

ARK: <https://n2t.net/ark:/87558/tekhne.25.3.1>

Estudio del Proceso de Electrólisis para la Producción de Hidrógeno Verde, a Partir del Agua de Mar

Rosa María Rodríguez¹, Gabriel Da Silva², Laura Urbina³

rrodriguez@unimet.edu.ve¹, ORCID: 0000-0002-1589-9392, gabriel.dasilva@correo.unimet.edu.ve²,

laura.urbina@correo.unimet.edu.ve³

Universidad Metropolitana. Departamento de Química¹²³

Resumen

En este trabajo de investigación teórico, el objetivo fue el análisis y la comparación de los distintos métodos y tecnologías de producción de hidrógeno verde, a partir del agua de mar, utilizando celdas solares como fuente de energía. Para lograr el objetivo, se llevó a cabo, una extensa revisión bibliográfica, que permitió establecer y escoger tanto, los componentes (electrolizadores y electrocatalizadores) de los sistemas utilizados para el proceso de electrólisis del agua de mar, como los métodos asociados a ello, tomando en consideración posibles procesos corrosivos involucrados. Se analizaron indicadores como densidad de corriente, estabilidad, tiempo de vida útil, para finalmente, seleccionar un sistema integral donde se indica la fuente de energía externa: (celda solar), agua de mar directa (DES), como electrolizador y el electrocatalizador: híbrido de Ni-NiO-Cr₂O₃ y un ánodo de NiFe/NiS_x-Ni.

Palabras clave: Electrólisis, electrolizador, electrocatalizador, corrosión

Study of the Electrolysis Process for Green Hydrogen Production from Seawater

Abstract

In this theoretical research work the objective was the analysis and comparison of the different methods and technologies to produce green hydrogen, from seawater, using solar cells as an energy source. To achieve the objective, an extensive bibliographic review was carried out, which allowed establishing and choosing both the components (electrolyzers and electrocatalysts) of the systems used for the seawater electrolysis process, as well as the methods associated with it, taking into consideration possible corrosive processes involved. Indicators such as current density, stability, useful lifetime were analyzed, to finally select an integral system where the external energy source is indicated: (solar cell), direct sea water (DES), as electrolyzers and electrocatalyst: Ni-NiO-Cr₂O₃ hybrid and a NiFe/NiS_x-Ni anode.

Keywords: Electrolysis, electrolyzers, electrocatalysts, corrosion

ARK: <https://n2t.net/ark:/87558/tekhne.25.3.1>

Estudo do Processo de Eletrólise para a Produção de Hidrogênio Verde a partir da Água do Mar

Resumo

Neste trabalho de investigação teórica, o objetivo foi a análise e comparação dos diferentes métodos e tecnologias para a produção de hidrogênio verde, a partir da água do mar, utilizando células solares como fonte de energia. Para atingir o objetivo, foi realizada uma extensa revisão bibliográfica, que permitiu estabelecer e escolher tanto os componentes (eletrolisadores e eletrocatalisadores) dos sistemas utilizados para o processo de eletrólise da água do mar, quanto os métodos a ele associados, levando em consideração possíveis riscos corrosivos. processos envolvidos. Foram analisados indicadores como densidade de corrente, estabilidade, tempo de vida útil, para finalmente selecionar um sistema integral onde é indicada a fonte de energia externa: (célula solar), água do mar direta (DES), como eletrolisador e eletrocatalisador: Ni-NiO-Cr₂O₃ híbrido e um ânodo de NiFe/Ni_{Sx}-Ni.

Palavras-chave: Eletrólise, eletrolisador, eletrocatalisador, corrosão

i. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha buscado incansablemente solucionar los problemas relacionados a la alta demanda energética por parte de la mayoría de las industrias y los ciudadanos, generando un tipo de energía que sea amigable con el medio ambiente y a la vez pueda garantizar un servicio para aumentar la calidad de vida de las personas. La preocupación por resolver estos problemas y proteger el futuro del planeta, ha derivado en la sustitución de combustibles fósiles por combustibles amigables con el medio ambiente, entre ellos, se encuentra el hidrógeno verde como fuente de energía.

La dificultad de esto es que, a pesar de que el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en el planeta, no está presente de forma pura en la naturaleza, sino mezclado con otras sustancias

creando moléculas más complejas. El reformado de hidrocarburos, principalmente de metano, es actualmente el proceso más utilizado y de menor coste, siendo su principal inconveniente sus elevadas emisiones de dióxido de carbono. Hidrógeno verde es el nombre que se le da al hidrógeno que ha sido generado a partir de fuentes y energías renovables. Este sirve como combustible, y al ser utilizado, no genera CO₂, el gas responsable de efecto invernadero y que emiten al quemarse la mayoría de los combustibles fósiles, ya que no contiene carbono en su interior. Es una fuente de energía limpia que solo emite vapor de agua y no deja residuos en el aire, a diferencia del carbón y el petróleo. El hidrógeno verde es el combustible del futuro, con una huella de CO₂ nula y representará una revolución en el sector de la energía y el transporte a medio plazo. [1]

El uso del hidrógeno verde traería consigo una reducción tanto en la emisión de gases de efecto invernadero, como en la generación de calor asociada los procesos

de producción de energía. En términos de eficiencia, “el hidrógeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible” [2] y por eso lo hace el perfecto candidato para el reemplazo de los combustibles convencionales. De lo anteriormente mencionado se desprende que sería interesante manejar un método de producción de hidrógeno verde, como sería el asociado a la electrólisis del agua de mar y que además utilice una fuente de energías renovable.

En el presente trabajo de investigación, se estudian los métodos de producción de hidrógeno verde mediante la electrólisis del agua de mar, así como los electrolizadores, electrocatalizadores y las condiciones necesarias para cada proceso. Se analizan las dificultades relacionadas a la corrosión y se escogen los componentes adecuados que puedan soportar el proceso electrolítico para generar hidrógeno de una manera eficiente y sostenible en el tiempo.

Se pretende responder la siguiente interrogante, ¿Cuál es la mejor tecnología de electrólisis para producir hidrógeno verde?

ii. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los problemas existentes a raíz de la combustión de combustibles fósiles han contribuido y aún contribuyen a generar y potenciar el cambio climático. La situación se agrava cuando se considera la creciente demanda de energía, bienes y servicios, debido al incremento de la población mundial y las pautas de consumo. Además, las emisiones globales de CO₂ relacionadas con la energía se mantuvieron en 31.5 Gt, lo que contribuyó a que el CO₂ alcanzará su concentración anual promedio más alta en la atmósfera, por lo que, la transición energética desde los combustibles fósiles a las fuentes de energía renovables es clave.

Surgió entonces el interés de integrar el hidrógeno como vector energético ya que tiene propiedades fisicoquímicas que le permiten producir y almacenar grandes cantidades de energía y liberarla cuando y como sea necesario. En esa línea, la electrólisis del agua para generar hidrógeno combustible verde es una atractiva tecnología de manejo y almacenamiento de energía renovable. Sin embargo, usar grandes cantidades de agua dulce para el proceso supondría una presión para los recursos hídricos vitales. Esto se debe a que, el agua en todas sus formas constituye una provisión fija de aproximadamente 360 trillones de galones. Casi el 97.2% de la provisión mundial de agua se encuentra en los océanos, por lo que la población depende del 0,004% de la cantidad original para abastecerse de agua dulce [3].

Por lo tanto, llevar a cabo el proceso con agua de mar, sería una buena alternativa, pero a la vez, implica tener en cuenta la gran cantidad de aniones cloruro agresivos que limitan la vida útil del sistema que podría utilizarse para realizar un proceso donde se involucre el agua de mar. Hay que destacar que, para la electrólisis del agua de mar, se hace necesario el uso de electrocatalizadores robustos y eficientes que permitan resistir la corrosión por cloruros, especialmente para el ánodo [4].

En función de lo antes mencionado, se llevó a cabo un estudio sobre la posibilidad de producción de hidrógeno a partir del agua del mar, utilizando celdas solares como fuente de energía, enfocado en el proceso de electrólisis. Se manejó como una posible alternativa sostenible para el almacenamiento de energía eléctrica en forma de gas combustible para su posterior utilización.

iii. OBJETIVOS

1. Objetivo General

Estudiar el proceso de electrólisis para la producción de hidrógeno verde a partir del agua de mar, utilizando celdas solares como fuente de energía.

2. Objetivos Específicos

- Realizar una revisión bibliográfica que permita analizar la utilización del hidrógeno como vector de energía limpia con el fin de conocer los antecedentes de este tipo de combustible y sus formas de producción.
- Comparar las diferentes tecnologías para la producción de hidrógeno a partir del agua de mar, para seleccionar la más adecuada, enfocada hacia procesos de electrólisis.
- Identificar los problemas asociados al problema de corrosión por los iones cloruros.
- Escoger los componentes (electrolizadores, electrocatalizadores e inhibidores), que eviten los procesos corrosivos generados por la presencia del cloruro y que permitan las condiciones óptimas de producción de hidrógeno verde.

3. Justificación

El hidrógeno es el combustible del futuro ya que provee energía suficiente para satisfacer la demanda mundial, y es prácticamente inocuo con respecto al medio ambiente dado que su combustión no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles convencionales. Esto lo hace particularmente apropiado para sustituir los productos derivados del petróleo.

