productos de electrólisis se generan en forma disuelta. Cuando la cantidad de hidrógeno y oxígeno producido excede sus respectivas solubilidades en el electrolito alcalino, comienzan a formarse burbujas de gas en la superficie del electrodo. Después de un cierto tiempo, se desprende y abandonan la capa límite del electrodo hacia la región superior del compartimento. Tanto la corriente de gas como la de electrolito saturado salen de cada semicelda  $j$  con caudales volumétricos  $V_G^j$  y  $V_L^j$ , respectivamente. Posteriormente, el electrolito libre de burbujas es dirigido al mezclador MIXER por medio de las bombas de recirculación E-pump-1 y E-pump-2, donde se obtiene una concentración homogénea de la solución electrolítica. También se agrega agua pura al mezclador a un caudal volumétrico  $V_L^M$  para compensar el desbalance de agua causado por la reacción electrolítica. Finalmente, la solución electrolítica sin burbujas ingresa a los compartimentos de la celda y se completa el circuito. Cabe señalar que, en este trabajo, el proceso se analiza en condiciones de estado estacionario.

De esta manera, se desarrolla e implementa un modelo integral de optimización no lineal (NLP) basado en primeros principios para maximizar la eficiencia de voltaje de una celda de electrolizador alcalino. Para ello se utiliza el software de modelado y optimización GAMS. Están involucrados balances de materia y energía, fenómenos de transferencia y difusión de masa, voltaje de celda y sobrepotenciales, entre otras restricciones de operación y diseño. Algunas de las restricciones más importantes consideradas en el modelo son muestran a continuación:

Balances de masa:

$$(1 - f_{G_i})\dot{n}_{R_i}^{and} + \dot{V}_L^{and} C_{in_i}^{and} + N_{cross_i} A_{sep} = \dot{V}_L^{and} C_{electrolito_i}^{and} + N_{L-bubble_i}^{and} A_{L-G}^{and} \quad (1)$$

$$(1 - f_{G_i})\dot{n}_{R_i}^{ctd} + \dot{V}_L^{ctd} C_{in_i}^{ctd} = \dot{V}_L^{ctd} C_{electrolito_i}^{ctd} + N_{L-bubble_i}^{ctd} A_{L-G}^{ctd} + N_{cross_i} A_{sep} \quad (2)$$

$$f_{G_i}\dot{n}_{R_i}^j + N_{L-bubble_i}^j A_{L-G}^j = \frac{\dot{V}_G^j}{RT} p_{out_i}^j \quad (3)$$

$C_{in,i}^j$  es la concentración de entrada de la especie  $i$  al compartimento  $j$ ,  $C_{electrolito,i}^j$  es la concentración en el seno de la solución electrolítica,  $A_{sep}$  es el área del separador,  $V_G^j$  es la velocidad de flujo volumétrico del gas producido y  $p_{out,i}^j$  es la presión parcial de la especie  $i$  en el compartimento  $j$ . En cuanto a aspectos energéticos, para que se produzcan las reacciones electroquímicas descritas anteriormente es necesario superar algunas "barreras". Una de ellas es el voltaje de equilibrio, o voltaje reversible  $V_{eq}$  en las condiciones de temperatura y presión de la celda. El resto está constituido por el sobrepotencial de activación  $V_{act}$ , sobrepotencial de concentración  $V_c$  y el sobrepotencial óhmico  $V_{ohm}$ . Este último es

causado por la resistencia de los electrodos  $R_{\text{electrodos}}$ , la del electrolito alcalino  $R_{\text{electrolito}}$  y la del separador  $R_{\text{sep}}$ . Luego, el voltaje total de la celda  $V_{\text{celda}}$  se determina sumando el voltaje de equilibrio y los sobrepotenciales de activación, concentración y el sobrepotencial óhmico. A continuación, se muestran las ecuaciones referidas a los diferentes voltajes de la celda y a la eficiencia de la misma.

