



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Simulación de un sistema micro-CHP con pila de combustible HT-PEM utilizando amoniaco como fuente de hidrógeno

Simulation of a micro-CHP system with HT-PEM fuel cell using ammonia as hydrogen source

Autor

Cristina Escriche Martínez

Directores

Enrique Romero Pascual  
Jaime Soler Herrero

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2017

# Simulación de un sistema micro-CHP con pila de combustible HT-PEM utilizando amoníaco como fuente de hidrógeno

## Resumen

Con el presente trabajo se pretende realizar el análisis de la viabilidad técnica de un sistema  $\mu$ -CHP basado en el empleo de amoníaco como materia prima para alimentar una pila HT-PEM con objeto de obtener electricidad y calor. El modelo de la pila de combustible se integra con un sistema de combustión y tratamiento de metano, para suministrar la energía necesaria a la reacción de descomposición de amoníaco. La pila es capaz de entregar 1 kW de potencia eléctrica, mientras que la red de intercambiadores de calor del sistema permite el aprovechamiento de la energía sobrante de las corrientes a altas temperaturas para calentar un circuito de agua y producir agua caliente sanitaria (ACS).

Para ello se modela el sistema empleando la herramienta de software AspenOne HYSYS®, que es capaz de simular la operación de cada uno de los componentes del sistema  $\mu$ -CHP, realizar los cálculos pertinentes de balances de materia y energía en base a datos termodinámicos y presentar los resultados.

La metodología empleada parte de la identificación de los elementos que intervienen en el sistema y de los parámetros y ecuaciones que describen el comportamiento de la pila de combustible, que son tomados de los trabajos previos de Enrique Romero y Jaime Soler. De esta forma se propone un primer modelo preliminar en el software y se estudia el comportamiento del sistema  $\mu$ -CHP, comparando distintos modos de operación, y así se comprueba la viabilidad técnica del mismo. Posteriormente se estudia la optimización del sistema, empleando para ello el método *Pinch* y variando algunos parámetros del sistema. Se proponen diferentes rediseños de la red de intercambiadores de calor y se escoge aquél que se considera óptimo desde un punto de vista exergético y económico.

Una vez se ha determinado el mejor diseño del sistema, se presenta un presupuesto preliminar del mismo, en base a sus componentes. Para ello se ha realizado un estudio básico de cada componente, planteando su dimensionamiento y materiales, sin entrar en un diseño exhaustivo.



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D<sup>a</sup>. Cristina Escriche Martínez

con nº de DNI 76974415Q en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales, (Título del Trabajo)  
Simulación de un sistema micro-CHP con pila de combustible HT-PEM  
utilizando amoniaco como fuente de hidrógeno

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 26 de octubre de 2017

Fdo: Cristina Escriche Martínez

## Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar a mis tutores, Enrique Romero y Jaime Soler, por haberme ofrecido la oportunidad de realizar este trabajo y por su infinita paciencia y confianza.

A los profesores del Área de Motores Térmicos, por haber resuelto muchas de mis dudas, a pesar de que era una extraña para ellos.

A mis compañeros y mis amigos, por haberme apoyado y acompañado durante estos cuatro años. En especial a Iván, por soportar mis quejas y desmotivaciones y por estar siempre ahí para escucharlas; a Jaime, por darme apoyo cuando lo necesito; y a Mario, por ayudarme siempre a ser feliz.

A mi madre, por ser el soporte de mi vida, no estaría aquí de no ser por ella. Y a mi hermano, por darme los empujones que necesito (aunque a veces empuje demasiado fuerte).

# Índice

1. Introducción .....	6
1.1. Objeto del trabajo .....	6
1.2. Antecedentes .....	6
1.3. Alcance del trabajo .....	7
2. Fundamentos teóricos .....	8
2.1. Pilas de combustible. Pilas tipo PEM.....	8
2.2. Sistemas micro-CHP .....	10
2.3. Amoníaco como materia prima para la producción de hidrógeno .....	11
2.4. Optimización mediante el método <i>Pinch</i> .....	13
2.5. Herramienta AspenOne HYSYS® .....	13
3. Descripción del sistema $\mu$ -CHP. Componentes principales.....	14
3.1. Reactor de descomposición. Obtención de amoníaco a partir de hidrógeno .....	15
3.2. Columna de adsorción de trazas de amoníaco. Sistema de adsorción-recuperación .....	16
3.3. Combustor de metano.....	16
4. Modelado del comportamiento de la pila tipo HT-PEM.....	17
4.1. Ecuaciones para el modelado del ánodo y el cátodo.....	17
4.3. Definiciones de eficiencias .....	18
4.2. Potencia entregada por la pila .....	19
5. Respuesta del sistema. Diseño de la red de intercambiadores.....	19
5.1. Caso base.....	20
5.2. Rediseño del caso base .....	23
5.3. Optimización .....	23
5.3.1. Metano mínimo sobre el caso base .....	23
5.3.2. Rediseño de la red de intercambiadores para metano mínimo .....	25
5.4. Conclusiones.....	26
6. Presupuesto del sistema $\mu$ -CHP .....	27
7. Conclusiones del trabajo .....	27
8. Bibliografía.....	30

# 1. Introducción

## 1.1. Objeto del trabajo

El presente trabajo realiza un estudio en fase de investigación aplicada mediante la simulación de un sistema preliminar  $\mu$ -CHP (generación combinada de electricidad y calor) con una pila de hidrógeno de tipo HT-PEM (membrana de intercambio protónico de alta temperatura), capaz de producir 1 kW de potencia eléctrica, a la par que agua caliente sanitaria (ACS).

El trabajo se sitúa en el contexto del cambio climático y de los esfuerzos globales por evitar su avance, plasmados en la creación de organismos y directivas, como el Protocolo de Kyoto (1997) o los Acuerdos de París (2015). Frente a esto, la Unión Europea ha adoptado un fuerte compromiso para conseguir liderar la transición hacia las energías limpias y hacia un modelo económico global más energéticamente sostenible. Se requiere no sólo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, sino también alcanzar la independencia energética de los combustibles fósiles, tanto por razones medioambientales, como por razones político-económicas.

La llamada economía del hidrógeno promueve esta sustancia como alternativa a los combustibles fósiles, debido a que no se producen compuestos contaminantes durante su uso. Sin embargo, y a pesar del potencial del hidrógeno como vector de energía, todavía no se ha logrado implementar eficientemente esta alternativa. Actualmente, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es limitada, y además existen ciertos riesgos de seguridad durante su almacenamiento y transporte que han de ser más estudiados.

Para fomentar la investigación científica y tecnológica en cuanto a hidrógeno y pilas de combustible, se han creado varias organizaciones, como son la Plataforma Tecnológica Europea de Hidrógeno y Pilas de Combustible [1], o el Centro Nacional de Hidrógeno (CNH2) en España [2] y la Fundación para el desarrollo de nuevas tecnologías del hidrógeno en Aragón [3]. Igualmente, existen documentos, como "Visión 2050" [4], que pretenden sentar las bases de la economía del hidrógeno para un futuro próximo.

## 1.2. Antecedentes

La realización del presente trabajo parte de la línea de investigación de los profesores de la Universidad de Zaragoza e investigadores del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) Enrique Romero y Jaime Soler, quienes en su artículo "*Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol*" [5] propusieron un sistema micro CHP basado en una pila HT-PEM con reformado de metanol, sistema que posteriormente fue objeto de mejora y optimización por medio del Proyecto de Fin de Carrera de Juan Escartín [6].

De estos trabajos se toman las siguientes premisas: la estructura principal del sistema CHP, compuesto en general por la pila de combustible, reactor de reformado (que en este trabajo será sustituido por un reactor de descomposición de amoníaco), combustor y la red de

intercambiadores de calor; y la estructura en concreto de la pila de combustible, así como las condiciones de operación, que son básicamente las mismas que las del trabajo de Romero-Soler [5].

Sin embargo, el presente trabajo dota de una notable novedad al sistema que propusieron: la sustitución del reformado de metanol por la descomposición de amoníaco como método de obtención de hidrógeno.

### 1.3. Alcance del trabajo

Con este trabajo se pretende demostrar la viabilidad técnica de un sistema  $\mu$ -CHP basado en una pila de combustible tipo HT-PEM, con amoníaco como materia prima para la producción de hidrógeno. Una vez demostrada esta viabilidad, se pretende optimizar el sistema, ofreciendo un presupuesto preliminar del mismo.

Para ello se va a emplear un software de simulación de procesos químicos industriales, AspenOne HYSYS®. En este sentido, simular quiere decir construir en el software un posible modelo de lo que sería el sistema físico, introduciendo unos datos y sometiéndolo a unas condiciones determinadas y comprobando los resultados obtenidos, con objeto de compararlos entre sí.

El paso previo a la simulación en sí es conocer los equipos que se van a necesitar, y las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de la pila, así como los parámetros empleados (temperaturas de operación, presiones, etc.), que son datos extraídos de la bibliografía consultada. Una vez determinada esta primera parte, se procede a simular en el software el primer caso base del sistema, para estudiar su comportamiento frente a diferentes condiciones de operación. Teniendo esta primera información, se estudia la optimización del sistema. Se pretende escoger el mejor diseño, en base a los casos estudiados. Por último, se estima el coste que podría tener.

En base a este procedimiento, la memoria del trabajo se estructura de la siguiente forma:

- El apartado 2 presenta los fundamentos teóricos en los que se basa el trabajo, hablando sobre las pilas de combustible, las tecnologías de producción de electricidad y calor combinado, el amoníaco como vehículo de hidrógeno, y realiza un breve repaso al método *Pinch* y al software AspenOne HYSYS®.
- El apartado 3 muestra el diseño general del sistema  $\mu$ -CHP, los equipos que intervienen y cómo, salvo la pila de combustible, de la cual se habla extensamente en el siguiente apartado.
- En el apartado 4 se explica el comportamiento de la pila tipo HT-PEM y qué ecuaciones matemáticas rigen el funcionamiento tanto del ánodo como del cátodo. Se habla también de la potencia entregada y de las eficiencias de la pila y del sistema.
- En el apartado 5 se entra ya en el trabajo de simulación. Se presenta la metodología seguida y se explica para cada una de las simulaciones realizadas los resultados obtenidos, comparándolos con gráficos.
- El apartado 6 muestra el presupuesto preliminar del sistema.
- Y por último el apartado 7 presenta las conclusiones generales del trabajo.

Como apoyo a la información presentada en la memoria se han realizado distintos anexos.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1. Pilas de combustible. Pilas tipo PEM.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en electricidad obteniendo, como subproductos de la reacción, agua y calor. Las pilas de hidrógeno combinan hidrógeno y oxígeno para dar lugar a electricidad y agua.

Las ventajas de estos dispositivos son que no están termodinámicamente limitados en su rendimiento, a diferencia del ciclo de Carnot, que limita al resto de máquinas térmicas. La producción de electricidad se llevará a cabo siempre que no se acaben ni el combustible ni el oxígeno suministrado. Además, este tipo de dispositivos es respetuoso con el medio ambiente, puesto que no genera contaminantes sino sólo agua. A diferencia de las pilas convencionales, las pilas de combustible no necesitan recargarse, pero sí precisan de alimentación de forma continua y presentan una mayor densidad energética que las pilas convencionales.

Por estas características, las pilas de combustible son usadas en automóviles, generación de electricidad en lugares remotos, fuentes de electricidad portátiles para pequeños dispositivos electrónicos, etc.

