



**Universidad  
Zaragoza**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

Simulación de un sistema de cogeneración de electricidad y calor, utilizando una pila HT-PEM de hidrógeno, y etanol como combustible.

Simulation of a heat and power cogeneration system, using an HT-PEM hydrogen cell and ethanol as fuel.

Autor

**Daniel Moreno Mercadal**

Directores

**Enrique Romero Pascual**

**Jaime Soler Herrero**

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2022

## RESUMEN

El presente proyecto consiste en la simulación y diseño de un sistema de cogeneración de electricidad y calor y producción de agua caliente sanitaria a partir una pila HTPEM de combustible de hidrógeno, y bioetanol como combustible.

Para llevar a cabo la simulación se ha trabajado con AspenOne HYSYS®, un programa ampliamente utilizado en simulación de procesos químicos. Este programa también permite hacer un análisis del proceso para optimizarlo.

Para alcanzar el objetivo se utilizará un combustor, que aportará el calor suficiente para hacer funcionar correctamente el reformador, ya que la reacción de reformado de etanol es endotérmica. Para ambos equipos se selecciona en la simulación sendos reactores de flujo pistón. En el reformador se generará el hidrógeno necesario como combustible que será llevado a la pila para generar electricidad.

Para aprovechar el calor residual se diseña un sistema de acondicionamiento de agua caliente sanitaria (ACS) mediante el intercambio de energía en la red de intercambiadores de calor. Por su parte, la energía (potencia) eléctrica es obtenida en la pila.

El tipo de pila utilizada será del tipo HTPEM (High Temperature Proton Exchange Membrane), ya que tiene ciertas ventajas sobre la pila PEM que trabaja a baja temperatura. Se ha establecido una temperatura óptima de trabajo de 150 °C. Se utilizarán varios intercambiadores de calor cruzando corrientes frías y calientes para integrar energéticamente el sistema, sin la necesidad de aportar más calor.

La pila de hidrógeno generará 10KW de potencia nominal. Las celdas de esta pila tendrán un área de 45,16 cm<sup>2</sup>.

Los intercambiadores de calor serán de tipo intercambiador de placas porque ocupan menos volumen que los de carcasa y tubos.

El combustor, en sus condiciones de mayor eficiencia de proceso, trabajará a 700 °C, en donde las corrientes de entrada serán bioetanol y aire (en una relación 2 veces la estequiométrica) con la intención de que la conversión de etanol sea del 100%.

El reformador trabajará, como temperatura de óptima, a 550 °C y se le suministrará una corriente de agua y de etanol, la cual es calentada en un intercambiador con la corriente de salida del combustor para que llegue a la temperatura deseada. La producción de hidrógeno también dependerá de la relación agua/etanol. Esta relación, como otras condiciones óptimas, han sido obtenidas gracias al análisis de eficiencias eléctricas y térmicas.

# ÍNDICE

1. Introducción.....	3
1.1 <i>Objetivo del proyecto.</i> .....	3
1.2 <i>Justificación</i> .....	3
1.3 <i>ANTECEDENTES DEL PROYECTO</i> .....	4
1.4 <i>ALCANCE DEL PROYECTO</i> .....	5
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 <i>BIOETANOL</i> .....	5
2.2 <i>HIDRÓGENO</i> .....	7
2.3 <i>PILA DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)</i> .....	9
3. SIMULACIÓN DEL SISTEMA .....	10
3.1 <i>MODELADO DEL COMBUSTOR</i> .....	11
3.2 <i>REFORMADOR</i> .....	13
3.3 <i>CINÉTICA DE REACCIÓN EN EL REACTOR DE FLUJO PISTÓN.</i> .....	14
3.4 <i>ESTUDIO TERMODINÁMICO EN EL REFORMADOR.</i> .....	17
3.5 <i>PILA DE COMBUSTIBLE HTPEM</i> .....	19
4. AGUA CALIENTE SANITARIA (ACS) .....	20
5. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS .....	20
5.1 <i>PILA DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)</i> .....	20
5.2 <i>MODELADO DE LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR.</i> .....	22
6. RESULTADOS.....	23
6.1 <i>VARIACIÓN DE LA RELACIÓN AGUA: ETANOL.</i> .....	23
6.2 <i>INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REFORMADO.</i> .....	24
6.3 <i>INCIDENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA.</i> .....	27
BIBLIOGRAFÍA .....	31

# 1. Introducción

## *1.1 Objetivo del proyecto.*

Este trabajo tiene como finalidad la realización de una simulación y un diseño básico de un sistema de cogeneración de electricidad (10 kW de potencia) y de agua caliente sanitaria (ACS) utilizando bioetanol como combustible. Este trabajo podrá servir posteriormente como estudio preliminar para su aplicación en una instalación de cogeneración.

## *1.2 Justificación*

Un sistema CHP (Combined Heat and Power) se basa en un conjunto de tecnologías que pueden usar diversos combustibles para generar electricidad o energía en el punto de uso, permitiendo que el calor que normalmente se perdería en el proceso de generación de energía se recupere para proporcionar calentamiento y/o enfriamiento.

Una ventaja añadida de la generación distribuida es la oportunidad de cogeneración a pequeña escala. Al poderse localizar la generación cerca del consumo, se pueden satisfacer las necesidades tanto de potencia eléctrica como de calefacción y ACS. En el caso de generación a altas temperaturas, incluso se podría emplear para refrigeración mediante equipos de absorción.

La generación de electricidad no es un proceso eficiente en las plantas tradicionales. En general solo se convierte menos de la mitad de la energía potencial del combustible, y gran parte del subproducto de la generación de electricidad en las plantas eléctricas convencionales es el calor, que sencillamente es liberado al entorno circundante. Este calor no solo es energía perdida, sino que contribuye con la contaminación y el calentamiento global, y debería ser tratado antes de ser liberado a la atmosfera [1].

El uso de sistemas combinados de calefacción y suministro eléctrico (CHP), que permiten generar electricidad y energía térmica utilizando un único sistema integrado, constituye una importante alternativa de futuro para el suministro eléctrico doméstico. Los sistemas integrados CHP presentan una eficiencia total mucho mayor, son más silenciosos y ofrecen mayor relación potencia/calor. Las nuevas tecnologías CHP dan la alternativa de aprovechar y reutilizar el calor producido en sistemas de calefacción y refrigeración, utilizando una sola fuente de combustible como el gas natural, o el biogás, capturando una gran parte del calor generado por el proceso [1].

La eficiencia global real de un sistema CHP puede llegar al 80%, superando la eficiencia de energía generada desde una planta central y entregada a través del sistema de transmisión y distribución (típicamente de 40 a 45% de eficiencia), combinada con la producción *in situ* de energía térmica. Además, la mayor eficiencia de los sistemas CHP a menudo dejan una menor huella de carbono debido a las menores emisiones de gases con efecto invernadero [2].

El presente proyecto utiliza una pila de combustible tipo HTPEM que exhibe de varias ventajas respecto a otros tipos de pilas:

- La cinética de reacción electroquímica en ambos electrodos es mucho más rápida que las pilas PEM que trabajan a temperaturas inferiores.
- Se produce menor envenenamiento del electrocatalizador debido a que al aumentar la temperatura ayuda a que se adsorba menos CO en los centros activos, permitiendo trabajar con

mayores concentraciones de CO de hasta 30000 ppm frente a 50-100 ppm máximas con los catalizadores más resistentes [3]. Por este motivo, no es necesario eliminar en profundidad el CO presente en el gas de entrada a la pila.

- Hay una mayor eficiencia debido a que las reacciones electroquímicas se ven favorecidas al aumentar la temperatura [4].

- Se consigue una mejor gestión del calor, ya que la alta temperatura favorece la transmisión de calor porque hay mayor gradiente de temperatura respecto a la corriente fría [4].

### **1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO**

Desde hace unos años, los sistemas micro-combinados de calor y energía (CHP) basados en pilas de combustible han recibido una atención cada vez mayor. Esto es debido a una serie de razones. En primer lugar, la generación distribuida minimiza las pérdidas de transmisión. En segundo lugar, una infraestructura bien desarrollada para el gas natural distribuido ya está presente en varios países. Por lo tanto, el paso para producir electricidad en los hogares domésticos, industrias o producir agua sanitaria es realista siempre que se puedan resolver los problemas técnicos y financieros de las unidades de cogeneración. Existe una gama de diferentes tecnologías para micro-CHP, incluidos los motores de combustión interna convencionales, el motor Stirling, así como sistemas de pilas de combustible [5].

Según la directiva 2012/27/UE, los sistemas CHP se pueden clasificar en diferentes categorías según sus capacidades eléctricas máximas: "micro cogeneración" si es inferior a 50 kW<sub>e</sub>, "pequeña escala" si oscila entre 50 kW<sub>e</sub> y 1 MW<sub>e</sub>.

En el presente trabajo se estudia un sistema CHP de micro cogeneración (micro-CHP) ya que la energía obtenida es menor a 50 kW<sub>e</sub>, concretamente 10 kW<sub>e</sub>.

En estudios previos como el de OSAKA GAS [6], utilizando gas natural como combustible, se ha logrado una eficiencia eléctrica máxima de 31,5% HHV (basado en el HHV, poder calorífico superior, en inglés) y una eficiencia total del sistema térmico del 77% HHV. Otras fuentes afirman que se deben obtener eficiencias del sistema mucho más altas, ya que el gas natural será mucho más valorado en el futuro como combustible para equilibrar la red. Dong Energy (ahora denominada Orsted Energy) (y todo el rollo de la importancia de la empresa en Dinamarca) tiene un gran número de centrales térmicas de tipo CHP (proveen no sólo electricidad sino también calor, como una forma de aprovechamiento energético mayor a la simple producción de electricidad) y ha ido progresivamente sustituyendo las centrales CHP de carbón por centrales térmicas CHP basadas en bioenergías (fundamentalmente biomasa) [7], para poder obtener una mayor cuota de mercado en el futuro sistema energético. Para obtener altas eficiencias del sistema, se debe prestar especial atención a la integración del sistema, si se sigue optando por el gas natural y las turbinas asociadas como forma de producir electricidad.

Desde 1980 se han ido publicado diferentes trabajos sobre el tema. Gigliucci y cols. [8] realizaron un estudio sobre la implementación de un sistema CHP a nivel residencial basado en una pila de combustible. Hoy en día, la cogeneración se está comercializando cada vez más, y empresas como LogicEnergy ya están vendiendo máquinas para implementar este tipo de sistemas [9].

También se realizaron estudios previos de pilas de combustible PEM y así, por ejemplo, la empresa japonesa Honda instaló en un proceso una pila tipo PEM capaz de producir 1 MW.

El combustible que se propone para el sistema CHP es el bioetanol. Utilizado como combustible, es una fuente de energía ecológica y renovable que va ganando adeptos cada año en todo el mundo, sobre todo ante el fin cada vez más cercano del petróleo o el gas natural [10].

Las ventajas medioambientales y económicas de este combustible renovable son evidentes, puesto que reduce la dependencia de los combustibles fósiles; mejora la combustión del motor, pudiéndose utilizarse teóricamente en todos los vehículos; es fácil de producir y almacenar; y disminuye la contaminación ambiental [10].

### ***1.4 ALCANCE DEL PROYECTO***

En el presente trabajo se propone un sistema micro-CHP que proporciona 10 kW<sub>e</sub> y calor para aplicaciones residenciales utilizando etanol como combustible para alimentar un reactor reformador de vapor de agua para obtener el caudal de hidrógeno necesario para generar calor y electricidad en una pila HTPEM. Para esta propuesta, se diseña un modelo con AspenOne Hysys. Este programa permite diseñar un sistema que luego pueda ser trasladado a un modelo físico, una vez optimizado.

A través del estudio de la cinética de la reacción, se consigue un cálculo más riguroso de los parámetros más relevantes del sistema.

Previamente, se hace un estudio de los equipos necesarios, así como de las ecuaciones que gobiernan dicho sistema y otras condiciones de trabajo. También se marcan las necesidades energéticas que se quieren cumplir.

El trabajo, a partir de este punto, está estructurado de la siguiente forma:

En la primera sección se describirá los beneficios de un sistema CHP, características de bioetanol y del hidrógeno, así como la explicación del funcionamiento de una pila HTPEM.

En la segunda sección se llevará a cabo la explicación de los equipos principales que intervienen en la simulación: combustor, reformador, la pila HTPEM e intercambiadores de calor.

En la tercera sección se presentarán los resultados de la simulación a los que se ha llegado y la explicación de dichos resultados.

Por último, en la cuarta sección se recogerán todas las referencias utilizadas a lo largo del documento en la bibliografía.

## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### ***2.1 BIOETANOL***

El bioetanol es un alcohol producido a partir de productos agrícolas como el maíz, sorgo, patatas, trigo, caña de azúcar, e incluso biomasa. Se trata, por tanto, de una energía sostenible que va ganando adeptos cada año en todo el mundo, sobre todo ante el fin cada vez más cercano del petróleo o el gas natural [10].

Las ventajas medioambientales y económicas de este combustible renovable son evidentes, puesto que: i) reduce la dependencia de los combustibles fósiles; ii) mejora la combustión del motor, pudiéndose utilizar teóricamente en todos los vehículos de gasolina; iii) es fácil de producir y almacenar; i) y disminuye la contaminación ambiental [10].

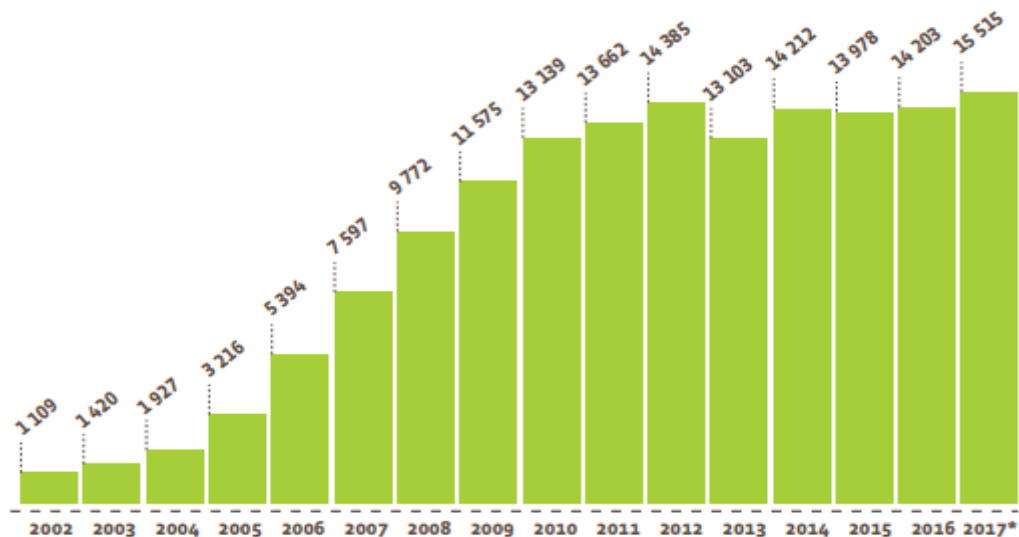
El mayor productor y consumidor de bioetanol como combustible es Brasil, que produce anualmente 15 millones de metros cúbicos. La mitad de los coches en Brasil se mueven con este combustible y pueden funcionar bien con bioetanol puro o con mezclas de gasolina / etanol. Estados Unidos también es otro gran productor y consumidor mundial de bioetanol [11].

Otros países como Japón han mostrado interés en la utilización de este combustible ecológico, hasta el punto de que el gobierno nipón se ha propuesto que, en el año 2030, todos los nuevos vehículos que fabriquen puedan utilizarlo. China, por su parte, ha anunciado la construcción de fábricas de bioetanol a base de yuca y, en Suecia, ya circulan más de 30.000 coches llamados “flexibles”, que mezclan un 85% de bioetanol y un 15% de gasolina [11].

Respecto a España, es el principal productor de bioetanol en la Unión Europea y el tercero en consumo, por detrás de Suecia y Alemania. De hecho, los coches españoles llevan ya una pequeña cantidad de bioetanol (4-5% de la mezcla). El Plan gubernamental de Energías Renovables (PER) dejó exentos de fiscalidad a los biocarburantes hasta 2010, lo que supuso un impulso para este sector [11]. Actualmente su fiscalidad es inferior a la de los combustibles fósiles (contaminantes).

En la Figura 1 se refleja el aumento del uso de combustible en transporte al paso de los años en la Unión Europea [12].

**Trend in biofuel (liquid and biogas) consumption for transport in the European Union (EU 28) in ktoe**



\* Estimate.

Sources : Data from 2002 to 2015 (Eurostat 2018), data for 2016 to 2017 (EurObserv'ER 2018 - see methodological note).

Figura 1. Tendencia en el consumo de biocombustible (líquido y biogás) para el transporte en la Unión Europea (EU 28) en Ktep (Biofuels Barometer – EurObserv'ER – 2018)

El bioetanol tiene numerosas ventajas, tanto energéticas, ambientales, como socioeconómicas respecto al resto de combustibles [12].

- Fuente de energía renovable
- Contribuye a reducir el uso de combustibles fósiles.
- Reducción de emisiones contaminantes, especialmente de CO<sub>2</sub>, uno de los principales gases de efecto invernadero.
- Ahorro económico derivado de la reducción de importaciones de petróleo.
- Es fácilmente biodegradable

Por otra parte, el etanol conlleva diferentes desventajas.

- Baja densidad energética
- Alto calor de vaporización
- Alto coste

## ***2.2 HIDRÓGENO***

Se trata de un combustible limpio a nivel local, que, cuando se oxida, lo único que produce, además de energía, es vapor de agua, evitando, entre otras, las emisiones de CO<sub>2</sub>, el principal gas de efecto invernadero. Gracias a la pila de combustible el hidrógeno es, además, un intermediario energético eficiente y tan versátil como la electricidad, que tampoco es una fuente de energía, sino un "vector energético", que es como llaman los expertos a estas formas intermedias de la energía, que permiten transportarla y convertirla después en otras formas de energía [14].

El hidrógeno y la energía tienen una larga historia compartida: impulsaron los primeros motores de combustión interna hace más de 200 años para convertirse en una parte integral de la industria moderna del refinado de petróleo. Es ligero, almacenable, denso en energía y no produce emisiones directas de contaminantes o gases de efecto invernadero. Pero para que el hidrógeno haga una contribución significativa a las transiciones de energía limpia, debe ser adoptado en sectores donde está casi completamente ausente, como el transporte, los edificios y la generación de energía [13].

