



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Aplicación de una pila de combustible de óxidos sólidos a un sistema de producción combinada de electricidad y calor utilizando amoníaco como combustible.

Application of a solid oxide fuel cell to a combined electricity and heat production system using ammonia as fuel.

Jorge Martínez San Millán

Director/es

Enrique Romero Pascual  
Jaime Soler Herrero



# Aplicación de una pila de combustible de óxidos sólidos a un sistema de producción combinada de electricidad y calor utilizando amoníaco como combustible.

## Resumen:

En el presente trabajo se realiza un estudio acerca de un sistema micro-CHP (Combined Heat and Power) para producir electricidad y calor, basado en una pila de combustible de hidrógeno utilizando amoníaco como combustible.

El diseño de la pila se hace con el objetivo de obtener 5 kW de potencia eléctrica, además del aprovechamiento de la energía sobrante de las corrientes calientes para producir agua caliente sanitaria (ACS) gracias a una red de intercambiadores de calor. La generación del hidrógeno necesario para el funcionamiento de la pila se consigue gracias a un reactor de descomposición catalítico de lecho fijo alimentado con amoníaco. El sistema integra un reactor de combustión de amoníaco para trabajar de forma térmicamente independiente.

Para realizar el estudio, se modela el sistema utilizando el software AspenOne HYSYS®, que permite simular el comportamiento de los equipos que integra el sistema y realizar los cálculos de balances de materia y energía necesarios, en base a datos químicos y termodinámicos.

Una vez realizado el modelado del sistema, se procede al estudio del comportamiento del mismo ante diferentes cambios en las principales variables, estudiando los efectos que tienen estos cambios en las eficacias, tanto térmica como eléctrica, con el fin de encontrar los parámetros en los cuales su funcionamiento es óptimo.



# Índice

1.	Introducción .....	2
1.1.	Objeto del proyecto .....	2
1.2.	Alcance del trabajo.....	2
2.	Fundamentos teóricos.....	3
2.1.	Amoniaco como fuente de hidrogeno .....	3
2.2.	Sistemas micro-CHP .....	4
2.3.	Pilas de combustible. Pilas tipo SOFC.....	5
2.3.1.	Configuración y componentes .....	6
2.3.2.	Funcionamiento básico .....	7
2.4.	Herramienta AspenOne HYSYS ® .....	8
3.	Descripción del sistema micro-CHP.....	8
3.1.	Modelado Reactor de descomposición.....	9
3.1.1.	Modelo cinético.....	10
3.2.	Modelado combustor.....	11
3.3.	Modelado de los intercambiadores de calor .....	12
3.4.	Modelado pila .....	12
3.4.1.	Voltaje teórico y voltaje real: .....	12
3.4.2.	Perdidas óhmicas .....	13
3.4.3.	Perdidas por activación .....	14
3.4.4.	Perdidas por concentración .....	14
4.	Diseño de la pila de combustible .....	15
4.1.	Dimensionado de la pila .....	17
5.	Simulación .....	18
5.1.	Eficiencias de la instalación.....	19
5.1.1.	Eficiencia eléctrica de la pila .....	19
5.1.2.	Eficiencia eléctrica total .....	19
5.1.3.	Eficiencia térmica del sistema .....	19
5.1.4.	Eficiencia global de la instalación.....	19
5.2.	Condiciones de operación iniciales .....	20
5.3.	Estudio del sistema micro-CHP .....	20
5.3.1.	Estudio Combustor .....	20
5.3.2.	Estudio reactor de descomposición catalítico .....	21
5.3.3.	Estudio pila de combustible .....	23
5.3.4.	Comprobación caso optimo .....	24
6.	Conclusiones.....	25

7.	Bibliografía .....	26
<b>ANEXO 1:</b>	29	
	<i>Valores de parámetros y constantes .....</i>	29
<b>ANEXO 2:</b>	32	
	<i>Tablas de resultados de las simulaciones.....</i>	32
<b>ANEXO 3:</b>	39	
	<i>Materiales y diseños de celdas y stacks .....</i>	39
1.	Materiales .....	40
2.	Diseño de celdas y stacks .....	41
<b>ANEXO 4:</b>	42	
	<i>Simulación detallada .....</i>	42
1.	Combustor.....	43
2.	Reactor de descomposición catalítica de amoniaco .....	44
3.	Pila de hidrógeno .....	45

# MEMORIA

# 1. Introducción

## 1.1. Objeto del proyecto

El presente proyecto tiene como objetivo el estudio y simulación de un sistema de cogeneración de electricidad y calor (*Combined Heat and Power, CHP*), basado en una pila de hidrógeno del tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), para producir 5 kW de potencia eléctrica, además de agua caliente sanitaria (ACS), así como evaluar los efectos de los cambios en las principales variables del sistema y su optimización.

Con el fin de reducir el avance del cambio climático a nivel mundial, se crearon organismos y directivas como los acuerdos de París o la Agenda 2030, un ambicioso plan que todos los estados miembros de la ONU aprobaron, con el fin de conseguir un desarrollo sostenible [1]. Por ello, la Unión Europea se ha comprometido a conseguir una transición energética hacia energías limpias, reduciendo las emisiones de efecto invernadero y consiguiendo una independencia energética de los combustibles fósiles.

El hidrogeno se presenta como una alternativa para sustituir a los combustibles fósiles, debido a que no produce gases de efecto invernadero durante su uso. A pesar de su potencial como vector energético, todavía queda margen de estudio de esta alternativa puesto que el almacenamiento es limitado y existen riesgos de seguridad para su transporte y almacenamiento [2].

Para convertir todo esto en realidad se requiere de un fuerte esfuerzo normativo y financiero. La sociedad demanda avances hacia un modelo más respetuoso para el medio ambiente. Por este motivo, varios países, entre los que se encuentra España, han marcado en sus hojas de ruta, procesos a seguir y objetivos que alcanzar. El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España, en octubre de 2020, dio luz verde a la “Hoja de Ruta del Hidrogeno: una apuesta por el hidrogeno renovable” [3] como elemento clave para alcanzar la neutralidad climática no más tarde de 2050.

## 1.2. Alcance del trabajo

Con este trabajo se pretende demostrar la viabilidad técnica de un sistema micro-CHP basado en una pila de combustible de tipo SOFC, utilizando amoniaco como fuente de hidrogeno. Demostrada la viabilidad, se optimizará el sistema mediante la simulación en el software de procesos químicos AspenOne HYSYS®.

Antes de comenzar la simulación es necesario conocer los equipos que se necesitan, ecuaciones que rigen el comportamiento de la pila y el valor de los parámetros utilizados, extraído de la bibliografía consultada. Conocido esto, se procederá a la simulación de un caso base para estudiar cómo afectan los cambios en las principales condiciones de trabajo, seleccionando las condiciones óptimas para su funcionamiento.

Teniendo en cuenta esto, la memoria está organizada de la siguiente forma:

- Apartado 1: Introducción.
- Apartado 2: En este apartado se explican los fundamentos teóricos en los que se basa el trabajo.

- Apartado 3: Se muestra un esquema general del sistema, donde se explican los equipos utilizados: combustor, reactor de descomposición catalítico, intercambiadores de calor y pila de combustible. Así mismo, se exponen las ecuaciones que rigen su comportamiento.
- Apartado 4: Dimensionado de la pila de combustible.
- Apartado 5: Se expone el caso base de la simulación y los diferentes estudios realizados, explicando los resultados obtenidos.
- Apartado 6: Conclusión generales del trabajo.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1. Amoniaco como fuente de hidrogeno

A partir de la problemática ambiental que ha surgido en las últimas décadas, el hidrógeno ha tomado mucho protagonismo como vector energético, siendo una posible solución sostenible para la descarbonización de la economía

El hidrogeno en sí mismo no es una fuente de energía, sino un vector energético, es decir, un producto capaz de almacenar energía química, de tal manera que esta pueda liberarse posteriormente de forma controlada.

A pesar de ello, existen dos principales problemas para su uso, el primero es que el hidrogeno no existe de forma natural y se necesita energía para su obtención, y la segunda, y más importante, es la dificultad para su almacenamiento y transporte. [4]

Como solución al primer problema planteado, se ha creado la Hoja de Ruta del Hidrogeno Renovable, que tiene como objetivo guiar y fomentar el despliegue y desarrollo del hidrogeno renovable en España, dado que, como vector energético y flexible, permite integrar la energía renovable para su obtención. [5]

En cuanto al segundo problema a tratar, el hidrogeno se puede encontrar en líquidos portadores, como amoniaco o hidrocarburos, utilizando las actuales infraestructuras para su transporte. Por eso, se han estudiado otros métodos para la producción del hidrogeno en el lugar del uso, siendo la más extendida el reformado catalítico de hidrocarburos.

Sin embargo, el método de reformado catalítico de hidrocarburos trae consigo unos problemas tanto ambientales como económicos debido a la generación de CO<sub>2</sub>, la necesidad de agua para el reformado y el envenenamiento por CO que sufren los electrodos de las pilas de combustible tipo PEM (membrana de intercambio protónico). [6]

Por ello, se han estudiado diferentes alternativas para la obtención del hidrogeno. La descomposición catalítica del amoniaco si se compara con el reformado de los hidrocarburos, es mucho más atractiva porque esta opción soluciona los problemas mencionados anteriormente. Además, presenta una ventaja en cuanto al almacenamiento, ya que contiene un 17% de hidrogeno en peso, superior a otras alternativas estudiadas.

El NH<sub>3</sub> es el segundo producto químico básico más producido en el mundo (superado únicamente por el ácido sulfúrico), con más de 100 millones de toneladas transportadas por año, por lo que su sistema de distribución mundial está bien establecido. Gracias a esto, se puede obtener a precios bajos y, por tanto, hace que esta opción sea mucho más barata y eficiente que la producción, almacenamiento y transporte de hidrogeno comprimido. [7]

Aunque es tóxico, su olor es detectable por el ser humano incluso a niveles de concentración seguros (<1 ppm), por lo que se pueden detectar fugas en el almacenamiento si fallan los elementos de control de la planta. Además, el amoníaco tiene un rango inflamable más estrecho que el hidrogeno y se considera como no inflamable cuando se transporta, mientras que el hidrogeno arde con una llama invisible.

## 2.2. Sistemas micro-CHP

Debido al aumento del coste de los combustibles fósiles y la escasez de recursos energéticos, los investigadores e industrias han aumentado su interés en sistemas de generación de electricidad y calor más eficientes. Por ello, los sistemas CHP (Combined Heat and Power) han tomado cierto protagonismo, siendo una de las posibles soluciones para los problemas energéticos, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero, las pérdidas de energía por transmisión de la electricidad y el coste de la energía a los consumidores. [8]

Los sistemas CHP o cogeneración, son sistemas de producción de electricidad y calor a partir de una sola fuente de energía. Estos sistemas permiten utilizar una gran variedad de combustibles y utilizar el calor que se disipa en la generación de electricidad y, en general, en las corrientes a ciertas temperaturas, para su aprovechamiento, en este caso para la generación de agua caliente sanitaria (ACS). [10]



Figura 1. Comparación de la eficiencia de sistemas de cogeneración frente a la generación por separado [9]

La directiva europea 2012/27/UE, relativa a la eficiencia energética, clasifica los sistemas de cogeneración en dos categorías en función de sus potencias máximas: [11]

- Unidad de micro generación: potencia máxima inferior a 50 kW.
- Unidad de cogeneración a pequeña escala: potencia máxima entre 50 kW y 1 MW.

Existen diferentes tecnologías como fuerza motriz de estos sistemas, como, por ejemplo, motores de combustión interna, motores Stirling o pilas de combustible. [12]

Las principales ventajas de los sistemas micro-CHP dotados de pila de combustible, frente a otros sistemas, son la elevada eficiencia de conversión, bajos requerimientos de mantenimiento, baja vibración y ruido y bajas emisiones a la atmosfera. Por este motivo, estos sistemas son muy útiles para aplicaciones en edificios comerciales, domésticos o de oficinas.

### 2.3. Pilas de combustible. Pilas tipo SOFC

Las pilas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierte la energía de un combustible directamente en electricidad y calor, y obteniendo como subproductos agua y calor. Son similares a las baterías con la principal diferencia que el combustible se añade de forma externa. Las pilas de combustible utilizan habitualmente hidrógeno combinado con oxígeno, proveniente del aire, dando lugar a electricidad y agua. [13]

La principal ventaja de estos dispositivos es su alta eficiencia, debido a que esta transformación electroquímica no está limitada por el rendimiento de Carnot, a diferencia de las maquinas térmicas habituales. Además, durante la producción de energía no emiten gases de efecto invernadero si trabajan con  $H_2$  y  $O_2$  y la producción de energía es continua siempre que haya combustible para su funcionamiento, y al no tener partes móviles su mantenimiento es más sencillo y no emiten ruido. [14]

Existen distintos tipos de pilas que se clasifican según el estado del electrolito, la temperatura de operación, las semirreacciones que tengan lugar en el ánodo y cátodo y el combustible empleado. Los principales tipos de pilas son: pilas alcalinas (AFC), de membrana de intercambio protónico (PEM), de óxidos sólidos (SOFC), de metanol directo (DMFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de ácido fosfórico (PAFC).