Las reacciones que tienen lugar en la pila de combustible son reacciones de reducción de oxidante y oxidación de un combustible. Sin embargo, los distintos tipos de pilas de combustible se clasifican según las semi-reacciones que tengan lugar en el cátodo y ánodo, la temperatura de operación, el estado del electrolito y el tipo de combustible empleado. Actualmente existen 6 grandes tipos de pilas de combustible: de óxido sólido (SOFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de membrana de intercambio de protones (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de metanol directo (DMFC) y alcalinas (AFC) [7] [8]. Las pilas tipo PEM y tipo SO son las que más prometen una temprana aplicación en el mercado [9], aunque las pilas de óxido sólido trabajan a temperaturas muy elevadas, mientras que las PEM lo hacen a valores muy inferiores, más seguros y prácticos en instalaciones en edificios y viviendas. En este trabajo se va a emplear una pila de hidrógeno polimérica.

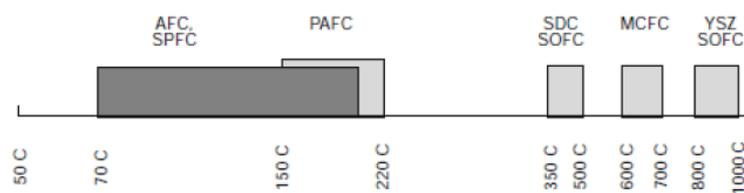


Figura 1 Temperaturas de operación de los distintos tipos de pilas de combustible (SPFC, del inglés *Solid Polymer Fuel Cell*, es otra forma de denominar a las pilas tipo PEM. Fuente: *Fuel Cell Handbook* [10].

Las pilas tipo PEM, conocidas como pilas de membrana de intercambio de protones, o de membrana polimérica (en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), se caracterizan por usar hidrógeno como combustible, y una membrana de polímero de fase sólida como electrolito. Este hidrógeno se introduce en el ánodo, produciéndose su oxidación. Los protones  $H^+$  atraviesan el electrolito y se juntan con  $O_2$  que se introduce por el lado del cátodo, para dar lugar a agua pura. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda son las siguientes:

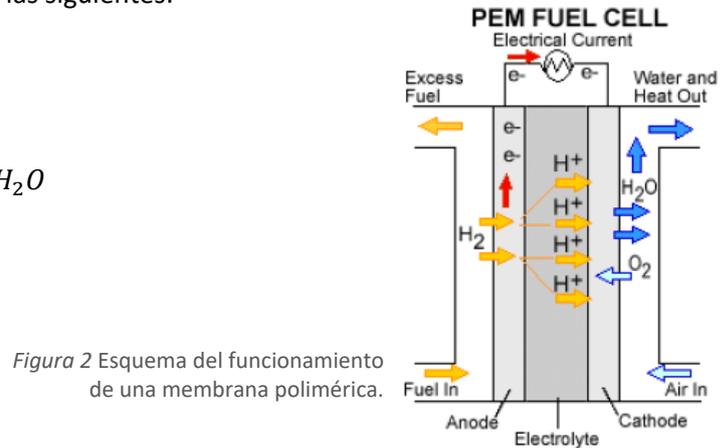
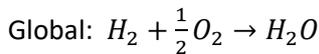
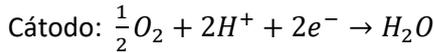
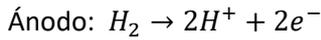


Figura 2 Esquema del funcionamiento de una membrana polimérica.

Se trata de dispositivos de alta eficiencia, de hasta un 60% [11], que operan a temperaturas relativamente bajas, por debajo de los 100°C (típicamente de 60-80°C) [10]. Sin embargo, las pilas tipo PEM convencionales presentan varios inconvenientes: una deficiente actividad de electrocatálisis; envenenamiento del catalizador debido a las impurezas que acompañan al combustible (especialmente  $CO$ ) y que tienden a absorberse en los centros activos del catalizador, reduciendo la eficiencia de la pila; facilidad de inundación del electrodo debido a la existencia de agua líquida; y la necesidad un sistema complejo de refrigeración, que resulta en una disminución de la eficiencia total de la pila [12]. Por tanto, las pilas tipo PEM requieren una exigente y dificultosa gestión de la humedad y el calor, ya que tanto un exceso como un déficit perjudican las propiedades de la membrana. Para que la humedad sea adecuada la pila debe operar en un rango de temperaturas que sin embargo fomenta la existencia de ppm de  $CO$ . Para minimizar el efecto del  $CO$ , las temperaturas de operación deben ser mayores que 120°C [10].

Estos problemas que presentan las pilas tipo PEM convencionales se solucionan con el desarrollo de pilas tipo PEM de alta temperatura (HT-PEM), cuyos materiales eliminan la necesidad de humidificación de la pila. Con temperaturas por encima de los 100°C ya no existe agua líquida, y se simplifican los sistemas de refrigeración. Las altas temperaturas de operación atenúan el envenenamiento por  $CO$ , además de favorecer el empleo del dispositivo en sistemas CHP, al proporcionar calor de mayor calidad. Por otra parte, un incremento en la temperatura de operación reduce la resistencia óhmica del electrolito y acelera la cinética de la reacción en los electrocatalizadores. Además, se reducen las limitaciones en el transporte de masa, resultando en un aumento para la eficiencia de la pila [10].

Tabla 1 Cuadro comparativo entre las pilas tipo PEM de baja temperatura (LT-PEMFC) y las de alta temperatura (HT-PEMFC). Fuente: *Fuel Cell Today* [13].

	<b>LT-PEMFC (PEM convencionales)</b>	<b>HT-PEMFC</b>
Temperatura de operación	80-100°C	Hasta 200°C
Electrolito	Necesita alta humedad	Con base de mineral ácido
Carga de Pt	0,2-0,8 mg/cm <sup>2</sup>	1,0-2,0 mg/cm <sup>2</sup>
Tolerancia al CO	<50 ppm	1-5% vol. (10.000-50.000 ppm) [14]
Tolerancia a otras impurezas	Baja	Alta
Densidad de energía	Mayor	Menor
Arranque en frío	Sí	No
Gestión de aguas	Compleja	Ninguna

No obstante, no todo son ventajas para las pilas HT-PEM: el funcionamiento a altas temperaturas permite que la pila ceda mayores corrientes, pero a cambio compromete los materiales de la pila, que han de soportar mejor el funcionamiento a temperaturas más altas. Igualmente, se puede producir una importante degradación del electrolito. Además, en las HT-PEM el tiempo de arranque de la pila es mayor [15].

Los principales contaminantes de las pilas PEM son el monóxido de carbono y el azufre. Entre otros contaminantes a tener en cuenta se encuentran el amoníaco (degradación de la membrana), metales alcalinos (envenenamiento del catalizador y degradación de la membrana), partículas e hidrocarburos pesados (envenenamiento del catalizador y obstrucción).

Se han hecho diferentes estudios sobre las pilas de óxido sólido (SOFC) alimentadas con amoníaco, si bien se requiere trabajar a muy altas temperaturas. Otros tipos son las pilas alcalinas de amoníaco directo, pilas de hidracina directa y las pilas de amoníaco-borano [16]. Sin embargo, estos dispositivos generan como productos, además de agua, óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), que son tóxicos y peligrosos para la atmósfera, ya que forman el smog fotoquímico. El amoníaco no puede ser usado directamente en las pilas tipo PEM, pero sí que puede emplearse como fuente para la producción de hidrógeno [17].

## 2.2. Sistemas micro-CHP

La producción descentralizada de electricidad y calor combinados (CHP, en inglés, *Combined Heat and Power*) es una tecnología que está cobrando cada vez más importancia, con vistas a la mejora de la eficiencia energética, la seguridad en el abastecimiento energético y la reducción de emisiones de  $CO_2$ . Dentro de los esfuerzos europeos por cumplir con los objetivos fijados para 2020, y más tarde para 2050, con respecto a energías renovables, eficiencia energética y emisiones, se han promulgado ciertas directivas que animan al desarrollo e instalación de los sistemas CHP, como son la Directiva europea de Rendimiento Energético en Edificios (2010) y la Directiva europea de Eficiencia Energética (2012) [18].

Estos sistemas se emplean tanto en aplicaciones industriales como en edificios públicos, vecindarios y usuarios domésticos. Los sistemas  $\mu$ -CHP son especialmente indicados para casas

unifamiliares, pequeños edificios y PYMEs. Por lo tanto, al estar implementados en edificios o comunidades, se enfrentan a la problemática de manejar las diferencias entre producción y demanda cambiante de electricidad y calor.

Las ventajas de los sistemas  $\mu$ -CHP son la elevada eficiencia de conversión, los bajos requerimientos de mantenimiento, bajos niveles de ruido y vibraciones para instalaciones a nivel usuario doméstico, y bajas emisiones a la atmósfera. Sin embargo, su adecuado funcionamiento y eficiencia dependen en gran medida del correcto dimensionamiento del sistema.

Kuhn y otros [19] señalan que existen diferentes técnicas para la generación de electricidad en sistemas  $\mu$ -CHP: motores de combustión interna, motores Stirling, microturbinas, y pilas de combustible.

Los motores de combustión interna, como son los de diésel o los de gas, unidos a un generador, permiten un amplio rango de producción de electricidad, así como de elección del combustible empleado. Este tipo de sistemas se recomiendan para uso continuo en grandes edificios. Como inconveniente, se trata de un sistema ruidoso, además de que según el combustible se generan contaminantes, como  $CO_2$  y  $SO_2$ .

Las microturbinas presentan como ventajas que son silenciosas, pequeñas y apenas tienen emisiones, comparados con los motores de combustión interna. Sin embargo, tienen baja eficiencia, especialmente a cargas parciales, presentan dificultades para adaptarse a los cambios de la demanda, y los costes de capital y mantenimiento son elevados, si bien se han ido abaratando con los años. Por este motivo, no son aplicables a usos residenciales.

Los motores Stirling son motores de combustión externa no explosiva. Por tanto, son silenciosos, y tienen bajos niveles de emisiones, requieren poco mantenimiento y pueden usar casi cualquier tipo de combustible. Sin embargo, tienen baja eficiencia (del orden de 25-30% con gas natural, y del 15% empleando biomasa [19]). Se emplean generalmente como sistema de apoyo para uso residencial.

Las pilas de combustible son una alternativa de alta eficiencia energética (hasta un 45-55% [19]), incluso a cargas parciales, y que genera cero emisiones a la atmósfera, si se emplea hidrógeno puro como combustible. Al no contener partes móviles, no sufren estrés mecánico y por tanto necesitan menos mantenimiento. Son silenciosas, fiables, modulares, flexibles en cuanto al combustible empleado y se adaptan rápidamente a los cambios de la demanda de electricidad y calor. Además, debido a la reacción exotérmica que se produce en ellas, generan calor aprovechable de calidad. La principal desventaja de esta tecnología es que todavía necesita de avances que faciliten su instalación y abaraten costes.

De acuerdo con un estudio llevado a cabo por la consultora de energía Delta 3 E [20], los sistemas CHP para uso residencial con pilas de combustible sobrepasaron, por primera vez en 2012, las ventas de los CHP basados en motores de combustión convencionales, llegando a un 64% de las ventas globales [21].

### 2.3. Amoníaco como materia prima para la producción de hidrógeno

El principal inconveniente del hidrógeno como combustible de las pilas tipo PEM es su dificultad de almacenamiento y transporte. Por esa razón se han estudiado diferentes

alternativas para la producción *in situ* de hidrógeno. La más extendida es el reformado catalítico de combustibles hidrocarbonados, como el gas natural o el metanol.