La demanda de hidrógeno, que se ha multiplicado por más de tres desde 1975, sigue aumentando. Se suministra casi en su totalidad a partir de combustibles fósiles, y el 6% del gas natural mundial y el 2% del carbón mundial se destina a la producción de hidrógeno [13].

En la Figura 2 se muestra la demanda de hidrógeno puro mundial desde 1975 hasta 2018.



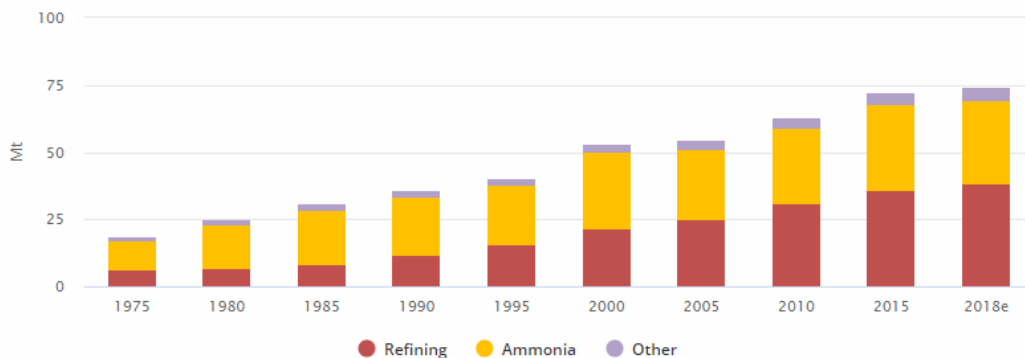


Figura 2. Demanda mundial de hidrógeno puro, 1975-2018

El hidrógeno tiene varios usos:

- Uso en la industria para la producción de amoníaco, de metanol y de acero, o para refino de petróleo.
- Uso en el transporte, la competitividad de los coches de pila de combustible de hidrógeno depende de los costes de las pilas de combustible y de las estaciones de servicio, mientras que para los camiones la prioridad es reducir el precio de transporte del hidrógeno.
- Uso en edificios, donde el hidrógeno podría mezclarse en las redes de gas natural existentes, mientras que las perspectivas a más largo plazo podrían incluir el uso directo de hidrógeno en calderas de hidrógeno o celdas de combustible.
- Uso en generación de energía donde el hidrógeno es una de las principales opciones para almacenar energía renovable (tras electrolizar el agua), y también se puede utilizar en turbinas de gas para aumentar la flexibilidad del sistema de energía [13].

El hidrógeno tiene una serie de desventajas, las cuales son:

- El hidrógeno no es fácil de obtener, pues no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, sino que se genera a partir de otras sustancias que lo contienen, entre ellos el agua, el carbón y el gas natural.
- Debido a que se encuentra en forma gaseosa en condiciones ambientales y se requieren unas temperaturas muy bajas para licuarlo y por lo tanto un gasto energético elevado, es muy difícil de almacenar grandes cantidades en poco espacio.

### 2.3 PILA DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)

En este apartado de manera general se va a explicar el funcionamiento de la pila de combustible. En el ANEXO 1. *FUNCIONAMIENTO DE LA PILA DETALLADA*, se concretará y extenderá más esta explicación.

Por pila de combustible se entiende un dispositivo que permite transformar directamente la energía química de un combustible alimentado ininterrumpidamente, en energía eléctrica, mediante una transformación electroquímica [15].

En la Figura 13, se puede observar una celda que está compuesta por tres zonas: i) un electrodo de polaridad positiva donde se reduce el oxígeno del aire (cátodo), ii) un electrodo de polaridad negativa donde se oxida el hidrógeno, y en medio la membrana electrolítica que separa físicamente los gases a ambos lados. El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno [Ec.1]. La capa difusora debe ser un material altamente poroso, de modo que facilite la difusión del hidrógeno para alcanzar más eficientemente las partículas de catalizador [16].

Por la otra cara, el aire entra a través de los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora y el oxígeno se combina en la capa catalítica con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, generando agua y calor (Ec.2) [16].

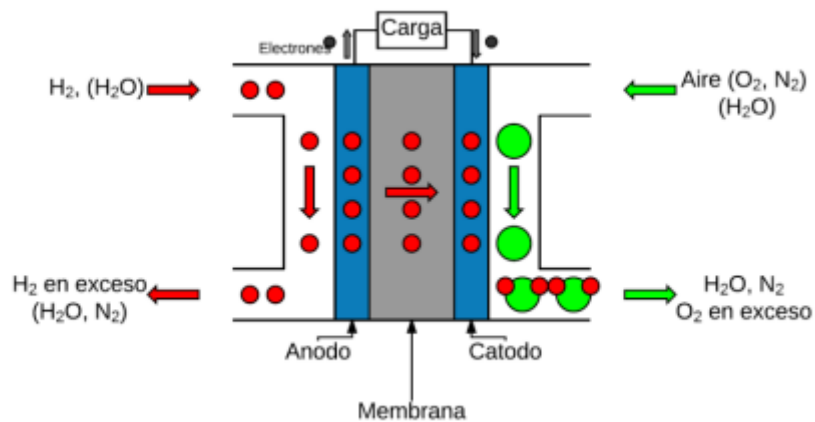
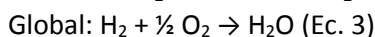
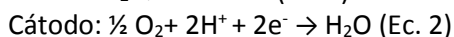
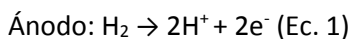


Figura 3. Esquema del funcionamiento de una pila PEM

Las reacciones que se producen en la pila son las siguientes:



La gestión del agua y el calor son los principales problemas que presentan estos dispositivos a temperaturas menores de 100°C. Tanto un exceso como un defecto de agua o calor perjudican las propiedades de la membrana, afectando directamente el correcto funcionamiento de la pila. Debido a estas dificultades surge una nueva rama de investigación de pilas de combustible: las pilas con membrana tipo PEM de alta temperatura (HTPEM) [17].



### 3.1 MODELADO DEL COMBUSTOR

El reactor utilizado para llevar a cabo la combustión es un reactor de equilibrio. Este reactor se considerará adiabático y la retirada de calor (que será aportado al reactor de reformado, puesto que la reacción de reformado del bioetanol es endotérmica) se simulará mediante un refrigerador sencillo ("cooler"). El calor retirado a la salida del combustor, en el "cooler", tendrá que ser igual al calor necesario aportar en el reactor de reformado. La temperatura de los gases de combustión a la salida del "cooler" será de 570°C, porque se requiere una temperatura de 20 °C mayor que la salida del tubo del intercambiador de calor (la alimentación al reformador debe ajustarse a 550 °C, como se verá más adelante). La entrada al combustor es alimentada con una corriente de etanol y una corriente de aire, y también se añade el hidrógeno no reaccionado del ánodo de la pila, para aprovecharlo.

La cantidad de etanol viene definida por una función de ajuste (ADJ-3) la cual ajusta la cantidad de etanol necesaria para que a la salida del "cooler" se consiga una temperatura de 720°C. La cantidad de etanol ajustada es  $0,0330 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$ .

La cantidad de aire necesaria se determina con la función del ajuste (SET-1), de acuerdo con la relación aire/etanol especificado donde se llega a que la cantidad necesaria de aire es de  $0,94286 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$ .

Para saber qué número hay que poner en la casilla del "multiplier" del SET-1 (que determina la relación molar aire/etanol), se harán las siguientes operaciones.

$$\text{kmol } O_2 \text{ estequiométricos} = 0,03330 \frac{\text{kmol } C_3H_5O}{\text{h}} * \frac{3 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } C_3H_5O} = 0,099 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{h}}$$

Como utilizamos 2 veces la cantidad de aire estequiométrico,

$$0,099 * 2 = 0,198 \frac{\text{Kmol } O_2}{\text{h}}$$

La relación molar se puede ver en la ec. 4:

$$\text{kmoles aire} = \frac{\text{kmoles } O_2}{0,21} \quad (\text{ec.4})$$

Sustituyendo,

$$\text{kmoles de aire} = 0,9428 \text{ kmol/h}$$

En la Tabla 1 se establecen las diferentes relaciones O<sub>2</sub>/etanol:

Tabla 1. Relaciones O<sub>2</sub>/etanol

Ratio $\frac{O_2}{\text{etanol}}$	Ratio $\frac{\text{aire}}{O_2}$	Ratio $\frac{\text{aire}}{\text{etanol}}$
6	4,762	28,57

Las corrientes mantienen una relación de dos veces el estequiométrico con la intención de que reaccione todo el etanol y además no suba excesivamente la temperatura de los gases de combustión, lo que encarecería los materiales a emplear.

Esta parte del sistema ayuda a conseguir la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones del reformador, ya que son reacciones endotérmicas y necesitan de un aporte de calor. Además,

posteriormente se precalienta el bioetanol fresco de entrada al flujo pistón con la salida de gases del combustor, los cuales, después de atravesar la red de intercambiadores serán emitidos a la atmósfera.

Otro aspecto que destacar es que el combustor será catalítico, cuyo catalizador consta de platino soportado en alúmina, además de que las temperaturas de trabajo reales serán más bajas que las típicas de un combustor convencional de llama (1000-1200°C).

Las reacciones que se llevan a cabo dentro del combustor son las siguientes:



Hay que tener en cuenta que haciendo reaccionar todo el etanol disminuiríamos la cantidad de CO. Este tipo de combustible no tiene prácticamente azufre, así como pueden tener otros combustibles. Para llevar a cabo un modelado del combustor un poco más en profundidad, se usará el tiempo de residencia de nuestro reactor a partir de un estudio realizado en el artículo "Electro-spraying and catalytic combustion characteristics of ethanol in meso-scale combustors with steel and platinum meshes" [19]. En dicho artículo se realiza un estudio de un combustor catalítico de etanol en el cual se utiliza como catalizador una malla de platino, la cual se pega junto a una malla de acero.

El caudal utilizado de etanol es de 1,2 ml/h y el de aire 30 ml/h, por lo que el caudal total será de 31,2 ml/h.

En cuanto a la malla de platino del reactor, tiene un diámetro de 16 mm y un espesor de 0,1 mm. Con lo que el volumen se expresara como en la [ec. 7]

$$V = A * e = \pi * 16^2 * 0,1 = 80,42 \text{ mm}^3 = 0,08 \text{ mL (ec.7)}$$

En estas condiciones, el tiempo de residencia:

$$\tau = \frac{V_r}{Q} = \frac{0,08 \text{ mL}}{\frac{31,2 \text{ mL}}{\text{h}}} = 0,00256 \text{ h} = 9,2 \text{ s (ec 8)}$$

Se asigna el mismo tiempo de residencia a nuestro reactor. Habrá que tener en cuenta que el ratio etanol/aire para el estudio del artículo científico es de 0,04, mientras que para el presente proyecto es de 0,035. Esto significa que se puede realizar un buen escalado del reactor.

Entonces,

$$\tau = \frac{V_r}{Q} = 9,2 \text{ s (ec.9)}$$

donde  $Q = 5,204 \text{ L/h} = 0,0014 \text{ L/s}$  en este caso.

así que,  $V_r = \tau * Q = 9,2 * 0,014 = 0,12 \text{ L}$

En cuanto a la carga de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se considera que es un sólido en partículas huecas esféricas de un diámetro pequeño (del orden de mm) por lo que en el lecho de partículas catalíticas se va a asumir una porosidad (fracción hueca) típica de  $\epsilon = 0,45$  [20] de modo que si el volumen de catalizador equivale a la [ec. 10] [21].

$$V = V_r * (1 - \varepsilon) \quad (\text{ec.10})$$

entonces,  $V = 0,12 * (1 - 0,45) = 0,066 \text{ L}$  de catalizador

Para obtener el valor en kilogramos, como el componente mayoritario es la alúmina por ser el soporte, se toma la densidad de dicho compuesto,  $\rho (\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,97 \text{ g/mL} = 3,97 \text{ kg/L}$  [21].

Entonces,  $m = \rho \cdot V = 3,97 \text{ kg/L} \cdot 0,066 \text{ L} = 0,26 \text{ kg}$

En resumen, al realizar el diseño preliminar de un combustor con catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtiene un volumen para el combustor de 0,12 L y una carga de catalizador de 0,26 kilogramos.

### 3.2 REFORMADOR

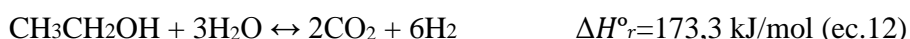
El reactor de reformado va a ser simulado en dos partes: por un lado, se tendrá un reactor tubular con el catalizador sólido en el interior, denominado PFR (“Plug Flow Reactor”, o reactor de flujo pistón, en inglés). Este reactor incorpora una cinética de reacción (reformado de etanol con vapor de agua) seleccionada a partir de bibliografía, pero no tiene en cuenta el límite del equilibrio termodinámico entre las especies presentes en la corriente de producto, particularmente para CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, determinadas por la reacción de “water gas shift” [ec. 11], que es un equilibrio y para la cual no se dispone de una cinética específica para el catalizador propuesto y las condiciones de operación del reactor. Por ello, a la salida de éste se sitúa en la simulación un reactor de Gibbs que simula una distribución de compuestos en equilibrio termodinámico a la salida. Este reactor ajustará las cantidades relativas de los productos de reacción al equilibrio termodinámico para las condiciones de salida (presión y, sobre todo, temperatura).

El reactor de flujo pistón es, por definición, un reactor tubular; en este caso con el interior relleno de partículas esféricas de catalizador.

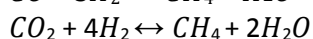
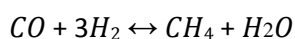
Para simular el reactor catalítico, ha de especificarse la cinética de la reacción para estas condiciones de trabajo, como está explicado en el ANEXO II: *VALIDACIÓN DE CINÉTICAS*.

El reformado se realiza reaccionando el etanol fresco precalentado con vapor de agua con una relación de agua: etanol de 3:1 [ec. 12]. La cantidad de etanol necesaria vendrá dada, mediante la función de ajuste (ADJ-2), según la cantidad de hidrógeno necesario para suministrar a la pila, que a su vez se calculará en función de los parámetros de operación de la pila y de la potencia eléctrica requerida. El etanol fresco y el agua se mezclan y se precalientan con la corriente de salida del cátodo, después con la salidas del reformador y de la pila circuladas y por último se calientan con la salida del combustor ajustando su temperatura final (la de operación del reformador) con la corriente de gases de combustión que salen del “cooler” situado después del combustor.

La reacción que se lleva a cabo en el reformador es la siguiente:



También existen otras reacciones que ocurren paralelamente que son las reacciones de metanación del CO y del CO<sub>2</sub>.



El proceso general se llama ESR (ethanol stream reforming). La temperatura del reformado está en 550°C, y presiones bajas. Esta alta temperatura es justificada para que se consuma todo el etanol alimentado (y, por tanto, se produzca el máximo de hidrógeno posible), sin elevar los niveles de CO que llegan a la pila, cuyo porcentaje debe ser inferior al límite tomado de 30.000 ppm (apartado 2.3).

### 3.3 CINÉTICA DE REACCIÓN EN EL REACTOR DE FLUJO PISTÓN.

Para hacer un buen estudio del reformado, se ha realizado un estudio de cinéticas y catalizadores más adecuados para el reformado de vapor. Se ha utilizado un reactor de flujo pistón en el cual se ha introducido la reacción global del reformado de vapor. En algunas cinéticas se ha añadido un reactor de Gibbs, donde se introducen la reacción de water-gas shift y las siguientes reacciones de metanación:

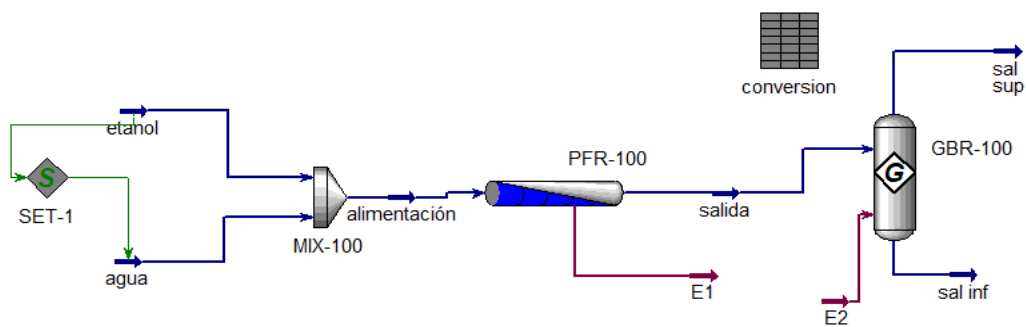
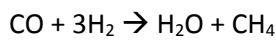
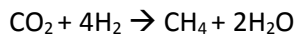


Figura 5. Esquema de reacción, con el reactor de flujo pistón (PFR-100) y el reactor de equilibrio termodinámico (GBR-100).

Las diferentes cinéticas y catalizadores fueron recogidas de los artículos [23], [24], [25] y [26], y se verificó su funcionamiento por separado.

Para comprobar el correcto funcionamiento de las cinéticas, se introdujo las condiciones que se empleaban en cada estudio de cada artículo y se comprobaba si sus resultados en Aspen Hysys (gráficas Conversión de etanol (Xa)-Tª), coincidían con lo mostrado en el artículo. En el ANEXO II. VALIDACIÓN DE CINÉTICAS se encuentra desarrollado el estudio realizado para la validación de las cinéticas seleccionadas.

Una vez comprobado, se fijó una longitud de 10 cm y un diámetro de 5 mm para el reactor de flujo pistón con el objetivo de comparar entre sí los catalizadores (cinéticas). Además, se utilizó un “SET” para relacionar los dos caudales de entrada (relación agua: etanol) y una hoja de cálculo para el cálculo de la conversión de etanol.

El estudio consistió en probar las diferentes cinéticas a diferentes temperaturas dentro del rango que se estipulaba en los artículos, es decir, 550°C –800°C. Se utilizó un intervalo de 50°C. Por

otro lado, se probaron diferentes relaciones de agua: etanol (3:1, 4:1 y 5:1) dando como resultado las figuras 4,5 y 6 en las que se representa la conversión de etanol ( $X_a$ ) frente a la temperatura ( $T^a$ ).