	AFC	PEM	SOFC	DMFC	MCFC	PAFC
Nombre	Alcalina	Membrana de intercambio Protónico	Óxidos Sólidos	Metanol Directo	Carbonatos Fundidos	Acido Fosfórico
Carga	$OH^-$	$H^+$	$O^{2-}$	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$H^+$
Temperaturas	90-100°C	50-120 °C	700-1000°C	50-100 °C	600-700°C	150-200°C
Eficiencias	60-70%	60%	60%	40%	45-50%	40%
Electrolito	KOH disuelto en Agua	Membrana de polimeros	Óxidos Sólidos	Membrana de polimeros	Carbonatos fundidos	Acido Fosfórico
Combustible	$H_2$	$H_2$	$H_2, CH_4, CO_2$	Metanol	$H_2, CH_4, CO_2$	$H_2$

Tabla 1: Clasificación de los diferentes tipos de pilas de combustible. [15]

Hoy en día, las pilas que despiertan más interés son:

- Tipo PEM para aplicaciones móviles o de poca potencia (transporte, aplicaciones residenciales y aplicaciones portátiles)
- Tipo SOFC para generación centralizada o distribuida de electricidad. En este proyecto se va a utilizar una pila de hidrogeno de óxidos sólidos.

Las pilas del tipo SOFC, conocidas como pilas de óxidos sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, en inglés), se caracterizan por la construcción en estado sólido y el funcionamiento a altas temperaturas, entre 700°C y 1000°C. Además, permiten el uso de una variedad de combustibles para una producción limpia de electricidad. La combinación de estas características hace que este tipo de pilas tengan unas ventajas únicas: [16]

- No es necesario el mantenimiento por pérdida de los electrolitos y la corrosión del electrodo se elimina, gracias a los componentes sólidos.
- Debido a las altas temperaturas de operación, este tipo de pilas tienen una mejor tolerancia a la presencia de impurezas, aumentando su vida útil.
- Tienen una gran eficiencia en la producción eléctrica y aprovechamiento del calor.
- No emiten gases de efecto invernadero, razón principal por la que estas son muy populares hoy en día.

### 2.3.1. Configuración y componentes

Existen dos diseños para este tipo de pilas: tubular y plano

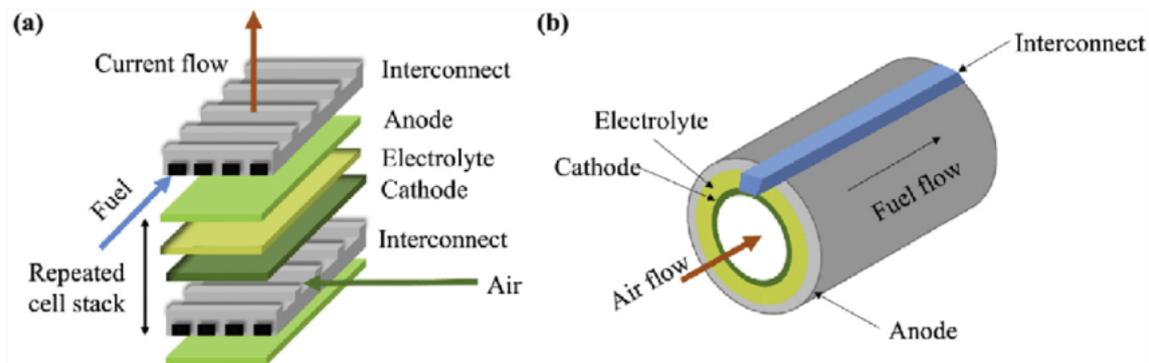


Figura 2: Diseños SOFC [18]

Los diseños planos están constituidos por placas planas unidas entre sí para formar los electrodos y el electrolito. El aire y el combustible fluyen a través de los electrodos correspondientes, el aire por el cátodo y el combustible por el ánodo. Este diseño es más simple de fabricar, más barato, ofreciendo unas densidades de potencia más altas y menor resistencia óhmica que los diseños tubulares. Sin embargo, el diseño tiene ciertas desventajas como, su falta de robustez y que requieren sellos de alta temperatura.

El diseño tubular se constituye por una serie de tubos concéntricos, estando el cátodo en el interior y el ánodo como última capa del tubo. El aire fluye a través del tubo, por el cátodo, y el combustible fluye alrededor del tubo. Este diseño está relativamente bien establecido en términos de tecnología de diseño y fabricación, ofreciendo un sellado más fácil alrededor de la circunferencia de los tubos. [17]

La explicación de las diferentes configuraciones y los materiales empleados para la construcción de las pilas se encuentra en el ANEXO 3: Materiales y diseños de celdas y stacks.

### 2.3.2. Funcionamiento básico

Las pilas de combustible de óxidos sólidos funcionan de la siguiente forma:

- La entrada de combustible, en este caso hidrogeno, se realiza a través del ánodo.
- En el ánodo ocurre una reacción química que separa el hidrogeno en protones y electrones.
- Los electrones fluyen a través del circuito eléctrico hasta el cátodo.
- El oxígeno del aire se reduce en el cátodo gracias a los electrones.
- Los iones  $O^{2-}$  fluyen por la membrana de óxidos solidos hacia el ánodo.
- Reacción química en el ánodo entre los protones y los iones oxígeno para producir agua y calor.

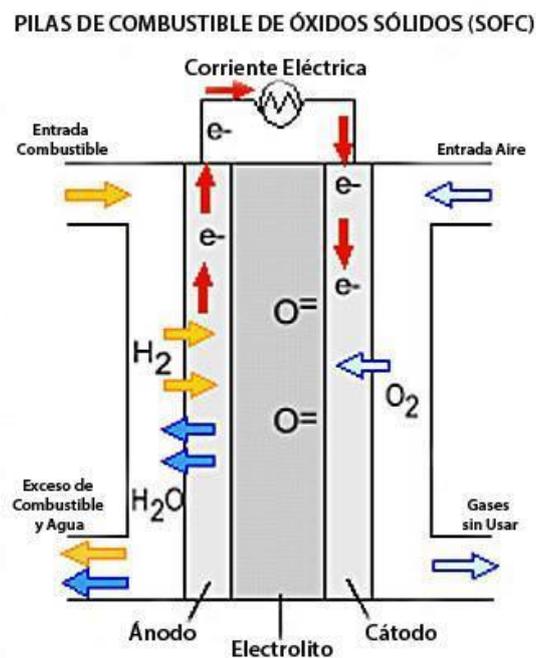
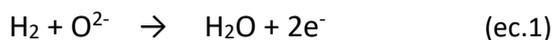


Figura 3: Esquema pila de combustible de óxidos sólidos.[19]

En el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

Reacción en el ánodo:



Reacción en el cátodo:



Reacción general:



## 2.4. Herramienta AspenOne HYSYS®

La simulación del sistema se realiza con el software Aspen HYSYS®. Este software se trata de un instrumento para la simulación de procesos químicos industriales e incluye una gran variedad de equipos de ingeniería química. Cuenta con herramientas de cálculos matemáticos que permiten estimar propiedades de las corrientes, balances de energía y materia, reacciones, etc. Tiene la posibilidad de usarse para simulación en estado estacionario o en estado transitorio. Por su facilidad para trabajar con operaciones unitarias y la amplia gama de equipos y compuestos lo hacen muy útil en el momento de simular un proceso con fiabilidad, motivo por el cual se considera que este software es muy adecuado para realizar la simulación.

## 3. Descripción del sistema micro-CHP

En el sistema micro CHP construido se pueden diferenciar cuatro partes bien diferenciadas: (1) reactor de descomposición catalítica del  $\text{NH}_3$ ; (2) combustor de  $\text{NH}_3$ ; (3) pila de hidrogeno tipo SOFC; (4) una red de intercambiadores de calor que aprovecha el calor generado en el proceso para calentar a la temperatura de operación corrientes del sistema y para conseguir agua caliente sanitaria (ACS).

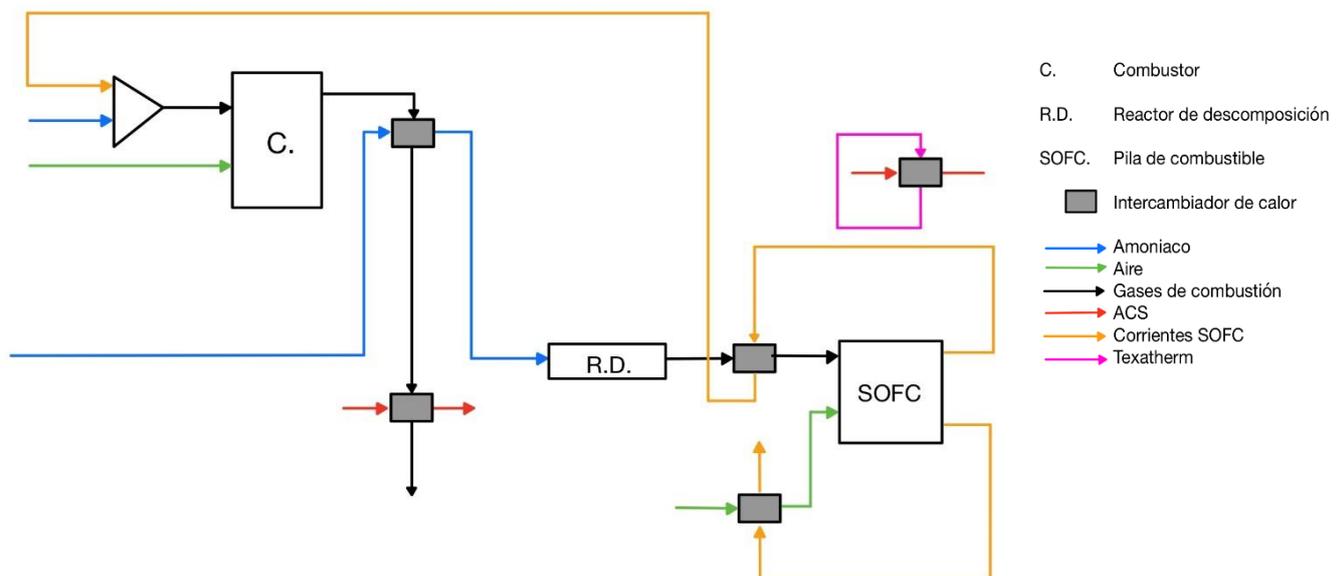


Figura 4. Esquema general del sistema micro-CHP

Para explicar el funcionamiento del sistema empezamos por el combustor. A este equipo se le introduce una corriente de amoníaco a temperatura ambiente que se mezcla con el hidrogeno sobrante de la pila de combustible, y ambos son quemados con oxigeno proveniente de una corriente de aire. Al tratarse de una reacción exotérmica, los gases de salida salen a una elevada temperatura suficiente para precalentar a la temperatura de operación la corriente de amoníaco de entrada al reactor de descomposición y obtener ACS.

La corriente de entrada al reactor de descomposición de NH<sub>3</sub>, ya precalentada, se introduce en el reactor de descomposición para transformarse en H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, obteniendo así el hidrogeno necesario para el correcto funcionamiento de la pila de combustible. Como es una reacción endotérmica hay que hacer un aporte energético que se obtendrá del circuito de refrigeración de la pila.

La salida del reactor antes de ser introducida a la pila se precalienta con la salida del ánodo y el aire necesario para la reacción en la pila se calienta con la salida del cátodo hasta la temperatura de operación.

Se consiguen como productos del sistema 5 kW de potencia eléctrica entregados por la pila combustible y agua caliente sanitaria (ACS) a 60°C, procedente del aprovechamiento de calor generado en el sistema. La cantidad de ACS obtenida depende de los intercambiadores de calor y de las condiciones de operación.

### 3.1. Modelado Reactor de descomposición.

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



Se trata de una reacción cinética lenta y endotérmica que alcanza una alta conversión a alta temperaturas y baja presión en presencia de un catalizador heterogéneo. La figura 5 muestra la simulación del equilibrio termodinámico en AspenOne HYSYS<sup>®</sup>. Como se puede observar a 450°C todavía quedan 2000 ppm y a 600°C cerca de 500 ppm.