Por lo tanto, surgió el interés de incorporar métodos de producción de hidrógeno a

través de sistemas ambientalmente amigables con energías renovables. En particular, dadas las condiciones favorables de radiación solar del país, se planteó la posibilidad de utilizar esta fuente inagotable de energía en la producción de hidrógeno, a través de un proceso de electrólisis del agua del mar, ello, enfocado hacia un futuro, donde se pudiese instalar algún sistema de este tipo, en zonas costeras.

Cabe destacar que, la electrólisis de agua dulce a escala de red supondría una gran presión para los recursos hídricos vitales y no es lo deseable. En este estudio teórico, se comparó el proceso de electrólisis del agua de mar con el proceso de electrólisis del agua dulce.

iv. MARCO TEÓRICO

1. Energías Renovables

Son aquellos recursos cuyas fuentes son únicamente naturales y prácticamente inagotables, esta cualidad puede darse por la inmensa cantidad de energía que contienen y por ser capaces de reponerse más rápido del que se consumen. Entre ellas se incluyen: la hidroeléctrica, bioenergía, geotérmica, aerotérmica, solar, eólica y oceánica. [5]

Debido al impacto ambiental que los combustibles convencionales (fósiles) tienen con el ambiente, los países han empezado a implementar el uso de energías renovables. En el apartado siguiente se presenta una descripción de la energía solar fotovoltaica de especial interés para esta investigación. Además, debido a la dependencia actual de los combustibles fósiles, se analiza el hidrógeno como vector energético.

2. Energía Solar Fotovoltaica

Es la conversión directa de radiación solar en electricidad, mediante el llamado efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico se basa en que la luz puede generar una corriente eléctrica al iluminar ciertos materiales

semiconductores. Éstos se caracterizan porque conducen la electricidad mejor que un aislante y con menor eficiencia que un metal, pero sobre todo porque mejoran su capacidad para conducir la electricidad al ser iluminados. Cuando incide la luz sobre un semiconductor, la energía suministrada ayuda a darle mayor movilidad a algunos de los electrones presentes en el material, por lo que su capacidad para conducir la electricidad aumenta [6].

Sin embargo, para producir el efecto fotovoltaico no basta con liberar electrones. Es necesario que aparezca un voltaje que mueva a estos electrones en una dirección preferencial, generando una corriente eléctrica. La forma más común de lograr esto es unir dos materiales semiconductores de características electrónicas diferentes [6].

Dado que la potencia que genera una celda solar es pequeña, lo que se hace es conectar varias entre sí para aumentar el voltaje o la corriente. Generalmente se fabrican para producir voltajes de 12 o 24 voltios de corriente directa. A un conjunto de varias celdas conectadas entre sí se le llama panel o módulo fotovoltaico [6]. En la Figura 1 se muestra una celda fotovoltaica

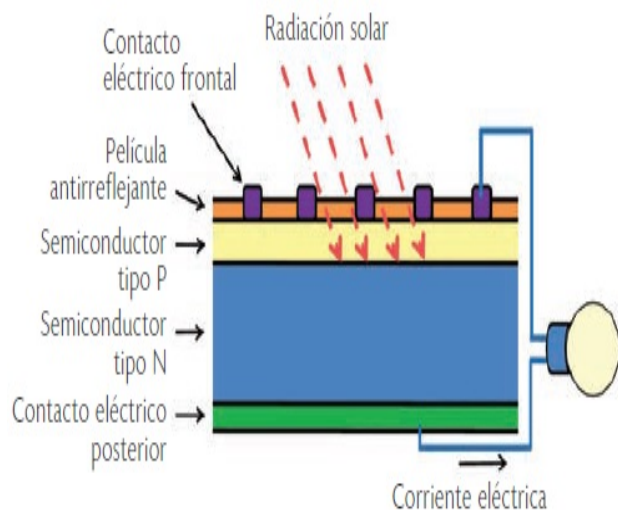


Figura 1: Estructura básica de una celda fotovoltaica.
Fuente: Adaptado de Energía solar fotovoltaica de Arancibia y Best y Brown (2010) [6]

3. Hidrógeno, vector energético

El hidrógeno es el elemento químico más abundante en la Tierra, constituye aproximadamente un 75% de la materia del planeta, pero se encuentra combinado con otros elementos como el oxígeno formando moléculas de agua, o al carbono, formando compuestos orgánicos. Por tanto, no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza, sino que es un vector energético y por ello se tiene que fabricar [7]. Uno de los mayores desafíos del siglo XXI ha sido la inclusión de vectores energéticos limpios y eficientes en la matriz energética, lo que es fundamental para un sistema de energía limpia sustentable. Los vectores energéticos son dispositivos portadores de energía, es decir, la almacenan y la transportan no la producen [8]. Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno se considera un vector energético porque para producirlo, se debe invertir energía en el proceso ya que en la naturaleza se encuentra mayoritariamente en conjunto a compuestos orgánicos, hidrocarburos o con oxígeno formando agua [9].

4. Tipos de hidrogeno:

a. Hidrógeno gris

El hidrógeno gris es el que se genera a partir de la reformación del gas natural. Para producir una tonelada de H_2 gris se emiten de 9 a 12 toneladas de CO_2 . Esto es una cantidad significativa de emisiones de GEI, principalmente CO_2 . Actualmente es el más abundante y el más económico [10].

b. Hidrógeno azul

El hidrógeno azul es el que se ha generado como el gris, pero capturando y almacenando el CO_2 resultante de la reforma. Es un hidrógeno de bajas emisiones y es el más viable para reducir emisiones en el corto y mediano plazo [10].

c. Hidrógeno verde

El hidrógeno verde es también llamado "hidrógeno limpio" y se corresponde con el

hidrógeno renovable, es decir, aquel que no genera prácticamente ningún tipo de emisiones durante su producción. Es el más caro, pero para 2030 se prevé un abaratamiento de un 60% debido a la bajada de precio de los electrolizadores y de la energía renovable [10].

d. Hidrógeno marrón

Es un tipo de hidrógeno similar al gris, pero generado a partir del carbón [10].

5. Métodos de Producción de hidrógeno

Actualmente se pueden encontrar varios métodos de producción de hidrógeno. El proceso de producción más habitual es el reformado de gas natural con vapor de agua, los destilados del petróleo, el metanol, etc. También se puede obtener hidrógeno a partir de biomasa, de procesos de fermentación

alcohólica o por gasificación. Sin embargo, el proceso más prometedor para su producción es la electrólisis, ya que se trata de un proceso

más sostenible y si con este proceso se acompaña el uso de energías renovables sus beneficios medioambientales son mayores [1]. Los procesos de producción de hidrógeno amigables con el medio ambiente pueden ser clasificados dentro de 4 categorías basadas en el origen de producción, que son:

- Fotolíticos
- Termolíticos
- Termoquímicos
- Electroquímicos

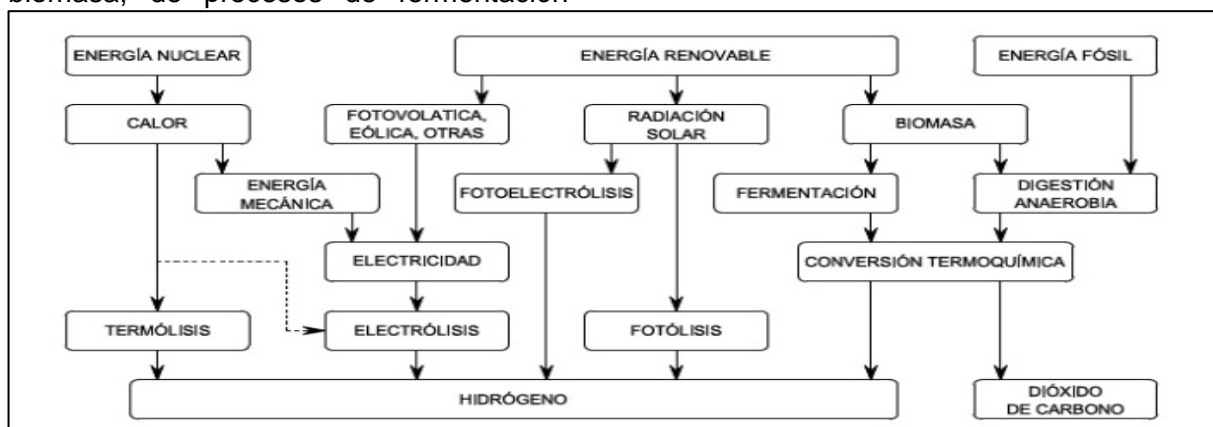


Figura 2: Métodos de producción de hidrógeno

Nota: Adaptado de Aguado et al., 2021[1]

a. Procesos Fotolíticos

Los procesos fotolíticos son los que aprovechan la energía solar utilizando la radiación para provocar la hidrólisis del agua. A continuación, se describen cuatro de ellos:

- Biofotólisis
- Fotorradiación
- Ciclos termoquímicos de alta temperatura
- Electrólisis de alta temperatura (vapor)

La luz solar es una energía directa, abundante y económica que en una gran medida es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos.

Biofotólisis

Se extrae el hidrógeno del agua mediante luz solar y microorganismos especializados como algas verdes y cianobacterias. Estos microorganismos consumen agua y generan

hidrógeno como subproducto de sus procesos metabólicos naturales, aunque a velocidades demasiado bajas para una producción comercial y con eficiencias de conversión limitadas [1].