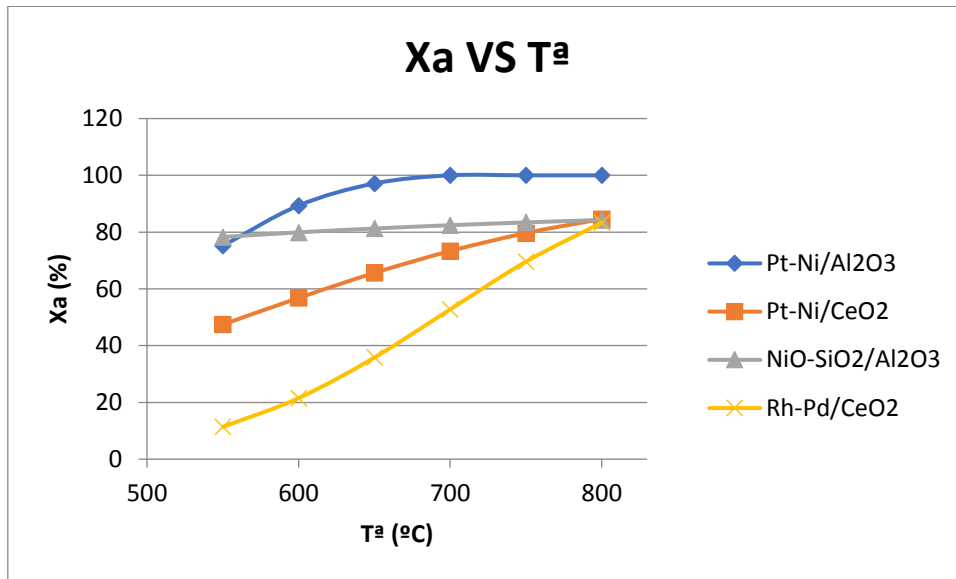


Figura 6. Relación conversión ( $X_a$ )- $T^a$  con una relación de agua: etanol de 3:1

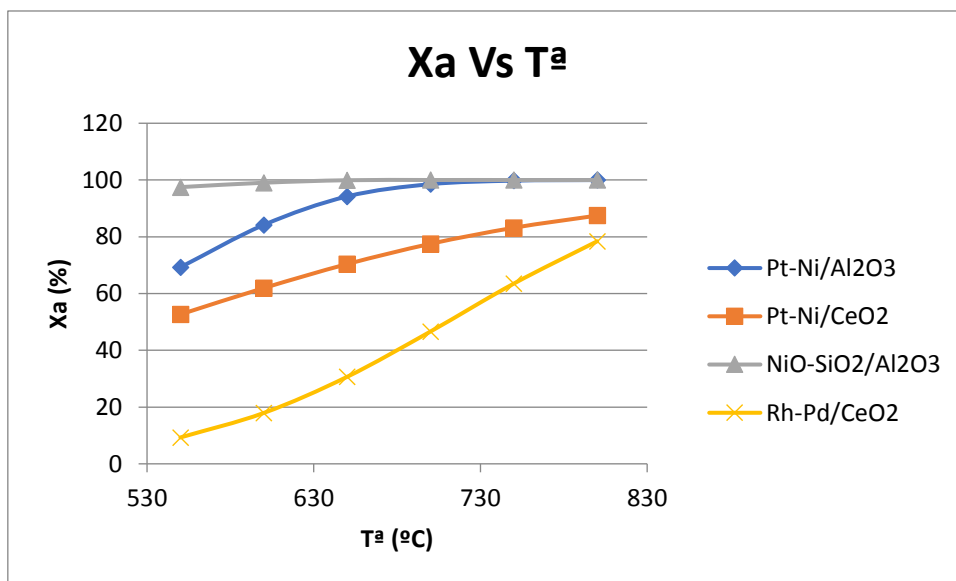


Figura 7. Relación Conversión ( $X_a$ )- $T^a$  con una relación de agua: etanol de 4:1



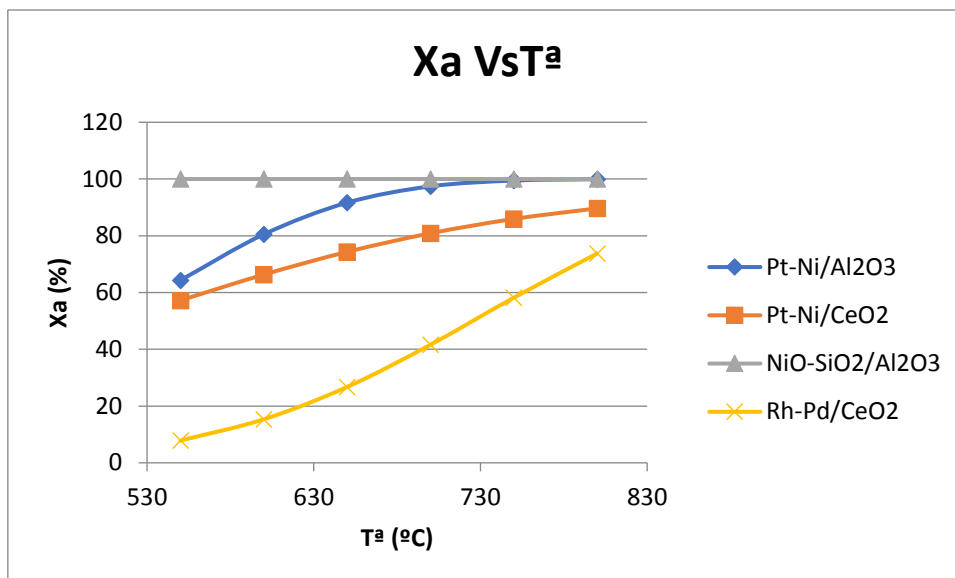


Figura 8. Relación Conversión (Xa)-Tª con una relación de agua: etanol de 5:1

Como se observa en las gráficas, el catalizador con mayor conversión al aumentar la relación agua: etanol, en el rango de temperatura estudiado, es el de NiO-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26]. El catalizador de Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[24] también sería una buena elección debido a su alta actividad y alto rendimiento de hidrógeno. Por otro lado, el catalizador Rh-Pd/CeO<sub>2</sub> [23] es muy poco activo a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas aumenta la conversión considerablemente. A medida que se aumenta la relación agua/etanol este catalizador a altas temperaturas disminuye la conversión. Con el catalizador Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> [25] la conversión disminuye a medida que se aumenta la relación agua/etanol y aumenta a altas temperaturas, no bajando del 80% de conversión. Por lo tanto, elegiremos el catalizador NiO-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que es la que a una relación 6:1 de agua: etanol, mantiene la mayor actividad (Xa=100%) en todo el rango de temperaturas, produce menos CO y, además, como se observa en la Tabla 2 es la que mayor rendimiento a hidrógeno obtiene.

En la Tabla 2 se comparan los diferentes resultados de conversión, conversión de equilibrio, hidrógeno y CO producidos a la temperatura de 550°C. Además, se compara con una relación molar de agua: etanol de 6:1 ya que es la utilizada en el proceso global.

Tabla 2. Comparación de catalizadores a 550°C y agua: etanol de 6:1

Catalizador	Xa(%)	Xeq(%)	Di(mm)	L(m)	Rendimiento a H <sub>2</sub> (%)	%CO
Rh-Pd/CeO <sub>2</sub>	6,788	100	2	0,1	1,136	7,31*10 <sup>-4</sup>
Pt-Ni/CeO <sub>2</sub>	61,32	100	2	0,1	33,13	0
NiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	2	0,1	64,27	2,98*10 <sup>-4</sup>
Pt-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,05	100	2	0,1	49,32	1,58*10 <sup>-3</sup>

Como podemos observar en la tabla 2, el mejor catalizador para nuestro caso es el catalizador de NiO-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que es el que mayor conversión y rendimiento a hidrógeno tiene, además su bajo porcentaje en CO hará que el electrocatalizador de la pila no correrá peligro de

envenenamiento. Si en algún caso superase el porcentaje máximo, como solución se puede aumentar la relación agua/etanol haciendo bajar este porcentaje a menos del 3%, aunque como consecuencia aumentará el tamaño del reactor, pero se asegurará más un buen funcionamiento de la pila.

A temperaturas mayores, la concentración de CO en la corriente de salida del reactor se sitúa por encima del límite del 3%. Es por ello por lo que se determina trabajar a una temperatura de 550°C.

### 3.4 ESTUDIO TERMODINÁMICO EN EL REFORMADOR.

Se han simulado unos casos sin control cinético en el reactor de reformado para saber cómo afecta la temperatura a la distribución de los diferentes productos que se obtienen en el equilibrio termodinámico. Además, se han utilizado diferentes relaciones agua: etanol.

Las condiciones de entrada y salida cuando la relación agua: etanol es de 3:1 se pueden observar en las tablas 3 y 4. Las condiciones de entrada y salida cuando la relación agua: etanol es de 6:1 se pueden observar en las tablas 5 y 6.

Tabla 3. Condiciones de entrada con relación agua: etanol de 3:1

Condiciones de entrada	
Temperatura	500 – 800 °C
Presión	100 KPa
Caudal molar	0,5808 kmol/h
Caudal másico	14,54 kg/h

Tabla 4. Condiciones de salida con relación agua: etanol de 3:1

T (°C)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)
800	18,37	6,57	0,12	56,33
750	18,22	7,38	0,4	56,59
700	15,83	8,52	1,29	55,93
650	12,97	10,24	3,58	53,09
600	8,93	12,34	7,47	47,4
550	5,01	13,91	12,15	39,62
500	2,32	14,33	16,7	35,73

Tabla 5. Condiciones de entrada con relación de agua: etanol de 6:1

Condiciones de entrada	
Temperatura	550 – 800 °C
Presión	100 KPa
Caudal molar	1,0164 kmol/h
Caudal másico	22,38 kg/h

Tabla 6. Condiciones de salida con relación agua: etanol de 6:1

T (°C)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	Hidrógeno (%)
800	9,61	8,56	0,02	44,89
750	8,86	9,28	0,05	45,53
700	7,97	10,1	0,19	46,04
650	6,76	10,99	0,67	45,82
600	5,01	11,86	2,06	43,53
550	2,99	12,28	4,57	38,26
500	1,43	11,9	7,63	30,91

La representación de los datos obtenidos a la salida se puede observar en la Figura 9, para una relación agua: etanol de 3:1, y en la Figura 10, para una relación agua: etanol de 6:1.

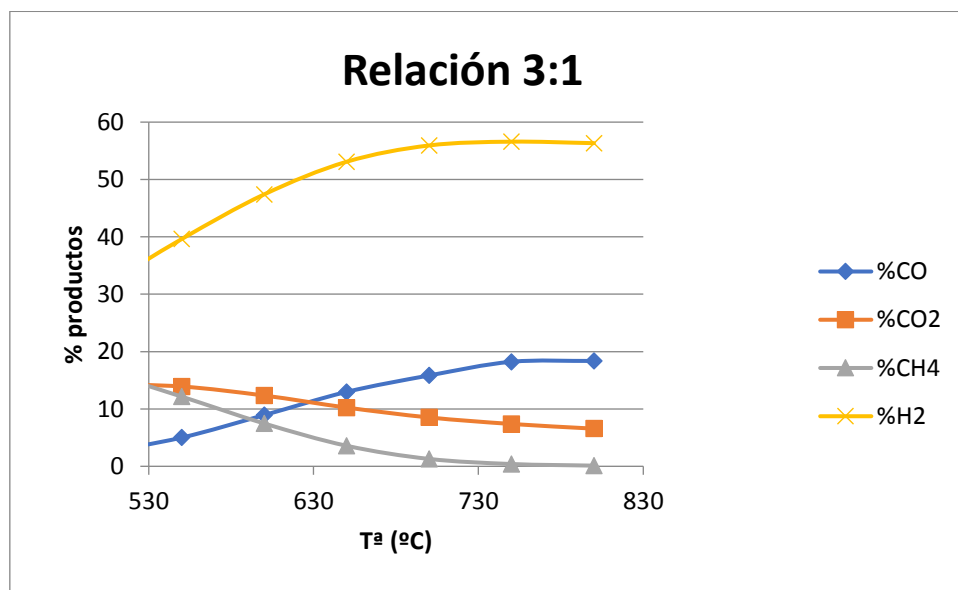


Figura 9. Variación de moles de producto frente a la temperatura con relación agua: etanol de 3:1

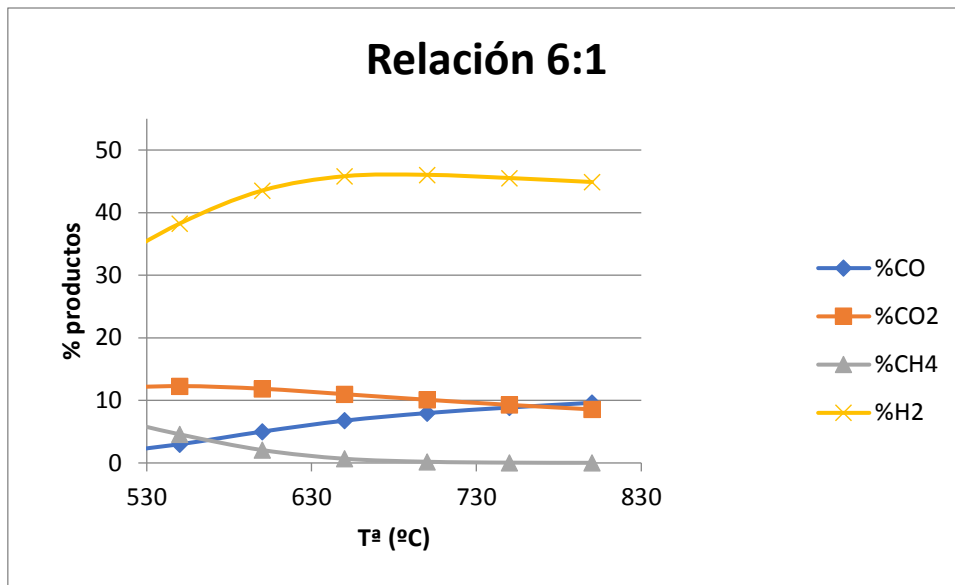


Figura 10. Variación de moles de producto frente a la temperatura con relación agua: etanol de 6:1

Se puede observar que al aumentar la temperatura en cualquiera de las de dos relaciones agua: etanol, el hidrógeno aumenta considerablemente, lo cual nos interesa. Aunque produzcamos mayor cantidad de hidrógeno, también se produce mayor cantidad de monóxido de carbono, eso sí, en mucho menor medida que en el hidrógeno. Respecto al metano, experimenta una caída de la cantidad producto final. Por otro lado, el dióxido de carbono aumenta su producción, cuyo aumento no influye para la pila, mientras la proporción de hidrógeno aumente.

Respecto al aumento en la relación agua: etanol se puede observar cómo se produce una disminución del porcentaje de hidrógeno. El porcentaje de CO disminuye al aumentar la relación agua: etanol. El metano, por otro lado, disminuye mientras que el dióxido de carbono aumenta en pequeña medida.

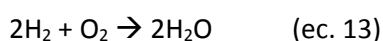
### 3.5 PILA DE COMBUSTIBLE HTPEM

En la pila de combustible se introducen dos corrientes de entrada: i) por un lado el hidrógeno necesario para producir 10kW, y ii) por otro lado un flujo de aire, que será el encargado de proporcionar a la pila el oxígeno necesario.

La corriente de hidrógeno de entrada (al ánodo) se cruza con la corriente de salida del ánodo para obtener la temperatura de alimentación a la pila deseada.

Para asegurarnos de que se produzca una buena reacción electroquímica en la pila, se introduce en el cátodo un flujo de aire dos veces más alto que el estequiométrico. Es un valor típico en el funcionamiento de estos dispositivos [2].

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La temperatura de la pila será de 150°C, como se especificará posteriormente (apartado 6.3).

## 4. AGUA CALIENTE SANITARIA (ACS)

El agua caliente sanitaria se genera utilizando el calor acumulado en la corriente de salida del combustor (tras precalentar otras corrientes del sistema) y el calor que se debe disipar en la pila de combustible. A partir de agua fresca a 20°C y presión atmosférica, esta corriente de agua se calienta, hasta 60°C [7]. Por otro lado, este sistema está diseñado para el abastecimiento de agua de ACS a un grupo de viviendas, como puede ser una urbanización, debido a la gran cantidad de agua producida en el sistema.

## 5. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS

En este apartado se va a realizar el diseño preliminar de los principales equipos de la simulación: la pila, el combustor, el reactor de flujo pistón y los intercambiadores de calor.

### *5.1 PILA DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)*

Para la pila de alta temperatura se ha tomado el área de celda de Romero y Soler [27] de 45,16 cm<sup>2</sup>, valor con el que se trabaja en este estudio. Este valor es el de menor tamaño entre los 4 modelos que oferta BASF en la actualidad [28]. Tener un área de menor superficie implica una mejor distribución del hidrógeno por toda su superficie. La potencia eléctrica que se desea suministrar es de 10 kW. La densidad de corriente que se asume viene determinada por los 10 KW que suministramos y según el número de celdas que pongamos. Este número de celdas lo ajustaremos según la eficiencia eléctrica global que se obtiene en el sistema y sin que el valor de la densidad de corriente supere un valor límite de 1 A/cm<sup>2</sup>, centrándose en valores típicos, en el rango 0,4-0,6 A/cm<sup>2</sup>.

Las fórmulas que relacionan estos conceptos son las siguientes.

$$I = i * A_{\text{celda}} \quad (\text{ec. 14})$$

$$V = N^{\circ}\text{celdas} * V_{\text{celda}} \quad (\text{ec. 15})$$

$$N^{\circ}\text{celdas} = V / V_{\text{celda}} \quad (\text{ec. 16})$$

En el ANEXO I, apartado 3, se podrá ver el cálculo del voltaje de celda

En la Tabla 7 se recogen diferentes números de celdas que nos darán diferentes densidades de corrientes y eficiencias.

Tabla 7. Variación del número de celdas

Numero de celdas	Densidad de corriente	Eficiencia eléctrica
500	0,6235	0,4569
525	0,5827	0,4657
550	0,5472	0,4734
575	0,5141	0,4819
600	0,4866	0,4880
625	0,4619	0,4935

Se ha elegido aquel número de celdas que proporciona una mayor eficiencia eléctrica y donde el valor de densidad de corriente sea aceptable. Hay que tener en cuenta que un mayor número de celdas implica una mayor eficiencia, pero también supone un incremento en el coste de la pila de combustible, si bien, por otro lado, aumentará su vida.

El valor elegido de números de celdas será 625.

Una vez sabiendo estos valores, se proseguirá con el estudio de las dimensiones de la pila, como la longitud, espesor, así como los materiales más adecuados.

Comenzaremos calculando la longitud de la pila. Para ello, se necesitará saber el espesor que tendrá una placa bipolar. Este espesor de normal es de 5 mm para placas bipolares comercializadas. El resto de los elementos pueden ser del orden de micras.