Sin embargo, el uso de hidrocarburos entraña múltiples inconvenientes. En especial, la existencia de altas cantidades de  $CO$  obtenidas en el proceso provoca el envenenamiento del electrocatalizador, aumentando la polarización de la pila y reduciendo así su eficiencia. Para poder llevar el  $CO$  a niveles de ppm aceptables por la pila (las PEM convencionales no soportan más de 50 ppm) es necesario añadir equipos que hacen que el sistema completo sea complejo, voluminoso y caro.

Estudios anteriores [6] [22] han investigado métodos de reformado de metano y otros hidrocarburos, como metanol o etanol, para la producción de hidrógeno libre de  $CO$ . Sin embargo, este tipo de combustibles sigue teniendo un importante inconveniente, ya que se produce  $CO_2$  asociado con el hidrógeno, que si bien no constituye un contaminante para la pila tipo PEM (actúa como diluyente), es un compuesto indeseable por tratarse de un gas de efecto invernadero.

En consecuencia, se proponen métodos alternativos para la obtención de  $H_2$ . Uno de ellos es el empleo de amoníaco como materia prima para la producción de hidrógeno [17] [23]. Por una parte, el amoníaco presenta una ventaja en cuanto a almacenamiento de hidrógeno, ya que tiene un contenido en peso del 17,3% de  $H_2$ , superior a cualquier otra estrategia estudiada de almacenamiento. Este hidrógeno es liberado del amoníaco mediante su descomposición en  $H_2$  y  $N_2$ . Por otra parte, la ausencia de carbono en el amoníaco evita la creación de productos indeseados de  $CO_x$ .

El  $NH_3$  es más sencillo de transportar que el hidrógeno, además de que su producción está muy extendida industrialmente, por lo que se puede obtener a bajos precios. Por lo tanto, se trata de una solución mucho más eficiente y barata que la producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno comprimido o criogenizado. Existen distintas formas de almacenar  $NH_3$ , la más común siendo amoníaco puro líquido presurizado a temperatura ambiente y 8-10 bar [24], con una pureza típica de 99,9% [25].

Sin embargo, hay que tener en cuenta los nuevos inconvenientes que surgen con este compuesto: problemas de seguridad derivados del uso de amoníaco, puesto que es tóxico, aunque detectable por los humanos en concentraciones de sólo 1 ppm. Sería un problema, por ejemplo, una fuga de amoníaco en el tanque de almacenamiento, si bien existen soluciones preventivas [26].

Por otra parte, está comprobado que la presencia de ciertas concentraciones de  $NH_3$  reduce la actividad de las pilas tipo PEM convencionales, debido a que se produce envenenamiento de la membrana y a que el amoníaco se adsorbe en la superficie del electrocatalizador (comúnmente de Pt), ocupando centros activos para la adsorción del hidrógeno. Wang y cols. [27] comprobaron que la concentración límite de amoníaco que soporta la pila es muy baja, de 0,1 ppm. Valores por encima de esa concentración (5 veces superior) causan una significativa pérdida de voltaje en la pila. Los efectos del amoníaco sobre el catalizador pueden revertirse bajo determinadas condiciones; por el contrario, y aunque el proceso de envenenamiento de la membrana es lento, a diferencia del envenenamiento con  $CO$ , también puede revertirse de forma parcial mucho más lentamente, y los efectos se consideran permanentes [28].

En las pilas tipo HT-PEM, el empleo de altas temperaturas puede dificultar la adsorción y cubrimiento de la superficie del catalizador, como ocurre con el  $CO$ , permitiendo así la entrada de mayores concentraciones de amoníaco. Sin embargo, esto no quiere decir que el efecto sobre la membrana sea menos perjudicial. Por esta razón, las pilas HT-PEM emplean membrana de polibenzimidazol (PBI), desarrollada por la empresa BASF, que llevó a cabo un estudio en el que afirmaba que estas membranas pueden admitir cierta concentración (no especificada) de amoníaco sin que su rendimiento se vea afectado significativamente [29].

Sin embargo, debido a la controversia existente en cuanto a la tolerancia al  $NH_3$  en las pilas tipo HT-PEM, se propone la eliminación completa o casi completa de esta sustancia antes de entrar al ánodo.

## 2.4. Optimización mediante el método *Pinch*

Para realizar un correcto aprovechamiento de la energía, el sistema  $\mu$ -CHP cuenta con una red de intercambiadores de calor. Por tanto, es aconsejable emplear algún método para la optimización de esta red, con objeto de emplear más eficientemente el calor sobrante, y de esta forma ahorrar capital.

El método de optimización que se emplea en este trabajo es el análisis *Pinch*. Esta metodología, aplicable tanto a procesos nuevos como ya existentes, minimiza el consumo de energía en procesos químicos industriales, mediante el cálculo de objetivos de energía termodinámicamente viables. El método consigue una reordenación de las corrientes calientes y frías disponibles entre sí, evaluando los requerimientos de calefacción o refrigeración que se necesiten de manera externa. Se alcanza así una minimización o bien del consumo de servicios externos, o bien de equipos de intercambio de calor. Por tanto, el método *Pinch* permite estudiar varias opciones de diseño del sistema, considerando tanto el coste de energía como el de inversión en equipos.

## 2.5. Herramienta AspenOne HYSYS®

La simulación del sistema  $\mu$ -CHP se realiza con el software Aspen HYSYS®, de Aspentech. Se trata de una herramienta para la simulación de procesos químicos industriales. El software incluye distintos equipos de ingeniería química, y cuenta con herramientas de cálculos matemáticos que permiten estimar las propiedades físicas y químicas de las corrientes, los balances de energía y materia, las reacciones y equilibrios químicos, etc. Además de la simulación de los procesos tanto en estado estacionario como dinámico, también cuenta con herramientas para el análisis económico. Debido a su flexibilidad, la posibilidad de estudiar diferentes caminos para realizar una misma función, así como por su interfaz intuitiva, se considera AspenOne HYSYS® como el software más adecuado para realizar este trabajo de simulación.

### 3. Descripción del sistema $\mu$ -CHP. Componentes principales

El sistema  $\mu$ -CHP ideado consta de tres partes diferenciadas: (1) un reactor de descomposición de  $NH_3$ ; (2) un equipo de adsorción-recuperación; (3) la pila de hidrógeno tipo HT-PEM; y (4) un combustor de  $CH_4$ . Además, se ha de tener en cuenta la red de intercambiadores de calor, que entrecruza corrientes frías y calientes entre sí para utilizar más eficientemente de la energía del sistema.

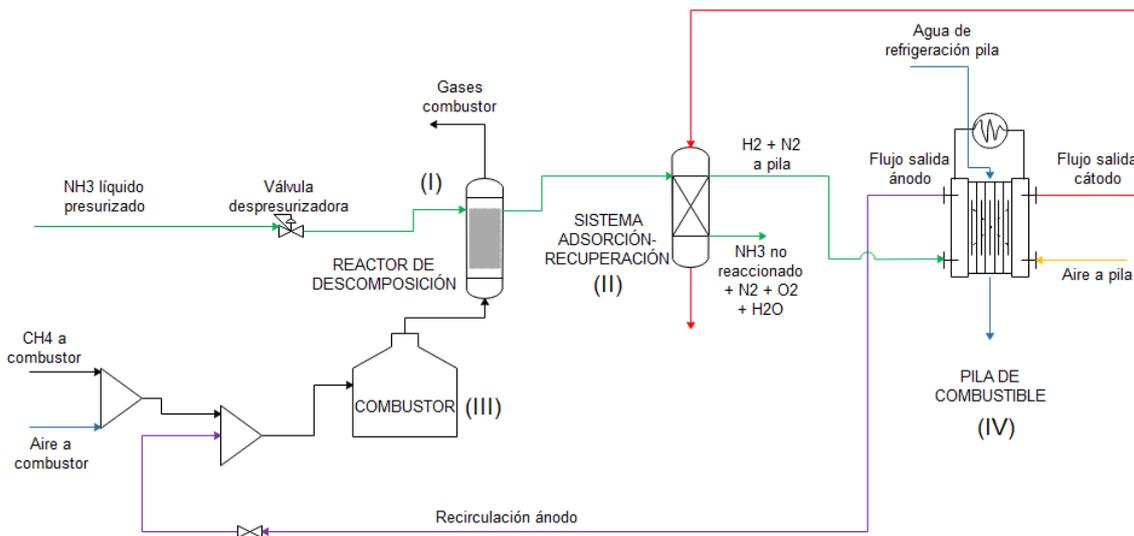


Figura 3 Esquema básico del sistema  $\mu$ -CHP y sus componentes principales.

La operación del sistema  $\mu$ -CHP es como sigue:

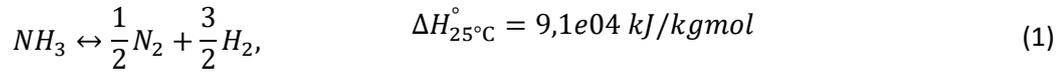
Se introduce amoniaco al reactor de descomposición (I) a  $450^\circ C$  para transformarse en sus componentes,  $H_2$  y  $N_2$ . El flujo de salida del reactor se hace pasar por una columna de adsorción (II) a la temperatura de operación de la pila, que retiene las partículas de amoniaco que hayan podido no reaccionar. Al tratarse esta reacción de descomposición de un proceso endotérmico, es necesario aportar energía al reactor, que le es proporcionada a través de la combustión de una corriente de metano con aire en un combustor (III). Los gases de combustión serán aprovechados para calentar otras corrientes.

A la pila de combustible (IV) entran dos corrientes y salen otras dos. La corriente de  $H_2$  de la salida del adsorbedor se introduce por el lado del ánodo a la temperatura de operación de la pila. La corriente de salida del ánodo, que todavía contiene  $H_2$ , se recircula al combustor para aumentar la eficiencia. Al cátodo se introduce una corriente de aire que ha sido previamente precalentada a la temperatura de pila. La corriente de salida del cátodo, que contiene en su mayoría el agua formada, se emplea para la desorción de  $NH_3$  (II) y para calentar otras corrientes.

Los productos del sistema son 1 kW de potencia eléctrica, dada por la pila de combustible, y agua caliente sanitaria (ACS) a  $60^\circ C$ . La cantidad de ésta, así como los puntos de obtención de la o las distintas corrientes de ACS dependen fundamentalmente de la red de intercambiadores diseñada y de las condiciones de operación.

### 3.1. Reactor de descomposición. Obtención de amoniaco a partir de hidrógeno

El amoniaco se descompone en nitrógeno e hidrógeno mediante una reacción de equilibrio endotérmica:



Se trata de una reacción de cinética lenta, que consigue altas conversiones a temperaturas de 450-500°C [27]. Según el libro “Fuel processing for fuel cells” [25], a 1 bar y 400°C, sólo quedan cantidades despreciables de amoniaco en la reacción, de acuerdo a la termodinámica. Chellappa y cols. [28] diseñan un reactor de amoniaco para la obtención de hidrógeno y afirman que el producto de la reacción típicamente contiene acerca de 2000 ppm de amoniaco residual. La Figura 4 muestra la simulación del equilibrio termodinámico en AspenOne HYSYS®. Como se puede comprobar, para una temperatura de reacción de 450°C aún quedan 2000 ppm de amoniaco sin reaccionar.