Fotoelectrólisis

Se trata de la electrólisis del agua provocada por la diferencia de potencial debido a la incidencia de radiación solar sobre electrodos fabricados a partir de ciertos materiales semiconductores. Este procedimiento presenta un gran potencial de reducción de costes, con una eficiencia mayor que la electrólisis alimentada con celdas fotovoltaicas. [1].

Este es un proceso limpio que no genera gases contaminantes, pero se encuentra en desarrollo, por lo que se espera en largo plazo se vuelva una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno.

Ciclos termoquímicos de alta temperatura

Estos ciclos utilizan el calor solar para producir hidrógeno mediante la división del agua por pasos termoquímicos[11].

Según el departamento de energía americano (s.f), los procesos termoquímicos de división del agua utilizan calor a alta temperatura (500°C-2.000°C) para impulsar una serie de reacciones químicas que producen hidrógeno. Los productos químicos utilizados en el proceso se reutilizan dentro de cada ciclo, creando un circuito cerrado que consume solo agua y produce hidrógeno y oxígeno. Las altas temperaturas necesarias se pueden generar de las siguientes formas:

- Concentrar la luz solar en una torre del reactor mediante un campo de espejos "heliostatos", su función es redirigir la energía solar que recibe la tierra de forma natural para concentrarla en un punto. En este punto, se alcanzan altas temperaturas. Con este calor se puede generar vapor para accionar una turbina convencional y, así, generar electricidad limpia.

- Utilización de calor residual de reactores nucleares avanzados.

Electrólisis de alta temperatura (vapor)

En la electrólisis de alta temperatura (HTE), parte de la energía puede introducirse como calor de alta temperatura procedente de la energía solar concentrada (CSP), lo que conduce a una eficiencia del proceso significativamente mayor. [12].

b. Procesos Termolíticos

La termólisis consiste en extraer el hidrógeno de la molécula de agua mediante la aplicación de calor.

En los procesos de descomposición térmica directa, el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno a temperaturas de unos 2500 °C; mientras que, en los ciclos termoquímicos, se produce la reducción endotérmica de ciertos óxidos metálicos y la posterior electrólisis del agua a temperaturas de aproximadamente 1000 °C [1].

Los procesos termolíticos y fotolíticos son tecnologías que presentan un potencial aprovechable para la producción de hidrógeno verde pero aún se encuentran en fase de investigación.

c. Procesos termoquímicos

En los procesos termoquímicos, la energía contenida en el combustible se utiliza para elevar la temperatura del interior del reactor, favoreciendo el inicio de reacciones para la liberación del hidrógeno que forma parte de su composición química [1].

Entre los procesos de producción de hidrógeno se pueden encontrar:

- Reformado
- Gasificación

La característica común de ambos procesos es que generan emisiones de dióxido de carbono como subproducto en menor o mayor medida.

d. Procesos Electroquímicos

Los procesos electroquímicos son aquellos que consisten en reacciones de óxido-reducción, donde la reacción química es provocada por una corriente eléctrica continua. Los procesos electroquímicos son capaces de controlar el cambio de volumen y el potencial de un material, de hecho, son capaces de cambiar cualquier propiedad que dependa del material.

Entre ellos podemos encontrar:

- La fotoelectroquímica
- La electrólisis de los haluros
- La electrólisis del sulfuro de hidrógeno
- La electrólisis gravitacional
- La electrólisis del agua y agua de mar

Siendo esta última el principal punto de estudio de este trabajo.

6. Electrólisis

A pesar de que el hidrógeno puede obtenerse de distintas formas, la eficacia plena del hidrógeno como combustible del futuro se puede conseguir utilizando electricidad en su producción electrolítica, extrayéndose del agua, siempre que la electricidad provenga de energías renovables.

La electrólisis del agua, es el proceso en el cual se usa energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea, que permita obtener hidrógeno y oxígeno. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como celda electrolítica.

Además, una celda electrolítica, está compuesta por un ánodo, un cátodo, un separador o diafragma, una fuente de alimentación y un electrolito. Siendo lo más importante para este proceso los electrodos, ya que en ellos ocurre la transferencia de electrones desde el ánodo (oxidación) hacia el cátodo (reducción) y la migración de iones, entre ellos.

7. Usos del hidrógeno

El hidrógeno puede utilizarse para fines energéticos o como reactivo químico en procesos industriales. Sin duda, una de las propiedades más destacables del hidrógeno es su capacidad como vector energético [1].

Por otro lado, el hidrógeno se utiliza desde hace muchos años como materia prima en las industrias química, petroquímica, farmacéutica, electrónica, metalúrgica y aeroespacial.

Por último, hay que destacar su uso en las pilas de combustible para producir electricidad o en motores de combustión interna para mover vehículos, ya que se espera que las compañías automovilísticas realicen enormes inversiones en esta área.

8. Agua de mar

Los mares y océanos contienen alrededor del 96,5% de toda el agua del planeta. Ese porcentaje corresponde a agua salina, aunque el agua de mar además de la sal tiene otras propiedades, tanto físicas como químicas, que la hacen diferente del agua dulce. El agua de mar es una mezcla de 96,5% de agua pura y 3,5% de otros materiales, tales como sales, gases disueltos, sustancias orgánicas y partículas sin disolver [13].

El uso del agua de mar combinado con energías renovables como la eólica y la solar, permite producir hidrógeno verde [14].

9. Características fisicoquímicas del agua de mar

Tabla I. Características fisicoquímicas del agua de mar.

Características fisicoquímicas del agua de mar	
Temperatura (°C)	Entre -2 (aguas polares) y 37 (Mar Rojo)
Presión (atm)	100 a 100 mts de profundidad
Punto de congelación (°C)	-2
Densidad (Kg/m ³)	1025
Salinidad (p.s.u.)	35
Punto de ebullición (°C)	100
pH	Entre 7,5 y 8,4
Conductividad eléctrica (mS/cm)	50

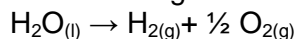
Nota: Elaboración propia a partir de Cengel y Boles (2011) [15]

10. Electrólisis del agua de mar

La electrólisis del agua es el proceso más directo para obtener hidrógeno y oxígeno de alta pureza. El proceso consiste en descomponer electroquímicamente el agua por medio de una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos separados e inmersos en esta solución acuosa conductora adecuada.

Los electrodos deben ser resistentes a la corrosión, tener buena conductividad eléctrica, exhibir buenas propiedades catalíticas e integridad estructural. El proceso también requiere la implementación de un diafragma o separador para evitar la recombinación de hidrógeno y oxígeno que se genera en los electrodos, pero a la vez debe tener alta conductividad iónica para permitir el pasaje de iones. En la celda electrolítica se convierte energía eléctrica y térmica en energía química que puede ser almacenada como combustible (hidrógeno).

La reacción global en la celda es:



11. Tecnologías de producción hidrógeno

a. Electrolizadores

Un electrolizador está formado por un grupo de celdas, cada una de las cuales está provista de un electrodo negativo o cátodo y un electrodo positivo o ánodo [1].

Los componentes de un electrolizador son comunes para todos los sistemas de electrólisis. Sin embargo, dependiendo del electrolito utilizado pueden clasificarse en:

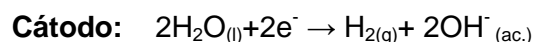
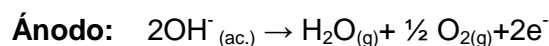
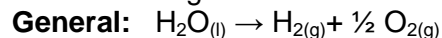
- Electrolizadores Alcalinos
- Electrolizador de membrana de intercambio protónico o de membrana polimérica (PEM)
- Electrolizadores de óxido sólido (SOE)
- Electrólisis directa del agua de mar (DES)

Los electrolizadores que funcionan a temperaturas inferiores a 150 °C se

denominan electrolizadores de baja temperatura y los electrolizadores que operan a temperaturas en el rango de 700–1000 °C se denominan electrolizadores de alta temperatura. [1].

b. Electrolizadores Alcalinos

En el caso de los electrolizadores alcalinos, ocurren las siguientes reacciones:



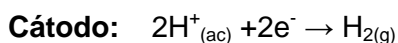
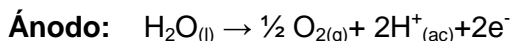
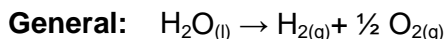
En las celdas de electrolizadores alcalinos, el agua líquida es la alimentación y el electrolito es un cáustico concentrado, normalmente se utiliza hidróxido de sodio (sosa cáustica) o hidróxido de potasio (potasa cáustica), este último se utiliza de forma más frecuente. La electrólisis alcalina es el método más desarrollado hasta ahora para la producción de hidrógeno [15].

Este tipo de tecnología funciona entre los 60 °C y 90 °C. La estructura de la celda es muy simple, pero necesita un separador para evitar que las salidas gaseosas se mezclen. El separador es un instrumento que requiere que se renueve periódicamente porque puede obstruirse y deteriorarse, como consecuencia de las impurezas presentes en el agua de alimentación de la celda de electrólisis [16].