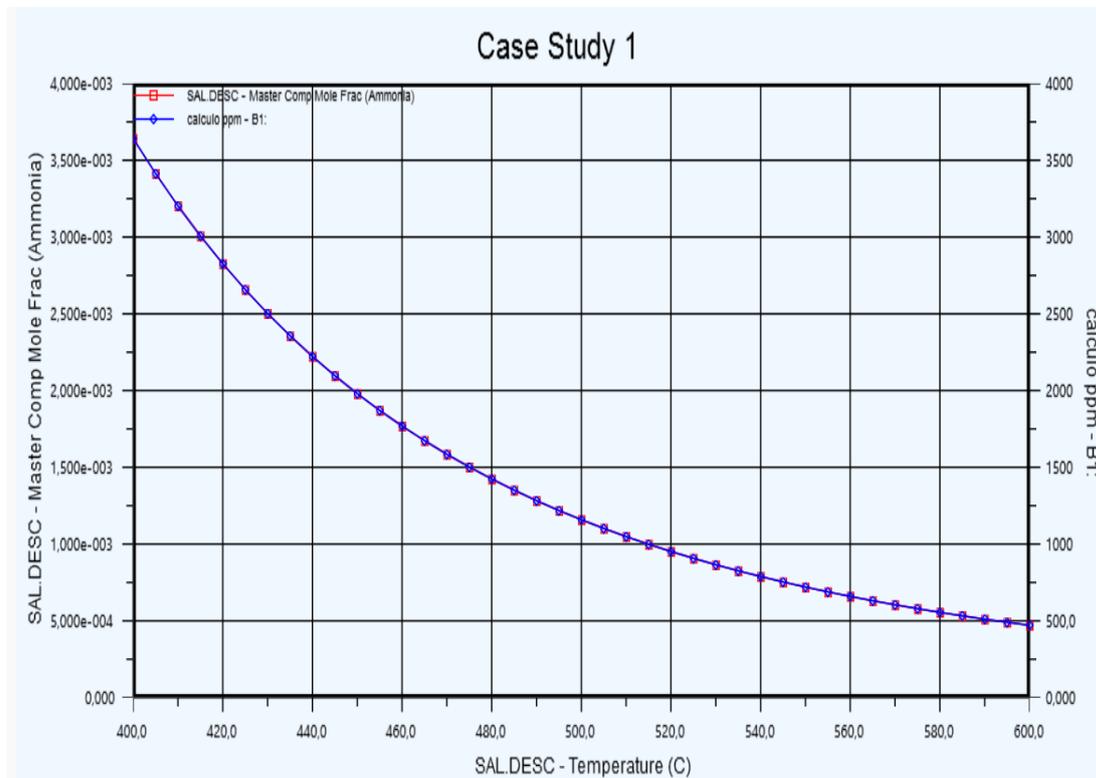


Figura 5. Contenido de NH<sub>3</sub> no reaccionado a la salida del reactor de descomposición, simulado en AspenONE HYSYS<sup>®</sup>

La reacción tiene lugar en un reactor de descomposición de amoniaco de lecho fijo. Los catalizadores más utilizados son los que contienen rutenio níquel e iridio, siendo los catalizadores de base rutenio los que presentan mejores resultados. El mecanismo de descomposición del amoniaco se ha estudiado ampliamente sobre los catalizadores basados en rutenio, sin embargo, hay una falta general de investigación que estudie los mecanismos con catalizadores basados en otros materiales. El problema con el rutenio es que es un metal noble, por lo que incrementa considerablemente el coste del sistema. Por este motivo, se está estudiando la utilización de nuevos catalizadores de metales no nobles con fin de conseguir altas conversiones a bajas temperaturas. [20]

En este trabajo se utiliza la cinética de un catalizador de  $\text{Co}_{0,5}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,4}$  [21]. Este catalizador se prepara utilizando una técnica novedosa de síntesis / deposición de materia para ajustar la composición y morfología de la capa de catalizador, que consiste en una tecnología de impresión por inyección de tinta.

### 3.1.1. Modelo cinético

El modelo cinético para expresar satisfactoriamente la velocidad de reacción de la cinética de descomposición del amoniaco se puede definir como: [21]

$$R_{\text{NH}_3} = k_R \left[ \left( \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{H}_2}^3} \right)^\beta + \frac{C_{\text{N}_2}}{K_{\text{eq}}^2} \left( \frac{C_{\text{H}_2}^3}{C_{\text{NH}_3}^2} \right)^{1-\beta} \right] \quad (\text{ec. 5})$$

En esta ecuación las composiciones se expresan como valores de concentración (mol/L) en lugar de presiones parciales (Pa). Además, la constante de equilibrio,  $K_{\text{eq}}$ , tiene valores altos a temperaturas elevadas. Por lo tanto, el segundo término de la ecuación, que expresa la reacción inversa, se desprecia en este modelo y la expresión final queda de la siguiente forma:

$$R_{\text{NH}_3} = k_R \left[ \left( \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{H}_2}^3} \right)^\beta \right] \quad (\text{ec. 6})$$

Donde  $C_{\text{H}_2}$  y  $C_{\text{NH}_3}$  son las concentraciones de hidrogeno y amoniaco y  $\beta$  es un parámetro de ajuste. La constante  $k_R$  se obtiene mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{ec. 7})$$

Los valores de energía de activación,  $E_a$ , el factor pre exponencial,  $A$ , y  $\beta$ , así como, la densidad del catalizador y porosidad, necesarios para el modelado del reactor se encuentran en el ANEXO 1: Valores de parámetros y constantes.

El efecto de la temperatura en la conversión utilizando este modelo cinético se puede observar en la siguiente figura:

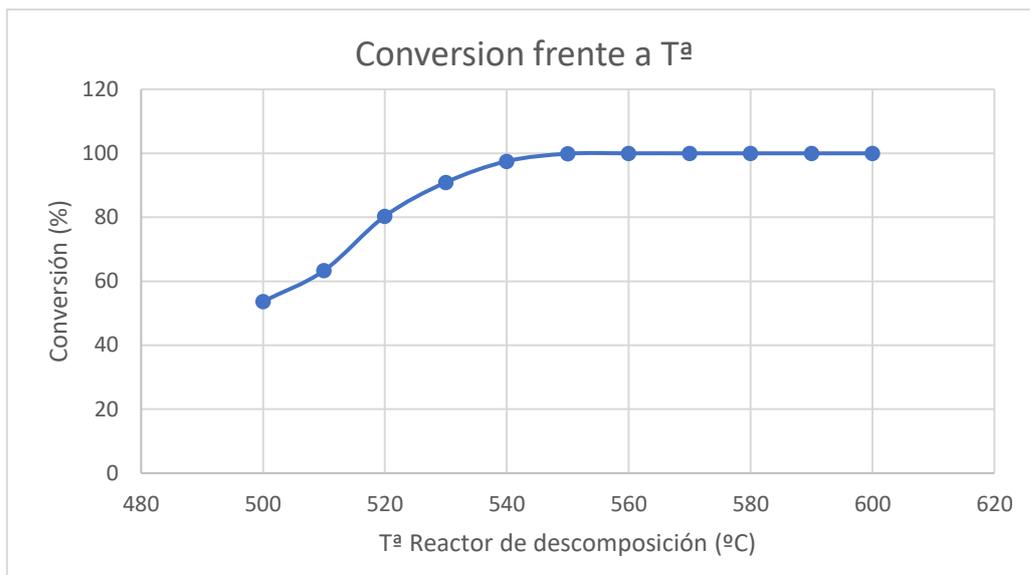


Figura 6. Gráfica conversión frente a Tª del reactor de descomposición

Como se observa en la figura 6, a partir de 550°C se alcanza una conversión práctica del 100%. En realidad, la termodinámica indica que a 550°C deberá existir unos 725 ppm de amoníaco sin convertir. No obstante, cuando esas moléculas de amoníaco lleguen al ánodo de la pila de combustible, que trabaja a una temperatura superior, deberán descomponerse en nitrógeno e hidrógeno. Para simplificar este proceso, se considera, a efectos prácticos, que la conversión de amoníaco a la salida del reactor de descomposición es del 100 %.

### 3.2. Modelado combustor

Para aportar el calor a la corriente de entrada al reactor, en caso necesario, se utiliza un combustor catalítico, alimentado con amoníaco puro y exceso de aire. Además, también se le introduce la corriente de los gases de salida del ánodo, ya que todavía queda combustible de la pila, H<sub>2</sub>, que no fue reaccionado. Esto se hace para aprovechar su energía y disminuir así la temperatura de los gases de salida debido a la gran cantidad de nitrógeno que contiene. Una temperatura de los gases de salida relativamente baja supondrá una generación de NO<sub>x</sub> menor. La temperatura de operación del equipo es objeto de estudio en el análisis de las diferentes variables, junto con la relación de aire introducido.



El amoníaco es un gas combustible que se puede utilizar ampliamente en la generación de energía térmica y hornos industriales como alternativa a la gasolina. Sin embargo, es difícil de quemar debido a que tiene una temperatura de ignición elevada y genera óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) nocivos durante la combustión. [22]

Por este motivo, los investigadores se centraron en un método de combustión catalítica para resolver los problemas de este combustible. Este método consiste en agregar sustancias que promueven o suprimen las reacciones químicas durante la combustión del NH<sub>3</sub>. El catalizador empleado es CuO<sub>x</sub>/3A2S, cuyo soporte presenta una estructura cristalina de 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> (3A2S), siendo la fase activa óxido de cobre (CuO<sub>x</sub>). Al emplear este catalizador descubrieron que se mantenía muy activo en la producción selectiva de N<sub>2</sub>, lo que significa que

suprimía la formación de NO<sub>x</sub> y que el catalizador en sí no cambiaba ni siquiera a altas temperaturas. [23]

El 3A2S es un material disponible en el mercado y el CuO<sub>x</sub> se puede depositar sobre él con el método de impregnación húmeda, método muy utilizado en la industria. Así, el catalizador CuO<sub>x</sub>/3A2S se puede fabricar fácilmente y con un reducido coste. [24]

### 3.3. Modelado de los intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor tienen dos funciones en el sistema, la primera es intercambiar calor para precalentar las corrientes de alimentación, y la segunda es la obtención de agua caliente sanitaria. Gracias al aprovechamiento del calor generado en la instalación, los sistemas de cogeneración alcanzan altas eficacias.

En la instalación planteada existen dos puntos de obtención de ACS, uno es con los gases de salida del combustor y el otro es en el circuito de refrigeración de la pila. La cantidad de ACS producida depende de las condiciones de operación del resto de los equipos. Los efectos que producen los cambios en las condiciones de trabajo vienen reflejados en el ANEXO 2: Tablas de resultados de las simulaciones

### 3.4. Modelado pila

Una vez conocidos los diferentes parámetros de la pila: geometría, propiedades de los materiales, composición de los gases, factor de utilización del combustible, intensidad de corriente, etc., se puede comenzar el modelado matemático de la misma. Este modelado es esencial para conseguir un correcto diseño de la pila, así como, para predecir los efectos que supone alterar las variables principales del proceso, encontrando así unos valores óptimos para dichas variables.

Se utilizará una pila común del tipo SOFC. En este tipo de pilas, en general, utilizan el ánodo como soporte. El electrolito está construido con ytria estabilizada con circonia (YSY) ya que puede conducir los iones de manera eficiente, y los materiales más utilizados para el ánodo y cátodo son níquel/YSY y lantano dopado con estroncio manganita (LSM) respectivamente. [25]

#### 3.4.1. Voltaje teórico y voltaje real:

El voltaje de la pila está definido como la diferencia entre el voltaje teórico de Nernst y el sumatorio de las diferentes pérdidas de voltaje por diferentes fenómenos. [26]

$$E = E_{Nernst} - \sum \text{Pérdidas de voltaje} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde:

E(V) es el voltaje real de la pila

Pérdidas de voltaje:

- $\eta_{ohm}$  (V): pérdidas óhmicas

-  $\eta_{act}$  (V): pérdidas por activación

-  $\eta_{conc}$  (V): pérdidas de concentración

$E_{Nerst}$  (V) es el voltaje teórico de la pila, obtenido de la siguiente ecuación:

$$E_{Nerst} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (\text{ec. 11})$$

donde

R (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) es la constante de los gases ideales