Voltaje de la celda:

$$V_{\text{eq}} = E^0 + (T - T_{\text{ref}}) \frac{\Delta S^0}{z F} + \frac{R T}{z F} \ln \left( \frac{p_{\text{outH}_2}^{\text{ctd}} (p_{\text{outO}_2}^{\text{and}})^{0.5}}{a_{\text{H}_2\text{O,KOH}}} \right) \quad (4)$$

Sobrepotenciales:

$$V_{\text{act}}^j = \frac{R T}{\alpha^j z F} \ln \left( \frac{J_{\text{cd}}}{J_{\text{cd,exc}}^j (1 - \theta^j)} \right) \quad (5)$$

$$V_{\text{c}}^j = \frac{\Phi_i^j R T}{z F} \ln \left( \frac{J_{\text{cd}}}{z F \kappa_{L,i}^j C_{\text{eq}_i}^j} + \frac{C_{\text{electrolito}_i}^j}{C_{\text{eq}_i}^j} \right) \quad (6)$$

$$V_{\text{ohm}} = J_{\text{cd}} A_e (R_{\text{electrodos}} + R_{\text{electrolito}} + R_{\text{sep}}) \quad (7)$$

Voltaje total:

$$V_{\text{celda}} = V_{\text{eq}} + V_{\text{act}} + V_{\text{c}} + V_{\text{ohm}} \quad (8)$$

Eficiencia de voltaje:

$$\text{Eff}_{\text{celda}} = \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{cell}}} \times 100 \quad (9)$$

De esta manera, las variables más relevantes en estas ecuaciones son: la eficiencia de voltaje  $\text{Eff}_{\text{celda}}$ , la temperatura  $T$ , el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha^j$ , la densidad de corriente eléctrica  $J_{\text{cd}}$ , las concentraciones de equilibrio  $C_{\text{eq},i}^j$  y la eficiencia de evolución de gas  $f_{\text{G}_i}$  para cada especie. En cuanto a los valores constantes,  $R$  es la constante universal de los gases,  $z$  es el número de electrones transferidos en la reacción química y  $F$  es la constante de Faraday.  $E_0$  es el voltaje estándar de la celda y  $\Delta S^0$  el cambio de entropía estándar ( $-173.67 \text{ J}/(\text{molK})$ ). Las ecuaciones de estimación de propiedades fisicoquímicas, termodinámicas y de transporte para las especies, el electrolito y el agua consideradas no se incluyen aquí por limitación de espacio.

El modelo propuesto se valida comparando los resultados con dos casos de referencia publicados en la literatura. Para ello, el modelo se resuelve en modo simulación, es decir, con cero grados de libertad, estableciendo los mismos valores de operación y variables de diseño que en los casos de referencia. Luego, la verificación se realiza comparando los valores calculados con los reportados. En el primer caso de referencia, publicado por Haug et al., se estudia experimentalmente el contenido de hidrógeno en la corriente de gas del ánodo. Se evalúan diferentes condiciones de funcionamiento, como la temperatura, la densidad de corriente, la concentración de electrolitos y el caudal. La Figura 2a ilustra la comparación entre los resultados del modelo de simulación (puntos) y los datos experimentales informados por los autores (líneas discontinuas) para una estrategia de circuito de electrolito de corrientes mezcladas. Como segundo caso de referencia se emplea el trabajo publicado por Abdin et al. (2017), el cual trata aspectos vinculados a la polarización de la celda electrolítica. La Figura 2b muestra el voltaje de la celda para diferentes valores de densidad de corriente y temperatura informados por los autores (líneas discontinuas) y las predicciones utilizando el modelo propuesto (puntos). Según se observa en estas comparaciones, se obtiene una buena concordancia entre ambos casos de referencia y el modelo desarrollado. Se puede concluir entonces que el modelo matemático NLP propuesto es adecuado para realizar la optimización simultánea de las condiciones de operación y las dimensiones de la celda de un electrolizador alcalino, en los rangos de las variables críticas del proceso examinados.