Los electrolizadores alcalinos pueden funcionar a baja presión, generalmente a 30 bares, por lo que se puede ahorrar energía cuando se requiere hidrógeno comprimido a la salida. El voltaje de una sola celda suele estar en torno a 1,7 y 1,8 voltios, con densidades de corriente que suelen oscilar entre 100 mA/cm² y 300 mA/cm². Esta tecnología es la más estudiada y recomendada para aplicaciones estacionarias en tierra porque no se necesitan catalizadores ni electrodos caros. Con el correcto mantenimiento, la vida útil de los electrolizadores alcalinos puede superar las 100.000 horas.

c. Electrolizador de membrana de intercambio protónico o de membrana polimérica (PEM)

En este caso, ocurren las siguientes reacciones:



El electrolizador de membrana de intercambio protónico (PEM) utiliza agua líquida como alimentación, al igual que los electrolizadores alcalinos. Este tipo de tecnología utiliza como electrolito un polímero sólido con alta conductividad de carga. Sus características principales son la modularidad y compacidad, por su estructura de brecha cero. El concepto de brecha cero consiste en un conjunto Membrana-Electrodo (MEA), que comprende una sola pieza que une todos los elementos necesarios de una sola celda en un sándwich de tres capas. Por este complejo sistema, el PEM requiere de un mecanismo muy preciso en sus placas bipolares para lograr un contacto limpio y homogéneo entre ellas y los electrodos porosos. [16].

Estos componentes traen como consecuencia que el electrolizador de membrana de intercambio protónico sea más costoso que otras alternativas. Sin embargo, la ventaja de este electrolizador es que no requiere mantenimiento durante todo su ciclo de vida, el cual puede llegar a las cien mil horas si se utiliza agua ultra pura en la alimentación [16].

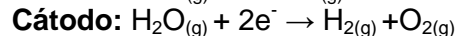
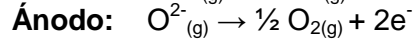
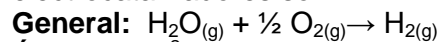
Por otro lado, en comparación con el electrocatalizador alcalino, el PEM tiene una tasa de degradación un poco superior, lo que genera que su eficiencia sea menor también al primero. El PEM puede funcionar de igual manera a bajas presiones, normalmente alrededor de 30 bares, lo que permite ahorrar energía en la compresión posterior [16].

Por último, el PEM es la tecnología más sensible a la presencia de impurezas, la

presencia de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ y $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ puede conducir a la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el lado catódico de la MEA, lo que conduce a daños irreversible [16].

d. Electrolizadores de óxido sólido (SOE)

Las reacciones que se realizan en este tipo de electrocatalizadores son:



La mayor diferencia con respecto a los otros dos casos es que este tipo de tecnología utiliza vapor sobrecalentado como alimentación. El electrolito es una membrana de cerámica que presenta una alta conductividad a los iones de oxígeno a altas temperaturas. Las celdas SOE funcionan por encima de los 1000 mA/cm², con un voltaje de aproximadamente 1,3 V y con temperaturas entre 700 °C y 1000°C. Esta tecnología puede trabajar continuamente por más de 10000 horas [16].

El hidrógeno producido vendrá acompañado con vapor sobrecalentado a muy altas temperaturas. Esto hace muy complejo del hidrógeno que se produce, además de afectar el tiempo de vida del electrocatalizador que vaya a ser utilizado en estos casos, por las fatigas térmicas que se producen por el continuo calentamiento y enfriamiento [16].

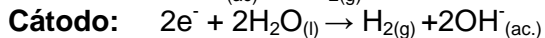
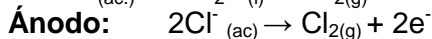
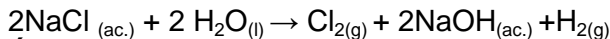
Se puede estimar que los costos de esta tecnología son mayores a los de los electrolizadores alcalinos o los PEM porque los componentes de la planta tienen condiciones más exigentes para su correcto funcionamiento [16].

Por último, las principales ventajas de los sistemas SOEC son la alta eficiencia energética, y que pueden funcionar en modo reversible (RSOC), tanto en modo de electrólisis (SOEC) como en modo pila de combustible (SOFC), similar a una batería pero que pueden generar energía utilizando diferentes combustibles como hidrógeno, hidrocarburos, alcoholes, entre otros [17].

e. Electrólisis directa del agua de mar (DES)

Las reacciones que se realizan son las siguientes:

General:



En este caso, el electrolito es la propia agua de mar, la cual es la alimentación.

Los mecanismos de electrólisis de DES son conocidos y bastante estudiados por la industria química, se llaman procesos cloro/alcalinos. Este proceso considera la producción de hidrógeno como un subproducto [16].

Los típicos potenciales electrolíticos de una sola celda para el DES son desconocidos, ya que no hay ejemplos o usos comerciales significativos que se basen en esta tecnología.

Se han realizado en varias ocasiones pruebas de laboratorio con cloradores de piscinas comerciales y agua de mar a 20 °C que demuestran que las densidades de corriente del DES a 4,0 voltios de tensión de la celda son de unos 10 mA/cm² [16].

Para mantener buenos niveles de la eficiencia energética de la reacción electroquímica y garantizar la resistencia a la corrosión de los electrodos hacia las burbujas de cloro formado en el ánodo, los electrodos están hechos de titanio cubiertos por una fina capa de catalizador de plata, iridio y rutenio, lo que los hace electrocatalizadores de alto costo [16].

Los cloradores salinos para piscinas, fabricados con los mismos materiales y que trabajan en condiciones similares, suelen durar unas 10.000 horas. Sin embargo, con la presencia de magnesio o calcio en el agua de mar de alimentación, se espera que se produzca un precipitado en el cátodo, afectando drásticamente a su rendimiento [16].

12. Corrosión

La Corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros,

como aleaciones de estos), mediante reacciones químicas y electroquímicas [18].

Así mismo, el deterioro por causas físicas no se denomina corrosión, sino se describe como erosión, rozamiento o desgaste [18]. Además, según el mecanismo de la corrosión, puede ser química o electroquímica.

a. Corrosión Electroquímica

La corrosión electroquímica es el resultado de la reacción entre una superficie metálica y un entorno conductor de iones [19]. Esta corrosión puede producirse si el metal entra en contacto con un electrolito para el transporte de la corriente eléctrica.

Por lo tanto, el paso de electrones e iones de una fase a otra limítrofe constituyen un fenómeno electródico, es decir, transformaciones materiales con la cooperación fundamental, activa o pasiva, de un campo eléctrico macroscópico, entendiéndose por macroscópico aquel campo eléctrico que tiene dimensiones superiores a las atómicas en dos direcciones del espacio [20].

b. Corrosión Química

Las reacciones de corrosión en seco son reacciones químicas directas entre un metal y el medio, esta consiste en la oxidación de metales, formándose una película sólida de productos de reacción sobre la superficie metálica [21].

Así mismo, aunque el medio no es conductor, esta forma de corrosión también puede considerarse electroquímica, por lo que los procesos iónicos se limitan a la superficie del metal y a las capas de productos de corrosión [19].

Además, el óxido férrico o herrumbre consume el metal. Es el producto más común derivado de la corrosión en presencia de oxígeno.

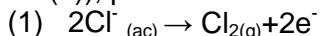
c. Factores que afectan la velocidad de corrosión

Se pueden distinguir cinco factores que juegan un papel predominante y afectan a la velocidad en la que se da la corrosión de los materiales: el oxígeno, la temperatura, las sales químicas, los gases y la humedad y contaminantes.

d. Iones cloruro en el agua de mar.

Como el agua de mar contiene una gran cantidad de aniones cloruro agresivos, la electrólisis del agua de mar necesita electrocatalizadores robustos y eficaces que eviten los procesos corrosivos por cloruros.

Si hay iones de cloruro en la solución electrolítica, puede producirse una reacción competitiva de evolución del cloro (CER) (ecuación (1)), puede ocurrir en el ánodo.



El cloro activo producido electroquímicamente puede oxidarse a clorato en el ánodo, reducirse en el cátodo a cloruro, o transformarse químicamente en clorato.

La presencia de cloruros causa una grave corrosión en los electrodos. Esto ocurre por el mecanismo de cloruro-hidróxido metálico, que consiste en la adsorción de cloro debido a la polarización de la superficie lo que causa la disolución del metal. La corrosión se considera uno de los principales problemas en el proceso de la electrólisis, ocasionando una disminución de los rendimientos y hasta un cambio drástico de pH [22].

Se puede afirmar que, a valores relativamente bajos de pH, se tiende hacia la evolución del cloro y que valores altos del pH tienden a la formación del anión hipoclorito. Estas especies (Cl_2) además de ser dañinas para el medio ambiente, también tienen desventajas en los electrodos utilizados [22].

e. Electrocatalizadores resistentes a los iones cloruros

Los electrocatalizadores funcionan proporcionando entornos propicios para el combustible de hidrógeno y la electrosíntesis del material [23].

Además, un electrocatalizador es un catalizador que participa en reacciones electroquímicas [24]. Los electrocatalizadores son una forma específica de catalizadores que funcionan en las superficies de los electrodos o, más comúnmente, pueden ser la propia superficie del electrodo.