El número de placas bipolares serán las misma que el N.º de celdas más una porque se asemeja a un "sándwich" gigante. Así que serán necesarios el N+1 placas bipolares para N celdas.

$$\text{Longitud} = 626 \text{ placas bipolares} * 5 \text{ mm} = 3130 \text{ mm} = 313 \text{ cm}$$

También existen otros tres modelos de área de celda a parte del de 45,16 cm<sup>2</sup>, con superficies de 165 cm<sup>2</sup>, 300 y 605 cm<sup>2</sup>[28] BASF.

Sabiendo que el área total debe de ser la misma (28225cm<sup>2</sup>), el número de celdas en el caso de que el área de celda sea de 165 cm<sup>2</sup> será de 171 celdas.

Ahora la longitud de celda será:

$$\text{Longitud} = 172 \text{ placas bipolares} * 5 \text{ mm} = 860 \text{ mm} = 86 \text{ cm}$$

En el caso de que el área de celda sea de 300 cm<sup>2</sup>, el número de celdas será de 94 celdas.

La longitud de celda será de:

$$\text{Longitud} = 95 \text{ placas bipolares} * 5 \text{ mm} = 475 \text{ mm} = 47,5 \text{ cm}$$

En el caso de que el área de celda sea de 605 cm<sup>2</sup>, el número de celdas será de 46 celdas.

La longitud celda será de:

$$\text{Longitud} = 47 \text{ placas bipolares} * 5 \text{ mm} = 235 \text{ mm} = 23,5 \text{ cm}$$

En la Tabla 8 se muestra una comparativa de los diferentes modelos de área de celda para suministrar los 10 kW de potencia eléctrica.

Tabla 8. Comparativa de los diferentes modelos de área de celda. Definición de eficiencia eléctrica: ver Anexo I, apartado 4.

	Opción1	Opción 2	Opción 3	Opción 4
Área de celda(cm <sup>2</sup> )	45,16	165	300	605
N.º celdas	625	171	94	46
Longitud(cm)	313	76,5	47,5	23,5
Eficiencia eléctrica (%)	48,35	47,53	47,55	48,18

La mejor elección será la que más se aproxime a las exigencias o a lo más apropiado para el sistema. Si se necesita una mayor superficie, habrá mayor pérdida de carga a lo largo de la celda, en cambio, si lo que interesa es una mejor distribución del flujo, se elegirá la menor área de celda.

El elegido será el que tiene de área 45,16 cm<sup>2</sup>, según se ha comentado anteriormente.

## 5.2 MODELADO DE LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR.

El número de intercambiadores que se han utilizado son 6. El tipo de intercambiadores que se ha seleccionado es el intercambiador de placas.

En este tipo de intercambiadores el calor penetra en la superficie del material que separa el medio caliente del frío con mucha facilidad. Por lo tanto, es posible calentar o enfriar fluidos o gases que tengan niveles de energía mínimos. El calor siempre se transfiere de un medio caliente a un medio frío. Lo recomendado es que haya una diferencia mínima de 20°C entre la entrada de la corriente fría y la salida de la corriente caliente, para una disposición típica en contracorriente.

Los intercambiadores de placas tienen una serie de ventajas sobre los intercambiadores de carcasa y tubos que son las siguientes:

- Los intercambiadores de calor de placa logran una alta eficiencia gracias a la gran superficie de intercambio que existe entre las dos corrientes fluidas, y porque las corrientes fluidas circulan por canales muy estrechos en los que es posible lograr una gran superficie de contacto entre ambos fluidos [29].
- Valores mayores de coeficientes de calor que hacen que el área de transferencia necesaria sea pequeña. Para el mismo calor intercambiado, el área necesaria es menor de la mitad que para un intercambiador de carcasa y tubos [30].
- El área de transferencia de calor puede ser modificada por adición o eliminación de placas, producto del cambio en las condiciones del proceso [30].
- Alto coeficiente de transferencia de materia lo que hace que el medio calentado puede estar muy próximo a la temperatura de saturación de vapor.
- Tiene mayor eficiencia térmica debido a la elevada turbulencia generada en los canales.
- Normalmente el intercambiador de placas ocupa el 20% del espacio que necesita uno multitubular con la misma capacidad y con menos espacio para su mantenimiento, lo que hace que los costes en instalaciones sean menores que en los intercambiadores de carcasa y tubos [30].

Entre las ventajas descritas, es de destacar que los intercambiadores de placa, con la misma área de intercambio que los intercambiadores de carcasa y tubo, ocupan menos espacio.

Los materiales que se utilizarán serán acero inoxidable al cromo y níquel, al menos los intercambiadores de calor que estarán sometidos a alta temperatura. Concretamente el acero inoxidable con un 18% de cromo y un 8% de níquel.

Además, en la simulación se ha utilizado un enfriador (*cooler*) para retirar la energía calorífica generada en el combustor que deberá ser igual a la suma del calor necesitado por los dos reactores de reformador (Gibbs y PFR) con signo opuesto.

Los intercambiadores de placas también tienen algunas desventajas como las siguientes:

- Con estos equipos no se puede trabajar a altas presiones, debido a que la unión de las placas no lo soportaría.
- No es posible el uso de cualquier tipo de fluido.

## 6. RESULTADOS.

Finalmente se comprobará la influencia de las temperaturas de operación tanto en el reformador como en la pila con el objetivo de averiguar el comportamiento óptimo. La cinética aplicada ha sido la seleccionada como la más adecuada (apartado 3.3). Los parámetros que se tendrán en cuenta serán la formación de CO y metano, la producción de agua sanitaria y cómo afecta la temperatura a los rendimientos térmico, eléctrico del sistema y de la pila.

Para realizar la comparativa entre temperaturas se mantendrán fijos los siguientes parámetros:

- Área de la celda: 45,16 cm<sup>2</sup>
- N.º de celdas: 625
- Factor de utilización (conversión del H<sub>2</sub> alimentado a la pila): 90 %
- Temperatura de la pila 423K (150 °C)
- Potencia requerida: 10 kW

### 6.1 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN AGUA: ETANOL.

Variando la relación agua/etanol a la entrada del reformador se obtienen los datos de eficiencias representados en la Tabla 9. Las definiciones de eficiencias se encuentran en el Anexo I, apartado 4.

Tabla 9. Eficiencias en función de la relación agua: etanol utilizada a la entrada del reformador.

Relación H <sub>2</sub> O:EtOH	$\mu_{\text{eléctrica,pila}}$	$\mu_{\text{eléctrica,total}}$	$\mu_{\text{térmica,total}}$	$\mu_{\text{Global}}$
3	53,27	17,89	57,01	74,9
3,5	53,11	17,76	61,8	79,56
4	52,98	17,59	65,97	83,56
4,5	52,85	17,42	69,81	87,24
5	52,7	17,25	73,36	90,61
5,5	52,6	17,08	76,63	93,71
6	52,47	16,71	79,04	95,75

Como se puede observar en la Tabla 9 a medida que aumentamos la relación agua: etanol la eficiencia eléctrica disminuye. Esto es debido a que también aumenta la cantidad de agua a la salida del reformador lo que conlleva a un aumento de la presión parcial de H<sub>2</sub>O junto a su correspondiente disminución de presión parcial de H<sub>2</sub> en el ánodo.

La densidad de corriente aumenta para poder obtener los 10 KW estipulados. Este aumento de la densidad de corriente lo provoca la disminución de la presión parcial de hidrógeno. Ya que esta densidad de corriente está directamente relacionada con el flujo molar hidrógeno necesario, necesitaremos introducir una mayor cantidad de hidrógeno a la pila lo que provocará, por un lado, una disminución de la eficiencia eléctrica de la pila y, por otro lado, un aumento de la alimentación de bioetanol (disminuyendo la eficiencia eléctrica del sistema).

La eficiencia térmica del sistema aumenta debido a un aumento en los flujos internos de la instalación por lo que la cantidad de ACS obtenida gracias al calor de los gases de salida del combustor aumenta.

En la Tabla 10 se adjuntan los valores de etanol consumido para cada relación agua: etanol, así como el agua caliente sanitaria total obtenida en cada caso.



Tabla 10. Etanol consumido y agua caliente sanitaria acondicionada total en función de la relación agua: etanol.

Relación H2O: EtOH	Etanol consumido (kg/h)	ACS (kg/h)	%CO
3	6,77	709,24	4,12
3,5	6,81	774,23	3,78
4	6,88	834,34	4,12
4,5	6,95	891,69	3,78
5	7,02	946,4	3,48
5,5	7,09	998,4	3,22
6	7,25	1052,8	2,99

Para la instalación, se considera óptima una relación [Agua: EtOH] de 6:1 ya que el porcentaje de CO está por debajo del límite 3%. Esta será la utilizada en la simulación correspondiente a las variaciones de temperatura.

## 6.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REFORMADO.

En este apartado se va a analizar la evolución de las diferentes variables a diferentes temperaturas de reformador a la relación agua: etanol 6:1, elegida anteriormente.

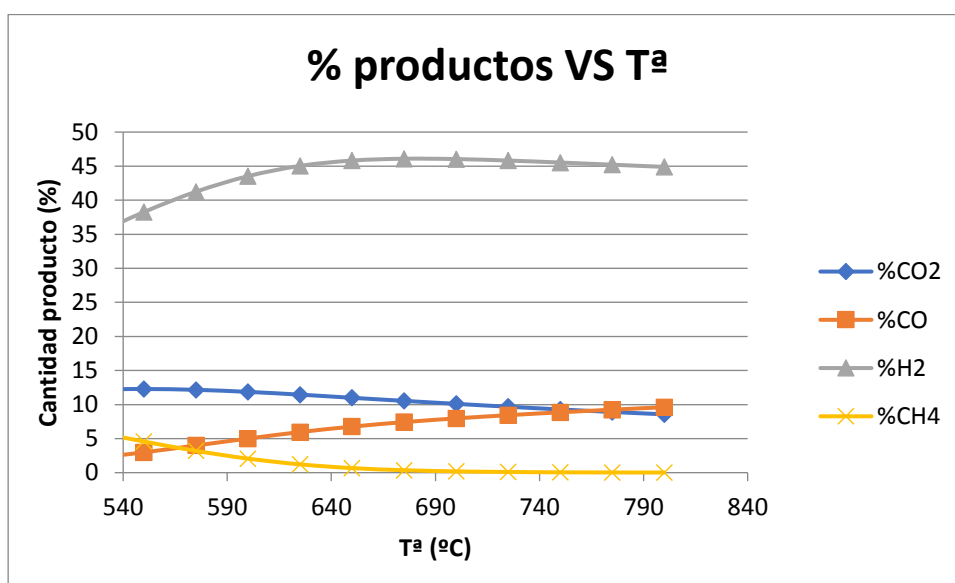


Figura 10. Evolución de la formación de productos para una relación agua: etanol de 6:1.

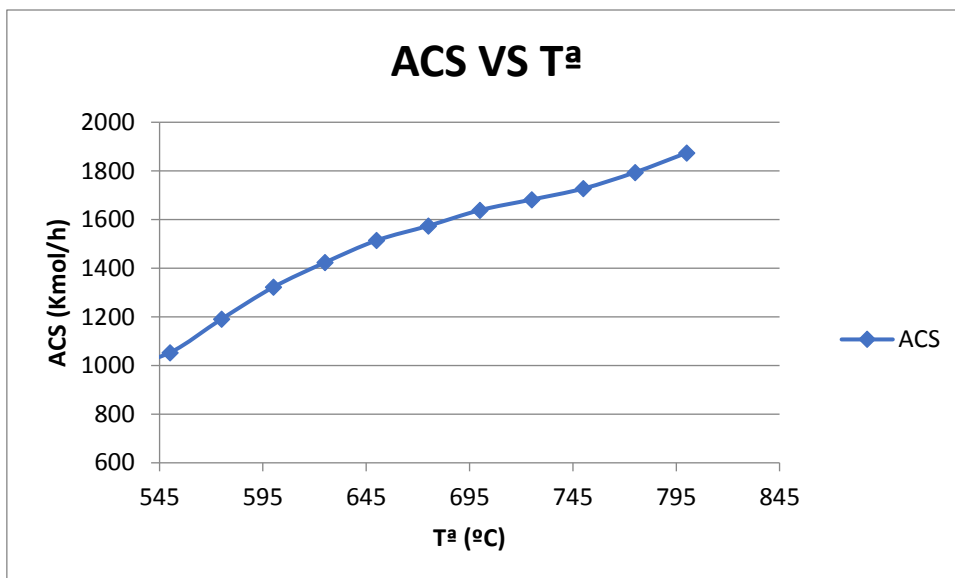


Figura 11. Evolución de la producción de ACS para una relación agua: etanol de 6:1.

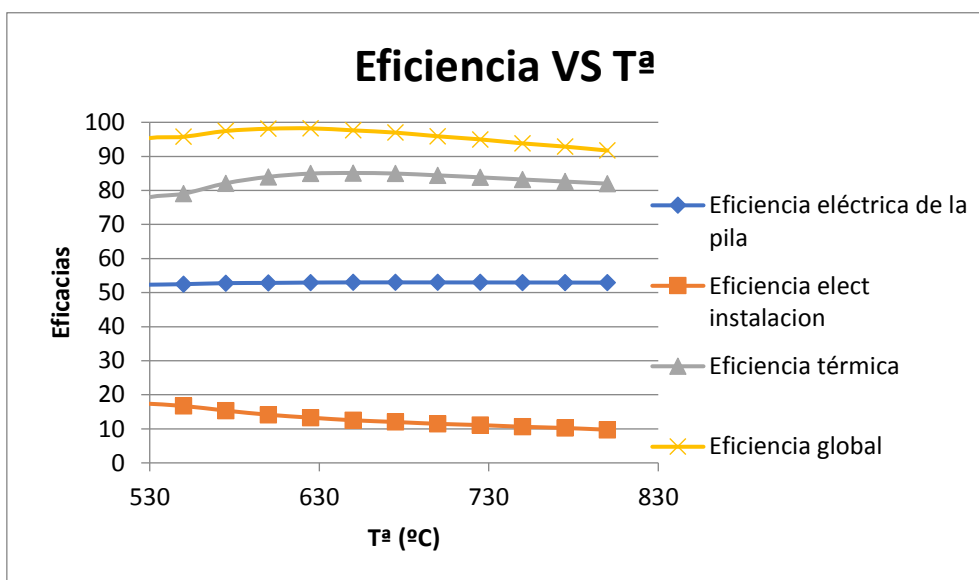


Figura 12. Evolución de las eficiencias para una relación agua: etanol de 6:1.

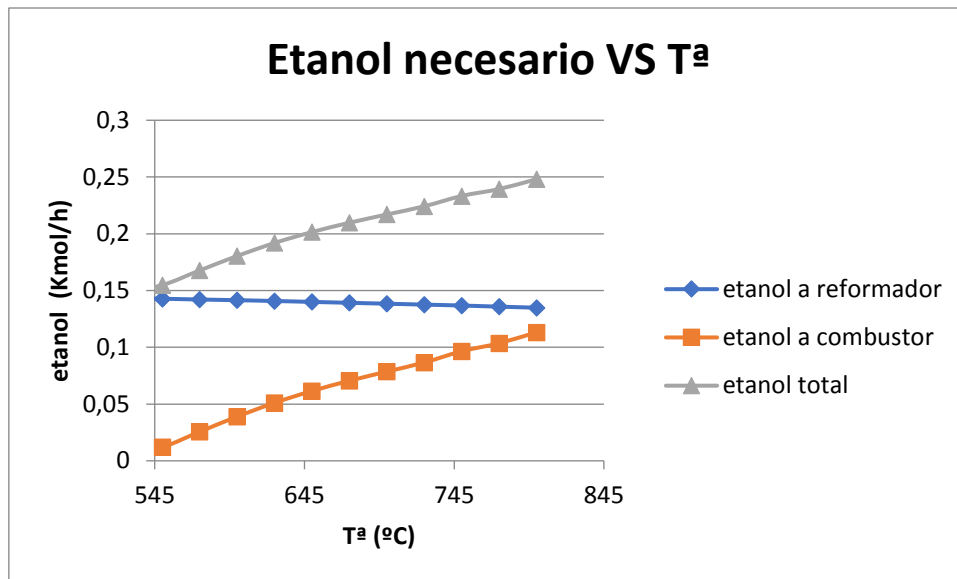


Figura 13. Evolución del etanol para una relación agua: etanol de 6:1.

Como se puede observar en la figura 10, el % de CO aumenta conforme sube la temperatura, esto es debido a que el metano producido reacciona con el agua para formar CO en el reactor de Gibbs (equilibrio termodinámico) situado después del flujo pistón. La reacción de equilibrio “wáter-gas shift” [ec. 11], al ser exotérmica, no está favorecida al elevarse la temperatura. Respecto al % de hidrógeno se observa que pasa por un máximo debido a que a medida que también aumenta el CO, el equilibrio “wáter-gas shift” se va desplazando a la izquierda, disminuyendo la producción de hidrógeno. Inicialmente la concentración de hidrógeno aumenta debido a que la producción de metano decrece. El % de metano disminuye constantemente porque reacciona con el agua formando hidrógeno y CO. El % de dióxido de carbono disminuye levemente.

Para un mismo volumen de reactor ( $0,5726 \text{ m}^3$ ), un aumento en la temperatura de operación del reformador conlleva un aumento en el consumo de etanol para combustor y una leve disminución en el consumo de etanol para el reformador, de manera que el rendimiento al hidrógeno aumenta y es necesaria menor cantidad de etanol para producir el flujo de hidrógeno requerido para que la pila suministre los 10 kW.

Respecto a la variación de las eficiencias, podemos observar como la eficiencia global también tiene un máximo, a bajas temperaturas va aumentando y a altas temperaturas disminuye. La eficiencia eléctrica de la pila aumenta constante y ligeramente, y la eficacia eléctrica de la instalación disminuye conforme se aumenta la temperatura. La eficacia térmica también consta de un máximo. Un aumento del flujo de alimentación (y salida) del combustor (al aumentar el flujo de etanol al mismo) implica un mayor aprovechamiento de energía calorífica. Sin embargo, el incremento progresivo de las necesidades de etanol hace que el rendimiento descienda posteriormente.

Como beneficios de trabajar a temperaturas bajas es la obtención de mayor eficiencia global, térmica y eléctrica del sistema y el menor contenido en CO de la alimentación de la pila. Por el contrario, obtenemos menor cantidad de agua para ACS y ligeramente menos hidrógeno.