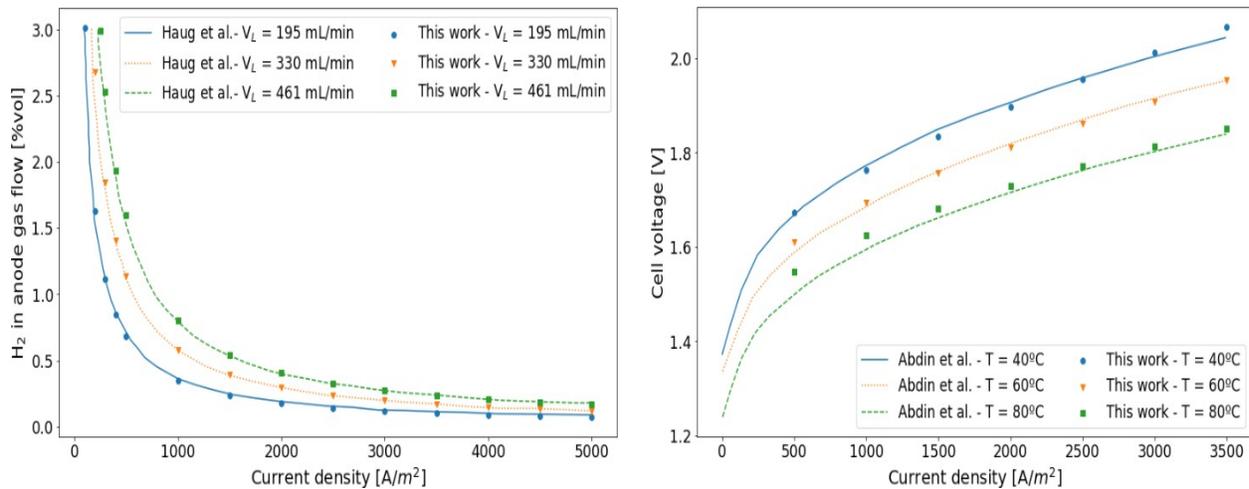


Figure 2: Comparación entre el modelo propuesto y los casos de referencia: (a) Haug et al.; (b) Abdin et al

## Resultados

Una vez verificado, el modelo de optimización se resuelve para maximizar la eficiencia de voltaje de la celda para una tasa molar de producción de hidrógeno deseada de  $2 \times 10^{-3}$  mol/s. Se permite que la temperatura varíe libremente de 323.15 K a 353.15 K, la concentración del electrolito de 25% wt a 35% wt., la densidad de corriente eléctrica de 100 A/m<sup>2</sup> a 5000 A/m<sup>2</sup> y el área del electrodo de 0.1 m<sup>2</sup> a 0.3 m<sup>2</sup>. La presión absoluta máxima permitida en los compartimentos del cátodo y el ánodo, así como la presión de la bomba de recirculación del electrolito, es de 10.13 bar (cota superior). El coeficiente de transferencia de carga se fija en 0.425 para el cátodo y en 0.925 para el ánodo, según los valores reportados por Haug et al. El caudal volumétrico del electrolito se fija en 180 mL/min.

Variables	Símbolo	Unidad	Valor
Función objetivo: eficiencia de voltaje	$Eff_{celda}$	%	74.03
Temperatura	T	K	353.15
Concentración del electrolito	$w_{KOH}$	%wt	26.79
Densidad de corriente eléctrica	$J_{cd}$	A / m <sup>2</sup>	1286.47
Presión de la bomba	$P_{bomba}$	bar	10.11
Presiones parciales			
Hidrógeno en el cátodo	$p_{outH_2}^{ctd}$	bar	9.79
Oxígeno en el cátodo	$p_{outO_2}^{ctd}$	bar	0.0123
Hidrógeno en el ánodo	$p_{outH_2}^{and}$	bar	0.0479
Oxígeno en el ánodo	$p_{outO_2}^{and}$	bar	9.76
Agua en ambos compartimentos	$p_{H_2O}$	Bar	0.32
Pureza del gas en el cátodo	-	%	96.7
Voltaje total de la celda	$V_{celda}$	V	1.67