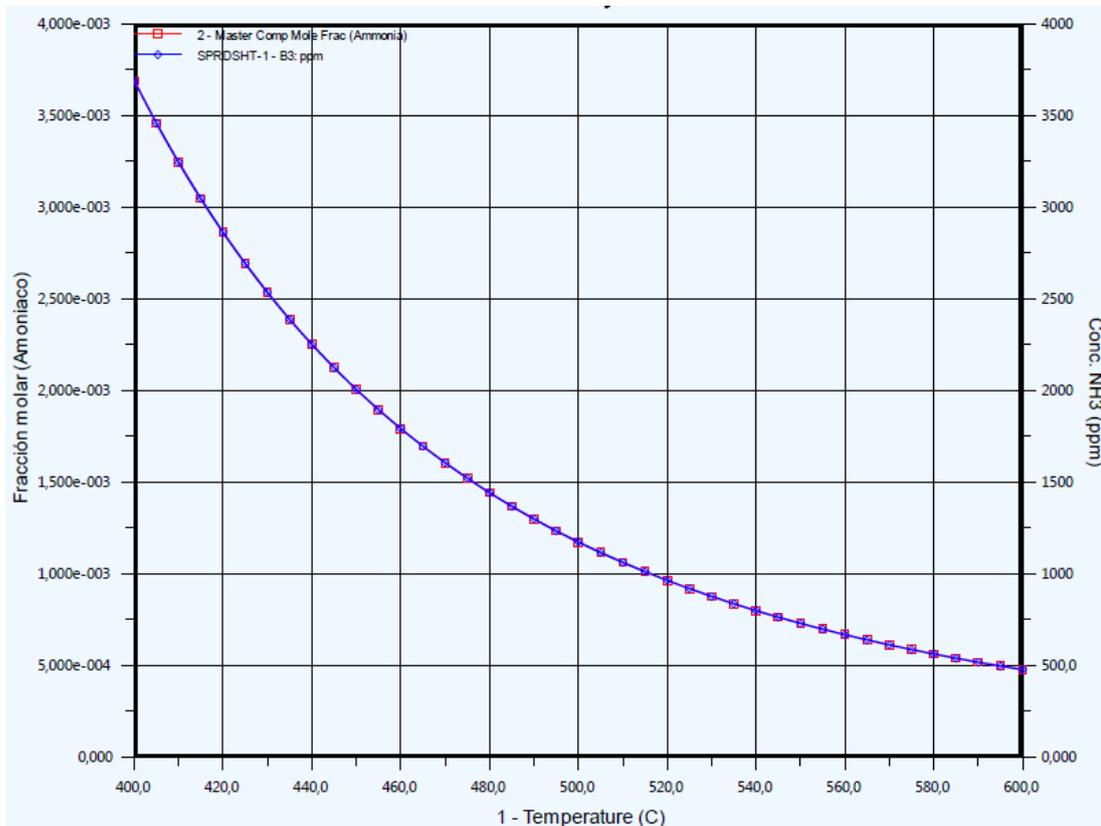


Figura 4 Contenido de NH<sub>3</sub> no reaccionado a la salida del reactor de descomposición, simulado en AspenOne HYSYS®.

La reacción se produce en un reactor de descomposición de amoniaco con lecho fijo. Los catalizadores comúnmente empleados son níquel, rutenio e iridio [25], aunque actualmente, los catalizadores de base de rutenio presentan la mayor actividad catalítica para la descomposición de amoniaco [23].

### 3.2. Columna de adsorción de trazas de amoniaco. Sistema de adsorción-recuperación

La separación de amoniaco de una corriente gaseosa se realiza tradicionalmente mediante destilación criogénica, pero este proceso es económico únicamente a gran escala. En cuanto a la absorción, tiene importantes inconvenientes, como los altos costes de capital o la dificultad de operatividad [29]. Se propone entonces un sistema de adsorción y recuperación para retener las trazas de amoniaco que quedan sin reaccionar.

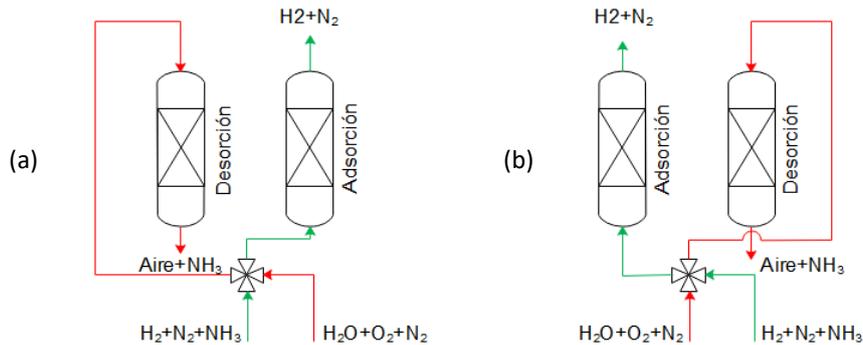


Figura 5 Esquema del funcionamiento del sistema de adsorción-recuperación de  $\text{NH}_3$ . En la figura (a) la corriente de salida del reactor de descomposición se introduce en una de las columnas para la adsorción de amoniaco sobre el catalizador, mientras que la corriente de salida del flujo del cátodo se introduce a contracorriente en la otra columna para la desorción del amoniaco del catalizador ya saturado sobre esa corriente. En la figura (b) la válvula de cuatro vías cambia y se invierte el proceso.

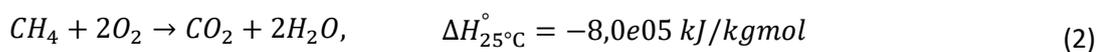
El sistema consta de dos columnas que operan a la vez, en una de ellas se produce la adsorción de amoniaco de la corriente de gases que sale del reactor de descomposición, mientras que en la otra se produce su desorción sobre la corriente de salida del cátodo de la pila. En ambas columnas el proceso ocurre a la temperatura de la pila, para evitar daños por choque térmico sobre el catalizador. Ambos procesos se intercambian de una columna a otra cuando se llega a la saturación del catalizador, mediante un sistema de válvulas, manteniendo así la continuidad del proceso.

Los catalizadores recomendados son zeolitas, por su alta capacidad de adsorción [29] [30].

### 3.3. Combustor de metano

Con objeto de aportar al reactor la energía necesaria, se incorpora un combustor catalítico, alimentado con metano puro y exceso de aire. La corriente de salida del ánodo, que contiene las trazas del combustible de la pila,  $\text{H}_2$ , que no fueron reaccionadas, se recicla también al combustor. Esto es así para aprovechar su energía y disminuir la temperatura de los gases de salida, al contener una importante cantidad de nitrógeno. La temperatura de operación del equipo depende de las condiciones de operación del sistema.

La reacción de combustión que tiene lugar es la siguiente:



El aire que se introduce al combustor se calcula proporcionalmente conforme al parámetro  $\lambda_{comb}$ , que establece la relación aire/metano. Con el valor de la unidad, esta relación corresponde a la estequiométrica, y valores superiores suponen un exceso de aire.

Los catalizadores comúnmente empleados son metales nobles como el paladio o el platino, aunque se están estudiando otras alternativas, como los óxidos metálicos [31].

## 4. Modelado del comportamiento de la pila tipo HT-PEM

### 4.1. Ecuaciones para el modelo del ánodo y el cátodo

Para el estudio del comportamiento de la pila se asume estado estacionario. Esta situación es válida para realizar aplicaciones de control, diseño del sistema y optimización, en tanto en cuanto que los procesos que ocurren en la pila ocurren casi instantáneamente [32].

Existen varios estudios que han determinado las ecuaciones semi-empíricas por las que se rige el comportamiento de la pila de combustible. Se ha escogido un área activa de celda de 45,16 cm<sup>2</sup>, la misma que emplearon los daneses Korsgaard y otros [32] [33] de la Universidad de Aalborg en sus experimentos. Romero-Pascual y Soler emplean los mismos valores que Korsgaard y determinan que se requieren 65 celdas para conseguir la potencia de pila requerida, de 1 kW<sub>e</sub> [5]. Los valores de las constantes y algunas de las ecuaciones empleados en el modelado de la pila pueden consultarse en el *Anexo 1*.

El equipo de la Universidad de Aalborg presenta un modelo semi-empírico para expresar el voltaje de la celda y el sobrepotencial del cátodo [33]:

$$V_{celda} = V_o - \eta_{act} - \eta_{\Omega} - \eta_{dif} \quad (3)$$

Donde  $V_o$  es el voltaje de circuito abierto, y  $\eta_{act}$ ,  $\eta_{\Omega}$  y  $\eta_{dif}$  son, respectivamente, los sobrepotenciales de activación, óhmico, y de difusión o de concentración. Estos sobrepotenciales, o polarizaciones, como también son llamados, se tratan de pérdidas de voltaje que suceden en la celda, disminuyendo el valor real respecto del potencial de equilibrio.

Las pérdidas por activación provienen de la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos. Depende, así pues, de los materiales de que están compuestos el electrolito y el metal del electrodo. Este tipo de sobrepotencial viene dado por la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = \frac{RT_{pila}}{4\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_o}{i_o}\right) \quad (4)$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente de la celda,  $i_o$  es la densidad de corriente de intercambio y  $\alpha$  corresponde al coeficiente de transferencia de la carga. Se tiene en cuenta que la polarización de activación del cátodo es dominante respecto de la del ánodo.

Las pérdidas óhmicas se dan como respuesta a las distintas resistencias eléctricas que ofrece la celda: resistencia iónica entre electrolito y electrodos, resistencia electrónica entre electrodos y colectores, y resistencia de contacto. Por otra parte, las pérdidas de difusión o de

concentración tienen que ver con el transporte de masa desde el electrolito hasta los electrodos. Ambos tipos de pérdidas son proporcionales a la densidad de corriente.

Por tanto, el potencial total de la una de las celdas de la pila puede expresarse como:

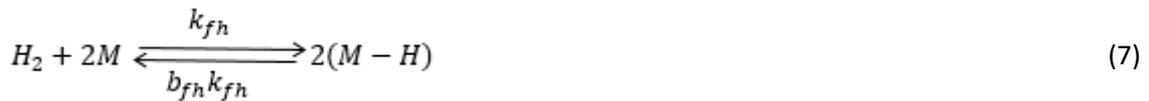
$$V_{celda} = V_o - \frac{RT_{pila}}{4\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_o}{i_o}\right) - R_{\Omega}i - \frac{R_{dif}i}{\lambda - 1} \quad (5)$$

Tal y como exponen Korsgaard y otros [33], el denominador del último término refleja la estequiometría del cátodo. Este término domina el resultado de la expresión. Esto indica que el sobrepotencial del cátodo tiene mayor importancia que el del ánodo.

Por tanto, para un sistema que cuenta con 65 celdas, el potencial de la pila se escribe como:

$$V_{pila} = [V_o - \eta_{ánodo} - \eta_{cátodo} - \eta_{\Omega}] \cdot n_{celdas} \quad (6)$$

Springer y otros [34] exponen las reacciones químicas que describen los fenómenos de electrooxidación, adsorción y desorción del hidrógeno en los electrodos. La ecuación (7) describe el proceso de disociación y adsorción/desorción del  $H_2$ , mientras que la ecuación (8) muestra la oxidación electroquímica del hidrógeno adsorbido:



La expresión (9) formula la ecuación cinética que describe el balance de la fracción de la superficie activa del catalizador cubierta con hidrógeno en el estado estacionario:

$$\rho \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = 0 = k_{fh} \cdot y_{H_2} \cdot p \cdot [1 - \theta_{H_2}]^n - b_{fh} \cdot k_{fh} \cdot \theta_{H_2}^n - i \quad (9)$$

Donde  $\theta_{H_2}$  representa la fracción de la superficie activa del catalizador cubierta por  $H_2$ ;  $y_{H_2}$  es la fracción molar de hidrógeno sobre la superficie del catalizador;  $p$  se trata de la presión de trabajo; y  $n$  es el orden del modelo cinético del ánodo, que se considera de 2, indicando que la etapa intermedia es de segundo orden en los sitios activos [6].