De todo lo anteriormente mencionado, se desprende que son varios factores los que influyen en la cantidad y calidad del hidrógeno producido, por lo que, es importante destacar que, el potencial termodinámico para la disociación del agua es 1,23 V a 25 °C y 1 atm. Sin embargo, de hecho, se debe aplicar voltajes más altos que el valor potencial termodinámico para poder lograr la total división electroquímica del agua y compensar posibles reacciones colaterales. A este exceso de potencial se le conoce como sobrepotencial (η) y se aplica principalmente para superar las barreras intrínsecas de activación presentes en el ánodo y en el cátodo [25],[26].

La reacción competitiva de evolución de hidrógeno (HER) y su capacidad de ajuste dependen del electrocatalizador en términos de composición y morfología.

Es de destacar que el agua de mar natural, a temperatura ambiente tiene un pH entre 7.5 y 8.4

El valor de \square se ha establecido en 10 mA/cm² y corresponde a la densidad de corriente asociada al sobrevoltaje necesario para que se lleve a cabo la reacción específica de producción de hidrógeno (HER), evitando las posibles reacciones colaterales.

13. Métodos de producción de hidrogeno verde, a partir del agua de mar

La producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua de mar se puede llevar a cabo a través de distintos de procesos, entre ellos se puede encontrar: la desalinización del agua de mar, la eliminación de los iones cloruros presentes en el agua de mar, el uso directo del agua mar, entre otras.

Hasta hoy, existen tres enfoques principales para reducir la evolución del cloro durante la

electrólisis de soluciones de NaCl y agua de mar:

- A. El funcionamiento a densidades de corriente muy bajas ($<1 \text{ mA/cm}^2$).
- B. Aplicación de catalizadores especiales para evitar la evolución del Cl_2 .
- C. Recubrimiento de un ánodo con una membrana de intercambio catiónico para evitar la adsorción de Cl en el ánodo.

a. Electrólisis de agua de mar sin cloro

La selectividad entre la evolución anódica del cloro y el oxígeno durante la electrólisis de soluciones de NaCl depende de la composición del ánodo, el potencial aplicado, la temperatura, la densidad de corriente y la composición del electrolito. La eficiencia de la corriente para la reacción de evolución del

cloro aumenta mientras menor sea el pH de la solución electrolítica. [27].

La Figura 3 muestra el principio del proceso continuo propuesto para la producción electroquímica de $\text{H}_{2(g)}$ sin cloro a partir de agua de mar. El proceso propuesto se basa en cuatro hipótesis y fenómenos: (i) la producción anódica de Cl_2 puede ser completamente inhibida por los iones OH^- ; (ii) la solubilidad del NaCl en soluciones acuosas de NaOH disminuye debido al efecto de los iones comunes que lleva a la salinización del NaCl; (iii) la solubilidad del NaCl en soluciones de NaOH es mayor a temperaturas más altas; y (iv) el NaOH no se consume en la electrólisis del agua. [27].

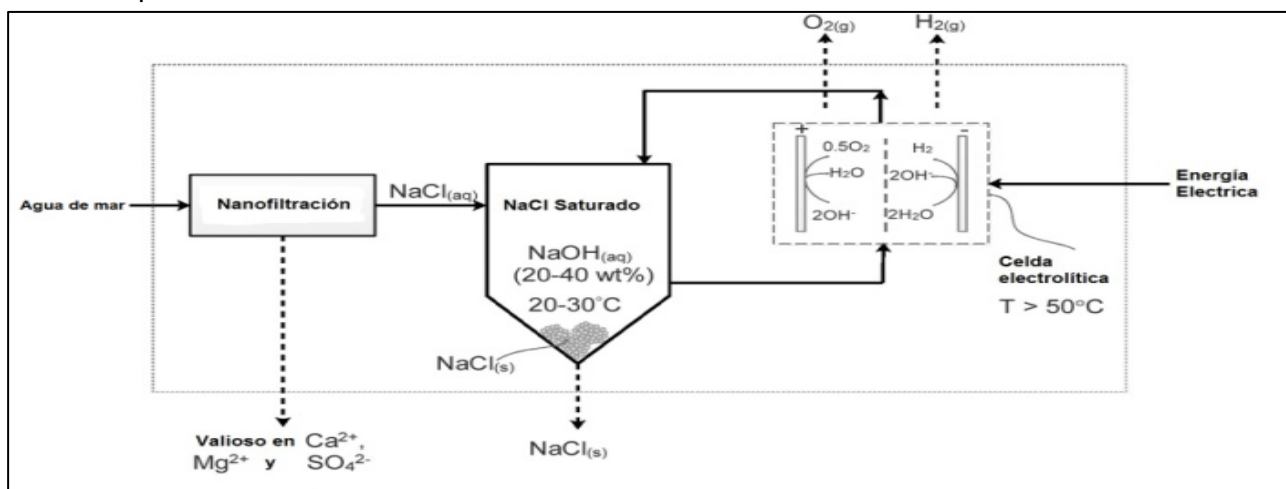


Figura 3: Proceso propuesto para la electrólisis de agua sin cloro
Nota: Adaptado de Amikam et al. (2018) [27]

El sistema fue operado con éxito durante 12 días para la electrólisis de solución acuosa saturada de NaCl ($\approx 160 \text{ g NaCl}_{(aq)}/\text{kgH}_2\text{O}$ a 50°C) del 30%wt de NaOH utilizando electrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-RuO}_2$ a densidad de corriente fija de $\approx 470 \text{ mA/cm}^2$. En 12 días de operación no se produjo evolución de cloro ni producción de clorato mientras que las concentraciones de NaOH y NaCl disueltos permanecieron constantes. Se produjeron unos $1,2 \text{ m}^3$ de hidrógeno gaseoso y 150 g de NaCl se

precipitaron en el sistema, pero no se observó ninguna acumulación de sal de NaCl fuera de la zona de sedimentación de NaCl [27].

b. Desalinización y electrólisis del agua de mar

Para este método generador de hidrógeno, se utiliza el electrocatalizador de membrana de intercambio de protones (PEME), característico de bajas temperaturas y alto consumo de energía. Debido a esto, en este proceso se va a proponer un sistema de

conversión de energía, utilizado en áreas costeras con radiaciones solares favorables. [28].

Este sistema consiste en un subsistema solar, PTSC (Colectores solares cilindro parabólicos) y tanque de almacenamiento térmico, un ORC (Ciclo Rankine Orgánico), y una unidad de desalinización, esta unidad aplica procesos de humidificación y deshumidificación (HDH) que produce agua desalinizada. En primer lugar, la energía solar se absorbe a través de los colectores solares cilindros parabólicos (PTSC) y se transfiere al aceite therminol-66, que funciona como el fluido operativo del subsistema solar [28].

La electricidad producida es un semiproducto de este sistema y cuando ésta es consumida por el electrocatalizador, produce hidrógeno [28].

Hay una pérdida de calor en la bomba ORC, y ésta se utiliza como fuente de calor del proceso HDH, que utiliza uno de los intercambiadores para producir el agua desalinizada a partir del agua de mar [28].

Después de este proceso de desalinización, el agua desalada tiene la misma temperatura que la necesaria para el funcionamiento del PEME, debido al intercambiador de calor. Sin recuperar el calor perdido, no se pudiera completar el proceso e involucraría costos mucho más altos relacionados con los subproductos, haciendo el sistema inviable [28].

Por último, el agua desalinizada ingresa al electrocatalizador junto con la electricidad producida, suministrada por la bomba ORC y luego de llevar a cabo varias reacciones químicas, se produce hidrógeno. El sistema opera en estado estacionario, con temperatura ambiente de alrededor 298.15 K y una presión atmosférica de 101.3 Kpa [28]. De este proceso se concluye que la mayor producción de H₂ es de 4,42 g/respectivamente, a una densidad de corriente de 0.5 A/cm²

Por otra parte, se propone un sistema de desalinización del agua de mar basado en la ósmosis inversa [29], la cual ha experimentado enormes avances tecnológicos. A lo largo de los años, con la mejora de la tecnología de membranas, los dispositivos de recuperación de energía más eficientes y la optimización del proceso de los sistemas de ósmosis inversa, han resultado en la reducción de los requisitos de energía, capital y costos operativos asociados con esta tecnología.

Por otra parte, se presenta un estudio de caso de un sistema de electrólisis de agua PEM para 50 toneladas/día de H₂ a una densidad de corriente > 1-2 A/cm², capacidad de producción acoplada a una planta de SWRO (electrólisis del agua de mar a partir de la osmosis inversa) [29]. El sistema SWRO requiere pasos de pretratamiento físicos (p.ej., medios duales, filtros de sedimento y carbón o membranas de baja presión) y químicos (p.ej., polímero coagulante, antiincrustante, ácido, cloración/ dechloración) con complejidad variable dependiendo de la calidad del agua de alimentación. Para controlar la bioincrustación y descamación de la membrana, el sistema SWRO requiere pasos de pretratamiento físicos (p.ej., medios duales, filtros de sedimento y carbón o membranas de baja presión) y químicos (p.ej., polímero coagulante, antiincrustante, ácido, cloración/ dechloración) con complejidad variable dependiendo de la calidad del agua de alimentación [29].

El sistema acoplado SWRO-PEM (Figura 4) podría ubicarse cerca de regiones costeras con intensa radiación solar y patrones de viento para producir electricidad renovable utilizando energía fotovoltaica o turbinas eólicas o incluso estructuras en alta mar si se desea, por ejemplo, suministro de hidrógeno para el transporte marítimo [29].