### 6.3 INCIDENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA.

Tomando como temperatura de trabajo en el reformador 550°C, a continuación, se muestran los resultados de variación de la temperatura de operación de la pila. Las HTPEM trabajan a temperaturas de entre 140 y 200°C, de modo que se utilizará este intervalo para las comparaciones. Uno de los inconvenientes para tener en cuenta a la hora de elegir la temperatura de trabajo de la pila es la disminución en su periodo de vida.

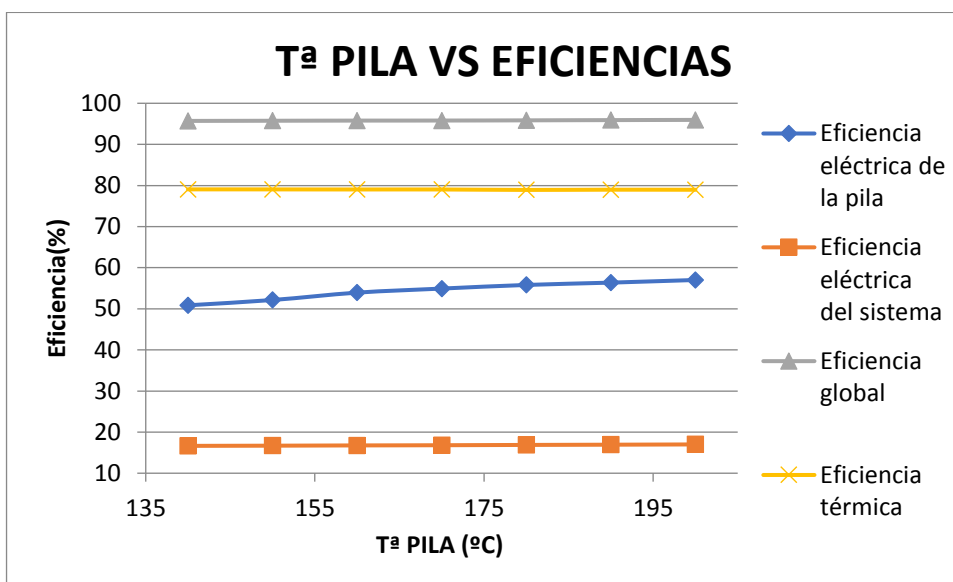


Figura 14. Eficiencias del sistema

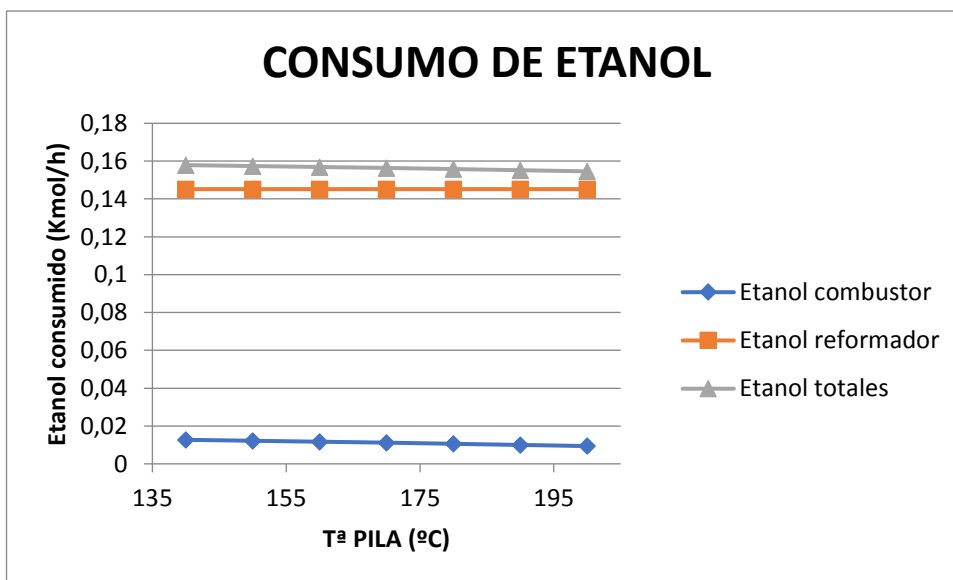


Figura 15. Consumo de etanol

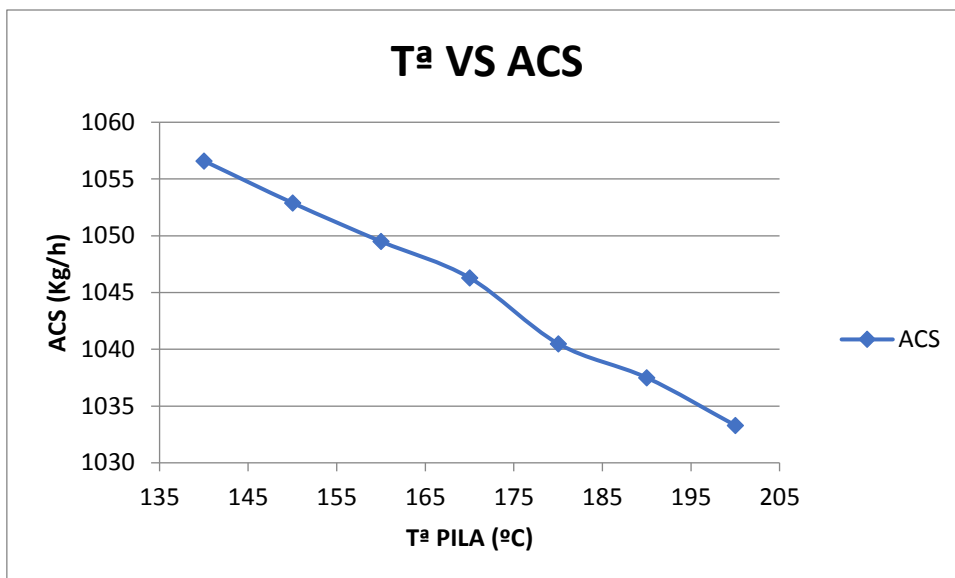


Figura 16. Cantidad ACS producida

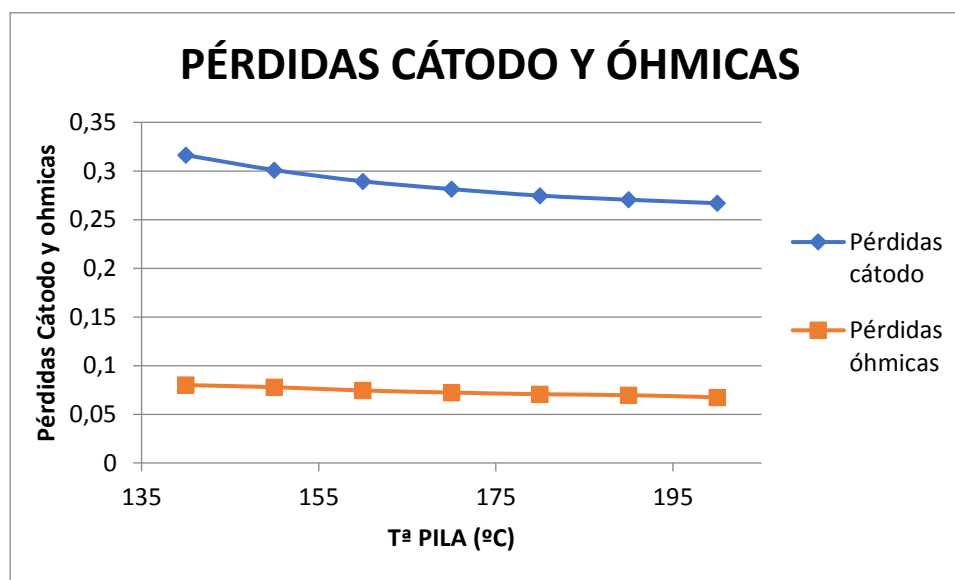


Figura 17. Pérdidas en cátodo y óhmicas.

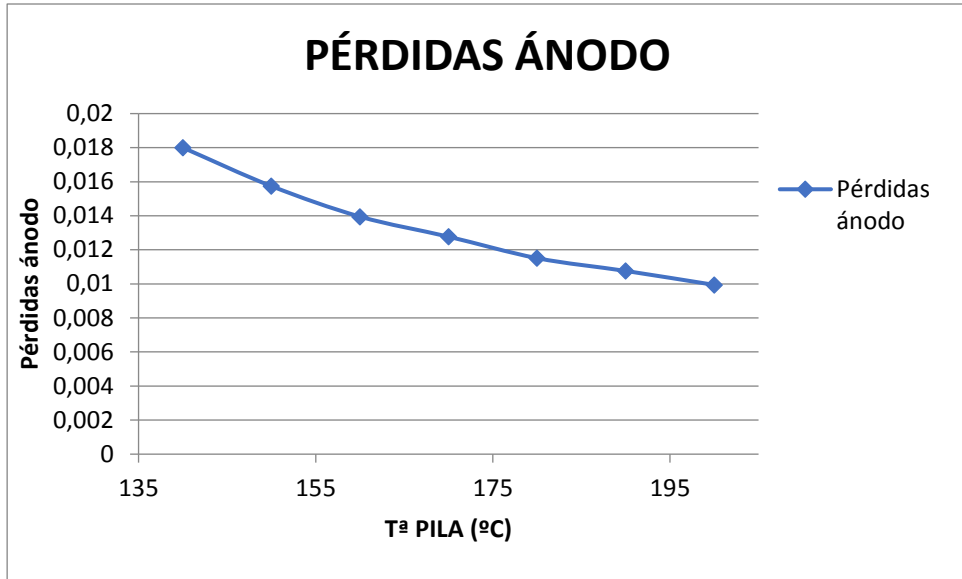


Figura 18. Pérdidas ánodo

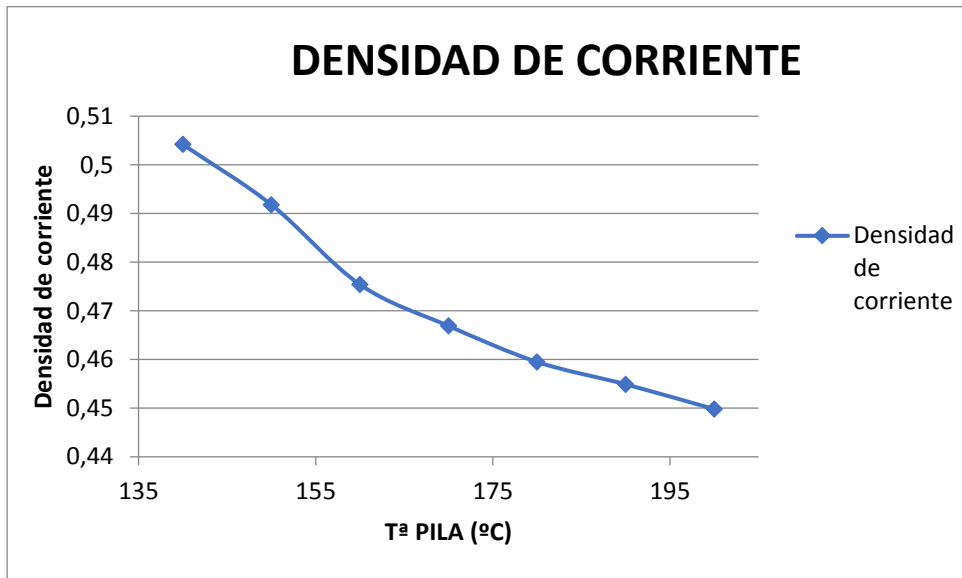


Figura 19. Densidad de corriente

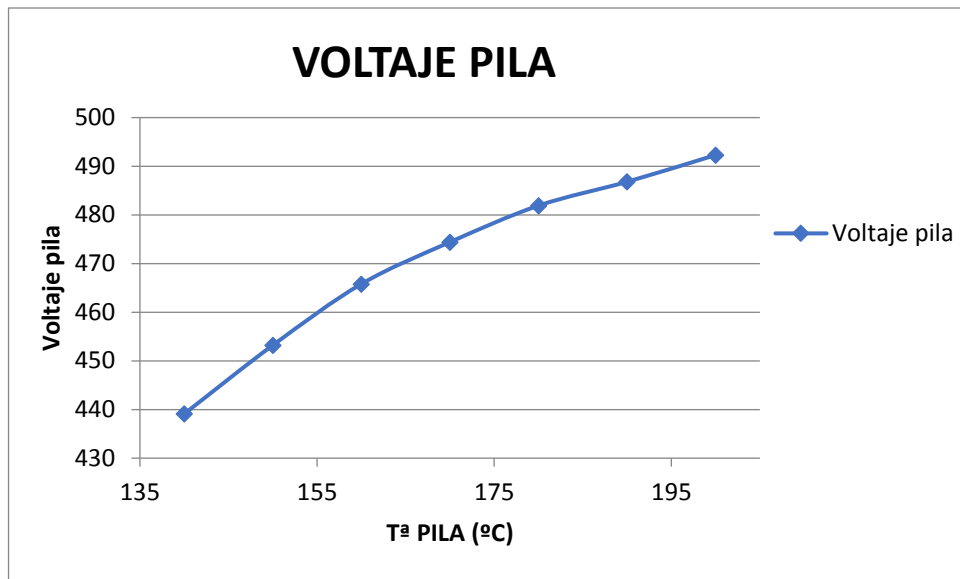


Figura 20. Voltaje de la pila

Viendo los resultados se observa que un aumento en la temperatura de operación de la pila lleva a un mayor voltaje, una clara reducción en las pérdidas y un mejor rendimiento de la pila, manteniendo un rendimiento global de la instalación aproximadamente constante (aumenta ligeramente el rendimiento eléctrico y disminuye ligeramente el rendimiento térmico).

Además, para lograr esta mejora tanto en el rendimiento de la pila como en su voltaje, hay una ligera disminución en el consumo de etanol. Como a las pilas HTPEM para aplicaciones estacionarias, se les exige una vida útil de 40000 horas y trabajar a altas temperaturas reduce su vida útil, se ha decidido que la temperatura de operación óptima es 150°C, consiguiendo buenos rendimientos sin trabajar a temperaturas muy altas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sistemas combinados de calor y electricidad (cogeneración) Ficha de producto para la contratación pública ecológica. Página web. URL: <https://ec.europa.eu/environment/gpp/pdf/criteria/chp/es.pdf> [con acceso el 20/02/ 2022]
- [2] Proyectos de calor y energía (CHP) combinados. Página web. URL: <https://www.masssave.com/es/learn/business/combined-heat-and-power/> [Con acceso el 24/02/2022]
- [3] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, M. Bang, S.K. Kaer, *Modeling of CO influence in PBI Electrolyte PEM Fuel Cells*, Fuel Cell 911-915 (2006).
- [4] A. Arsalis, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, *Modeling and optimization of a 1 kWe HT-PEMFCbased micro-CHP residential system*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2470-2481 (2012).
- [5] Part one: *A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system* Anders R. Korsgaard, Mads P. Nielsen, Søren K. Kær. International Journal of Hydrogen Energy, Volumen 33, April 2008, Pages 1909-1920
- [6] Masashi, Tanaka. *Development of residential PEFC cogeneration systems in Osaka Gas*, 23rd world gas conference, Osaka Gas, Amsterdam, 2006.
- [7] Annual Report, Dong Energy, 2016. Página web oficial. URL: [https://orstedcdn.azureedge.net/-/media/www/docs/corp/com/investor/financial-reporting/annual-reports/dong\\_energy\\_annual\\_report\\_summary\\_en\\_2016.ashx?la=en&hash=ACBB3EF9B21C07BC13F3638218B75965A887BC0D&hash=ACBB3EF9B21C07BC13F3638218B75965A887BC0D&rev=234973c23b4147bfb7d6f0207db28370](https://orstedcdn.azureedge.net/-/media/www/docs/corp/com/investor/financial-reporting/annual-reports/dong_energy_annual_report_summary_en_2016.ashx?la=en&hash=ACBB3EF9B21C07BC13F3638218B75965A887BC0D&hash=ACBB3EF9B21C07BC13F3638218B75965A887BC0D&rev=234973c23b4147bfb7d6f0207db28370) [ Con acceso el 18/09/2022]
- [8] G.Gigliucci, A.La Mendola, *Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells*, Journal of Power Sources (2004)
- [9] Logic Energy. Pagina Web Oficial. URL: <https://www.logicenergy.net/sistemas-chp> [Con acceso el 16/03/2022]
- [10] Consumer. Página web oficial. URL: <https://www.consumer.es/medio-ambiente/bioetanol-el-combustible-ecologico-de-las-plantas.html> [Con acceso el 23/03/2022]
- [11] SantaCruzlimpia. Página web. URL: <https://www.santacruzlimpia.info/index.php/blog/item/245-bioetanol-el-combustible-ecologico> [Con acceso el 23/3/2022]
- [12] Blog.bioplat. Página web. URL: <https://blog.bioplat.org/2018/10/02/espana-aumenta-su-consumo-de-biocarburantes-en-un-15-segun-el-barometro-anual-de-euroserver/> [Con acceso 25/03/2022]
- [13] Bioplat, biomasa para la bioquímica. Página web. URL: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> [Con acceso el 26/3/2022]



- [14] Instalaciones industriales. Página web. URL: [http://www.instalacionesindustriales.es/documentos/divrenovables/cuaderno\\_HIDROGENO.pdf](http://www.instalacionesindustriales.es/documentos/divrenovables/cuaderno_HIDROGENO.pdf) [Con acceso el 26/03/2022]
- [15] Bibing.us.es. Página web. URL: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3967/fichero/Cap%C3%ADtulo+2%252FCap%C3%ADtulo+2.pdf> [Con acceso el 28/03/2022]
- [16] 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*, 52(2), 394-401 (2006).
- [17] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872-891.
- [18] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory (2004).
- [19] J.J. Martínez, Análisis de sensibilidad de los parámetros de diseño de la placa bipolar de una pila de combustible tipo PEM, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Sevilla, capítulo 3.3, pág. 38 (2005).
- [20] *Benyahia\_Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes*. 169-177, 2005.
- [21] O. Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 3ª Edición, Editorial Limusa Wiley, capítulo 5, págs. 90-91 (2004).
- [22] Química.es. Página web. URL: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Al%C3%BAmina.html> [Con acceso el 4/4/2022].
- [23] Eduardo López, Nuria J. Divins, Andrés Anzola, Susana Schbib, Daniel Borio, Jordi Llorca, *Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts*, *International journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4418-4428.
- [24] Fatma Soybal-Baltacıođlu, A. Erhan Aksoylu, Z. Ilsen Onsan, *Steam reforming of ethanol over Pt-Ni Catalysts*. *Catalysis Today* 138 (2008) 183-186.
- [25] Maria Anna Murmura, Michael Patrascu, Maria Cristina Annesini, Vincenzo Palma, Concetta Ruocco, Moshe Sheintuch, *Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors*. *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 5837-5848.
- [26] Barnali Bej, Narayan C. Pradhan\*, Swati Neogi, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO2 catalyst*. *Catalysis Today*, volumen 237 (2014) 80-88.
- [27] E. Romero, J. Soler, *Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol*, volume 39, Issue 8, 6 March 2014, Pages 4053-4059 (2014).
- [28] BASF. CeltecR MEAs. URL: [www.basf-fuelcell.com/cm/internet/Fuel\\_Cell/en/function/conversions:/publish/content/Microsite/Fuel\\_Cell/2474\\_](http://www.basf-fuelcell.com/cm/internet/Fuel_Cell/en/function/conversions:/publish/content/Microsite/Fuel_Cell/2474_)

Flyer\_Celtec\_P\_Mea\_ak3\_jk.pdf [Con acceso el 28/03/2022].