## 4.2. Definiciones de eficiencias

La eficiencia de la pila de combustible se define como la fracción entre la potencia eléctrica obtenida, dividida por la potencia teórica que es capaz de proporcionar:

$$\eta_{pila}(\%) = \frac{E_e}{E_t} \cdot 100 = \frac{V_{pila} \cdot i \cdot A_{celda}}{\frac{\Delta H_{rxn}}{2F} \cdot i \cdot A_{celda} \cdot n_{celdas}} \cdot 100 \quad (10)$$

Donde  $\Delta H_{rxn}$  es la entalpía de formación estándar del vapor de agua.

El cálculo de la eficiencia eléctrica del sistema tiene en cuenta por convenio el poder calorífico inferior (PCI) de los componentes que entran al sistema, amoniaco y metano:

$$\eta_e(\%) = \frac{E_e}{\dot{m}_{NH_3} PCI_{NH_3} + \dot{m}_{CH_4} PCI_{CH_4}} \cdot 100 \quad (11)$$

Por otra parte, si queremos conocer la eficiencia global de todo el Sistema  $\mu$ -CHP (eléctrica y térmica), tendremos que tener en cuenta como productos del mismo no sólo la electricidad que produce la pila, sino también la energía útil para generar ACS; y como entradas al sistema, el amoniaco y el metano:

$$\eta_{CHP}(\%) = \frac{E_e + E_{ACS}}{\dot{m}_{NH_3} PCI_{NH_3} + \dot{m}_{CH_4} PCI_{CH_4}} \cdot 100 \quad (12)$$

Siendo  $E_{ACS}$  el producto del flujo molar de ACS por la diferencia de entalpías, desde su entrada a 20°C hasta su salida a 60°C,

$$E_{ACS} = \dot{n}_{ACS}(H_{60^\circ C} - H_{20^\circ C}) \quad (13)$$

### 4.3. Potencia entregada por la pila

Como objeto del estudio se requiere que la pila de hidrógeno entregue una potencia eléctrica de 1 kW.

$$E_e = 1kW = V_{pila} \cdot I = V_{pila} \cdot i \cdot A_{celda} \quad (14)$$

Sin embargo, las expresiones que definen el voltaje de la pila dependen de la temperatura de operación, de la densidad de corriente, y del factor de cubrimiento de hidrógeno en el catalizador,  $\theta_{H_2}$ . Este último, a su vez, depende igualmente de la densidad de corriente. Por lo tanto es necesario un proceso iterativo para calcular ambos parámetros,  $\theta_{H_2}$  e  $i$ , resolviendo un sistema entre las ecuaciones (9) y (14).

## 5. Respuesta del sistema. Diseño de la red de intercambiadores

En este apartado se presentan los resultados de la respuesta del sistema  $\mu$ -CHP a las distintas condiciones de operación a las que se le somete, en los que la red de intercambiadores constituye el elemento diferencial. Se pretende:

- Analizar la viabilidad del sistema  $\mu$ -CHP planteado mediante un caso base, y estudiar su eficiencia variando distintos parámetros.
- Proceder a la optimización del caso base, teniendo en cuenta la definición del sistema y mediante análisis *Pinch*.

Para cada caso a estudiar se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Eficiencias de la pila de combustible y del sistema completo (eléctrica y global).

- ACS máxima que se es capaz de producir para cada diseño y temperatura de pila.
- Número de intercambiadores de calor.
- Cantidad de  $H_2$  generada, y cantidad de  $NH_3$  y  $CH_4$  que es necesario introducir al sistema.

Para más detalles sobre el modelado de cada uno de los casos estudiados se recomienda consultar el *Anexo 3*, donde se describen en profundidad, presentando tablas y esquemas. Los resultados numéricos de la simulación de cada caso en AspenOne HYSYS® se incluyen en el *Anexo 4*.

### 5.1. Caso base

El primer caso que se estudia cuenta con una red de 10 intercambiadores de calor. Como productos se obtienen 1 kW de potencia eléctrica y cuatro corrientes de ACS, que son calentadas mediante entrecruzamientos con (I) los gases que salen del reactor de descomposición, (II) los gases de combustión, (III) el agua de refrigeración de la pila, y (IV) la misma corriente de agua de refrigeración, que, ya enfriada, se vuelve a enfriar hasta los 60°C.

A continuación se analizan los valores de eficiencia y la cantidad de ACS que es capaz de obtener el sistema para distintas temperaturas de operación de la pila. Se estudia así mismo el efecto que tiene el exceso de aire en la reacción de combustión, con el parámetro  $\lambda_{comb}$ .

Se hace notar que para temperaturas inferiores a 180°C es necesario añadir celdas a la pila HT-PEM para que el sistema sea capaz de dar 1 kW de potencia con la cantidad de  $CH_4$  que se introduce inicialmente.

- Eficiencias eléctrica de la pila de combustible, eléctrica del sistema  $\mu$ -CHP y global para diferentes temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

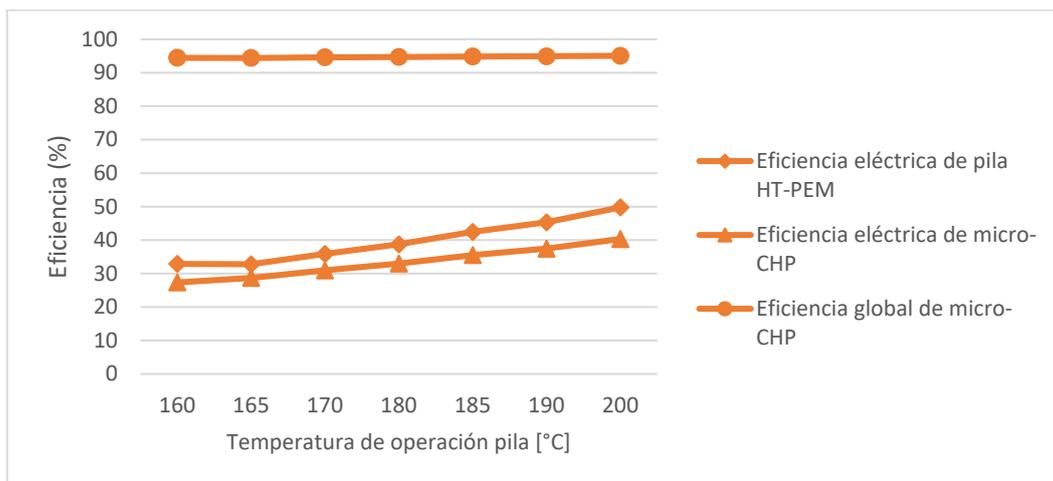


Figura 6 Comparación de las eficiencias para el caso base y distintas temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

Se observa que tanto la eficiencia eléctrica de la pila como la del sistema aumentan con la temperatura de operación de la pila, alcanzando, respectivamente, los valores de 49,78% y 40,3% para  $T_{pila} = 200^\circ\text{C}$  (siendo  $\lambda_{comb} = 1,5$ ). El incremento de la eficiencia de la pila se

debe a que al aumentar la temperatura de operación se consiguen mayores valores de potencia para una densidad de corriente determinada, debido a que el valor de las polarizaciones es mayor: la cinética de electrooxidación es más alta, y las resistencias óhmica y de difusión son menores. En cuanto a la eficiencia global del sistema (eléctrica + térmica), se mantiene estable, si bien aumenta muy ligeramente con la temperatura de operación, alcanzando un máximo valor de 95.04% a 200°C. Esto se debe a que, conforme aumenta la temperatura aumenta también la eficiencia eléctrica, por lo que el flujo másico de amoníaco necesario aportar al sistema disminuye (la HT-PEM necesita cada vez menos  $H_2$  para mantener la potencia).

b. Producción de ACS total para diferentes temperaturas de operación de la HT-PEM.

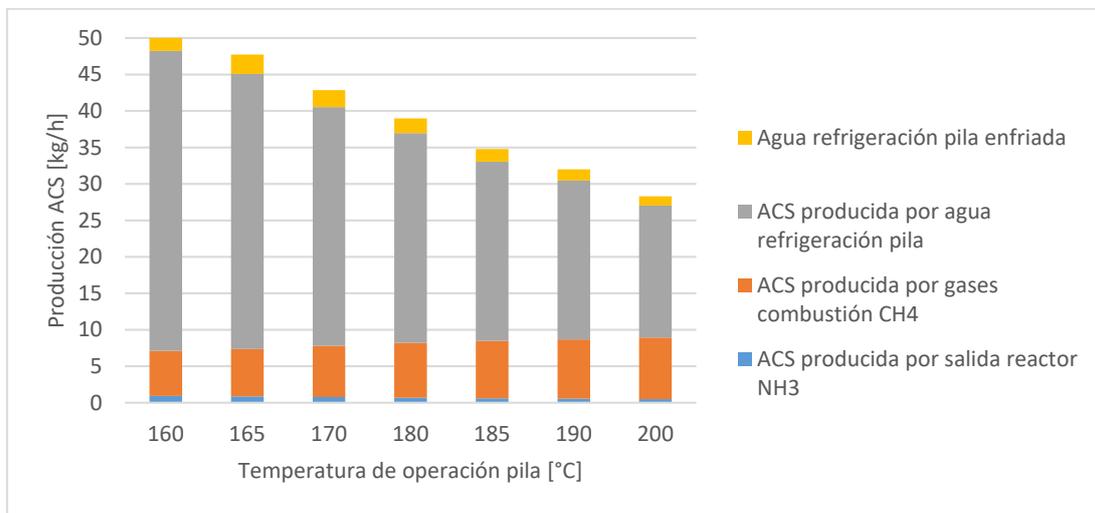


Figura 7 Comparación de la producción de ACS para el caso base y distintas temperaturas de operación de la pila HT-PEM, dividida en los distintos caudales que es capaz de generar el sistema  $\mu$ -CHP.

El sistema es capaz de producir mayor cantidad de ACS a bajas temperaturas de operación de la pila. A menor temperatura, menor eficiencia de pila y más calor disipado, por lo que se necesita una mayor cantidad de agua de refrigeración, pudiéndose calentar así más volumen de ACS. Sin embargo, la cantidad de ACS que es capaz de calentar la salida del combustor aumenta con la temperatura de operación de pila: a igualdad de metano adicionado, mayor temperatura de pila implica mayor eficiencia en la misma, con lo cual se necesita menos  $H_2$  para dar 1 kW de potencia; ello implica menos consumo de  $NH_3$  y menor calor aportado en el reactor de descomposición, con lo que resta mayor calor residual en los gases de combustión.

c. Eficiencia y producción de ACS total para diferentes valores del exceso de aire en la combustión de  $CH_4$ .

Si a continuación analizamos el efecto que tiene variar el exceso de aire de alimentación al combustor (parámetro  $\lambda_{comb}$ ) sobre el sistema, se comprueba que tanto la eficiencia de la pila como la eficiencia eléctrica del sistema se mantienen iguales. Sí que se da, sin embargo, variación de la eficiencia térmica (y por consiguiente en la eficiencia global), que tiene lugar en el equipo combustor, debido a que al introducir más o menos exceso de aire, varía la

temperatura de los gases de combustión, y por tanto, la cantidad de ACS que éstos son capaces de producir (Figura 9). Como se extrae de la Figura 8, las máximas eficiencias globales se obtienen para  $\lambda_{comb} = 1,5$ .