T (K) es la temperatura de operación de la pila

n es el número de electrones transferidos

F (C mol<sup>-1</sup>) es el número de Faraday

P es la presión parcial de cada compuesto

$E_0$  (V) es el voltaje ideal. Viene definido por el siguiente polinomio de primer orden en función de la temperatura:

$$E_0 = a + b \cdot T \quad (\text{ec. 12})$$

Siendo a y b constantes cuyo valor está incluido en el ANEXO 1

### 3.4.2. Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas son causadas por la resistencia a la conducción de iones, a través del electrolito, y electrones, a través de los electrodos y colectores de corriente, y por la resistencia de contacto entre los componentes de la celda. Esta caída de voltaje es importante en todos los tipos de celdas y es esencialmente lineal y proporcional a la densidad de corriente. Debido a que el flujo electrónico obedece a la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas se pueden expresar con la siguiente ecuación:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (\text{ec. 13})$$

donde

i (A m<sup>-2</sup>) es la densidad de corriente

$R_{ohm}$  ( $\Omega$ ) es la resistencia eléctrica interna de la celda dada por la ecuación: [27]

$$R_{ohm} = \frac{\tau_{catodo}}{\sigma_{catodo}} + \frac{\tau_{anodo}}{\sigma_{anodo}} + \frac{\tau_{electrolito}}{\sigma_{electrolito}} \quad (\text{ec. 14})$$

donde

$\tau$  (m) es el espesor de cada una de las capas de la pila

$\sigma$  ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) es la conductividad eléctrica de cada componente. La conductividad eléctrica de cada material, para los materiales estándar (YSZ para el electrolito, LSM para el cátodo y Ni-YSZ para el ánodo, explicados en el ANEXO 3), viene definida por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{electrolito} = 3,34 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-10300}{T}\right)} \quad (\text{ec. 15})$$

$$\sigma_{catodo} = \frac{4,2 \cdot 10^7}{T} \cdot e^{\left(\frac{-1200}{T}\right)} \quad (\text{ec. 16})$$

$$\sigma_{catodo} = \frac{9,5 \cdot 10^7}{T} \cdot e^{\left(\frac{-1150}{T}\right)} \quad (\text{ec. 17})$$

### 3.4.3. Perdidas por activación

Las pérdidas por activación reflejan la cinética de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. A altas temperaturas de operación, la reacción del electrodo es rápida y, como resultado las pérdidas por activación suelen ser pequeñas. Para que pueda comenzar la reacción electroquímica, los reactivos deben superar una barrera de activación. Para esta reacción las pérdidas por activación vienen dadas por la siguiente ecuación: [26]

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2 \cdot i_{0,anodo}} \right) + \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2 \cdot i_{0,catodo}} \right) \quad (\text{ec. 18})$$

donde

$\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga

$i_0$  es la densidad de corriente de intercambio para cada electrodo y viene dada por la siguiente ecuación:

$$i_{0,j} = k_j \cdot \exp \left( -\frac{E_j}{R \cdot T} \right) \quad (\text{ec. 19})$$

siendo  $k_j$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) y  $E_j$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ) el factor pre exponencial y la energía de activación, respectivamente, para cada electrodo "j" (ánodo y cátodo).

Los valores de los diferentes parámetros necesarios para realizar los cálculos se encuentran en el ANEXO 1: Valores de parámetros y constantes

### 3.4.4. Perdidas por concentración

Las pérdidas de concentración aparecen cuando los efectos del transporte de materia dificultan la reacción de los electrodos, es decir, que los flujos de entrada de reactivo y salida de producto son más lentos que la corriente de descarga, por lo que se dan perfiles de concentración en los electrodos.

Los procesos físicos que contribuyen a la aparición de las pérdidas por concentración incluyen el transporte molecular de especies gaseosas en los poros del electrodo, la disolución de reactivos del electrolito y la difusión de los reactivos / productos a través del electrolito hacia / desde los sitios de reacción.

Cuando la corriente fluye y se desarrollan gradientes de concentración, las concentraciones de las especies en los límites de las tres fases son diferentes de las concentraciones en masa.

Las pérdidas por concentración vienen dadas por la siguiente ecuación, en la que el primer término corresponde a las pérdidas de concentración en el ánodo y el segundo a las pérdidas en el cátodo:

$$\eta_{conc} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left( \frac{P_{H_2O,TPB} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{H_2,TPB}} \right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,TPB}} \right) \quad (\text{ec. 20})$$

Siendo  $P_{H_2, TPB}$ ,  $P_{O_2, TPB}$  y  $P_{H_2O, TPB}$  las presiones parciales de hidrogeno, oxígeno y agua en la interfaz del electrodo y electrolito.

Para calcular  $\eta_{conc}$  es necesario calcular las presiones parciales en los limites trifásicos. Por esto se han hecho las siguientes suposiciones: [28]

- Las principales especies gaseosas del ánodo son  $H_2$  y  $H_2O$
- Las principales especies gaseosas del cátodo son  $O_2$  y  $N_2$
- La difusión externa es despreciable
- La reacción electroquímica se produce en la interfaz entre el electrodo y electrolito

Con estas suposiciones se llegan a las siguientes ecuaciones:

$$P_{H_2,TPB} = P_{H_2} - \frac{R \cdot T \cdot \tau_{anodo}}{2 \cdot F \cdot D_{eff,anodo}} \cdot i \quad (\text{ec. 21})$$

$$P_{H_2O,TPB} = P_{H_2O} + \frac{R \cdot T \cdot \tau_{anodo}}{2 \cdot F \cdot D_{eff,anodo}} \cdot i \quad (\text{ec. 22})$$

$$P_{O_2,TPB} = P - (P - P_{O_2}) \exp \left( \frac{R \cdot T \cdot \tau_{catodo}}{4 \cdot F \cdot D_{eff,catodo}} \right) \quad (\text{ec. 23})$$

Siendo  $D_{eff}$  ( $m^2 s^{-1}$ ) son los coeficientes de difusión efectiva del ánodo y cátodo. Factor que depende de la porosidad  $\epsilon_p$  y de la tortuosidad  $\tau$  de los materiales de los electrodos.

## 4. Diseño de la pila de combustible

Una vez explicado el modelo matemático, se puede proceder al diseño de la pila de combustible. El diseño de la pila es fundamental para dimensionar correctamente la pila y conseguir un funcionamiento óptimo de la misma.

Antes de dimensionar la pila hay que concretar el valor de las principales variables del sistema, las cuales se someterán a estudio para encontrar su valor óptimo:

- Temperatura de operación del combustor: 650°C
- Exceso de aire introducido al combustor, es decir, las veces que se introduce el aire estequiométrico: 5,51
- Temperatura de operación del reactor de descomposición: 600°C
- Temperatura de operación de la pila combustible: 800°C

El valor de la densidad de corriente que se utiliza viene dado por el hecho de que este tipo de pilas de combustible son, normalmente, diseñadas para trabajar en un rango de 0,6 V - 0,7 V de voltaje de celda. Las pilas se diseñan para este rango de voltaje puesto que es donde se encuentra una buena eficiencia de la pila, bajo coste de capital y se evita la posible oxidación del ánodo para bajos voltajes de la celda. [29]

Existen diferentes modelos de pilas SOFC con diferentes tamaños de celda, siendo las más comunes  $120 \times 120 \text{ mm}^2$ , con área efectiva de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ , y  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ , con un área efectiva de  $90 \times 90 \text{ mm}^2$ . Para el dimensionado de la pila se utilizará el primer tamaño mencionado,  $A_{\text{celda}} = 0.0144 \text{ m}^2$ . [30]

Existen otras variables que tiene gran influencia en el funcionamiento de la pila como el factor de utilización de hidrogeno en la pila (la fracción de hidrógeno que reacciona en el ánodo), la relación aire/combustible introducida a la pila, importante ya que el aire introducido en la pila produce un aumento de temperatura en el interior de la pila, así como el valor de las constantes y parámetros necesarios para el modelo matemático, que están incluidos en el ANEXO 1: Valores de parámetros y constantes. [28]

La grafica a continuación representa la curva de polarización de la pila, es decir, el voltaje de celda unitario,  $V_{\text{celda}}$  (V) y la densidad de potencia ( $\text{W m}^{-2}$ ), frente a la intensidad de corriente,  $i$  ( $\text{A m}^{-2}$ ), para la mezcla obtenida tras el reactor de descomposición.

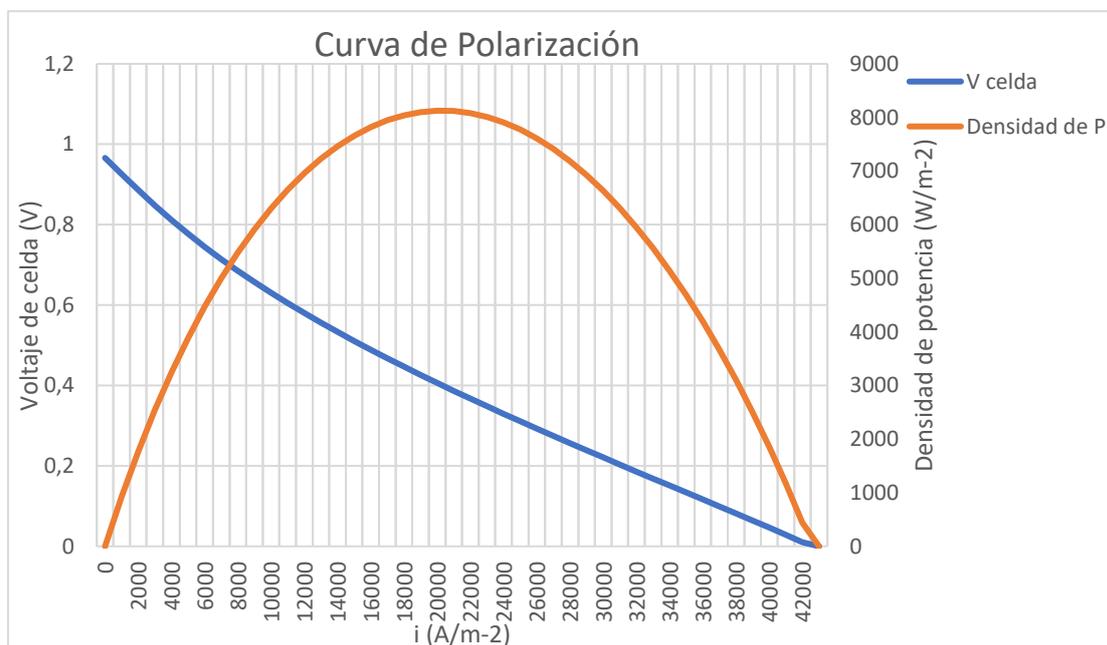


Figura 7. Curva de polarización de la pila.  $V_{\text{celda}}$  y densidad de potencia frente a  $i$ .

De esta curva obtenemos la siguiente ecuación, con el fin de conocer los valores correspondientes de la intensidad de corriente al rango de voltaje de celda:

$$V_{\text{celda}} = -7 \cdot 10^{-15} \cdot i^3 + 7 \cdot 10^{-10} \cdot i^2 - 4 \cdot 10^{-05} \cdot i + 0,9584 \quad (\text{ec. 24})$$

Con esto el rango de operación óptimo para las densidades de corriente es 11000 y 7500  $\text{A m}^{-2}$ , suponiendo que la pila trabaja de manera ideal, es decir, uniformidad de temperatura y de composición de gases a lo largo de todas las celdas que la constituyen. También, utilizando la gráfica, se puede calcular el rango de densidades de potencia que se obtendrían para dichos voltajes, que es 6653 y 5246  $\text{W m}^{-2}$

Para el dimensionado de la pila se selecciona el valor intermedio de voltaje de celda de 0,67 V, que corresponde a 8530  $\text{A m}^{-2}$ . Se utiliza este valor de voltaje de celda para obtener unos valores de densidades de potencia más bajos, reduciendo el desgaste de la pila, a costa de necesitar más celdas a la hora de construir la pila para obtener la potencia requerida, y con ello, aumentando los costes de fabricación de la pila.

#### 4.1. Dimensionado de la pila

Habiendo concretado el valor de estos parámetros, se procede a dimensionar la pila de combustible.

Primero es necesario calcular la corriente total de la pila:

$$I_{TOTAL} = A_{celda,ef} \cdot i \quad (\text{ec. 25})$$

donde

$A_{celda,ef}$  es el área efectiva de una celda. Con valor  $0,01 \text{ m}^2$

$i$  es la densidad de corriente. Con valor  $8530 \text{ A m}^{-2}$

$I_{TOTAL}$  es la corriente total necesaria para producir 5 kW. Valor calculado 85,3 A

Calculada la corriente total, se calcula el voltaje total:

$$V_{TOTAL} = \frac{P}{I_{TOTAL}} \quad (\text{ec. 26})$$

donde

$P$  es la potencia requerida. Con valor de 5000 W

$I_{TOTAL}$  es la corriente total necesaria para producir la potencia requerida. Con valor 85,3A

$V_{TOTAL}$  es el voltaje total de la pila. Valor calculado:  $V_{TOTAL} = 58,62 \text{ V}$

Una vez calculado el voltaje total de la pila, y con el valor de voltaje de celda seleccionado previamente (0,67 V), se puede calcular el número de celdas necesarias para alcanzar dicha potencia:

$$n^{\circ} \text{ celdas} = \frac{V_{TOTAL}}{V_{celda}} \quad (\text{ec. 27})$$

donde

$n^{\circ}$  de celdas es la cantidad de celdas de la pila. Valor calculado  $n^{\circ}_{celdas} = 87,5$

Como el valor calculado no es un número entero, se diseñará la pila con 88 celdas

El número de celdas es una unidad que contabiliza las unidades físicas (celdas), es decir, debe ser un número entero, luego se aproxima el valor a 88. Con esta aproximación se obtendría un exceso en la potencia requerida o se modificaría la densidad de corriente para obtener la potencia requerida.