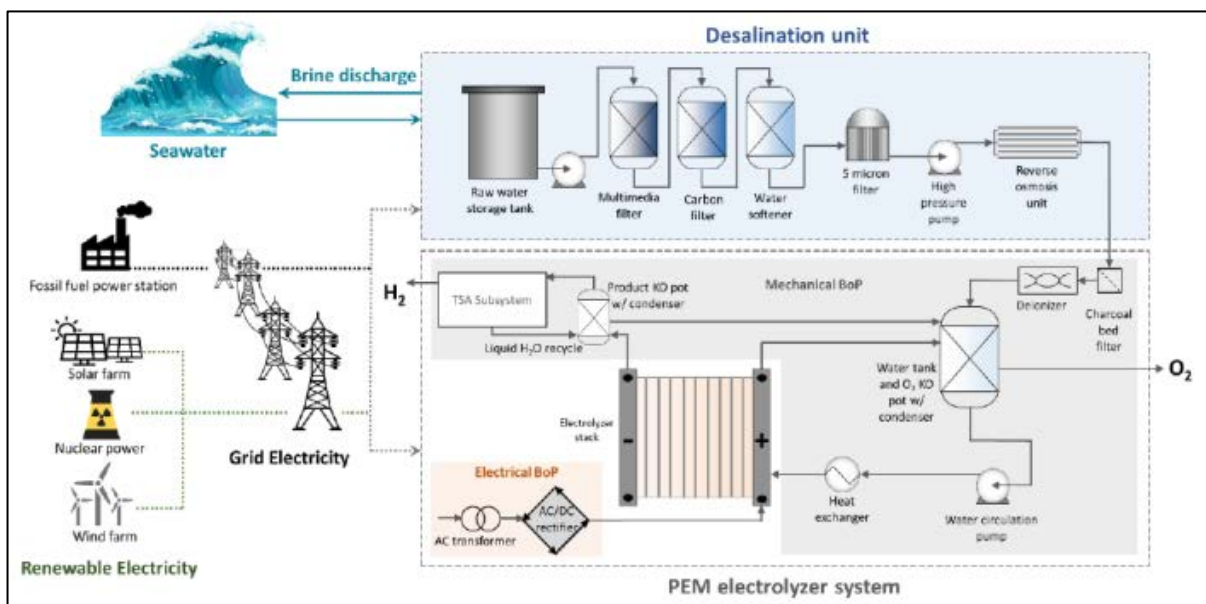


Figura 4: Esquema de la planta SWRO-PEM
Nota: Adaptado de Khan et al. (2021) [29]

c. Producción de hidrógeno mediante la electrólisis directa del agua de mar

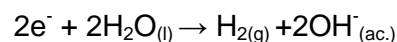
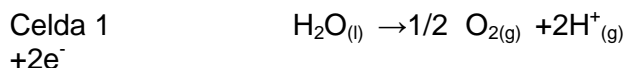
Para producir hidrógeno a partir del agua de mar como producto objetivo, se pueden tomar distintas rutas, entre ellas:

1- La electrólisis del agua alcalina es la tecnología utilizada para la producción de hidrógeno electrolítico a gran escala. Se han realizado importantes mejoras en este proceso, lo que ha mejorado la eficiencia de las células producidas y mayores densidades de corriente [30].

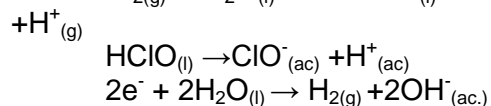
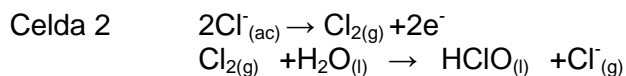
El hidróxido de sodio y el cloro son los productos principales y el hidrógeno un subproducto. La celda para la electrólisis del agua dulce se conoce como celda H₂/O₂, mientras que la de la electrólisis de salmuera para producir hidróxido de sodio es la celda H₂/Cl₂ [30].

En la primera celda, el hidrógeno y oxígeno se producen en proporción de 2:1, mientras que en la segunda el hidrógeno/cloro en 1:1 [30].

En primer lugar, la evolución del oxígeno y del cloro generan hidrógeno de la siguiente manera:



Todo el cloro generado en el ánodo sufre una hidrólisis inmediata que también genera hidrógeno de la siguiente manera:



La tasa de producción de hidrógeno dependerá únicamente de la densidad de corriente aplicada [30].

Los productos de esta reacción (hipoclorito de sodio y ácido hipocloroso) se almacenan en tanques de almacenamiento con diques o control de derrames.

2- Por otra parte, en otro trabajo, se construyó un electrolizador global de división de agua de

mar emparejando el ánodo de NiCoS con el cátodo de NiMoS, el cual muestra un excelente rendimiento general de la división del agua de mar, tanto en electrolitos alcalinos simulados como en agua de mar natural [31]. Este alcanza una densidad de corriente requerida industrialmente de hasta 800 mA/cm² a un voltaje muy bajo de 2,08 V en agua de mar natural alcalina, con una excelente durabilidad a lo largo de 100 horas de funcionamiento.

Así mismo, las cantidades de gases H₂ y O₂ evolucionadas con una relación molar cercana a 2:1. El electrolizador de NiCoS/NiMoS se conectó en serie con una célula solar comercial de triple unión en un dispositivo integrado de división de agua de mar accionado, por placas solares para demostrar la generación de H₂ renovable sin aporte de electricidad. Este dispositivo funciona de forma constante durante 14 horas con la división del agua de mar impulsada por la energía solar, sin que se aprecie un descenso en la producción de corriente y en la eficiencia de la energía solar a hidrógeno (STH) [31]

Otro autor propone el uso de una célula de óxido sólido de tubo plano basada en cátodos de doble cara para dividir el agua de mar. Por ello, en este estudio, se utiliza directamente agua de mar natural sin tratar [32]. La estructura y la composición de la célula no mostraron ningún cambio evidente. Se encontraron algunos depósitos de sal marina en el tubo de entrada del dispositivo, lo que puede ser el principal obstáculo para el funcionamiento a largo plazo de la célula. Este estudio muestra que la célula de óxido sólido tiene un gran potencial en el almacenamiento de energía dividiendo el agua de mar [32].

v. MARCO METODOLÓGICO

1. Análisis

Se realizó un análisis con base al método comparativo [33]. Para ello, se elaboraron tablas que permitieron comparar los distintos

electrolizadores y electrocatalizadores evaluando ciertos parámetros de interés.

a. Comparación de las tecnologías de producción de hidrógeno en función de los electrolizadores

En primer lugar, se realizó la comparación de las tecnologías de producción de hidrógeno, estableciéndose: el electrolizador alcalino, el electrolizador de membrana de intercambio protónico (PEM), el electrolizador de óxido sólido (SOE) y la electrólisis directa del agua de mar (DES).

Se evaluaron las siguientes variables: la alimentación, el electrolito utilizado, la temperatura y presión de funcionamiento, el voltaje, la densidad de corriente, la vida útil del electrolizador, la eficiencia eléctrica, el consumo de energía y la dinámica de reacción. Se generaron las tablas respectivas

b. Comparación de los diferentes electrocatalizadores, involucrados en la producción de hidrógeno verde, a partir del agua de mar

Basado en autores representativos: [34], [35], [36], [37] y [38], se manejaron las siguientes variables: sobrepotencial necesario para llegar a una densidad de corriente óptima para el proceso de evolución de hidrógeno, su durabilidad y su estabilidad. Se generaron las tablas respectivas.

c. Comparación de los diferentes métodos de producción de hidrógeno verde, a partir de agua del mar

Por último, se evaluaron los siguientes métodos para producir hidrógeno verde: la desalinización del agua de mar, la eliminación de los iones cloruro y el uso directo del agua de mar.

Se tomó en cuenta el tiempo de operación, el voltaje, la densidad de corriente aplicada y la cantidad de H₂ producido.

2. Escogencia Integral

Para escoger el electrolizador, el electrocatalizador y el método de producción se tomaron en cuenta distintos parámetros para escoger el que se considera mejor. Para el electrolizador se tomó en cuenta el tipo de electrolito, la vida útil y la densidad de corriente. Así mismo, para el electrocatalizador se tomó en cuenta el electrolito, el sobrepotencial necesario para la reacción de evolución de hidrógeno, la duración y la estabilidad. Por último, para el método se tomó en cuenta costos, producción de hidrógeno y voltajes necesarios para alcanzar el sobrepotencial óptimo.

vi. RESULTADOS

1. Comparación de las tecnologías de producción de hidrógeno en función de los electrolizadores

A continuación se muestran las tablas de resultados relacionadas con este aspecto:

Tabla II. Comparación de las tecnologías de producción de hidrógeno en función de los electrolizadores

Tecnologías de producción de Hidrógeno	Electrolizadores Alcalinos	Electrolizador de membrana de intercambio protónico o de membrana polimérica (PEM)
Alimentación	Agua líquida	Agua líquida pura
Electrolito	Hidróxido de sodio o de potasio	Polímero sólido
Temperatura	60°C-90°C	60°C-80°C
Presión	Alrededor de 30 bares	Alrededor de 30 bares
Voltaje	Entre 1.7 V y 1.8 V	Entre 1.7 V y 1.8 V
Densidad de corriente	Entre 100 mA/cm ² y 300 mA/cm ²	Alrededor de 1000 mA/cm ²
Vida útil	100.000 horas con buen mantenimiento.	100.000 horas.
Eficiencia eléctrica	67-79%	50-66%