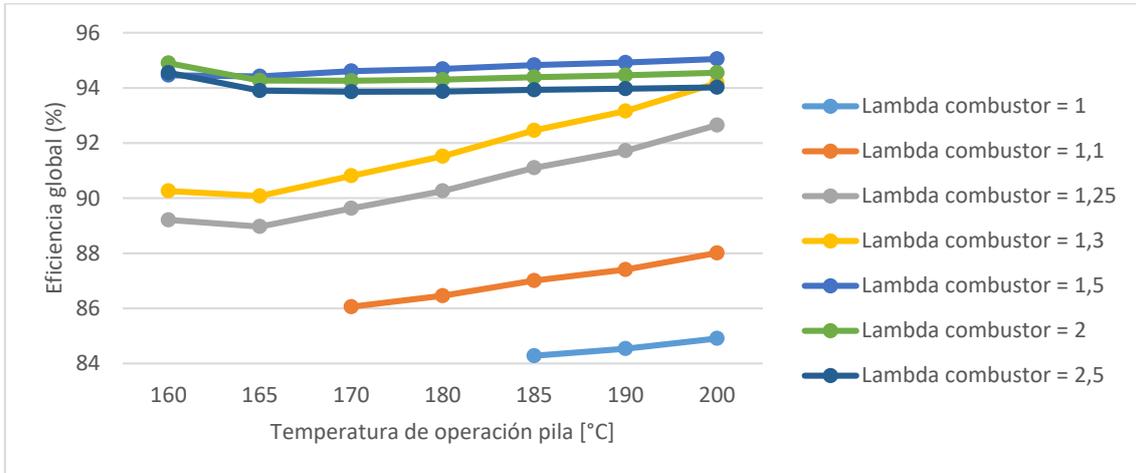


Figura 8 Comparación de la eficiencia global del sistema para distintos valores del exceso de aire en el combustor y distintas temperaturas de operación de la pila HT-PEM sobre el caso base.

La desviación de la tendencia de las curvas para bajas temperaturas de operación de la pila puede explicarse por el hecho de que los experimentos no se realizan para el mismo número de celdas de la pila. El hecho de que para valores inferiores de  $\lambda_{comb}$  el sistema no funciona a bajas temperaturas de operación de pila, y por tanto no se pueden obtener datos, se explica porque la temperatura de los gases de combustión no es suficiente para que se produzca un intercambio efectivo de calor, y ocurren cruces en los intercambiadores.

A partir de ahora, los siguientes casos a estudiar se harán sobre  $\lambda_{comb} = 1,5$ , asegurando la máxima eficiencia del sistema.

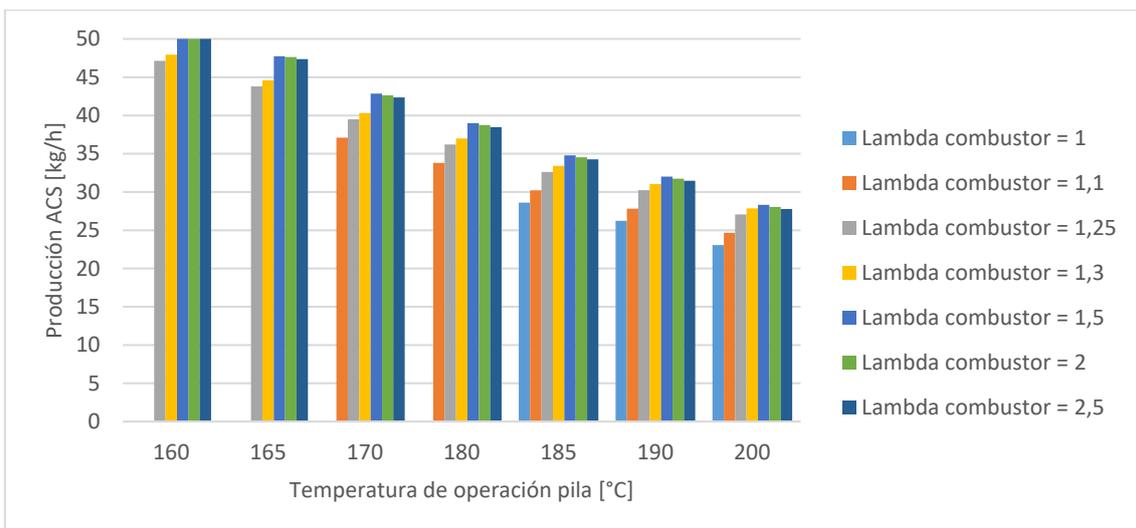


Figura 9 Comparación de la producción de ACS total para distintos valores del exceso de aire en el combustor y distintas temperaturas de operación de la pila HT-PEM sobre el caso base.

## 5.2. Rediseño del caso base

Con la intención de optimizar el caso base, se realiza un análisis *Pinch* (a partir de los datos para  $T_{pila} = 200^{\circ}\text{C}$ ) para plantear un diseño de la red de intercambiadores más eficiente. El nuevo diseño cuenta con 8 intercambiadores, por lo que el número de equipos se ha reducido en dos.

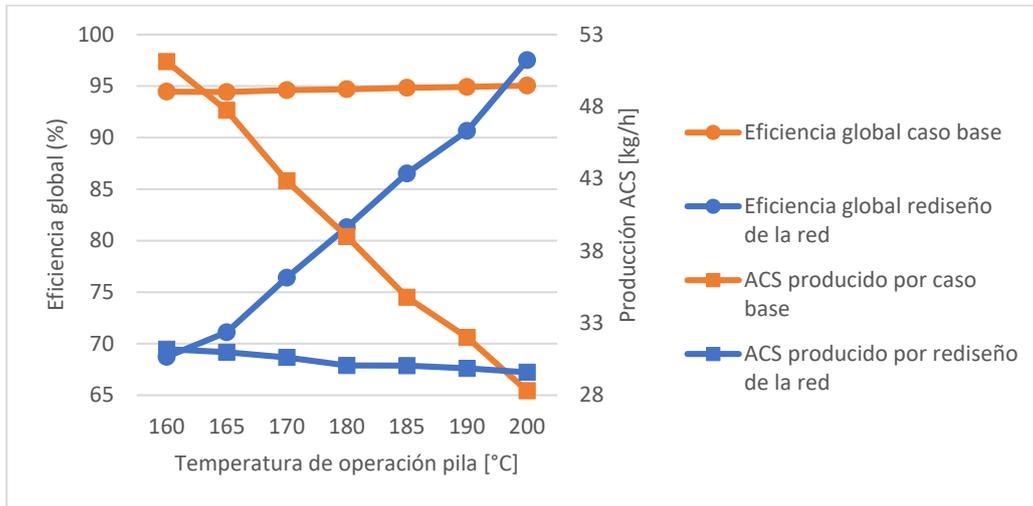


Figura 10 Comparación de la eficiencia global del sistema y de la producción de ACS entre el caso base y un caso de rediseño de la red de intercambiadores sobre ese mismo caso base, para distintas temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

Puesto que no se ha modificado el sistema, sino que sólo se ha hecho un reajuste en la forma de aprovechar su energía, no varían las eficiencias eléctricas, pero sí la térmica. Se produce un importante descenso de la eficiencia global conforme disminuye la temperatura de operación de la pila, debido a que la producción de ACS a bajas temperaturas es muy inferior al caso base. El sistema está optimizado energéticamente, puesto que queda menos energía calorífica excedente, que antes se aprovechaba para generar ACS.

## 5.3. Optimización

Se ha comprobado que un rediseño de la red de intercambiadores mediante análisis *Pinch* no es suficiente para mejorar la eficiencia eléctrica del sistema. Esto podrá conseguirse variando parámetros del propio sistema sobre los que podamos actuar manteniendo las especificaciones. Esto es, minimizando la cantidad de metano que se introduce al combustor.

### 5.3.1. Metano mínimo sobre el caso base

Se halla sobre el caso base con el diseño inicial de la red de 10 intercambiadores cuál es el caudal mínimo de  $\text{CH}_4$  admisible para cada una de las temperaturas estudiadas de la pila de combustible (consultar Anexo 3).

Comparando este nuevo caso con el caso base con el caudal de  $CH_4$  inicial se comprueba que, como era de esperar, la eficiencia eléctrica del sistema aumenta, si bien la eficiencia global es ligeramente inferior, puesto que al haberse disminuido la energía calorífica de los gases de combustión, se produce menor caudal de ACS.

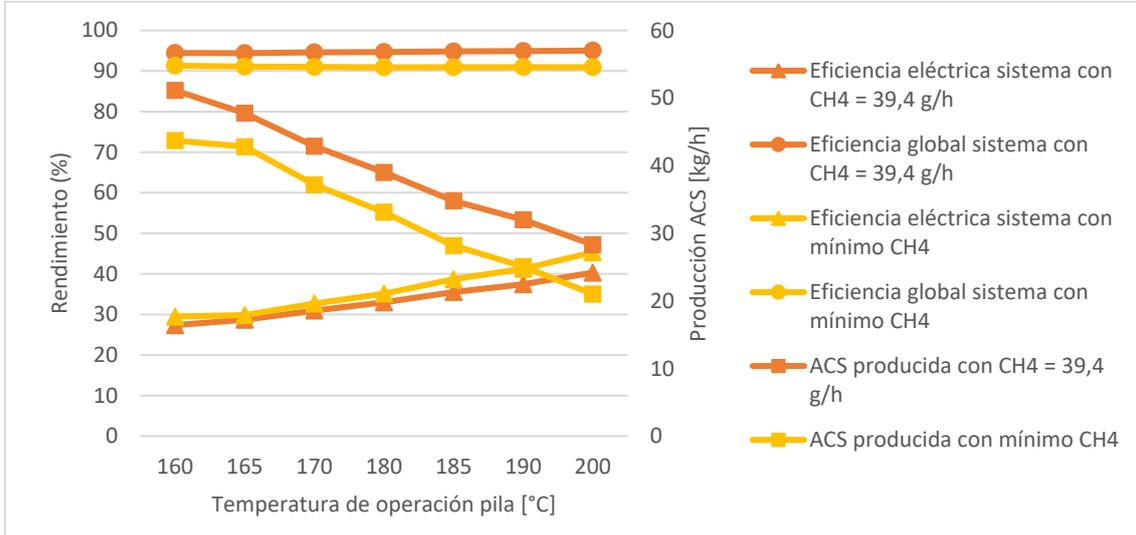


Figura 11 Comparación de la eficiencia eléctrica del sistema, la eficiencia global del sistema y la producción de ACS entre el caso base inicial y ese mismo caso si se introduce el mínimo caudal aceptable de metano, para varias temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

Si introducimos el caudal mínimo de  $CH_4$  que garantice el funcionamiento del sistema para todas las temperaturas de operación de la pila estudiadas, esto es, 29,75 g/h, se obtiene un ligero aumento de la eficiencia global del sistema respecto a introducir el caudal mínimo para cada temperatura en particular, debido a que la producción de ACS es mayor.