Con el número de celdas necesarias ya calculada, se puede calcular la longitud total de la pila. Para ello primero es necesario calcular la longitud de una celda unitaria:

$$L_{celda} = \tau_{ánodo} + \tau_{cátodo} + \tau_{electrolito} + \tau_{interconexión} \quad (\text{ec. 28})$$

donde

$\tau$  ( $\mu\text{m}$ ) corresponde a los espesores de las diferentes partes que componen la pila, ánodo, cátodo, electrolito e interconexión, cuyos valores se encuentran en el ANEXO 1

$L_{celda}$  es la longitud de una celda unitaria. Valor calculado  $L_{celda} = 1910$  ( $\mu\text{m}$ ).



## 5.1. Eficiencias de la instalación

Para encontrar las condiciones óptimas de operación del sistema es necesario conocer las diferentes eficiencias, para poder hacer una comparación entre la eficiencia eléctrica de la pila, eficiencia eléctrica total, eficiencia térmica y eficiencia global del sistema. [31]

### 5.1.1. Eficiencia eléctrica de la pila

La eficiencia eléctrica de la pila se calcula como la relación entre la potencia eléctrica neta obtenida y la cantidad de energía química del hidrógeno a la entrada. La energía contenida en hidrogeno es el producto del flujo masico por el poder calorífico inferior del hidrógeno:

$$\mu_{\text{electrica pila}} = \frac{\text{Potencia}}{\dot{n}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}} \quad (\text{ec. 31})$$

### 5.1.2. Eficiencia eléctrica total

La eficiencia eléctrica total de la instalación se calcula como la relación entre la potencia eléctrica obtenida y la energía introducida con el combustible al sistema, amoniaco en este caso. La energía introducida con el combustible se calcula como el producto del poder calorífico superior del amoniaco por el flujo másico total del amoniaco:

$$\mu_{\text{electrica total}} = \frac{\text{Potencia}}{\dot{n}_{NH_3} \cdot PCS_{NH_3}} \quad (\text{ec. 32})$$

### 5.1.3. Eficiencia térmica del sistema

Es la relación entre el calor aprovechado para obtener agua caliente sanitaria y el flujo másico de amoniaco total multiplicado por su poder calorífico superior:

$$\mu_{\text{termica total}} = \frac{Q}{\dot{n}_{NH_3} \cdot PCS_{NH_3}} \quad (\text{ec. 33})$$

### 5.1.4. Eficiencia global de la instalación

La eficiencia global de la instalación es la relación entre la energía total obtenida y la energía contenida en el amoniaco a la entrada a la instalación.

$$\mu_{\text{global}} = \frac{Q + \text{Potencia}}{\dot{n}_{NH_3} \cdot PCS_{NH_3}} \quad (\text{ec. 34})$$

Se utiliza el poder calorífico superior ya que el agua a la salida de la pila sale en estado líquido. Los valores de  $PCS_{NH_3}$  y  $PCI_{H_2}$  se encuentran en el ANEXO 1 obtenidos de la referencia [32].

## 5.2. Condiciones de operación iniciales

El objetivo de la simulación es observar los efectos al variar las principales variables del sistema. Al ser un sistema complejo, contiene diversos equipos en los que hay que observar el efecto de los cambios introducidos, se realiza un estudio modificando una de las variables y dejando el resto fijas.

Antes de empezar la simulación, hay que conocer la cantidad de hidrogeno que es requerida para producir 5 kW de potencia en la pila. Esta cantidad viene dada por la siguiente ecuación: [33]

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{i \cdot A_{ef, total}}{n \cdot F \cdot U_f} \quad (\text{ec. 35})$$

donde

$i$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) es la densidad de corriente

$A_{ef, total}$  ( $m$ ) es el área efectiva total de la celda que se calcula como el área efectiva de una celda unitaria por el número total de celdas que contiene la pila.

$U_f$  es el factor de utilización del hidrogeno dentro de la pila (fracción reaccionada)

$\dot{n}_{H_2}$  (mol/s) es el flujo molar de hidrogeno necesario para producir los 5kW de potencia

El estudio se centra en los tres componentes principales del sistema, combustor, reactor de descomposición y pila combustible, con las condiciones iniciales mencionadas en el apartado anterior, 4. Diseño de la pila de combustible.

## 5.3. Estudio del sistema micro-CHP

Los resultados numéricos de las diferentes simulaciones en AspenOne HYSYS se incluyen en el ANEXO 2: Tablas de resultados de las simulaciones

### 5.3.1. Estudio Combustor

Para este estudio se mantienen fijas las condiciones de operación del reactor de descomposición y de la pila de combustible:

- Temperatura de operación del reactor de descomposición: 600°C
- Temperatura de operación de la pila combustible: 800°C

Se modificará la temperatura del combustor, y con ello la relación de exceso de aire introducido, ya que para cada temperatura de operación del combustor existe un valor óptimo de exceso de aire.

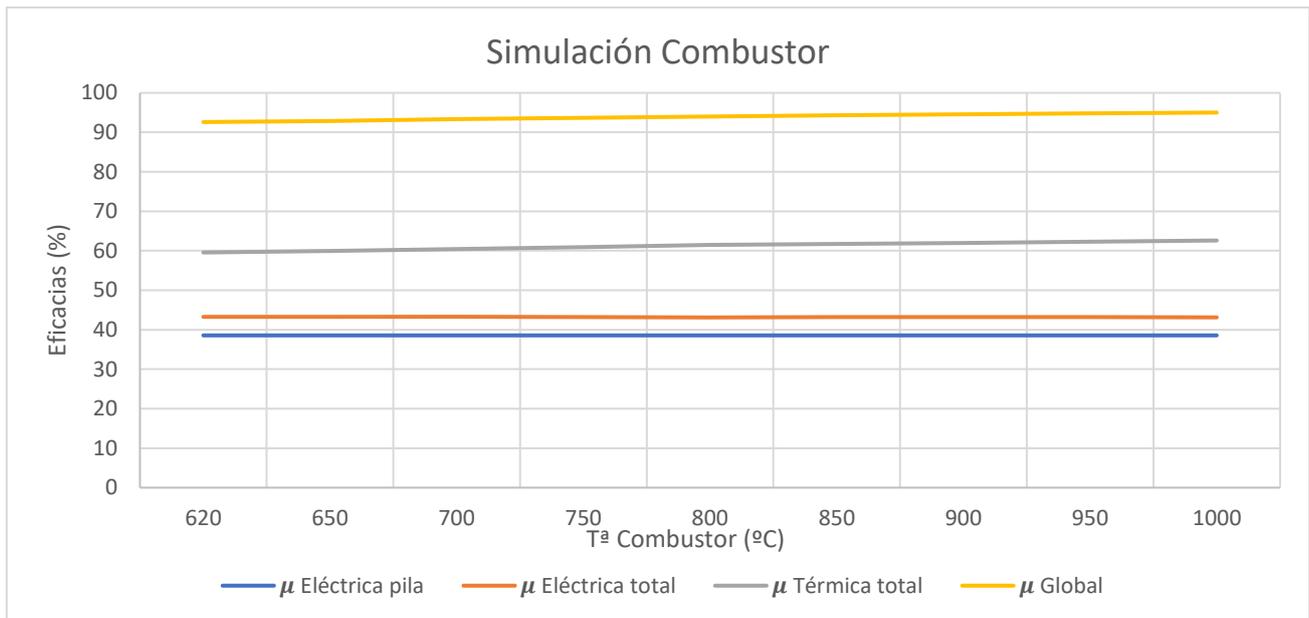


Figura 9. Simulación combustor. Diferentes eficacias frente a la Tª de operación

Lo primero que se observa (ANEXO 2, Tabla 4) es la disminución de aire necesario a medida que se aumenta la temperatura. El aire se introduce a temperatura ambiente al combustor por lo que, si se quiere disminuir la temperatura de operación, es necesario introducir un caudal mayor de aire que si se opera a temperaturas mayores.

Estos cambios no tienen apenas efecto en la eficiencia eléctrica de la pila, ni en la eléctrica total, esto se debe que para todos los casos el amoniaco introducido al combustor es mínimo si se compara con el amoniaco introducido al reactor de descomposición, como se aprecia en la Tabla 5. Sin embargo, con el aumento de la temperatura se consigue una mayor eficacia térmica, y con ello mayor eficacia global, debido a que, al aumentar la temperatura de trabajo, la corriente de los gases de salida del combustor tiene mayor capacidad para producir agua caliente sanitaria como se muestra en la Tabla 5 del ANEXO 2.

Con el aumento de temperatura, también se produce un aumento en la producción de NO, regulado por la legislación, cuyo valor limite es de 98 ppm. En este caso no se sobrepasa el valor limite en ninguna de las simulaciones realizadas. [33]

Para la selección de los valores óptimos se prioriza reducir los niveles de emisiones de NO al máximo. Para ello hay que trabajar a temperaturas bajas y con grandes caudales de aire. Al disminuir la Tª se reduce el agua caliente sanitaria producida, lo cual es conveniente, ya que hay un gran exceso de producción, sin embargo, la necesidad de introducir un caudal de aire mayor genera un aumento en los gastos, mayor electricidad para introducir el aire y el combustor deberá tener tamaño mayor. También se ha de tener en cuenta que es necesario calentar el amoniaco que se introduce al reactor de descomposición a 600°C con los gases de salida del combustor.

Por todos estos motivos, se considera que las condiciones óptimas son 650°C y una relación de aire de 5,51 (veces la estequiométrica), con el fin de asegurar que existe calor suficiente para calentar la entrada al reactor de descomposición y que los gastos por impulsar aire no sean tan elevados, manteniendo las emisiones en valores bajos.

### 5.3.2. Estudio reactor de descomposición catalítico

Para este estudio se mantienen fijas las condiciones de operación del combuster y de la pila de combustible:

- Temperatura de operación del combuster: 650°C
- Relación de aire introducido al combuster: 5,51
- Temperatura de operación de la pila combustible: 800°C

En la Figura 10, se presenta la influencia la temperatura del reactor de descomposición para encontrar un valor óptimo.

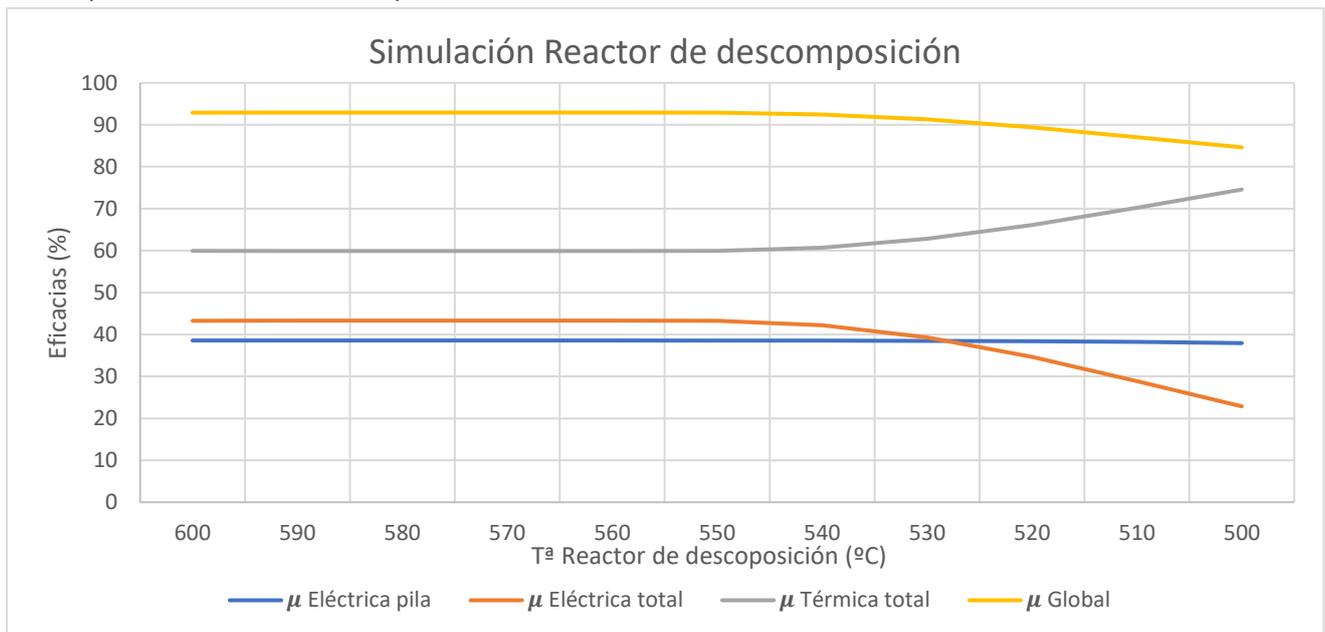


Figura 10. Simulación reactor de descomposición. Diferentes eficiencias frente a Tª de operación

La disminución de la temperatura de trabajo del reactor provoca una bajada en la conversión, la cual es notable a partir de los 550°C, como se ha mencionado anteriormente en el apartado 3.1. (Modelado Reactor de descomposición) y es el principal motivo por el que, por debajo de 560°C, comienzan a disminuir las eficiencias eléctricas del sistema, tanto la eficacia eléctrica de la pila como la eléctrica total.