Consumo de energía (kWh/kg H₂)	47-66	47-63
Dinámica de reacción	Rápida	Muy rápida

Tabla III. Comparación de las tecnologías de producción de hidrógeno en función de los electrolizadores (continuación)

Tecnologías de producción de Hidrógeno	Electrolizadores de óxido sólido (SOE)	Electrólisis directa del agua de mar (DES)
Alimentación	Vapor sobrecalentado	Agua de mar
Electrolito	Cerámica	Agua de mar
Temperatura	700°C-1000°C	20°C
Presión	Presión ambiente	Presión ambiente
Voltaje	1.3 V aproximado	Alrededor de 4 V
Densidad de corriente	Más de 1000 mA/cm ²	10 mA/cm ² aproximadamente
Vida útil	Pueden trabajar continuamente más de 10.000 horas.	10.000 horas.
Eficiencia eléctrica	84%	-
Consumo de energía (kWh/kg H₂)	37	50-53
Dinámica de reacción	Lenta	Rápida

En función de lo mostrado en las Tablas 2 y 3 para las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno se puede observar que:

Como se mencionó anteriormente, el SOE utiliza vapor sobrecalentado como alimentación por lo que obtiene hidrógeno también en este estado, siendo un producto

más complejo que puede afectar de por sí el tiempo de vida del electrolizador.

En términos de durabilidad, se podría decir que el electrolizador PEM y el alcalino tienen la mayor cantidad de horas de duración (100.000 h). Sin embargo, la gran desventaja del alcalino es que no es muy viable en entornos marinos, lo que propicia a un mayor desarrollo de la electrólisis directa del agua de mar (DES), que según estudios recientes ha evolucionado como tecnología, suponiendo una mayor durabilidad utilizando menores densidades de corrientes y a su vez requiriendo un menor voltaje que el reportado. Por otro lado, el electrolizador de membrana de intercambio protónico o de membrana polimérica (PEM) tiene un muy buen funcionamiento con agua líquida ultrapura como alimentación, pero para que el agua llegue a este estado debe pasar por una serie de filtraciones y mantenimientos que hacen del uso de este electrolizador muy costoso en comparación a los demás, sobre todo si la fuente principal a purificar es agua de mar.

El PEM es muy sensible a la aparición de impurezas, lo que conduce a daños irreversibles en el mismo y de por sí a una tasa de degradación mayor a los demás electrolizadores. Por lo que, usarlo con agua de mar no es recomendable.

En relación con la dinámica de reacción de cada electrolizador, se conoce que el más rápido es el PEM y seguido la electrólisis directa del agua de mar y el alcalino. Se puede decir que el menos conveniente de todos los electrolizadores es el de óxido sólido, porque además de la dificultad de su fuente de alimentación, no tiene mucha durabilidad y trabaja a velocidades lentas. El DES, como ya se mencionó, podría significar una buena opción porque es una tecnología en desarrollo y nuevos estudios demuestran que los datos aquí presentados (en relación con durabilidad, costos y voltaje) pueden ser mejorados, llegando a ser el electrolizador ideal para el proceso de electrólisis para producción de hidrógeno, utilizando agua de mar como electrolito.

2. Comparación de los diferentes electrocatalizadores, involucrados en la producción de hidrógeno verde, a partir del agua de mar

Tabla IV. Comparación de los diferentes electrocatalizadores, involucrados en la producción de hidrógeno verde, a partir del agua de mar (1)

Estudio	HER Electrocatalizador	Electrolito
NiRuIr	Agua de mar natural	Agua de mar natural
PtMo	Agua de mar natural	Agua de mar natural
PtRuMo	Agua de mar natural	Agua de mar natural
Ni-NiO-Cr ₂ O ₃	1 M KOH + 0.5 M NaCl	1 M KOH + 0.5 M NaCl

Tabla V. Comparación de los diferentes electrocatalizadores, involucrados en la producción de hidrógeno verde, a partir del agua de mar (2)

Estudio	η a 10 mA cm ⁻² (mV)	Duración (h)	Estabilidad
NiRuIr	~200 mV	200	~90% Retención
PtMo	254,6 mV	173	91,13% de retención a η 800mV
PtRuMo	196 mV	172	97.9%de retención a η de 800 mV
Ni-NiO-Cr ₂ O ₃	~160 mV a 500 mV	~22	Estabilidad robusta a η de 390 mV
Co/N-C	250 mV	7	Estabilidad razonable a η de 270 mV

De acuerdo a lo observado en las tablas 4 y 5, se puede decir que el electrocatalizador de Ni-NiO-Cr₂O₃ necesita de un menor sobre

potencial (160 mV) que los demás, para alcanzar una actividad excepcional para la reacción de evolución de hidrógeno.

Por último, en cuanto a estabilidad todos se asemejan, la estabilidad de los electrocatalizadores está entre 100% y 90%, pero, el electrocatalizador de Ni-NiO-Cr₂O₃ presenta una estabilidad de casi 100% a un η de 390 mV, el de Co/N-C presenta una estabilidad de casi el 100% a un η de 270 mV y el de PtRuMo presenta una 97.9% de retención a η de 800 mV.

3. Comparación de los distintos métodos de producción de hidrógeno

Realizar la electrolisis del agua de mar sin la presencia de electrocatalizadores resistentes a los efectos corrosivos por partes de los iones cloruros, dará como resultado que la celda se comporte como una célula H₂/Cl₂ en lugar de H₂/O₂. De este proceso se obtendrá como producto mayoritario el cloro. Por lo tanto, este método no es de interés.

Así mismo, los métodos posteriormente estudiados son viables para la producción de hidrógeno a partir de agua de mar, sólo que algunos tienen ventajas sobre los otros. En el método de electrólisis del agua de mar sin cloro, como se mencionó antes, se plantea aplicar un tanque de sedimentación con hidróxido de sodio que inhibe la producción del cloro en la electrólisis. Sin embargo, estos procesos son costosos por la inclusión de la nanofiltración, la adaptación de un tanque y la aplicación de soluciones que inhiban los iones cloruro. Adicionalmente, se conoce que durante 12 días se produjo 1.2 m³ de hidrógeno, siendo 0.1 m³ de hidrógeno producido por día, una cantidad muy pequeña en comparación a los otros métodos, lo que hace la electrólisis del agua de mar sin cloro un método poco viable.

El método de desalinización y electrólisis del agua de mar también tiene ciertas ventajas. [28] Este autor propone un sistema de producción de hidrógeno verde a partir de la desalinización HDH, reportando una

producción de 0.4 m³ de hidrógeno, mientras que otros autores [29] proponen un sistema de desalinización en base a la ósmosis inversa, con los extensos estudios de este método se ha logrado aumentar la eficiencia y optimización del proceso y propone que en la planta se obtengan aproximadamente 33,3 m³ de hidrógeno al día, pero los costos de este proceso son muy elevados.

Por otra parte, los procesos para la producción de hidrógeno verde con el uso de agua de mar como electrolito sin previo tratamiento están en desarrollo. En otras investigaciones [39] se propone la electrólisis de óxido sólido para la división del agua de mar y se lleva a cabo a una densidad de corriente de 200 mA/cm² durante 420 horas a un voltaje de 1,260 V, el cual muestra un excelente rendimiento general que produce 0.26 m³/día de hidrógeno, mientras que, en otro trabajo [31] se usa un electrolizador de dos electrodos proporciona una alta densidad de corriente a nivel industrial de hasta 800 mA/cm² a un voltaje súper bajo de 2,08 V para la división general de agua de mar alcalina (electrólisis de agua de mar alcalina) de forma constante durante 100 horas sin corrosión por cloruros a temperatura ambiente.

4. Escogencia Integral

Con base a las comparaciones anteriores se considera que el electrolizador directo del agua de mar es una tecnología atractiva para la producción de hidrógeno, pues aplicando algunas mejoras relacionadas con el voltaje y densidad de corriente utilizados, se podría lograr que este electrolizador funcione mejor y permita un proceso más eficiente.

Además, si se combina esta tecnología con un electrocatalizador de Ni-NiO-Cr₂O₃ y con un ánodo NiFe/NiSx-Ni en agua de mar, el electrolizador puede funcionar a bajas tensiones y altas corrientes y durar más de 1.000 horas. La preparación química del electrocatalizador híbrido Ni-NiO/Cr₂O₃ se realiza a través de la mezcla de Cr₂O₃ en NiO, esto hace que se evite la oxidación del

electrodo y la adición de los sitios activos. Siguiendo a esto, el ánodo utilizado NiFe/NiSx-Ni se fabrica convirtiendo primero la superficie de la espuma de Níquel en NiSx mediante una reacción solvotérmica de la espuma mencionada con azufre elemental en tolueno. Después de la formación de la capa de NiSx, se electrodeposita un hidróxido de NiFe mediante la reducción del nitrato a partir de una solución de Ni(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃ (Ni:Fe = 3:1) [37].