**[29]** Bianka Varona Figueredo, Ricardo González Gutiérrez, Ricardo Wilber Pérez Escolante, Misdelkis Pérez Colas. Análisis del intercambiador de calor de placas enfriador de mosto en la cervecería “Tínima”. Universidad de Ciego de Ávila.2007.

**[30]** José Brayan Salazar Quispe. *Diseño y simulación de un intercambiador de calor de placas para la producción de ACS*. Trabajo fin de grado, Universidad de Cantabria Septiembre 2018.

**ANEXO 1.**  
**FUNCIONAMIENTO DE LA**  
**PILA DETALLADA**

# INDICE

1. COMPONENTES BÁSICOS DE LA PILA.....	2
1.1 ELECTRODOS .....	2
1.2 ELECTROLITO .....	2
1.3 PLACAS BIPOLARES .....	3
1.4 SELLOS O JUNTAS.....	3
2. CÁLCULOS REFERIDOS A LA PILA.....	4
2.1 CÁLCULO DE VOLTAJE DE LA PILA. ....	4
2.2 CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS DE LA PILA. ....	6
2.3 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN ÓHMICA. ....	7
2.4 PÉRDIDAS POR DIFUSIÓN. ....	7
2.5 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN CATÓDICA. ....	8
2.6 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN ANÓDICA.....	8
2.7 CÁLCULO DEL VOLTAJE REAL DE LA PILA .....	10
3. CÁLCULO DE LA POTENCIA DE LA PILA.....	10
4. CÁLCULOS CARACTERÍSTICOS DE LA PILA. ....	11
a) Cálculo de la eficiencia eléctrica de la pila. ....	11
b) Cálculo de la eficiencia eléctrica total. ....	11
c) Cálculo de la eficiencia global. ....	12
d) Cálculo del hidrógeno necesario .....	12
BIBLIOGRAFÍA.....	41

# 1. COMPONENTES BÁSICOS DE LA PILA.

La pila de combustible HTPEM está formada por varias partes fundamentales: la membrana de intercambio de protones (HTPEM) (o membrana polimérica), la capa activa (o capa catalítica), la capa difusora (o capa de difusión de gases), el electrodo, la placa bipolar, los sellos y las tapas.

## *1.1 ELECTRODOS*

El electrodo es una delgada capa catalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo [1].

Estos lugares deben tener una superficie específica muy elevada, es decir, que existan sitios físicos donde puedan introducirse la mayor parte de volumen para que la reacción sea más eficiente. Por esta razón, el electrodo consta de un material carbonoso altamente poroso que consigue que las moléculas de catalizador estén distribuidas homogéneamente [2].

El catalizador habitualmente está basado en platino. Sabiendo que el platino tiene afinidad sobre el CO, lo cual puede ocasionar su desactivación si se quimisorbe en la mayor parte de la superficie activa, se le puede incorporar un porcentaje de rutenio para inhibir el efecto de envenenamiento por CO [1].

El soporte carbonoso que se utilizará será negro de carbón (Vulcan XC-72R) con una composición de  $2\text{mg cm}^2$  y un contenido de teflón del 10% en peso. Varios estudios han demostrado que con esta composición se reducen las cantidades de catalizador que se introduce dentro del soporte carbonoso y por lo tanto, no activa electroquímicamente lo que supone un incremento sobre el rendimiento de la celda [3].

Una carga superior de carbón y/o de Teflón conduce a unos peores resultados en celda, como consecuencia de las mayores limitaciones de transporte que presenta la capa de difusión de gases [3].

Por otro lado, una carga inferior de Teflón es contraria a la integridad física de la capa microporosa, como consecuencia de la adición de una cantidad insuficiente de aglutinante polimérico [3].

Finalmente, una carga inferior de carbón conduce a una caída del rendimiento de la celda, debido a la menor actividad catalítica de los electrodos, como consecuencia de la penetración de parte de la capa catalítica dentro del soporte macroporoso.

## *1.2 ELECTROLITO*

El electrolito se trata de una membrana de sólido polimérico que se coloca entre las capas catalíticas del ánodo y del cátodo cuya misión fundamental es permitir el paso de los iones positivos del hidrógeno a la vez que opone resistencia al flujo de electrones forzándolos a cerrar el circuito eléctrico por el exterior [2].

En las pilas de alta temperatura el tipo de membrana que se utiliza es de polibencimidazol dopado con ácido fosfórico (PBI). El polímero PBI es muy utilizado en la producción de materiales resistentes al calor como los equipos de lucha contra incendios [4].

En otras aplicaciones, es capaz de resistir temperaturas de hasta 200°C manteniendo valores de conductividad iónica aceptables para su funcionamiento como electrolito en una celda de combustible. Sin embargo, presenta una serie de limitaciones relacionadas con su durabilidad, en principio debido a la pérdida de ácido fosfórico con el tiempo de reacción y por otro lado la desactivación del catalizador [5-6].

Las membranas de polibencimidazol dopadas con ácido fosfórico presentan tres grandes ventajas frente al Nafión [7-8].

- i) es un polímero más económico
- ii) la gestión de la humedad en los gases es menos importante lo que permite al PBI trabajar a temperaturas superiores a 100°C.
- iii) la mayor temperatura de trabajo favorece la cinética de los catalizadores de Pt y disminuye el efecto del envenenamiento por CO lo que permite trabajar con H<sub>2</sub> de menor pureza.

### **1.3 PLACAS BIPOLARES**

Las placas bipolares son los componentes que permiten una correcta distribución de las corrientes gaseosas en las celdas de combustible de la membrana de intercambio de protones.

Las propiedades requeridas para las placas bipolares son alta conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, alta impermeabilidad a los gases, materiales livianos y bajo costo.

Teniendo en cuenta estas características los materiales que más comúnmente se utilizan son de grafito, *composites* y *aluminio tratado con corrosión*.

Debido a que las placas bipolares son los elementos que más ocupan en el *stack*, se utilizará como único material del que están formados, el grafito.

### **1.4 SELLOS O JUNTAS.**

Los sellos y juntas son los elementos encargados de evitar las fugas de gas al exterior de la pila o el cruce de gases de una cara a otra de una misma celda. Pueden ser elementos individuales o componentes integrados en el propio electrodo.

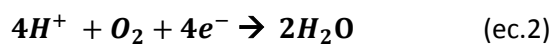
Se realizan habitualmente en materiales como la silicona u otros polímeros elásticos con capacidad para soportar altas temperaturas e inertes químicamente.

Se han realizado estudios sobre la degradación de los sellos de silicona, ya que la durabilidad de los sellos repercute directamente en la del *stack*. La legislación referente a la seguridad no es permisiva con escapes de H<sub>2</sub> [9].

## 2. CÁLCULOS REFERIDOS A LA PILA

### 2.1 CÁLCULO DE VOLTAJE DE LA PILA.

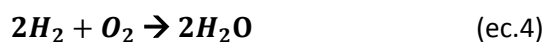
En la pila se producen dos semirreacciones: la de oxidación, que se produce en el ánodo, y la de reducción, que se produce en el cátodo.



Para obtener la ecuación iónica multiplicaremos por 2 la primera reacción y sumaremos ambas. Empezamos primero multiplicando la primera reacción quedando la ec.3.



Sumando ahora las dos reacciones obtenemos la ecuación molecular (ec. 4)



Para saber el voltaje de la pila, primero deberemos saber el voltaje teórico de la pila. Este potencial se obtiene gracias a los potenciales de reacción de las semirreacciones.

$$\varepsilon^0 \left( \frac{H^+}{H_2} \right) = 0 V$$

$$\varepsilon^0 \left( \frac{O_2}{H_2O} \right) = 1,23 V$$

Teniendo los potenciales de las semirreacciones, el potencial teórico de la pila se calcula con la ec.5.

$$\varepsilon^0 \text{ PILA} = \varepsilon^0 \text{ CÁTODO} - \varepsilon^0 \text{ ÁNODO} = 1,23 - 0 = 1,23 V \quad (\text{ec.5})$$

El potencial teórico de la pila será de 1,23 V.

Una vez hallado el potencial teórico, debemos usar la ecuación de Nerst debido a que nuestro caso no se encuentra en condiciones estándar, es decir, a 0° C de temperatura y 1 atmósfera de presión.

Nuestra pila trabaja a 150° C, por lo tanto, habrá que aplicar dicha ecuación, la cual se puede ver en (ec.6).

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{R*T}{n*F} * \ln(Q) \quad (\text{ec.6})$$

Donde,

$\varepsilon$  es el voltaje de la pila

$\varepsilon^0$  es el voltaje teórico de la pila 1,23.

R es la constante universal de los gases 8,314

La temperatura a la que se encuentra la pila (150° C)

n es el número de electrones que se intercambian durante la reacción en la pila igual a 4

F es la constante de Faraday conocida e igual a 96500 C

Q es la constante de la reacción

El único dato desconocido es Q, por lo que con la ec.7 se calcula.

$$Q = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]} \quad (\text{ec.7})$$

Las concentraciones de los compuestos son una media entre la entrada y la salida, ya que éstas son diferentes porque las especies van reaccionando. Para calcularlas, se dividirá el flujo molar de cada compuesto entre el volumen total de entrada y salida de la pila.

En la ec.8 se calcula el volumen de entrada, donde,

n son los moles que entran a la pila(kmol)

R es la constante de los gases ideales ( $\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mo} \cdot \text{K}}$ )

T es la temperatura a la que entra a la pila(K)

P es la presión (atm)

$$V_{\text{entrada}} = \frac{nRT}{P} = \frac{3211 \cdot 0,082 \cdot 423}{0,9865} = 121300 \text{ L} = 112,9 \text{ m}^3 \quad (\text{ec.8})$$

En la ec.9, se calcula el volumen a la salida de la pila en las mismas condiciones y unidades que a la entrada.

$$V_{\text{salida}} = \frac{nRT}{P} = \frac{3450 \cdot 0,082 \cdot 423}{0,9865} = 121300 \text{ L} = 121,3 \text{ m}^3 \quad (\text{ec. 9})$$

En la Tabla.1 se puede ver los datos recogidos tanto de flujo molar, volumen y concentraciones de entrada y salida.

Tabla.1 Recogida de datos de flujo molar, volumen y concentraciones

Compuesto	Entrada	Salida	
$\dot{n}_{H_2O}$	0,0016	0,4803	
$\dot{n}_{H_2}$	0,5984	0,1197	
$\dot{n}_{O_2}$	0,5985	0,3592	
<b>Volumen</b>	121,3	112,9	<b>Promedio</b>
[H <sub>2</sub> O]	0,000013	0,0043	0,0021
[H <sub>2</sub> ]	0,0049	0,0011	0,0030
[O <sub>2</sub> ]	0,0049	0,0032	0,0041



Vamos al cálculo de la constante de reacción,

$$Q = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]} = \frac{[0,0021]^2}{[0,0030]^2[0,0041]} = 125$$

Una vez ya tenemos todos los datos, sustituimos en la ecuación de Nerst.

$$\varepsilon = 1,23 - \frac{0,082 * 423}{4 * 96500} * \ln(125) = 1,186 V$$

## 2.2 CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS DE LA PILA.

En la pila se producen unas pérdidas o polarizaciones las cuales calcularemos para saber el voltaje real, siguiendo las fórmulas del artículo Korsgaard y cols [10] expresado en la ec.10.

$$V_{real} = V_0 - \eta_{oh} - \eta_{dif} - \eta_{act} - \eta_{an} \quad (ec.10)$$

Donde,

$V_0 =$  Voltaje sin pérdidas

$\eta_{oh} =$  Polarización óhmica

$\eta_{dif} =$  Polarización por difusión

$\eta_{act} =$  Polarización catódica

$\eta_{an} =$  Polarización anódica

Antes de calcular todas las pérdidas, realizaremos un estudio basado en probar diferentes números de celdas para observar cuál no proporciona la mayor eficacia eléctrica y, sin pasarnos del límite de la densidad de corriente como se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Estudio de la densidad de corriente y la eficacia eléctrica a diferentes números de celda

Numero de celdas	Densidad de corriente	Eficacia eléctrica
500	0,6235	0,4569
525	0,5827	0,4657
550	0,5472	0,4734
575	0,5141	0,4819
600	0,4866	0,4880
625	0,4619	0,4935

El valor elegido de números de celdas será 625.

Todos estos valores están en función de un dato fijo que es la potencia que queremos generar que es de 10 KW.

### 2.3 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN ÓHMICA.

La polarización óhmica se debe a la resistencia de la membrana al flujo de iones y la resistencia del electrodo al paso de los electrones. Estas pérdidas son acentuadas si hay presente ácido pirofosfórico, que disminuye la conductividad de la membrana.

En la ec.11, se puede ver el cálculo de dichas pérdidas.

$$\eta_{oh} = R_{oh} * i \quad (\text{ec.11})$$

Donde,

$R_{oh}$  = Resistencia óhmica

$i$  = Densidad de corriente

No sabemos el valor de la resistencia óhmica, por lo que con la ec.12 la calculamos.

$$R_{oh} = -1,67 * 10^{-4} * T_{celda} + 0,2289 \quad (\text{ec.12})$$

Sabiendo que la temperatura es 150°C y que la densidad de corriente es 0,4621 A/cm<sup>2</sup> La podemos calcular.

$$R_{oh} = -1,67 * 10^{-4} * 423 K + 0,2289 = 0,1583$$

Ahora ya podemos calcular la polarización óhmica.

$$\eta_{oh} = R_{oh} * i = 0,1583 * 0,4621 = 0,073$$

### 2.4 PÉRDIDAS POR DIFUSIÓN.

Al irse consumiendo los reactivos en el electrodo (cátodo), se genera un gradiente de concentraciones; numerosos procesos contribuyen: la disminución de la difusión en la fase gas, difusión de reactivos y productos (protones) a través de la membrana.

Con el termino  $\lambda_{air}$ , se incluye la influencia de la estequiometría del oxígeno (de la relación de aire/hidrogeno). Como la reacción en el cátodo es más lenta, se suele poner exceso de oxígeno (de aire) con respecto del estequiométrico.

En la ec. 13 se puede ver como se calcula.

$$\eta_{dif} = \frac{R_{dif} * i}{\lambda_{air} - 1} \quad (\text{ec.13})$$

Donde,

$R_{dif}$  = Resistencia por difusión

$i$  = densidad de corriente = 0,4621

$\lambda_{air}$  = Relación estequiométrica de aire en el cátodo = 2

No sabemos el valor de la resistencia, por lo que tendremos que aplicar la ec.14.

$$R_{dif} = 0,4306 - 0,0008203 * T_{celda} \quad (\text{ec.14})$$

Sabiendo que la temperatura de celda es de 150°C, la resistencia será:

$$R_{dif} = 0,4306 - 0,0008203 * 423 = 0,08361$$

Ya podemos calcular las pérdidas por difusión.

$$\eta_{dif} = \frac{R_{dif} * i}{\lambda_{air} - 1} = \eta_{dif} = \frac{0,08361 * 0,4621}{2 - 1} = 0,038 V$$

## 2.5 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN CATÓDICA.

Para romper la barrera necesaria para que haya flujo en el cátodo, se debe superar la energía de activación. La polarización catódica aumenta con la densidad de corriente, así como cuando controla la cinética de superficie de electrodo. Las pérdidas de este fenómeno son calculadas en la ec.15.

$$\eta_{act} = \frac{T_{celda} * R}{4 * \alpha_{cátodo} * F} * \ln\left(\frac{i_0 + i}{i}\right) \quad (\text{ec.15})$$

Donde,

$T_{celda}$  = Temperatura de celda = 150°C = 423K

$R$  = Constante universal de los gases = 8,314 J/(K\*mol)

$\alpha_{cátodo}$  = se denomina coeficiente de transferencia de carga

$F$  = Constante de faaday = 96500 C/mol

$i_0$  = Densidad de corriente de intercambio

$i$  = Densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>)

4 es el número de electrones presentes en la reacción.

Se desconoce el valor de  $\alpha_{cátodo}$ , por lo que se utilizará la ec.16. para conocer su valor.

$$\alpha_{cátodo} = T_{celda} * 2,761 * 10^{-3} - 0,9453 \quad (\text{ec.16})$$

Sabiendo la que la temperatura de celda son 150°C,

$$\alpha_{cátodo} = 423 * 2,761 * 10^{-3} - 0,9453 = 0,2226$$

La otra incógnita que nos queda es  $i_0$ , que usando la ec.17, se podrá hallar.

$$i_0 = 33300 * e^{-0,04368 * T_{celda}} \quad (\text{ec.17})$$

Sabiendo que la temperatura de celda es de 150°C,

$$i_0 = 33300 * e^{-0,04368 * 423} = 3,149 * 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

Ya se tienen el valor de todas las incógnitas, por lo que ya se puede calcular el valor de las pérdidas por polarización catódica.

$$\eta_{act} = \frac{423 * 8,314}{4 * 0,2226 * 96500} * \ln\left(\frac{3,149 * 10^{-4} + 0,4621}{0,5804}\right) = 0,2985 V$$

## 2.6 PÉRDIDAS POR POLARIZACIÓN ANÓDICA.

La polarización anódica tiene dos causas principales: la primera por envenenamiento del monóxido de carbono que afecta a la adsorción de H<sub>2</sub> en los centros activos y la segunda por el

apantallamiento que se produce cuando ya se ha adsorbido una cantidad bastante grande de hidrógeno, lo que provoca que se reduzca el número de centros activos. Como en este caso la reacción no produce CO, la primera causa no se tendrá en cuenta. La manera de calcularlo se puede ver en la ec.18.

$$\eta_{an} = \frac{T_{celda} * R}{\alpha_{ánodo} * F} * \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2 * K_{eh} * \theta_{H_2}} \right) \quad (ec.18)$$

$T_{celda}$  = Temperatura de celda = 150°C = 423K

$R$  = Constante universal de los gases = 8,314 J/(K\*mol)

$\alpha_{ánodo}$  = se denomina coeficiente de transferencia de carga

$F$  = Constante de faaday = 96500 C/mol

$i$  = Densidad de corriente = 0,54621 (A/cm<sup>2</sup>)

$K_{eh}$  = 25610

Falta por conocer  $\theta_{H_2}$  que representa la fracción de centros activos en el ánodo ocupados por hidrógeno, en tanto por uno.