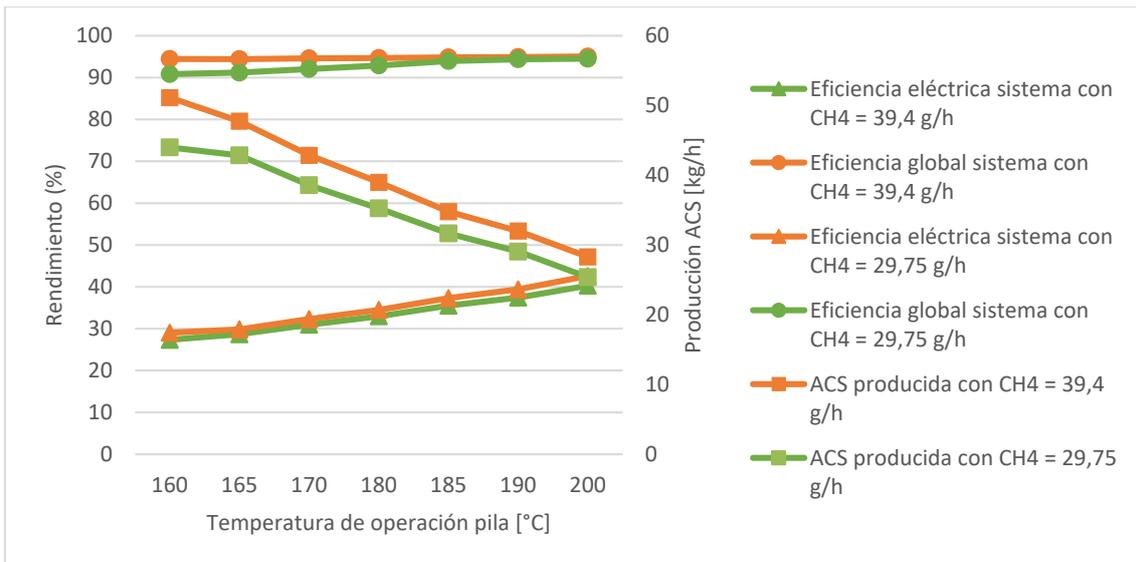


Figura 12 Comparación de la eficiencia eléctrica del sistema, la eficiencia global del sistema y la producción de ACS entre el caso base inicial y ese mismo caso si se introduce un caudal de metano que es igual al mínimo caudal aceptable con la temperatura de operación de la pila más baja estudiada, para varias temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

### 5.3.2. Rediseño de la red de intercambiadores para metano mínimo

Para realizar un uso más eficiente de la energía del sistema, y sabiendo que con el caudal mínimo de  $CH_4$  se consiguen mejores eficiencias eléctricas, se propone realizar un nuevo rediseño de la red de intercambiadores, realizando el análisis *Pinch* sobre los datos obtenidos con el caudal de metano mínimo.

Se ha realizado un análisis *Pinch* para cada una de las temperaturas de operación de la pila, y se llega a la conclusión de que existe una solución de rediseño de la red única para todos los casos, con un total de 8 intercambiadores de calor. Se analiza el comportamiento del sistema  $\mu$ -CHP con la nueva red cuando se introduce el flujo másico de  $CH_4$  de 29,75 g/h.

Para este nuevo caso, como era de esperar, la eficiencia eléctrica es la misma que para el caso anterior (en el que se introduce el caudal mínimo de metano de 29,75 g/h con la red de 10 intercambiadores) (Figura 13). Sin embargo, la eficiencia global es inferior (ya que se obtiene menor cantidad de ACS, Figura 14), y disminuye a mayores temperaturas de operación de la pila.

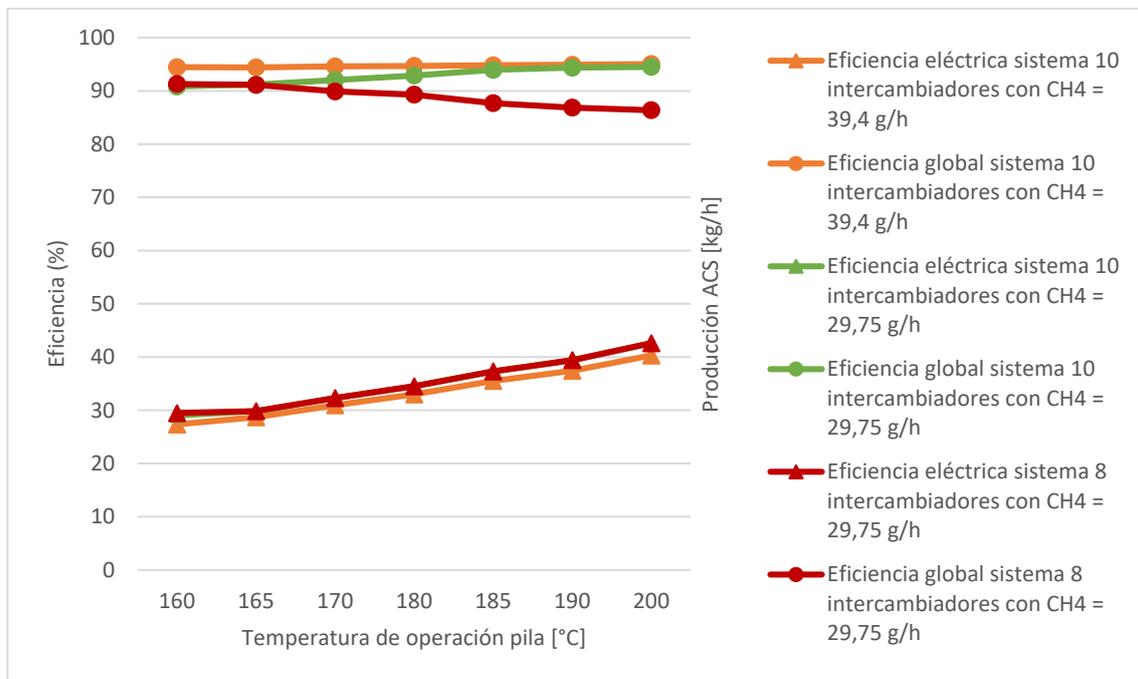


Figura 13 Comparación de la eficiencia eléctrica del sistema y la eficiencia global del sistema entre el caso base inicial, el caso base si se introduce un caudal de metano que es igual al mínimo caudal aceptable con la temperatura de operación de la pila más baja estudiada, y un nuevo caso optimizado con un rediseño de la red de intercambiadores, e introduciendo ese caudal de metano mínimo, para varias temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

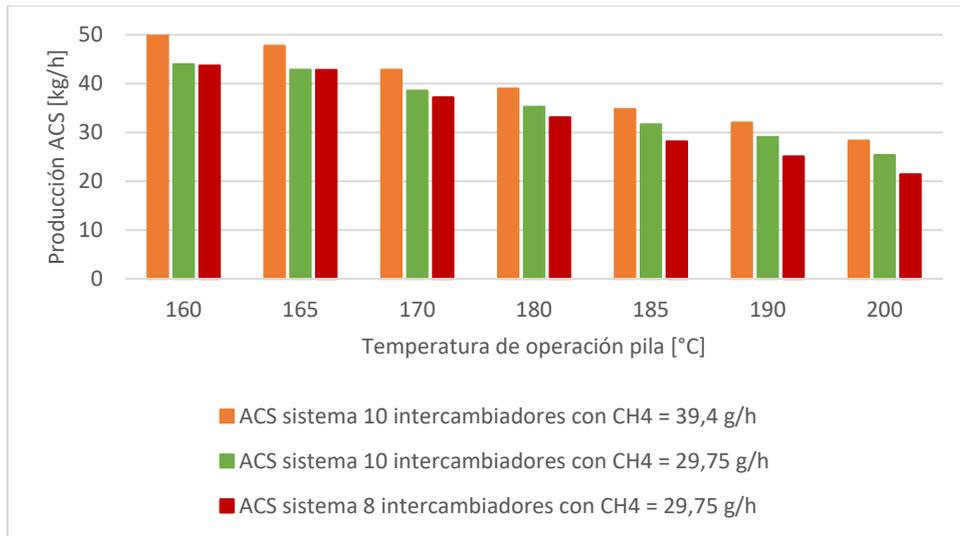


Figura 14 Comparación de la producción de ACS entre el caso base inicial, el caso base si se introduce un caudal de metano que es igual al mínimo caudal aceptable con la temperatura de operación de la pila más baja estudiada, y un nuevo caso optimizado con un rediseño de la red de intercambiadores, e introduciendo ese caudal de metano mínimo, para varias temperaturas de operación de la pila HT-PEM.

#### 5.4. Conclusiones

- Para que el sistema funcione de la manera más eficiente, debe existir cierto exceso de aire alimentado al combustor.
- Reducir el caudal de metano, hasta el valor mínimo admisible para que el sistema funcione, mejora la eficiencia eléctrica, además de constituir una mejora en sí mismo, al tener que gastar menos en este recurso.
- El hecho de que para temperaturas de operación de la pila HT-PEM inferiores a 180°C deban añadirse más celdas porque, si no, no es capaz de cumplir las especificaciones restringe la funcionalidad del sistema  $\mu$ -CHP. En base a criterios económicos, y teniendo en cuenta que la pila es el elemento más costoso del sistema (exceptuando la red de intercambiadores de calor), se rechazan estos casos.
- En términos de análisis exergético, se hace notar que los sistemas de los casos estudiados no son comparables en cuanto a eficiencia global, ya que se producen caudales distintos de ACS, según la red de intercambiadores empleada. Se comparan entonces las eficiencias eléctricas, criterio elegible para designar el sistema óptimo. De esta forma, en base a la eficiencia eléctrica, y según criterios económicos, se escoge como diseño óptimo del sistema  $\mu$ -CHP aquel cuya red dispone de 8 intercambiadores y al cual se introduce un caudal de metano de 29,75 g/h, operando a una temperatura de operación de pila HT-PEM de 200°C.
- El consumo eléctrico medio mensual de una vivienda en España es de 290,85 kWh [35]. Puesto que la potencia de la pila de combustible es de 1 kW, esto quiere decir que para cubrir esa demanda, el sistema deberá estar funcionando durante 290,85 horas cada mes.  
Durante ese tiempo, el sistema será capaz de producir como máximo un caudal de  $21,41 \text{ L/h} \cdot 290,85 \text{ h/mes} = 6.227,1 \text{ L/mes}$  de ACS.

Una vivienda unifamiliar de 4 miembros consume [36]: 4 personas · 28 L/día/persona · 30 días/mes = 3.360 L de ACS al mes.

Por lo que el sistema  $\mu$ -CHP podría satisfacer esa necesidad, y aún sobrarían 2.867,1 L que podrían emplearse para radiadores, suelo radiante o cualquier otra aplicación de calefacción, si bien durante el periodo estival la demanda sería inferior.

## 6. Presupuesto del sistema $\mu$ -CHP

Se propone un presupuesto preliminar para el sistema con la red de 7 intercambiadores de calor<sup>1</sup>, 65 celdas en la pila de combustible, con temperatura de operación de 200°C, y caudal de metano de 29,75 g/h.

Para ello es necesario proponer tanto el dimensionamiento como los materiales de los principales equipos que intervienen en el sistema. Para mayor detalle en este aspecto se recomienda consultar el *Anexo 5*. En la *Tabla 2* se presentan los costos de los equipos y materiales y el presupuesto total propuesto.

*Tabla 2* Presupuesto preliminar del sistema  $\mu$ -CHP.

	<b>Costo total</b>
Pila de combustible tipo HT-PEM	4.279,70 €
Reactor de descomposición de amoníaco de lecho fijo con catalizador de Ru/K-CNT	258,55 €
Columnas de adsorción y desorción de amoníaco con zeolita 4A	1.486,38 €
Tanques de amoníaco líquido presurizado	1.971 €
Combustor catalítico de metano con catalizador de Pd	230,97 €
Red de 7 intercambiadores de calor de placas	3.792,6 €
<b>TOTAL</b>	<b>12.019,20 €</b>

El volumen total que ocupa el sistema es de 285,81 L (consultar *Anexo 5*).