La pérdida de eficacia eléctrica total con la bajada de temperatura de operación es debida a que se necesita mayor cantidad de amoniaco para conseguir el mismo hidrogeno. Esto a su vez provoca una disminución en la presión parcial del hidrogeno, ya que hay más caudal y la conversión no es del 100%, aumentando la densidad de corriente necesaria para producir los 5kW de potencia. El hidrogeno requerido es directamente proporcional a la intensidad de corriente, por tanto, necesitaremos más hidrogeno, motivo por el que se produce la disminución en la eficacia de la pila.

El aumento de la eficacia térmica se debe a que al disminuir la conversión y con ello aumentar el caudal introducido al reactor, la corriente recirculada al combuster tiene un caudal mayor y, por tanto, los gases de salida del combuster tienen capacidad para calentar mayor cantidad de agua.

Una cuestión a destacar es, que, al reducir la temperatura del reactor, no se necesita introducir amoniaco al combuster, incluso cuando la conversión es todavía del 100%. Al reducir

la temperatura de operación del reactor, el combustor no necesita llegar a los 650°C para calentar el amoniaco introducido al reactor hasta la temperatura de trabajo. La temperatura de salida del combustor, en estos casos, puede ser inferior.

Este hecho es clave para conseguir un funcionamiento óptimo del sistema. Gracias a esto, se evita quemar amoniaco y, por tanto, se evitan las emisiones de NO<sub>x</sub>. Además, se reducirían los gastos en amoniaco y el aporte energético necesario al reactor.

Por estos motivos, se considera que la temperatura de trabajo del reactor óptima es a 560°C

### 5.3.3. Estudio pila de combustible

Para este estudio se mantienen fijas las condiciones de operación del combustor y del reactor de descomposición:

- Temperatura de operación del combustor: 650°C
- Relación de aire introducido en el combustor: 5,51
- Temperatura de operación del reactor de descomposición: 600°C

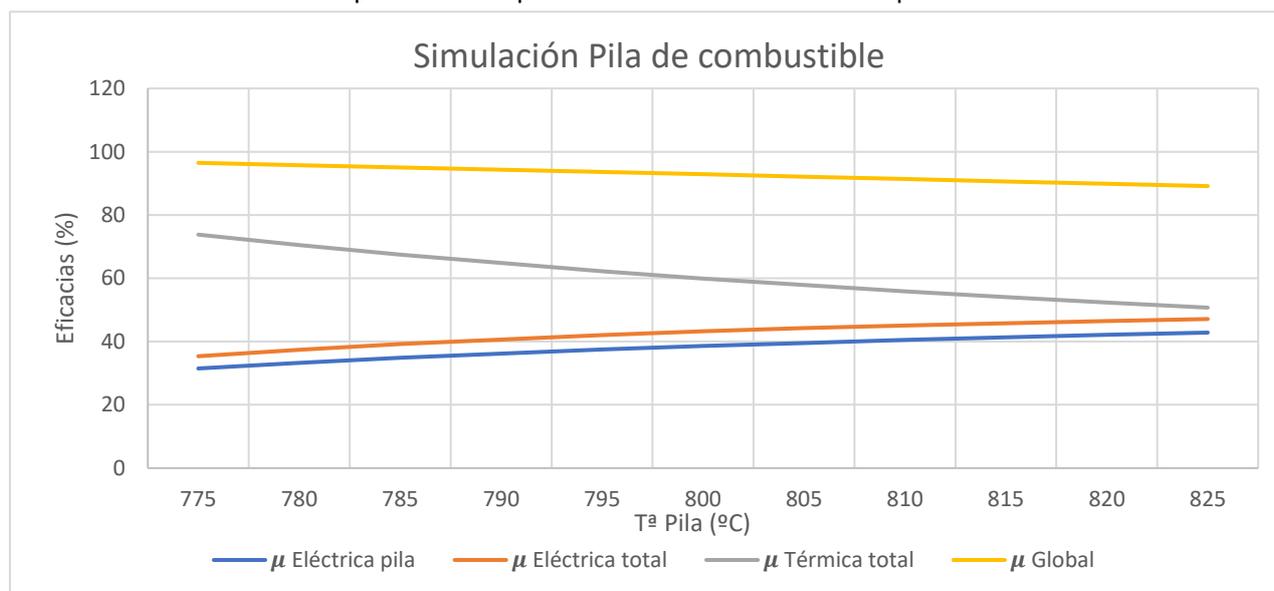


Figura 11. Simulación pila de combustible. Diferentes eficacias frente a Tª de operación

Uno de los principales retos de este tipo de pilas es conseguir disminuir la temperatura de operación alcanzando altas eficacias eléctricas. Como se observa en la Figura 11, al disminuir la temperatura, disminuyen también las eficacias eléctricas. La disminución de temperatura tiene un efecto negativo en las cinéticas de reacción. Por ello, al igual que en el reactor de descomposición, al disminuir la temperatura de operación se necesita un valor más alto de densidad de corriente para obtener la potencia requerida y, por tanto, es necesario mayor cantidad de hidrogeno, que conlleva mayor cantidad de amoniaco. Este aumento en la cantidad de amoniaco introducida produce un aumento de producción de ACS, aumentando la eficacia térmica del sistema.

El aumento de la temperatura de operación es más interesante para el estudio. Esto se debe a que cuando se trabaja a temperaturas más altas, las pérdidas de voltaje son menores, necesitando una densidad de corriente menor, provocando un aumento en las eficacias

eléctricas y una disminución en la eficacia térmica del sistema, ocurriendo lo contrario a lo explicado para la disminución de la temperatura.

A pesar de aumentar las eficacias eléctricas del sistema, el aumento de temperatura provoca un aumento en el voltaje de celda. Por tanto, al igual que para el voltaje, tenemos un rango de temperatura para el cual la pila funciona de manera eficiente. Como se puede observar en la Tabla 9 (ANEXO 2), partir de 810°C el voltaje de celda se aleja de los valores típicos. Además, temperaturas más altas producirán una degradación más rápida de los materiales de la pila, disminuyendo su vida útil.

Por estos motivos se escoge como temperatura óptima 805°C para asegurar un funcionamiento correcto de la pila y que la degradación de los materiales no sea excesiva.

#### 5.3.4. Comprobación caso óptimo

En este apartado se comprueba la eficacia del sistema con los valores seleccionados previamente como óptimos.

- Temperatura de operación del combuster: 650°C
- Relación de aire introducido: 5,51
- Temperatura de operación del reactor de descomposición: 560°C
- Temperatura de operación de la pila combustible: 805°C

Tabla 2. Eficiencias del sistema para los valores seleccionados

$\mu$ Eléctrica pila	$\mu$ Eléctrica total	$\mu$ Térmica total	$\mu$ Global
46,82	44,42	47,79	92,21

El principal cambio que se ha conseguido con estas condiciones frente al estudio del caso base para una temperatura de trabajo de la pila de 805°C es que no hace falta introducir amoniaco al combuster, ya que con el hidrogeno no reaccionado en la pila, es suficiente para conseguir el calor necesario para calentar la corriente de entrada al reactor de descomposición.

Sin embargo, no es apenas notable en el valor de las eficacias si se comparan los valores obtenidos en la Tabla 2 con los valores de la Tabla 8 (ANEXO 2) para 805°C. Esto se debe a que el amoniaco introducido al combuster es mínimo comparado con el introducido al reactor de descomposición, por lo que la eficiencia eléctrica total aumenta muy poco. Para el caso de la eficiencia térmica, al reducir la temperatura de los gases de salida del combuster, tendrán menos capacidad para producir ACS, motivo por el cual se reduce ligeramente la eficiencia térmica.

Tabla 3. Resultados de la simulación para los valores seleccionados

Tª Pila (°C)	T Comb. (°C)	T Desc. (°C)	NH3 Total (kg/h)	ACS (kg/h)
805	638,2	560	1,807	119,8

Para más información acerca del proceso de simulación consultar el ANEXO 4.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado la simulación de una pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC) alimentada con hidrogeno, para obtener una potencia eléctrica de 5 KW y aprovechar el calor, que se genera en el proceso de obtención de la energía eléctrica, para calentar agua.

En base a la simulación, se ha comprobado que el empleo de un sistema micro-CHP que funcione con una pila de SOFC con amoniaco para la producción de hidrogeno es teóricamente viable. Sin embargo, todavía quedan grandes barreras a las que enfrentarse. El inconveniente principal del sistema son los costes de fabricación de la pila debidos a los materiales necesarios para obtener unos rendimientos elevados, así como la necesidad de trabajar a altas temperaturas en la pila para conseguir las eficacias deseadas.

Conocidos los valores óptimos de funcionamiento, mencionados en el apartado anterior 5.3.4. Comprobación caso optimo, así como el tamaño de la pila, calculado en el apartado 4.1. Dimensionado de la pila, se procede a calcular los gastos que supondrían el uso de este tipo de pila al mes:

- El consumo medio anual de electricidad por hogar es de 3487 kWh. Con lo que la pila tendría que estar funcionando (al máximo de potencia):  $3487 \text{ kWh} / 5 \text{ kW} = 697,4$  horas al año, o, 58,12 horas al mes. [35]

- El consumo diario de agua caliente sanitaria es de 28 litros por día y persona, [36], por lo que, si este sistema se destina para una vivienda de 4 personas, el consumo mensual de ACS será:  $28 \text{ l/día} \cdot 4 \text{ personas} \cdot 30 \text{ días/mes} = 3360 \text{ l/mes}$ . Con el sistema trabajando en condiciones óptimas, se obtiene 119,8 kg/h de ACS y como tiene que estar trabajando 58,12 h al mes, se obtiene 6962 l/mes, prácticamente el doble de lo necesario. Este exceso se podría destinar para la calefacción de la vivienda en invierno.

- El precio del amoniaco es aproximadamente de 0,3 dólares estadounidenses por kg, que corresponde 0,25 euros por kilo. En las condiciones óptimas de trabajo, es necesario 1,807 kg/h para producir 5kW. [37]

- Los gastos aproximados en un mes serian:  $1,807 \text{ kg/h} \cdot 58,12 \text{ h/mes} \cdot 0,25 \text{ euro/kg} = 26,26$  euros al mes.

## 7. Bibliografía

- [1] «La política energética: principios generales | Fichas temáticas sobre la Unión Europea | Parlamento Europeo.». [En línea]. Disponible en: [Accedido: 23-jun-2021]
- [2] Fiero, G. «El hidrógeno: Metodologías de producción.». [En línea]. Disponible en: [https://www.fgcsic.es/lychnos/es\\_es/articulos/hidrogeno\\_metodologias\\_de\\_produccion](https://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion). [Accedido: 10-jun-2021]
- [3] Pezzi, S. «¿Qué es la economía del hidrógeno?», 2021, 13 julio. [En línea]. Disponible en: <https://goodnewenergy.enagas.es/innovadores/que-es-la-economia-del-hidrogeno/>. [Accedido: 07-jun-2021].
- [4] A Valera-Medina, H. Xiao M. Owen-Jones, W.I.F. David y P.J. Bowen, «Ammonia for power» Progress in Energy and Combustion Science, vol. 69, pp. 63-102, 2018
- [5] «Hoja de Ruta del Hidrógeno.». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/hoja-de-ruta-del-hidrogeno-renovable.aspx>. [Accedido: 07-jun-2021]
- [6] C. Zamfirescu, I. Dincer, «Using ammonia as a sustainable fuel.» Journal of Power Sources, vol. 185, no. 1, pp. 459-465, 2008.
- [7] D. Cheddie, Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review, INTECH, 2012.
- [8] «Cogeneration of heat and power». [En línea]. Disponible en: [Cogeneration of heat and power | Energy \(europa.eu\)](#). [Accedido: 05-jun-2021]
- [9] «Combined Heat and Power Basics», Energy.gov. [En línea]. Disponible en: <https://www.energy.gov/eere/amo/combined-heat-and-power-basics>. [Accedido: 23-jun-2021]
- [10] A.D. Hawkes, M.A. Leach, «Cost-effective operating strategy for residential micro-combined heat and power. », Energy, vol. 32, no. 5, pp. 711-723, 2007.
- [11] «BOE.es - DIRECTIVA 2012/27/UE». [En línea]. Disponible en BOE.es - Buscar. [Accedido: 21-jun-2021].
- [12] A. Arsalis, «A comprehensive review of fuel cell-based micro-combined-heat-and-power systems. », Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 105, pp. 391-414, 2019.
- [13] H. Ren, W. Gao, «Economic and environmental evaluation of micro CHP systems with different operating modes for residential buildings in Japan. », Energy and Buildings, vol. 42, no. 6, pp. 853-861, 2010.
- [14] «Pilas de combustible: ventajas e inconvenientes.». [En línea]. Disponible en: [Pilas de combustible: ventajas e inconvenientes \(energiasrenovablesinfo.com\)](#). [Accedido: 01-jul-2021]
- [15] «Pilas de combustible.». [En línea]. Disponible en: [Pilas de Combustible – ARIEMA](#). [Accedido: 01-jul-2021]
- [16] «Advantages And Disadvantages Of Solid Oxide Fuel Cells Engineering Essay», UKEssays.com. [En línea]. Disponible en: <https://www.ukessays.com/essays/engineering/advantages-and-disadvantages-of-solid-oxide-fuel-cells-engineering-essay.php?vref=1>. [Accedido: 23-jun-2021]
- [17] S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A.F. Ismail, K. Li, «Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review. » Journal of the European Ceramic Society, vol. 35, no. 1, pp. 1-22, 2015.
- [18] K. Hoa, Ng & Abd.Rahman, Hamimah & Somalu, M. «Review, Enhancement of composite anode materials for low-temperature solid oxide fuels.», International Journal of Hydrogen Energy. [En línea]. Disponible en:

- [https://www.researchgate.net/publication/329565103\\_Review\\_Enhancement\\_of\\_composite\\_anode\\_materials\\_for\\_low-temperature\\_solid\\_oxide\\_fuels](https://www.researchgate.net/publication/329565103_Review_Enhancement_of_composite_anode_materials_for_low-temperature_solid_oxide_fuels). [Accedido: 24-jun-2021]
- [19] «Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos para Generación Distribuida de Electricidad.». [En línea]. Disponible en: <https://docplayer.es/83794574-Pilas-de-combustible-de-oxidos-solidos-para-generacion-distribuida-de-electricidad.html>. [Accedido: 24-jun-2021]
- [20] T. An Le, Q. Cuong Do, Y. Kim, T. Kim, and H.J. Chae «A review on the recent developments of ruthenium and nickel catalysts for CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> generation by ammonia decomposition», Korean J. Chem. Eng., vol. 38, no. 6, pp. 1087-1103, 2021.
- [21] H. Maleki, M. Fulton, V. Bertola «Kinetic assessment of H<sub>2</sub> production from NH<sub>3</sub> decomposition over CoCeAlO catalyst in a microreactor: Experiments and CFD modelling. », Chemical Engineering Journal, vol. 411, pp. 128595, 2021.
- [22] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D. K. A. Somarathne, E. C. Okafor, «Science and technology of ammonia combustion. », Proceedings of the Combustion Institute, vol. 37, no. 1, pp. 109-133, 2019.
- [23] S. Hinokuma and K. Sato, «Ammonia Combustion Catalysts», Chem. Lett., vol. 50, pp. 752–759, 2021.
- [24] Kumamoto University. «New catalyst turns ammonia into an innovative clean fuel. », ScienceDaily. [En línea]. Disponible en: [www.sciencedaily.com/releases/2018/04/180427100256.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2018/04/180427100256.htm). [Accedido: 23-07-2021).
- [25] A. Arpornwichanop, N. Chalermpanchai, Y. Patcharavorachot, S. Assabumrungrat, M. Tade, «Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 18, pp. 7780-7788, 2009,
- [26] Y. Sahli, B. Zitouni, H. Ben-Moussa, «Solid Oxide Fuel Cell Thermodynamic Study. », Çankaya University Journal of Science and Engineering, vol. 14, no. 2, pp. 134-151, 2017.
- [27] P. Tippawan, A. Arpornwichanop, «Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications. », Bioresource Technology, vol. 157, pp. 231-239, 2014.
- [28] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, «Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. », Journal of Power Sources, vol. 138, no. 1–2, pp. 120-136, 2004.
- [29] S.H Chan, K.A Khor, Z.T Xia, «A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. », Journal of Power Sources, vol. 93, no. 1–2, pp. 130-140, 2001.
- [30] M. A. Ashraf, K. Rashid, I. Rahimipetroudi, H. J. Kim, S. K. Dong, «Analyzing different planar biogas-fueled SOFC stack designs and their effects on the flow uniformity. », Energy, vol 190, pp. 116450, 2020.
- [31] S. Inac, S. O. Unverdi, A. Midilli, «A parametric study on thermodynamic performance of a SOFC oriented hybrid energy system. », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, no. 20, pp. 10043-10058, 2019.
- [32] «Poder Calorífico. », [En línea]. Disponible en: <https://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm> [Accedido: 15-ago-2021]

- [33]W. Yanga, Y. Zhaoa, V. Liso, N. Brandon, «Optimal design and operation of a syngas-fueled SOFC micro-CHP system for residential applications in different climate zones in China. », *Energy and Buildings*, vol. 80, pp. 613-622, 2014.
- [34]«Real Decreto 1042/2017, de 22 de diciembre.», [En línea]. Disponible en BOE.es - Buscar. [Accedido: 21-jun-2021].
- [35]«¿Cuánto cuesta la luz al mes? Consumo medio de luz en España.», [En línea]. Disponible en: <https://tarifasgasluz.com/faq/cuanto-cuesta-luz-mes> [Accedido: 15-ago-2021]
- [36]«Consumo diario de ACS en el certificado energético con el nuevo DB HE.», [En línea]. Disponible en: <https://www.certificadosenergeticos.com/consumo-diario-de-acscertificado-energetico> [Accedido: 15-ago-2021]
- [37]D. R. MacFarlane, P. V. Cherepanov, J. Choi, B. H.R. Suryanto, R. Y. Hodgetts, J. M. Bakker, F. M. F. Vallana, A. N. Simonov, «A Roadmap to the Ammonia Economy. », *Joule*, vol. 4, no. 6, pp. 1186-1205, 2020,
- [38]M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, «Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. », *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 757-763, 2007.
- [39]H. Shimada, A. Hagiwara, «Reduction in ohmic contact resistance at interface between Gd-doped CeO<sub>2</sub> interlayer and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electrolyte in SOFCs to improve performance. », *Solid State Ionics*, vol. 258, pp. 38-44, 2014.
- [40]J.Alvarado-Flores and L. Avalos-Rodríguez, «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). », *Revista Mexicana de Física* 59 (2013) 66–87
- [41]B. S. Prakash, S. S. Kumar, S.T. Aruna, «Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 149-179, 2014
- [42]A. Heidarpour, G. M. Choi, M. H. Abbasi, y A. Saidi, «A novel approach to co-sintering of doped lanthanum chromite interconnect on Ni–YSZ anode substrate for SOFC applications», *J. Alloys Compd.*, vol. 512, no. 1, pp. 156-159, 2012.
- [43]N. Mahato, A. Banerje, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, «Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. », *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141–33, 2015.
- [44]Mogni, L., Esquivel, M., Baque, L., Montenegro-Hernández, A., Serquis, A., «Integración de la tecnología de celdas de óxido sólido reversibles a una planta nuclear para la producción de combustible y generación eléctrica.»

## ANEXO 1:

Valores de parámetros y constantes

<b>R</b> ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )	8,314
<b>E<sub>a</sub></b> ( $J kmol^{-1}$ )	1,28e+08
<b>β</b> ( <i>adimensional</i> )	0,27
<b>A</b> $\left( \left( \frac{mol}{L} \right)^{\beta+1} s^{-1} \right)$	1,22e+07
<b>ρ<sub>catalizador</sub></b> ( $g ml^{-1}$ )	3,21
<b>Porosidad, ε</b> ( <i>adim</i> )	0,40
<b>n</b> ( <i>adim</i> )	2,00
<b>F</b> ( $C mol^{-1}$ )	96487,00
<b>a</b> (V)	1,253
<b>b</b> ( $V K^{-1}$ )	-2,451e-04
<b>τ<sub>cátodo</sub></b> (m)	3,00e-05
<b>τ<sub>ánodo</sub></b> (m)	6,60e-04
<b>τ<sub>electrolito</sub></b> (m)	2,00e-05
<b>τ<sub>intención</sub></b> (m)	1,20e-03
<b>D<sub>eff, cátodo</sub></b> ( $m^2 s^{-1}$ )	1,37e-05
<b>D<sub>eff, ánodo</sub></b> ( $m^2 s^{-1}$ )	3,66e-05
<b>α</b> ( <i>adim</i> )	0,50
<b>E<sub>cátodo</sub></b> ( $kJ mol^{-1}$ )	137,00
<b>E<sub>ánodo</sub></b> ( $kJ mol^{-1}$ )	140,00
<b>k<sub>cátodo</sub></b> ( $A m^{-2}$ )	2,35e+11
<b>k<sub>ánodo</sub></b> ( $A m^{-2}$ )	6,54e+11
<b>A<sub>celda</sub></b> (m)	0,014

<b><math>A_{celda, ef}</math> (m)</b>	0,01
<b><math>U_f</math> (%)</b>	85
<b><math>Aire_{ratio}</math> (adim)</b>	8,5
<b><math>PCI_{H_2}</math> (kJ/kg)</b>	119800
<b><math>PCS_{NH_3}</math> (kJ/kg)</b>	22430

## ANEXO 2:

*Tablas de resultados de las simulaciones*

Tabla 4. Eficiencias del sistema ante un aumento en la Tª de operación del combustor

Tª Comb. (°C)	Relación de exceso de aire	$\mu$ Eléctrica pila	$\mu$ Eléctrica total	$\mu$ Térmica total	$\mu$ Global
620	6,02	45,63	43,27	49,35	92,61
650	5,51	45,63	43,27	49,65	92,91
700	4,76	45,63	43,26	50,08	93,34
750	4,11	45,63	43,24	50,49	93,71
800	3,54	45,63	43,11	50,9	94,02
850	3,05	45,63	43,21	51,15	94,33
900	2,61	45,63	43,24	51,35	94,59
950	2,22	45,63	43,18	51,64	94,81
1000	1,87	45,63	43,15	51,88	95,01

Tabla 5. Resultados de la simulación ante un aumento en la Tª de operación del combustor

Tª Comb. (°C)	NH <sub>3</sub> Comb. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Desc. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Total (kg/h)	ACS Comb. (kg/h)	ACS Pila (kg/h)	ACS Total (kg/h)	NO (kg/h)	NO <sub>2</sub> (kg/h)
620	0,001066	1,854	1,855	82,97	43,99	127	0,0001	0
650	0,001227	1,854	1,855	83,75	43,99	127,7	0,0001	0
700	0,001366	1,854	1,855	84,88	43,99	128,9	0,0002	0
750	0,002622	1,853	1,856	86	43,99	130	0,0003	0
800	0,007972	1,854	1,862	87,49	43,99	131,5	0,0005	0
850	0,003676	1,853	1,857	87,72	43,99	131,7	0,0006	0
900	0,002418	1,854	1,856	88,22	43,99	132,2	0,0008	0
950	0,005129	1,854	1,859	89,14	43,99	133,1	0,0009	0
1000	0,006151	1,854	1,86	89,9	43,99	133,8	0,0011	0

Tabla 6. Eficiencias del sistema ante una disminución en la Tª de operación del reactor de descomposición de amoniaco

Tª Desc. (°C)	$\mu$ Eléctrica pila	$\mu$ Eléctrica total	$\mu$ Térmica total	$\mu$ Global
600	45,63	43,27	49,66	92,91
590	45,63	43,3	49,64	92,92
580	45,63	43,3	49,64	92,92
570	45,63	43,3	49,64	92,92
560	45,63	43,3	49,64	92,92
550	45,6	43,24	49,67	92,9
540	45,6	42,22	50,24	92,48
530	45,54	39,28	52,01	91,29
520	45,41	34,65	54,78	89,41
510	45,26	28,91	58,16	87,06
500	44,88	22,86	61,78	84,63

Tabla 7. Resultados de la simulación ante una disminución en la Tª de operación del reactor de descomposición de amoniaco

Tª Desc. (°C)	Tª Comb. (°C)	NH <sub>3</sub> Desc. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Comb. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Total (kg/h)	i (A/m <sup>2</sup> )	ACS Comb. (kg/h)	ACS Pila (kg/h)	ACS Total (kg/h)	Conversión
600	650	1,854	0,001227	1,855	8454	83,75	43,99	127,7	100
590	646,8	1,854	0	1,854	8454	83,56	44,05	127,6	100
580	643,2	1,854	0	1,854	8454	83,5	44,11	127,6	100
570	639,6	1,854	0	1,854	8454	83,44	44,17	127,6	100
560	636	1,854	0	1,854	8454	83,38	44,23	127,6	100
550	631,9	1,856	0	1,856	8454	83,57	44,28	127,9	99,88
540	621,1	1,901	0	1,901	8454	88,45	44,1	132,5	97,53
530	602,2	2,043	0	2,043	8472	103,8	43,63	147,5	90,92
520	583,3	2,316	0	2,316	8495	133,6	42,39	176	80,34
510	569	2,776	0	2,776	8525	183,8	40,22	224	63,33
500	559,2	3,51	0	3,51	8595	263,6	37,13	300,8	53,66