Tabla 1: Solución óptima del problema de optimización

La Tabla 1 muestra los principales resultados del problema de optimización. La eficiencia de voltaje de celda máxima obtenida es 74.03%. El valor óptimo de temperatura corresponde al valor de su cota superior, es decir, 353.15 K. La presión parcial de hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo es de 9.76 bar y 9.76 bar, respectivamente. La presión parcial del agua en ambos compartimentos es de 0.32 bar, mientras que la presión de la bomba alcanza un valor ligeramente inferior a la cota superior impuesta (10.11 bar). Además, el voltaje total de la celda es de 1.67 V, de los cuales 1.24 V corresponde al voltaje de equilibrio y 0.43 V a la suma de los sobrepotenciales de celda. Los valores óptimos del

área de cátodo y ánodo son  $0.3 \text{ m}^2$  y el grosor óptimo del separador es  $0.5 \text{ mm}$ . Las distancias tanto entre el separador y los dos electrodos son iguales y tienen un valor de  $1.12 \text{ mm}$ . Además, los resultados de la optimización muestran que, para la tasa de producción de hidrógenofijada ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ ), se generan en el cátodo  $1.995 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$  de hidrógeno como gas. El resto del hidrógeno producido permanece en la solución de electrolito. Sin embargo, una fracción pasa a través del separador y llega al compartimento del ánodo, parte del cual lo abandona como corriente de gas a una tasa de flujo molar de  $0.998 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ . Por último, debido a la reacción química, se producen  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$  de agua en el compartimento del ánodo y se consumen  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$  de agua en el cátodo. Esto da como resultado un consumo neto de agua por celda de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ .

En cuanto a aspectos energéticos, la intensidad de corriente eléctrica (que queda fijada por la capacidad de producción requerida) y los valores de sobrepotenciales de la celda que resultan de optimización determinan una potencia disipada de  $167.24 \text{ W}$  para los rangos de las variables de operación y de diseño contemplados.

## Conclusiones

En el presente trabajo, se aborda la optimización simultánea de las condiciones de operación y el dimensionamiento de la celda de un electrolizador alcalino con el objetivo de maximizar la eficiencia de voltaje, cumpliendo con un requerimiento de producción de  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$  de hidrógeno gaseoso. El estudio se realiza utilizando técnicas de programación matemática y un algoritmo de optimización basado en gradiente. El modelo de programación no lineal (NLP) se deriva de los balances de materia y energía, las ecuaciones de equilibrio y de sobrepotencial, las restricciones geométricas y las ecuaciones de estimación de propiedades fisicoquímicas, termodinámicas y de transporte. A la hora de validar el modelo propuesto se utilizan dos casos de referencia reportados en la literatura. De esta manera, el resultado de la optimización muestra que el valor máximo de eficiencia de voltaje de la celda es de  $74.03\%$ .

## Referencias

- Kar, S., Harichandan, S. y Roy, B. (2022). "Bibliometric analysis of the research on hydrogen economy. An analysis of current findings and roadmap ahead". *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 10803–10824.
- Martin, A., Agnoletti y M., Brangier, E. (2020). "Users in the design of Hydrogen Energy Systems. A systematic review". *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 11889–11900.
- Acar, C. y Dincer, I. (2019). "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment". *Journal of Cleaner Production*, 218, 835–849.
- Ulleberg, O. (2003). "Modeling of advanced alkaline electrolyzers. A system simulation approach". *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 21–33.
- Haug, P., Kreitz, B., Koj, M. y Turek, T. (2017). "Process modelling of an alkaline water electrolyzer". *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15689–15707.
- Abdin, Z., Webb, C. y Gray, E. (2017). "Modelling and simulation of an alkaline electrolyser cell". *Energy*, 138, 316–331.