Hay que tener en cuenta también los centros activos ocupados por el CO, por lo tanto, se puede deducir que,

$$\theta_{total} = \theta_{H_2} + \theta_{CO} + \theta_{libres} \quad (ec.19)$$

Para calcularlos, se utilizará el siguiente sistema de ecuaciones (ec.20 y ec.21).

$$p \frac{d}{dt} \theta_{H_2} = K_{fh} * x_{H_2} * p * (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO})^2 - b_{fh} * K_{fh} * \theta_{H_2}^2 - i = 0 \quad (ec.20)$$

$$p \frac{d}{dt} \theta_{CO} = K_{fc} * x_{CO} * p * (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}) - b_{fc} * K_{fc} * \theta_{CO} - \frac{i * K_{ec} * \theta_{CO}}{2 * K_{eh} * \theta_{H_2}} = 0 \quad (ec.21)$$

En la Tabla. 3 se puede ver el valor de los términos.

Tabla 3. Datos para resolución de  $\theta_{H_2}$  y  $\theta_{CO}$

Término	Valor	Unidad
$K_{fh}$	33,85	A/(cm <sup>2</sup> *bar)
$b_{fh}$	2,01*10 <sup>6</sup>	
$x_{H_2}$	1,487*10 <sup>-4</sup>	
$p$	1	bar
$K_{fc}$	94,08	A/(cm <sup>2</sup> *bar)
$b_{fc}$	3,667*10 <sup>-3</sup>	bar
$x_{CO}$	4,245*10 <sup>-4</sup>	
$K_{ec}$	5,93*10 <sup>-6</sup>	
$K_{eh}$	25610	

En las ec.22 y 23 se pueden ver las ecuaciones de  $K_{fh}$  y  $b_{fh}$

$$K_{fh} = 2,743 * 10^{24} * e^{\frac{-189.900}{R*T_{celda}}} = 33,85 \text{ A}/(\text{cm}^2*\text{bar}) \quad (\text{ec.22})$$

$$b_{fh} = 2,038 * 10^6 * e^{\frac{-47.904}{R*T_{celda}}} = 2,01 * 10^6 \quad (\text{ec.23})$$

$$b_{fc} = 8,817 * 10^{12} * e^{\frac{-1.275*10^5}{R*T_{celda}}} = 3,667 * 10^{-3} \quad (\text{ec.24})$$

$$K_{ec} = 3,267 * 10^{18} * e^{\frac{-1.968*10^5}{R*T_{celda}}} = 5,93 * 10^{-6}$$

Hay que tener en cuenta que la densidad de corriente depende tanto de  $\theta_{H_2}$  como de  $\theta_{CO}$ , ya que aparece en ambas ecuaciones. De manera que para calcular la densidad de corriente se tendrá que hacer una iteración hasta que converjan los valores ( $\theta_{CO}$ ,  $\theta_{H_2}$ ,  $i$ ).

Los valores resultantes se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Términos thitas y densidad de corriente

Término	Valor
$\theta_{CO}$	$4,245*10^{-4}$
$\theta_{H_2}$	$1,623*10^{-4}$
$i$	0,4621

Una vez que ya tenemos estos valores podemos volver a la ec.18 y calcular las pérdidas por polarización catódica.

$$\eta_{an} = \frac{423 * 8,314}{\alpha_{ánodo} * 96500} * \sinh^{-1} \left( \frac{0,5804}{2 * 25610 * 1,487 * 10^{-4}} \right) = 9,108 * 10^{-3}$$

## 2.7 CÁLCULO DEL VOLTAJE REAL DE LA PILA

Ahora ya se puede saber cuál es el voltaje real de la pila(ec.10), aplicándole todas las pérdidas que se producen.

$$V_{real} = V_0 - \eta_{oh} - \eta_{dif} - \eta_{act} - \eta_{an} = 1,186 - 0,2985 - 0,038 - 0,073 - 0,0091 = 0,7667 \text{ V.}$$

## 3. CÁLCULO DE LA POTENCIA DE LA PILA.

La potencia total será calculada según la ec.24, la cual nos dice que la potencia total será igual al voltaje total multiplicado por la intensidad total.

$$P_{total} = V_{total} * I_{total} \quad (\text{ec.24})$$

Para calcular el voltaje total sumaremos el voltaje de todas las celdas, ya que éstas se encuentran en serie. Por lo tanto, el voltaje total será el voltaje de una celda multiplicado por el número total de celdas. En la ec.25 se ve reflejada.

$$V_{total} = V_{celda} * n^{\circ} celdas \quad (ec.25)$$

$$V_{total} = 0,7667 * 625 = 479,2 V$$

En cuanto a la intensidad de corriente se calcula multiplicando la densidad de corriente por el área de celda como se puede ver en la ec.26

$$I_{total} = i * A_{celda} \quad (ec.26)$$

El área de celda que se ha escogido es de 45,16 cm<sup>2</sup>

La intensidad total entonces será,

$$I_{total} = 0,4621 * 45,16 = 20,87 A$$

Teniendo ya todos los valores, se puede calcular la potencia total que deberá ser de 10Kw

$$P_{total} = 479,2 * 20,87 = 10 KW$$

## **4. CÁLCULOS CARACTERÍSTICOS DE LA PILA.**

### *a) Cálculo de la eficiencia eléctrica de la pila.*

La eficiencia eléctrica se define como la relación entre la potencia eléctrica obtenida y el flujo de hidrógeno de entrada a la pila multiplicada por el calor por su poder calorífico. La manera de calcularla se puede ver en la ec.27

$$\eta_{pila} = \frac{Potencia}{\dot{n}_{H_2} * PCI_{H_2}} \quad (ec.27)$$

Sustituyendo los datos se obtiene,

$$\eta_{pila} = \frac{10 \frac{KJ}{s} * 3600 \frac{s}{h}}{304 \frac{moles H_2}{h} * 2 \frac{g}{mol} * \frac{1 Kg}{1000 g} * 120.000 \frac{Kj}{Kg}} = 0,4932$$

### *b) Cálculo de la eficiencia eléctrica total.*

La eficacia eléctrica total se define como la relación de la potencia eléctrica obtenida con respecto a la cantidad de etanol introducida multiplicada por su poder calorífico inferior.

La forma de calcularla puede ver en la ec.28

$$\eta_{eléctrico total} = \frac{Potencia}{\dot{n}_{C_3H_5OH} * PCI_{C_3H_5OH}} \quad (ec.28)$$

$$\eta_{\text{eléctrico total}} = \frac{10 \frac{\text{Kj}}{\text{s}} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{100 \frac{\text{moles } C_3H_5OH}{\text{h}} * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} * 26800 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}} = 0,2916$$

### c) Cálculo de la eficiencia global.

La eficiencia global se define como la relación entre la suma de la potencia más el calor total intercambiado y la cantidad de etanol introducida multiplicada por su calor calorífico. El dato de poder calorífico es sacado de [11], siendo un valor de 29720 kj/kg.

La forma de calcularla puede ver en la ec.29

$$\eta_{\text{eléctrico total}} = \frac{\text{Potencia} + \text{calor}}{\dot{n}_{C_3H_5OH} * PCS_{C_3H_5OH}} \quad (\text{ec.29})$$

$$\eta_{\text{eléctrico total}} = \frac{10 \frac{\text{Kj}}{\text{s}} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} + 34840 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}}{100 \frac{\text{moles } C_3H_5OH}{\text{h}} * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} * 29720} = 0,74$$

### d) Cálculo del hidrógeno necesario

Los moles se podrían deducir a partir de toda la energía producida y la cantidad de kilojulios por cada mol de hidrógeno reaccionado.

En la ec.30 se deducen los moles reaccionados.

$$\text{moles } H_2 = \frac{\text{energía total} * 3600}{\Delta H_r} \quad (\text{ec 30})$$

Sabiendo que la energía total son 16,29 kW y que  $\Delta H_r = -241 \frac{\text{KJ}}{\text{kmol de } H_2O}$ , calculamos los moles de hidrógeno reaccionado

$$\text{moles } H_2O = \frac{16,29 \text{ kW} * 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{-241 \frac{\text{KJ}}{\text{kmol de } H_2O}} = 243,3 \text{ moles de } H_2 \text{ reaccionados}$$

Por lo tanto, los moles alimentados están calculado en la ec.31

$$\text{moles } H_2 \text{ entrada} = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{conversión}} = \frac{243,3 \text{ moles}}{0,8} = 304 \text{ moles reaccionados} \quad (\text{ec.31})$$

# **ANEXO 2: VALIDACIÓN DE CINÉTICAS.**



# INDICE

<b>1 Cinética Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	15
<b>2 Cinética Rh-pd/CeO<sub>2</sub></b> .....	16
<b>3 Cinética NiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	18
<b>4 Cinética Pt-Ni/CeO<sub>2</sub></b> .....	20
BIBLIOGRAFÍA.....	41

## 1 Cinética Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La cinética utilizada se ha obtenido del artículo científico "Steam reforming of ethanol over Pt-Ni Catalysts"[12]. En este artículo se realizó un estudio paramétrico utilizando una regresión lineal dando como resultado los parámetros cinéticos.

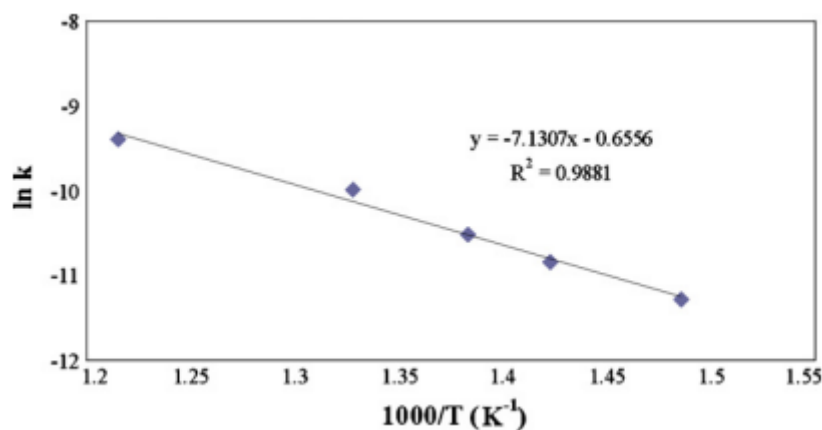


Figura 1. Gráfico de Arrhenius de etanol SR sobre 0.3 wt%Pt-15 wt%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Linealizando la ecuación de Arrhenius obtendremos  $K_0$  y  $E_a$ .

$$\ln k = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{ec 1.})$$

$$E_a = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} * 7,1307 = 59,3 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$K_0 = e^{0,6556} = 1,92 \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} * \text{h} * \text{atm}^{0,92}}$$

Sabiendo la densidad de la sílice alúmina que es de 3,97 g/cm<sup>3</sup>[13] y que la porosidad es de 0,4[14], podemos saber que la densidad a granel es de 2,37 g/cm<sup>3</sup>.

$$K_0 = 1,92 \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} * \text{h} * \text{atm}^{0,92}} * 2,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 4,262 \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} * \text{h} * \text{atm}^{0,92}}$$

La ecuación cinética utilizada es la siguiente:

$$-r_{C_2H_5OH} = [k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)] (P_{C_2H_5OH})^\alpha (P_{H_2O})^\beta \quad (\text{ec 2.})$$

Siendo  $\alpha = 1,01$  y  $\beta = -0,09$ .

Se introducen en el hysis los siguientes datos de la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones del estudio.

d <sub>i</sub> Flujo pistón(cm)	Longitud Flujo pistón(m)	Cantidad de catalizador(mg)	agua/etanol	D <sub>i</sub> catalizador(mm)
2,5	0,5	10	6	25

La cantidad de etanol introducida se calcula a partir del tiempo espacial que se utiliza en el artículo, 0,53 g/(h\* $\text{mol}$ ).

$$\text{Cantidad etanol} = \frac{0,53 \frac{g}{h * mol}}{0,01 g_{cat}} = 1,8 * 10^{-5} \frac{Kmol}{h}$$

El sistema en general queda como se puede ver en la Figura 2.

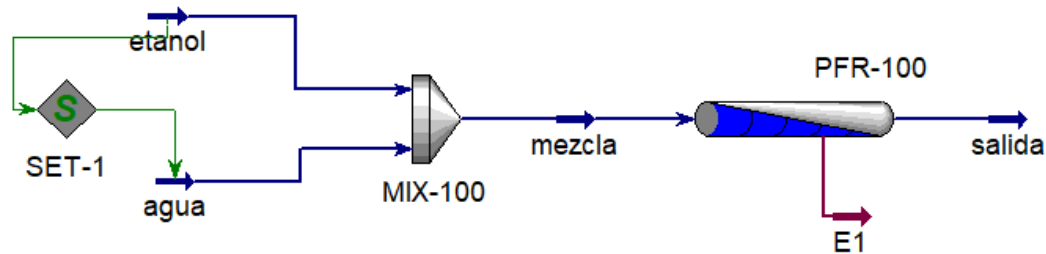
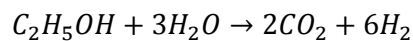


Figura 2. Sistema general.

La reacción catalítica principal que introducir en el flujo pistón es:



El resultado del estudio del artículo se muestra en la Figura 3, en la cual se representa la conversión frente a la temperatura.

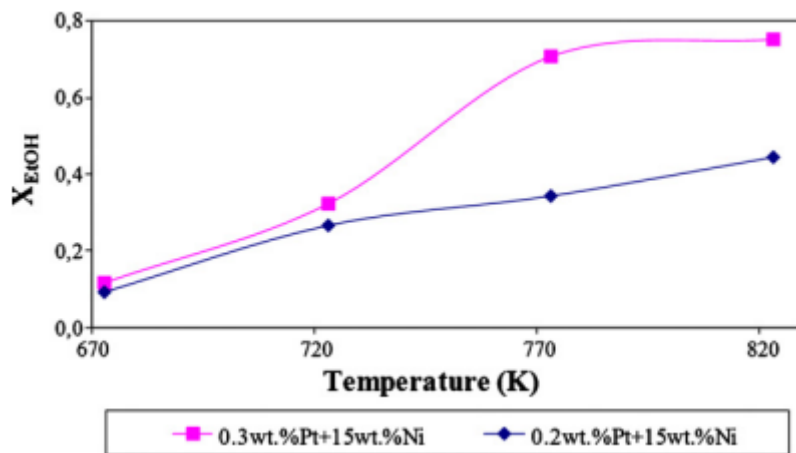


Figura 3.  $X_{EtOH}$  vs T

Para validar esta cinética se calculó la conversión a la temperatura de 770 K y 100kPa. El resultado de la conversión fue de 0,73. Se aproxima bastante a la Figura 3, por lo que podemos decir que la cinética utilizada en el artículo es válida.

## 2 Cinética Rh-pd/CeO2

La validación de esta cinética se ha basado en el artículo "Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts"[15]. Las reacciones catalíticas involucradas son las siguientes:

- (1)  $C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$
- (2)  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- (3)  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
- (4)  $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$

Del estudio paramétrico realizado en el artículo se dedujeron  $K_0$  y  $E_a$  de cada reacción. Estos valores se pueden ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Estimación de parámetros.

Table 2 – Estimated parameters for reaction rates 1–4.		
Reaction i	$k_{\infty,i}$ [mol/(mg <sub>cat</sub> min bar <sup>n</sup> )]	$E_i$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1	$4.3 \times 10^1$	87
2	$3.6 \times 10^{-1}$	70
3	$5.3 \times 10^2$	154
4	$5.2 \times 10^3$	156

Las ecuaciones cinéticas de cada reacción son las siguientes:

$$r_1 = k_1 p_E$$

$$r_2 = k_2 \left[ p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_2} \right]$$

$$r_3 = k_3 \left[ p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_3} \right]$$

$$r_4 = k_4 \left[ p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{K_4} \right]$$

$$k_i = k_{\infty,i} e^{-E_i/RT}$$

Una vez introducidas las cinéticas, se introdujeron las condiciones del estudio del artículo en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones del estudio.

d <sub>i</sub> Flujo pistón(cm)	Longitud Flujo pistón(cm)	densidad de catalizador(g/m <sub>r</sub> <sup>3</sup> )	agua/etanol	D <sub>i</sub> catalizador(m)
1,8	1,8	$5,5 \cdot 10^4$	3	$3 \cdot 10^{-8}$

La cantidad de etanol introducida es de  $1,79 \cdot 10^{-3} \frac{Kmol}{h}$

En el artículo se introduce  $0,22 \frac{\mu L}{mg_{cat} \cdot min}$  de alimentación. Para introducir en el hysis, este valor se pasará a mol/h. Cantidad de alimentación introducida es de  $7,16 \cdot 10^{-3} \frac{kmol}{h}$ .

Como la relación agua/etanol es de 3, tenemos que:

$$7,16 \cdot 10^{-3} \frac{Kmol}{h} = x + 3x, \text{ siendo } x \text{ la cantidad de etanol introducida.}$$

$$x = \frac{7,16 \cdot 10^{-3} \frac{kmol}{h}}{4} = 1,79 \cdot 10^{-3} \frac{kmol}{h}$$

El sistema queda como en la figura 4.

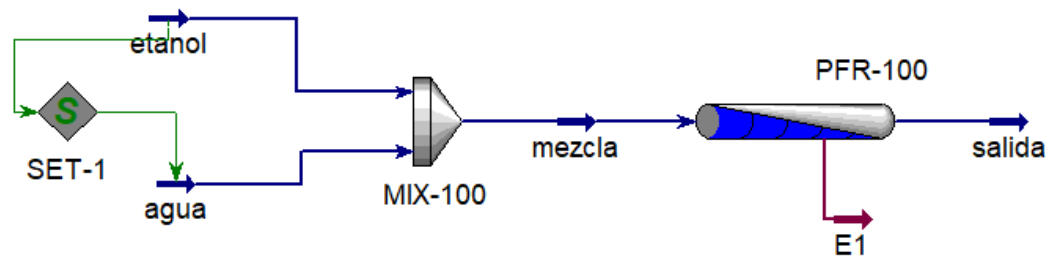


Figura 4. Sistema general

El resultado del estudio del artículo se muestra en la Figura 5, en la cual se representa la conversión frente a la temperatura.