Tabla 8. Eficiencias del sistema ante diferentes cambios en la Tª de operación de la pila de combustible

Tª Pila (°C)	$\mu$ Eléctrica pila	$\mu$ Eléctrica total	$\mu$ térmica total	$\mu$ Global
775	37,27	35,36	61,12	96,48
780	39,41	37,39	58,38	95,77
785	41,26	39,17	55,9	95,06
790	42,87	40,67	53,66	94,34
795	44,34	42,07	51,07	93,63
800	45,63	43,27	49,66	92,91
805	46,82	44,22	47,92	92,14
810	47,92	45,1	46,3	91,37
815	48,9	45,82	44,8	90,62
820	49,82	46,49	43,37	89,86
825	50,66	47,12	42,05	89,13

Tabla 9. Resultados de la simulación ante diferentes cambios en la Tª de operación de la pila de combustible

Tª Pila (°C)	Tª Comb. (°C)	NH <sub>3</sub> Desc. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Comb. (kg/h)	NH <sub>3</sub> Total (kg/h)	i (A/m <sup>2</sup> )	ACS Comb. (kg/h)	ACS Pila (kg/h)	ACS Total (kg/h)	V Celda (V)
775	639	2,269	0	2,269	10350	100,8	91,64	192,4	0,549
780	641,3	2,147	0	2,147	9789	95,63	78,23	173,9	0,5804
785	643,6	2,049	0	2,049	9349	91,57	67,31	158,9	0,6077
790	645,8	1,973	0	1,973	8998	88,46	58,48	146,9	0,6315
795	648,1	1908	0	1,908	8700	85,79	50,68	136,5	0,6529
800	650	1,854	0,001227	1,855	8454	82,97	43,99	127	0,6721
805	650	1,807	0,008414	1,815	8238	82,66	38,01	120,7	0,6897
810	650	1,764	0,01532	1,779	8050	81,75	32,48	114,2	0,7058
815	650	1,73	0,02183	1,751	7888	81,13	27,73	108,9	0,7203
820	650	1,698	0,02836	1,726	7742	80,65	23,24	103,9	0,7339
825	650	1,669	0,03471	1,703	7615	80,23	19,05	99,28	0,746

## ANEXO 3:

*Materiales y diseños de celdas y stacks*

## 1. Materiales

La ciencia e ingeniería de materiales juega un rol fundamental en la búsqueda de nuevos materiales de electrodos y electrolitos, así como en el procesamiento de los mismos. Una pila de combustible consta principalmente de 5 componentes:

1. Un electrolito denso que separa el ánodo del cátodo, donde el circuito eléctrico se cierra a través de la conducción de iones  $O^{2-}$  por medio de un mecanismo de vacancias de oxígeno. Las características principales que debe presentar un buen electrolito son: una buena conductividad iónica; mínima conductividad electrónica para minimizar pérdidas de corriente y que el material sea denso evitando así el mezclado de los gases.

El material para este componente más ampliamente usado es la zirconia ( $ZrO_2$ ) estabilizada con itria (Y), YSZ, siendo el seleccionado para la construcción de la pila. La itria incrementa la concentración de vacancias de oxígeno, incrementando así la conductividad iónica. Otro electrolito muy usado es la ceria ( $CeO_2$ ) dopada con gadolina (Gd). [38], [39]

2. El cátodo es el lugar donde ocurre la reacción de reducción del oxígeno. Es muy importante que la estructura del cátodo sea porosa para garantizar una velocidad rápida de transporte de masa de los gases reaccionantes y para conseguir una superficie específica mayor teniendo así más sitios para la reacción.

Los materiales más usados para el cátodo son óxidos tipo perovskitas basados en  $LaMnO_3$  dopados con estroncio (LSM) o con calcio (LCM). La utilidad de estos dopantes es incrementar la conductividad electrónica. En esta pila utilizaremos el material LSM, aunque ambos tienen un buen desempeño a temperaturas superiores a  $800^\circ C$ . [40]

3. El ánodo es el lugar donde ocurren las distintas reacciones de oxidación o reducción en función del combustible utilizado. Las características que se le pide al ánodo son las mismas que al cátodo, es decir, una estructura porosa para mejorar la velocidad de transporte de masa y aumentar la superficie específica.

De forma general se usa como material para este electrodo un composite basado en un metal/cerámico, siendo el más utilizado el cermet Ni-YSZ. La función del YSZ es aumentar la conductividad iónica y la del Ni aumentar la conductividad electrónica. El níquel, a pesar de ser el material usado por excelencia cuando se trata de una pila de combustible de hidrogeno, sufre envenenamiento por carbono y azufre cuando se utilizan hidrocarburos como combustibles. [40], [41]

4. Los interconectores son los responsables de proveer conexión eléctrica entre el ánodo de una celda individual con el cátodo de la siguiente. Como principal característica que presentan los interconectores es la conductividad electrónica tanto en atmosferas oxidantes como reductoras ya que está conectado con el ánodo y cátodo, además de actuar como barrera física protegiendo al ánodo y cátodo de los medios oxidantes y reductores respectivamente.

El material más usado es el material cerámico  $LaCrO_3$  dopado con estroncio o calcio. Estos materiales cerámicos se usan para temperaturas entre  $800 - 1000^\circ C$ . También

se pueden utilizar metales o aleaciones metálicas, que suelen usar a temperaturas por debajo de 750°C. [42]

5. Los materiales de sellado. Estos materiales han de ser estables en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno y de hidrógeno (o combustible empleado) y ser compatibles químicamente con el resto de los componentes de la pila. Su función principal es minimizar las tensiones que provienen de las elevadas temperaturas de operación.

Se pueden utilizar sellos rígidos (vidrios y vitro-cerámicos) y sellos de compresión (metales dúctiles), siendo los primeros los más utilizados ya que no requieren de presión externa para operar. [43]

## 2. Diseño de celdas y stacks

La celda se diseña para que uno de los tres componentes tenga un espesor mayor que el resto para soportar mecánicamente al resto, garantizando así una buena resistencia mecánica. La figura x muestra los principales diseños:

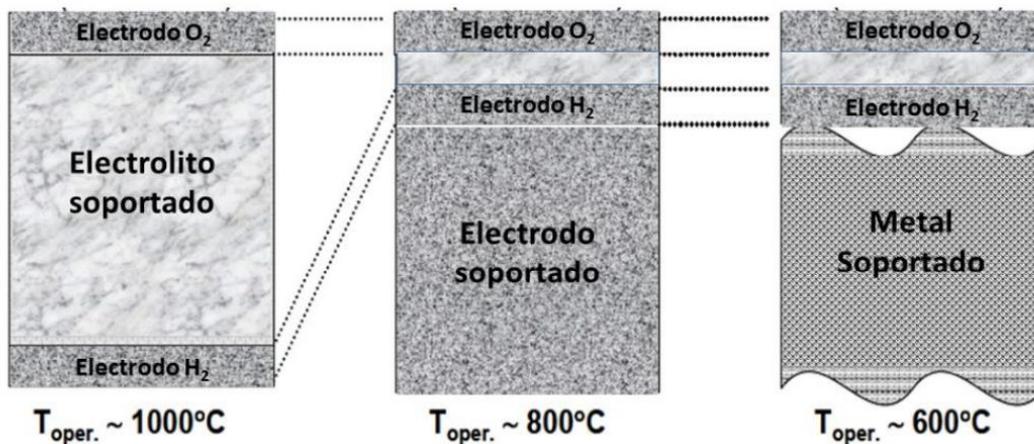


Figura 12: Principales diseños de celdas y sus temperaturas de operación: Electrolito soportado, electrodo soportado (ánodo en este caso) y metal soportado. [44]

1. **Electrolito soportado:** el electrolito es sinterizado con una elevada densidad y pocos defectos, después se colocan sobre él los electrodos con una técnica de deposición de capa fina. Esta configuración tiene una limitación principalmente, que es la alta resistencia óhmica que existe en el electrolito, obligando a trabajar a una temperatura de operación de, aproximadamente, 1000°C para evitar esta resistencia y no limitar el rendimiento global de la celda.
2. **Ánodo soportado:** al disminuir el espesor del electrolito es posible trabajar a temperaturas entre 700-800°C. La dificultad de esta configuración es conseguir un ánodo bastante poroso y un electrolito denso. Con este diseño se obtienen elevadas densidades de corriente por el pequeño espesor del electrolito.
3. **Cátodo soportado:** presenta similares ventajas e inconvenientes al diseño de ánodo soportado. Esta configuración añade otra limitación debida a la dificultad de realizar el tratamiento térmico de reducción del ánodo junto con el cátodo, obligando a que éste sea estable químicamente en atmósferas reductoras.
4. **Metal soportado:** facilita la fabricación y sellado, pero se necesita trabajar a bajas temperaturas (500-600°C) para evitar la oxidación del metal.

## ANEXO 4:

### Simulación detallada



Para mantener el reactor a la temperatura de operación constante, se utiliza la función ADJUST 1 que regula el caudal molar de amoníaco introducido, manteniendo la temperatura en el valor seleccionado. El cálculo del aire estequiométrico se realiza en la hoja de cálculo presentada en la figura, cuyo valor se exporta a la corriente de "Aire estequiométrico" y se utiliza la función SET 2 para introducir la relación de exceso de aire.

## 2. Reactor de descomposición catalítica de amoníaco

Este proceso se ha realizado en un reactor continuo de flujo pistón que se alimenta de amoníaco puro precalentado a la temperatura de operación gracias a los gases de salida del combustor.

La descomposición del amoníaco es una reacción endotérmica, por lo que se necesita un aporte energético al reactor para que la reacción tenga lugar. Este aporte energético se realiza gracias al circuito de refrigeración de la pila, como se muestra en la siguiente figura.

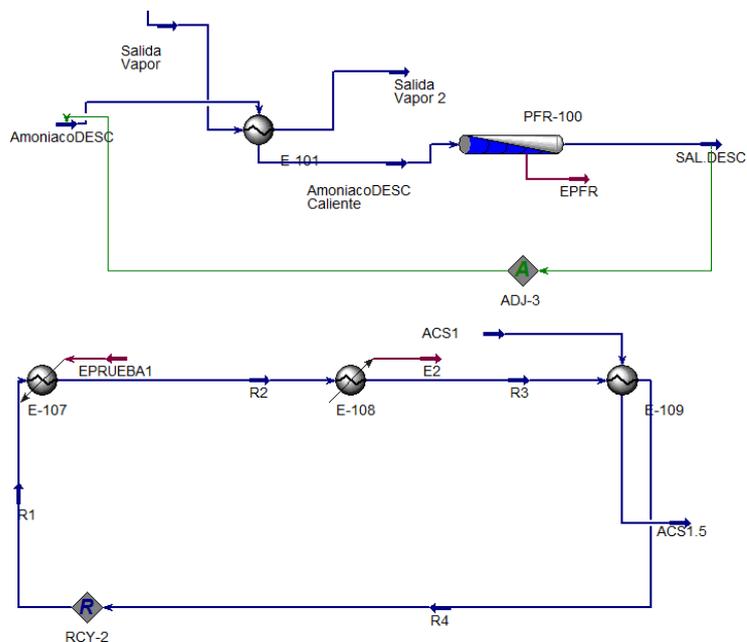


Figura 14. Simulación proceso de descomposición en AspenOne HYSYS

El aporte energético al reactor se representa como E PFR, aunque el sentido de la flecha sea contrario a lo que cabría esperar, el valor es negativo. Este valor se consigue mediante el enfriador E-108 que produce la energía que demanda el reactor.

Se utiliza la función ADJUST 3 para regular el caudal molar de la alimentación de amoníaco en función del hidrógeno que es requerido por la pila.



obtener la energía necesaria para el funcionamiento del reactor de descomposición (E2), que es endotérmico, y obtener ACS en el intercambiador E-109.

### 3. Separador:

Para diferenciar las corrientes del ánodo y cátodo se utiliza un separador ideal (X-100), ya que el software no permite separar las dos corrientes de vapor de una forma alternativa.

Las corrientes se separan teniendo en cuenta la composición que tendría cada corriente en un caso real. Por el ánodo sale agua, hidrógeno no reaccionado y el nitrógeno proveniente de la descomposición del amoníaco. Por el cátodo sale oxígeno y nitrógeno a partir del aire introducido

. Ambas corrientes se utilizan para precalentar sus respectivas corrientes de alimentación a la pila.