## 7. Conclusiones del trabajo

En base a la simulación, se ha podido comprobar que la existencia de un sistema micro-CHP que funcione con una pila de combustible tipo PEM de alta temperatura con amoníaco como alimentación para la producción de hidrógeno es teóricamente viable.

<sup>1</sup> La refrigeración de la pila funciona como un cambiador más.

Por otra parte, se trata de una tecnología que aún se enfrenta a grandes barreras, principalmente, los elevados costes, que se derivan de los materiales que son precisos para que se obtengan buenos rendimientos. Aunque se trata de un presupuesto preliminar, y es necesario ajustarlo realizando un estudio más exhaustivo, se puede colegir que se trata de una tecnología muy costosa para las aplicaciones para las que se usaría. Sin embargo, este tipo de sistemas de cogeneración tiene algunas ventajas a día de hoy que ayudan a que el tiempo de retorno de la inversión se acorte:

- Desde la Unión Europea y los Estados Miembro se impulsa el uso de este tipo de tecnologías, a través de distintas Directivas, NEEAPs<sup>2</sup> y documentos ([37] [38]), por lo que existen incentivos económicos que reducen el precio de los sistemas.
- Algunos estados favorecen el que se pueda vender la electricidad generada por un “consumidor activo” a la red, obteniendo así un beneficio por la energía sobrante del sistema. Esto no podría aplicarse a instalaciones aisladas, pero sí a instalaciones estratégicas y de necesidades básicas (hospitales, gobierno...)

El hecho de que se emplee amoniaco como alimentación en lugar de hidrógeno es debido a criterios económicos y de seguridad, como ya se presentó en la introducción del trabajo. Por otra parte, también el empleo de metano (gas natural) en lugar de metanol como medio de apoyo al sistema es debido a razones de seguridad, ya que la presión necesaria para su almacenamiento y transporte es menor, y a que su distribución está más generalizada.

Por sus características, las aplicaciones del sistema propuesto son de respaldo o *back-up* en instituciones públicas, hospitales, aplicaciones militares, etc., o para viviendas aisladas (con o sin otros sistemas de generación energética, como paneles fotovoltaicos, en cuyo caso el sistema funcionaría como apoyo para días nublados; o aerogeneradores, en cuyo caso actuaría en días sin viento) o que tuvieran dificultades de acceso a la red de distribución eléctrica.

Con respecto al trabajo realizado y a las propias conclusiones que obtengo de él, puedo decir que he aprendido, no solo sobre el tema del que se trata, sino a desenvolverme en la investigación, el autoaprendizaje, la resolución de problemas, la autocrítica y la capacidad de trabajo. He aprendido a utilizar Science Direct investigando infinidad de artículos científicos, he logrado manejar la herramienta AspenOne HYSYS® después de realizar muchos casos y he aprendido cómo funciona y para qué sirve el método *Pinch*.

Cabe destacar que durante la realización del trabajo surgieron diversas dificultades: problemas de convergencia en AspenOne HYSYS®, dificultad a la hora de comprender cómo aplicar correctamente el método *Pinch* (tarea en la que me ayudaron los profesores del Área de Motores Térmicos).

En cuanto a la parte técnica, he podido aprender más de lo que ya sabía sobre un tema que me interesa: el hidrógeno y las pilas de combustible, y su aplicación en los sistemas de cogeneración con aplicación a *District Heating*. Especialmente, he aumentado mis conocimientos y mi práctica en los campos de ingeniería química, de procesos y la termodinámica.

---

<sup>2</sup> National Energy Efficiency Action Plans

## Lista de Figuras

Figura 1	Temperaturas de operación de los distintos tipos de pilas de combustible .....	8
Figura 2	Esquema del funcionamiento de una membrana polimérica .....	9
Figura 3	Esquema básico del sistema $\mu$ -CHP y sus componentes principales .....	14
Figura 4	Contenido de $\text{NH}_3$ no reaccionado a la salida del reactor de descomposición .....	15
Figura 5	Esquema del funcionamiento del sistema de adsorción-recuperación de $\text{NH}_3$ .....	16
Figura 6	Eficiencias del caso base .....	20
Figura 7	Producción de ACS del caso base .....	21
Figura 8	Eeficiencia global para distintos valores del exceso de aire en el combustor en el caso base .....	22
Figura 9	Producción de ACS total para distintos valores del exceso de aire en el combustor en el caso base .....	22
Figura 10	Eficiencia global y producción de ACS, caso base y caso base con rediseño de la red de intercambiadores .....	23
Figura 11	Eficiencia eléctrica, eficiencia global y producción de ACS, caso base inicial y caso base con el mínimo caudal aceptable de metano para cada temperatura de pila .....	24
Figura 12	Eficiencia eléctrica, eficiencia global y producción de ACS, caso base inicial y caso base con el mínimo caudal aceptable de metano para cada temperatura de pila .....	24
Figura 13	Eficiencia eléctrica y eficiencia global, caso base inicial, caso base con caudal de metano igual al mínimo caudal aceptable con la temperatura de operación de la pila más baja estudiada y caso optimizado con un rediseño de la red de intercambiadores con ese caudal de metano mínimo .....	25
Figura 14	Producción de ACS, caso base con caudal de metano igual al mínimo caudal aceptable con la temperatura de operación de la pila más baja estudiada y caso optimizado con un rediseño de la red de intercambiadores con ese caudal de metano mínimo .....	26

## Lista de Tablas

Tabla 1	Cuadro comparativo entre las LT-PEMFC y las HT-PEMFC .....	10
Tabla 2	Presupuesto preliminar del sistema $\mu$ -CHP .....	27

## 8. Bibliografía

- [1] "Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking," [Online]. Disponible en: <http://www.fch.europa.eu/>. [Accessed 15 Agosto 2017].
- [2] "Centro Nacional del Hidrógeno," [Online]. Disponible en: <http://www.cnh2.es/en/>. [Accessed 15 Agosto 2017].
- [3] "Fundación para el Desarrollo de nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón," [Online]. Available: [http://hidrogenoaragon.org/en/inicio\\_en/](http://hidrogenoaragon.org/en/inicio_en/). [Accessed 15 Agosto 2017].
- [4] "Vision 2050," World business council for sustainable development , 2010.
- [5] E. Romero-Pascual and J. Soler, "Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with metanol," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 4053-4059, 2014.
- [6] J. Escartín, *Proyecto de Fin de Carrera "Mejora de un sistema micro-CHP (electricidad y calor combinado) con pila de combustible PEM de alta temperatura basado en metanol y etanol"*, EINA, Universidad de Zaragoza, 2015.
- [7] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, England: John Wiley & Sons Ltd. , 2003.
- [8] "Energías Renovables, artículo "Pilas de combustibles: tipos"," 29 diciembre 2014. [Online]. Disponible en: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/hidrogeno/pilas-combustibles-tipos/>. [Accessed 19 enero 2017].
- [9] "pilasde.combustible," [Online]. Available: <http://www.pilasde.com/tecnologia-del-hidrogeno/pilas-de-combustible>. [Accessed 19 enero 2017].
- [10] I. EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [11] L. Vasquez, *Fuel Cell Research Trends*, L.O. Vasquez, 2009.
- [12] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu and B. Yi, "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 52(2), pp. 394-401, 2006.
- [13] "FuelCellToday," [Online]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc>. [Accessed 2 Febrero 2017].
- [14] C. Pan, R. He, Q. Li, J. Jensen, N. Bjerrum, H. Hjulmand and A. Jensen, "Integration of a high temperature PEM fuel cells with a methanol reformer," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 392-398, 2005.
- [15] S. Andreasen, S. Koer and S. Sahlin, "Control and experimental characterization of a methanol reformer for a 350 W high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 1676-1684, 2013.
- [16] A. Afif, N. Radenahmad, Q. Cheok, S. Shams, J. Kim and A. Azad, "Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 822-835, 2016.
- [17] B. Boggs and G. Botte, "On-board hydrogen storage and production: An application of ammonia electrolysis," *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 573-581, 2009.
- [18] "Comisión Europea, Energy, Topics, Energy Efficiency Cogeneration heat and power," [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-efficiency/cogeneration-heat-and-power>. [Accessed 29 Febrero 2017].
- [19] V. Kuhn, J. Klemes and I. Bulatov, "MicroCHP: Overview of selected technologies, products and field tests results," *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, pp. 2039-2048, 2008.
- [20] "Delta Electricite Electronique Etudes," [Online]. Disponible en: <http://www.delta3e.com/>.

[Accessed 3 abril 2017].

- [21] T. Elmer, M. Worall, S. Wu and S. Riffat, "Fuel cell technology for domestic built environment applications: State-of-the-art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 913-931, 2015.
- [22] T. Choudhary, C. Sivadinarayana and D. Goodman, "Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications," *Catalysis Letters*, vol. 72, no. 3-4, pp. 197-198, 2001.
- [23] L. Torrente-Murciano, A. Hill and T. Bell, "Low temperature hydrogen production via ammonia decomposition," *3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry*, 2016.
- [24] D. Cheddie, *Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review*, INTECH, 2012.
- [25] G. Kolb, *Fuel processing for fuel cells*, WILEY-VCH, 2008.
- [26] A. Klerke, C. Christensen, J. Norskov and T. Vegge, "Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 2304-2310, 2008.
- [27] L. Li and J. Hurley, "Ammonia-based hydrogen source for fuel cells applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 6-10, 2007.
- [28] A. C. e. al., A. Chellappa, M. Powell, M. Fountain, C. Call and N. Godshall, "Compact fuel processors for PEM fuel cells," *Fuel Chemistry Division Preprints*, vol. 47(2), pp. 713-715, 2002.
- [29] J. Helminen, J. Helenius, E. Paatero and I. Turunen, "Comparison of Sorbents and Isotherm Models for NH<sub>3</sub>-Gas Separation by Adsorption," *AIChE Journal*, vol. 46, no. 8, pp. 1541-1555, 2000.
- [30] J. Helminen, J. Helenius, E. Paatero and I. Turunen, "Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K," *Journal of Chemical Engineering*, vol. 46, pp. 391-399, 2001.
- [31] Z. Ismagilov, N. Shikina, S. Yashnik, A. Zagoruiko, M. Kerzhentsev, V. Ushakov, V. Sazonov, V. Parmon, V. Zakharov, B. Braynin and O. Favorski, "Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants," *Catalysis Today*, vol. 155, pp. 35-44, 2010.
- [32] A. Korsgaard, M. Nielsen, M. Bang and S. Kaer, "Modeling of CO influence in PBI electrolyte PEM fuel cells," *The 4th International Conference on FUEL CELL SCIENCE, ENGINEERING and TECHNOLOGY*, 2006.
- [33] A. Korsgaard, R. Refshauge, M. Nielsen, M. Bang and S. Kaer, "Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 239-245, 2006.
- [34] T. Springer, T. Rockward, T. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed: the effects of CO, H<sub>2</sub> dilution, and high fuel utilization," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. 11-23, 2001.
- [35] IDAE, "Consumos del Sector Residencial en España. Resumen de Información Básica.," 2010-1015.
- [36] "Certificados Energéticos.com," [Online]. Disponible en: <http://www.certificadosenergeticos.com/consumo-diario-acs-certificado-energetico>. [Accessed 16 Septiembre 2017].
- [37] C. Europea, *Directiva 2012/27/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de octubre de 2012 relativa a la eficiencia energética*.
- [38] M. d. I. E. y. T. Gobierno de España, *Full Assessment of the potential use of high-efficiency*

*cogeneration and efficient district heating and cooling systems*, Abril 2016.