Por último, entre los métodos de producción de hidrógeno, el directo del agua de mar es el más conveniente ya que se puede observar que necesita de voltajes muy bajos para alcanzar sobrepotenciales óptimos para la reacción de evolución de hidrógeno. Así mismo, dado que el agua dulce es escasa se plantea usar el agua de mar como electrolito por su abundancia en el planeta.

vii. CONCLUSIONES

Con base a los objetivos planteados en este trabajo, la investigación bibliográfica realizada y a las comparaciones realizadas se puede decir:

- El electrolizador directo del agua de mar es una tecnología atractiva para la producción de hidrógeno.
- El electrocatalizador escogido sería el híbrido de Ni-NiO-Cr₂O₃ y con un ánodo NiFe/NiSx-Ni en agua de mar.
- El método de producción de hidrógeno sería electrólisis directa del agua de mar, utilizando una celda solar como fuente de energía.
- Considerando una alta durabilidad y eficiencia, el sistema escogido sería de la siguiente manera: un sistema integrado utilizando una celda fotovoltaica que le suministre la energía necesaria a un electrolizador que funcione directamente con el agua de mar (DES) combinado con el electrocatalizador de Ni-NiO-Cr₂O₃ y un ánodo de NiFe/NiSx-N.

REFERENCIAS

- [1] Aguado Molina Roque, José Luis Casteleiro Roca, Esteban Jove Pérez, Francisco Zayas Gato, Héctor Quintián Pardo y José Luis Calvo Rolle. *Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica*. Servicio de Publicaciones, 2021. <https://doi.org/10.17979/spudc.9788497497985>.
- [2] Fundación Hidrógeno Aragón y SEAS, Estudios Superiores Abiertos S.A. (2008). *Tecnologías de Hidrógeno y pilas de combustible*. SEAS, S.A.
- [3] Henry, D. J., & Heinke, G. W. (1996). *Environmental Science and Engineering* (2nd ed.). Pearson.
- [4] Mohammed-Ibrahim, Jamesh, y Harb Moussab. *Recent Advances on Hydrogen Production through Seawater Electrolysis. Materials Science for Energy Technologies* 3 (1 de enero de 2020): 780-807. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.005>.
- [5] (IEA 2002, OECD, IEA and Eurostat, 2005).
- [6] Arancibia Bulnes, C. y Best y Brown, R. (2010). *Energía del Sol. Ciencia - Academia Mexicana de Ciencias*, 61(2), 10-17.
- [7] EcuRed. (2021). *Hidrógeno - EcuRed*. <https://www.ecured.cu/Hidr%C3%B3geno>
- [8] Kaltschmitt, M., Streicher, W. & Wiese, A. *Renewable Energy: Technology, Economics and Environment*. 564 (Springer-Verlag, 2007).
- [9] Rifkin, J. *The Hydrogen Economy*. 304 (Tarcher, 2002).
- [10] AOP. (2020, 22 septiembre). *Hidrógeno verde, azul, renovable, de bajas emisiones. Claves del papel del hidrógeno en la transición energética*.
- [11] Florida Solar Energy Center. (2017, 1 enero). *Hydrogen Basics - Solar Production*. www.fsec.ucf.edu. <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production-solar.htm>

- [12] Houaijia, A., Breuer, S., Thomey, D., Brosig, C., Säck, J. P., Roeb, M., & Sattler, C. (2014). Solar Hydrogen by High-temperature Electrolysis: Flowsheeting and Experimental Analysis of a Tube-type Receiver Concept for Superheated Steam Production. *Energy Procedia*, 49, 1960–1969. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.208>
- [13] Atl. (2008, 13 mayo). *Propiedades físicas del agua*. http://www.atl.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=293:fisica&catid=72:ciencias-naturales&Itemid=480
- [14] Dardel, F. (2016, 6 septiembre). *Agua de mar*. Dardel.info. http://dardel.info/IX/other_info/sea_water_ES.html
- [15] Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2012). *Termodinámica* (7.a ed.). McGraw-Hill Education.
- [16] D'Amore-Domenech, R., Santiago, Ó., & Leo, T. (2020). Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 133, 110166. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110166>
- [17] Morante, J., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). *Hidrógeno: Vector energético de una economía descarbonizada* (2.a ed., Vol. 1). Fundación Naturgy.
- [18] Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Revista Tecnología en Marcha*, 28, 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>
- [19] Durning, E. (2018). *Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories* (3rd ed.). Elsevier Science.
- [20] *Corrosión | Textos Científicos*. (s. f.). Textos Científicos. Recuperado 20 de septiembre de 2021, de <https://www.textoscientificos.com/quimica/corrosion>
- [21] Fernández Domene, R. M.; Sánchez Tovar, R.; Lucas Granados, B. y García Antón, J. (2018). *Corrosión*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de Valencia
- [22] Dingenen, F. y Verbruggen, S. W. (2021). Tapping hydrogen fuel from the ocean: A review on photocatalytic, photoelectrochemical and electrolytic splitting of seawater. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110866>
- [23] Wan, G., Freeland, J. W., Kloppenburg, J., Petretto, G., Nelson, J. N., Kuo, D. Y., Sun, C. J., Wen, J., Diulus, J. T., Herman, G. S., Dong, Y., Kou, R., Sun, J., Chen, S., Shen, K. M., Schlom, D. G., Rignanes, G. M., Hautier, G., Fong, D., Suntivich, J. (2021). Amorphization mechanism of SrIrO₃ electrocatalyst: How oxygen redox initiates ionic diffusion and structural reorganization. *Science Advances*, 7(2). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc7323>
- [24] Kotrel, Stefan; BrUninger, Sigmar (2008). *Electrocatalisis industrial; Manual de catálisis heterogénea*. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0103 . ISBN 978-3527312412.
- [25] Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. Pergamon June 1, 2010, pp 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- [26] Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Chang, K.-C.; Uchimura, M.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li+-Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science* (80-.). 2011, 334 (6060),1256–1260. <https://doi.org/10.1126/science.1211934>

- [27] Amikam G, et al., Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.082https://www.aop.es/blog/2020/09/22/claves-hidrogeno-transicion-energetica/>
- [28] Delpisheh M et al., Desalinated water and hydrogen generation from seawater via a desalination unit and low temperature electrolysis using a novel solar-based setup, *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.215>
- [29] Khan, M. A., Al-Attas, T., Roy, S., Rahman, M. M., Ghaffour, N., Thangadurai, V., Larter, S., Hu, J., Ajayan, P. M., & Kibria, M. G. (2021). Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem? *Energy & Environmental Science*, 14(9), 4831–4839. <https://doi.org/10.1039/d1ee00870f>
- [30] Abdel-Aal, H. K., Zohdy, K. M., & Abdel Kareem, M. (2010). Hydrogen Production Using Sea Water Electrolysis. *The Open Fuel Cells Journal*. Published. <https://doi.org/10.2174/1875932701003010001>
- [31] Chengzhong, W., Mingze, Z., Zhengyi, C., Ping, Z., Yunqing, C., Xiaoyong, X., Chunxiang, X., & Zongyou, Y. (2021, 15 agosto). *Heterogeneous bimetallic sulfides based seawater electrolysis towards stable industrial-level large current density*. ScienceDirect. Recuperado 15 de octubre de 2021, de <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337321001971>
- [32] Zhao, L., Beibei, H., Zhiyi, L., Wanbing, G., Yuanyuan, L., Changjiang, S., Liang, C., & Subhash, C. (2021, 15 octubre). *Efficiency and stability of hydrogen production from seawater using solid oxide electrolysis cells*. ScienceDirect. Recuperado 20 de octubre de 2021, de <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261921008308>
- [33] Nohlen, D. (2014). *Ciencia política comparada: El enfoque histórico-empírico* (1° ed; 1° imp ed.). Editorial Universidad de Granada.
- [34] Sarno, M., Ponticorvo, E., & Scarpa, D. (2020, 1 febrero). *Active and stable graphene supporting trimetallic alloy-based electrocatalyst for hydrogen evolution by seawater splitting*. ScienceDirect. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106647>
- [35] Zheng, J., Zhao, Y., Xi, H., & Li, C. (2018). Seawater splitting for hydrogen evolution by robust electrocatalysts from secondary M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo) incorporated Pt. *RSC Advances*, 8(17), 9423–9429. <https://doi.org/10.1039/c7ra12112a>
- [36] Li, H., Tang, Q., He, B., & Yang, P. (2016). Robust electrocatalysts from an alloyed Pt–Ru–M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo)-decorated Ti mesh for hydrogen evolution by seawater splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(17), 6513–6520. <https://doi.org/10.1039/c6ta00785f>
- [37] Kuang, Y., Kenney, M. J., Meng, Y., Hung, W. H., Liu, Y., Huang, J. E., Prasanna, R., Li, P., Li, Y., Wang, L., Lin, M. C., McGehee, M. D., Sun, X., & Dai, H. (2019). Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(14), 6624–6629. <https://doi.org/10.1073/pnas.1900556116>
- [38] Gao, S., Guo-Dong, L., Yipu, L., Hui, C., Liang-Liang, F., Yun, W., Yang, M., Wang, D., Wang, S., & Xiabin, Z. (2015, 28 enero). *Electrocatalytic H₂ production from seawater over Co, N-codoped nanocarbons*. *Nanoscale* (RSC Publishing). <https://doi.org/10.1039/C4NR04924A>
- [39] Liu, Z., Han, B., Lu, Z., Guan, W., Li, Y., Song, C., Chen, L., & Singhal, S. C. (2021). Efficiency and stability of hydrogen production from seawater using solid oxide electrolysis cells. *Applied Energy*, 300, 117439. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117439>