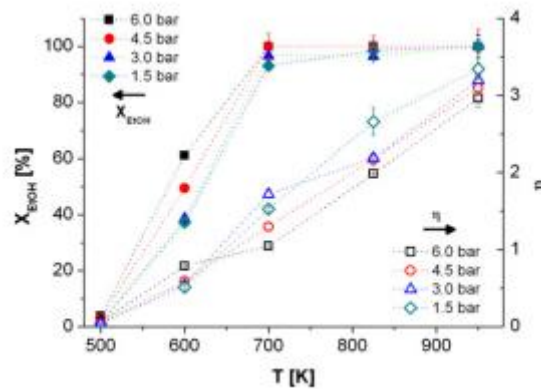
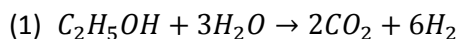


Figura 5. Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de etanol y rendimiento de hidrógeno.

Para validar esta cinética se calculó la conversión a la temperatura de 600 K tanto para 450 kPa y 600 kPa. El resultado de la conversión para una temperatura de 600 K y 450 kPa fue de 0,55 y un rendimiento del 15%. La conversión para una temperatura de 600 k y 600 kPa fue de 0,63 y un rendimiento del 18%. Se aproxima bastante a la Figura 5, por lo que podemos decir que la cinética utilizada en el artículo es válida.

### 3 Cinética NiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La validación de esta cinética se ha basado en el artículo "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst" [16]. La reacción catalítica involucrada es la siguiente:



En este artículo se hizo un estudio paramétrico realizando una regresión lineal dando como resultado los parámetros cinéticos.

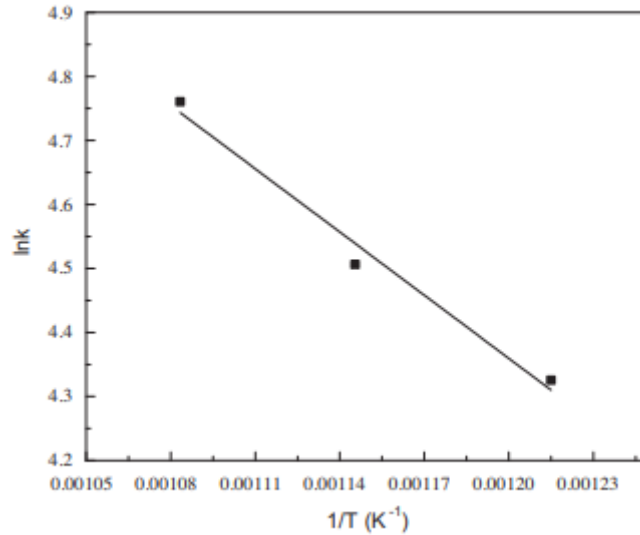


Figura 6. Diagrama de Arrhenius para el reformado de etanol sobre un catalizador nano-NiO-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$K_0 = 4,0647 * 10^3 \frac{kmol}{kg_{cat} * h * atm^{0,92}}$$

$$E_a = 27,37 \frac{kJ}{mol}$$

La ecuación cinética de la reacción es la siguiente:

$$-r = 4,0647 * 10^{-3} e^{\frac{-27,37}{RT}} (P_{EtOH})^{0,323} (P_{H_2O})^{2,98}$$

Una vez introducidas las cinéticas, se introdujeron las condiciones del estudio del artículo en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones del estudio.

d; Flujo pistón(mm)	Longitud Flujo pistón(mm)	densidad de catalizador(g/cm <sup>3</sup> )	agua/etanol	D <sub>i</sub> catalizador(m)	Cantidad de catalizador(g)
10	60	3,97	3	1*10 <sup>-8</sup>	0,001

La cantidad de etanol introducida es de  $1,08 * 10^{-4} \frac{kmol}{h}$

El sistema queda como en la Figura 7.

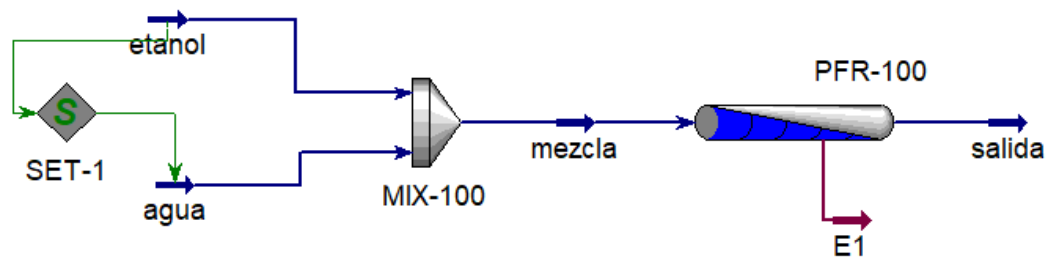


Figura 7. Sistema general

El resultado del estudio del artículo se muestra en la Figura 8, en la cual se representa la conversión frente a la temperatura.

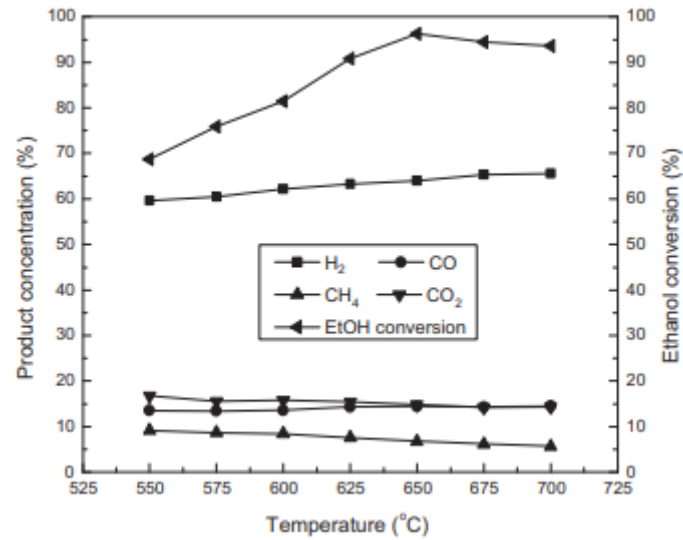


Figura 8. Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de etanol

Para validar esta cinética se calculó la conversión a la temperatura de 650 K, dado como resultado 0,97. En el artículo, como se puede ver en la Figura 8, la conversión a esta temperatura fue de 0,96 con lo cual se puede dar por válida esta cinética.

#### 4 Cinética Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>

La validación de esta cinética se ha basado en el artículo "Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors" [17]. Las reacciones catalíticas involucradas son las siguientes:

- (1)  $C_2H_5OH \rightarrow 0,5CO_2 + 1,5CH_4$
- (2)  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- (3)  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Las ecuaciones cinéticas de cada reacción son las siguientes:

$$(1) r_{ED} = k_{ED} \left( P_{EtOH} - \frac{1}{K_{ED}} P_{EtOH}^{0,5} P_{CH_4}^{1,5} \right)$$

$$(2) r_{WGS} = k_{WGS} \frac{K_{adsCO} K_{adsH_2O} (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{1}{K_{WGS}} P_{CO_2} P_{H_2})}{(1 + K_{adsCO} P_{CO} + K_{adsH_2O} P_{H_2O} + K_{adsCO_2} P_{CO_2})^2}$$

$$(3) r_{CO_2M} = k_{CO_2M} \left( p_{CO_2} p_{H_2}^4 - \frac{1}{K_{CO_2M}} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 \right)$$

Las constantes de adsorción K<sub>CO</sub>, K<sub>CO<sub>2</sub></sub> y K<sub>H<sub>2</sub>O</sub> se han considerado constantes e iguales a su valor medio en el rango 300-500 °C, como lo sugieren Palma y cols. [18] en sus estudios cinéticos.

Las expresiones cinéticas utilizadas en el modelo para las reacciones de descomposición del etanol, desplazamiento de agua-gas y metanación son las reportadas por Palma et al. [18],

obtenido al estudiar la actividad cinética del catalizador utilizado en el presente trabajo en un reactor de reformado con vapor de etanol que opera a diferentes tiempos de contacto entre temperaturas de 523 y 873 K.

Los valores de factor pre-exponencial y energías de activación de las constantes cinéticas se pueden ver en la Tabla 5.

Tabla 5. Factores pre-exponenciales y energías de activación de las constantes cinéticas.

Reaction	$k^0$	$E_a$ [kJ/mol]
Modified ethanol decomposition	$7.94 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ s bar})$	104
Water gas shift	$2.77 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$	74
CO <sub>2</sub> methanation	$7.65 \times 10^{-1} \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ s bar}^4)$	8

Una vez introducidas las cinéticas, se introdujeron las condiciones del estudio del artículo de la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones del estudio.

$d_i$ Flujo pistón(mm)	Longitud Flujo pistón(cm)	densidad de catalizador(g/cm <sup>3</sup> )	agua/etanol	$D_i$ catalizador(m)	Cantidad de catalizador(g)
34	40	7,22	3	$4 \cdot 10^{-6}$	200

La cantidad de etanol introducida es de  $3,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$

El sistema queda como en la Figura 9.

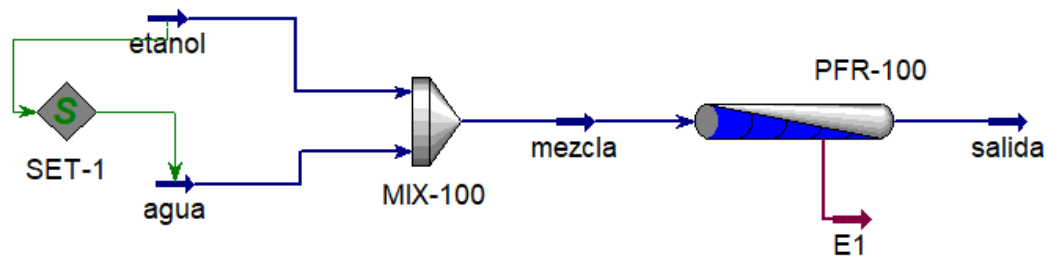


Figura 9. Sistema general

El resultado del estudio del artículo se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones experimentales y los resultados del presente trabajo.

T [K]	P [bar]	S/E	Sweep to feed flow rate ratio	Inlet flow rate [mol <sub>EtOH</sub> /kg <sub>cat</sub> min]	EtOH conversion [%]	H <sub>2</sub> yield
613–753	6–10	3	0–2	0.03–0.05	100	0.3–4.8

Para validar esta cinética se calculó la conversión a la temperatura de 700 K, dando como resultado 100 % de conversión. En el artículo, como se puede ver en la tabla 7, la conversión a esta temperatura fue de 100 % con lo cual se puede dar por válida esta cinética.



# **ANEXO 3: TIPOS DE INTERCAMBIADORES DE ETANOL**

## INDICE

1. Basado en el principio de operación.....	24
2. Según el patrón de flujo, los intercambiadores de calor pueden ser: .....	24
3. Basado en la función de los intercambiadores de calor. ....	26
BIBLIOGRAFÍA.....	41

En este apartado se dará a conocer otros tipos de intercambiadores de calor diferentes a los explicados en la memoria y cómo esos están clasificados.

Un intercambiador de calor es un dispositivo diseñado para transferir calor entre dos fluidos, o entre la superficie de un sólido y un fluido en movimiento, esta transferencia de calor puede ser por conducción o convección [19].

Algunas de las industrias donde más se utiliza es en la industria alimenticia, textil, petróleo y gas. También es importante el estudio de la transferencia de calor aplicada en este tipo de equipos para hacer más eficiente los procesos es por esto por lo que a continuación se clasificarán los intercambiadores según varios principios:

## **1. Basado en el principio de operación.**

### ***a) Recuperativo***

En este tipo de intercambiador el fluido frío y caliente fluyen a través de la unidad sin mezclarse entre sí. La transferencia de calor se produce a través de la pared metálica. Ejemplos de intercambiadores de calor recuperativos son, entre otros, calderas, calentadores, enfriadores, vaporizadores y condensadores [19].

### ***b) Regenerativo***

El tipo regenerativo de intercambiadores de calor de la misma superficie de calentamiento está expuesto alternativamente a fluidos calientes y fríos [19].

El calor asociado con el fluido caliente es almacenado o absorbido por los sólidos. El suministro de fluido caliente se corta y el fluido frío se pasa sobre los sólidos para regenerar el calor. Ejemplos de este tipo de intercambiadores de calor son, entre otros, los regeneradores de hornos de hogar abierto y hornos de fusión de vidrio[19].

### ***a) Contacto directo***

En el tipo de contacto directo de los intercambiadores de calor, los fluidos calientes y fríos están en contacto directo y se mezclan durante el proceso de transferencia de calor. La transferencia de masa también ocurre simultáneamente. Ejemplos de intercambiadores de calor de tipo de contacto directo son, entre otros, columnas de pulverización, torres de enfriamiento y depuradores [19].

## **2. Según el patrón de flujo, los intercambiadores de calor pueden ser:**

### ***a. De flujo paralelo***

En la disposición de flujo en paralelo, el fluido caliente y frío fluye en la misma dirección [19].

### *b. Contracorriente*

En la disposición de flujo de contracorriente, el fluido caliente y frío se mueve en direcciones opuestas [19]. También su coste es más alto. Pueden superar el 90% de rendimiento. Dado que las normativas en eficiencia energética son cada día más exigentes, estos intercambiadores son cada vez más usados [20].

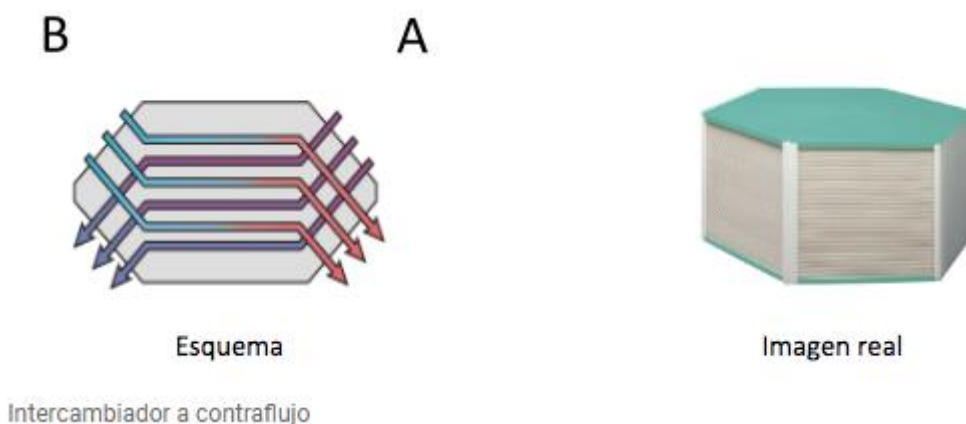


Figura 1. Esquema de flujo de contracorriente

### *c. De flujo cruzado*

En la disposición de flujo cruzado, los fluidos calientes y fríos se mueven en ángulo recto entre sí [19]. Este tipo de intercambiadores son muy usados en los aparatos domésticos, son apreciados por su simplicidad y su coste relativamente moderado. Su rendimiento puede superar el 60%. Tienen una sección cuadrada, tal y como se ilustra en la figura [20].

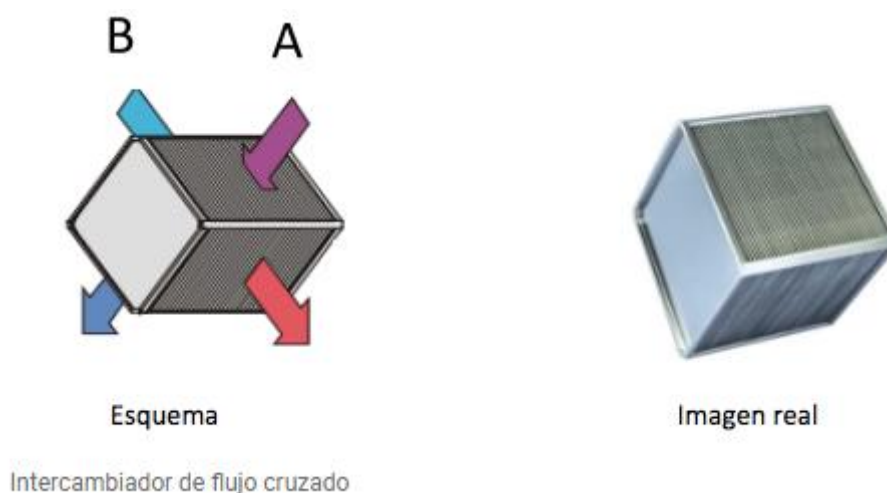


Figura 2. Esquema de flujo cruzado

### 3. Basado en la función de los intercambiadores de calor.

- Enfriador
- Calentador
- Evaporador
- Enfriador
- Condensación parcial
- Vaporizador
- Recalentador
- Condensador
- Generador de vapor
- Caldera de calor residual

### 4. Según el tipo de construcción

- De carcasa y tubo
- De bayoneta
- Doble tubo
- Refrigerado por aire
- De espiral
- De placa

En definitiva, los intercambiadores de calor son equipos básicos para el funcionamiento de cualquier instalación energética, pero también un sistema clave para mejorar la eficiencia energética y disminuir el consumo de energía, es por esto la importancia de su estudio y aplicación a nivel industrial [19].

# **ANEXO 4: RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR**

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	29
1. MEZCLADOR DE CORRIENTES Nº1 .....	29
2. MEZCLADOR DE CORRIENTES Nº2 .....	30
3. MEZCLADOR DE CORRIENTES Nº3 .....	30
4. MEZCLADOR DE CORRIENTES Nº4 .....	31
1. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº1 .....	31
2. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº2 .....	32
3. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº3 .....	32
4. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº4 .....	32
5. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº5 .....	33
6. INTERCAMBIADOR DE CALOR Nº6 .....	33
1. ENFRIADOR Nº1 .....	33
2. ENFRIADOR-CALENTADOR Nº2 .....	34
3. ENFRIADOR-CALENTADOR Nº3 .....	34

# INTRODUCCIÓN

Para aprovechar al máximo la energía producida por el sistema, se utiliza una serie de intercambiadores, enfriadores y calentadores.

El diseño con HYSYS de la simulación se muestra a continuación. En rojo aparecen los 6 intercambiadores de calor, en azul los 3 enfriadores y 3 calentadores y en verde los 4 mezcladores.

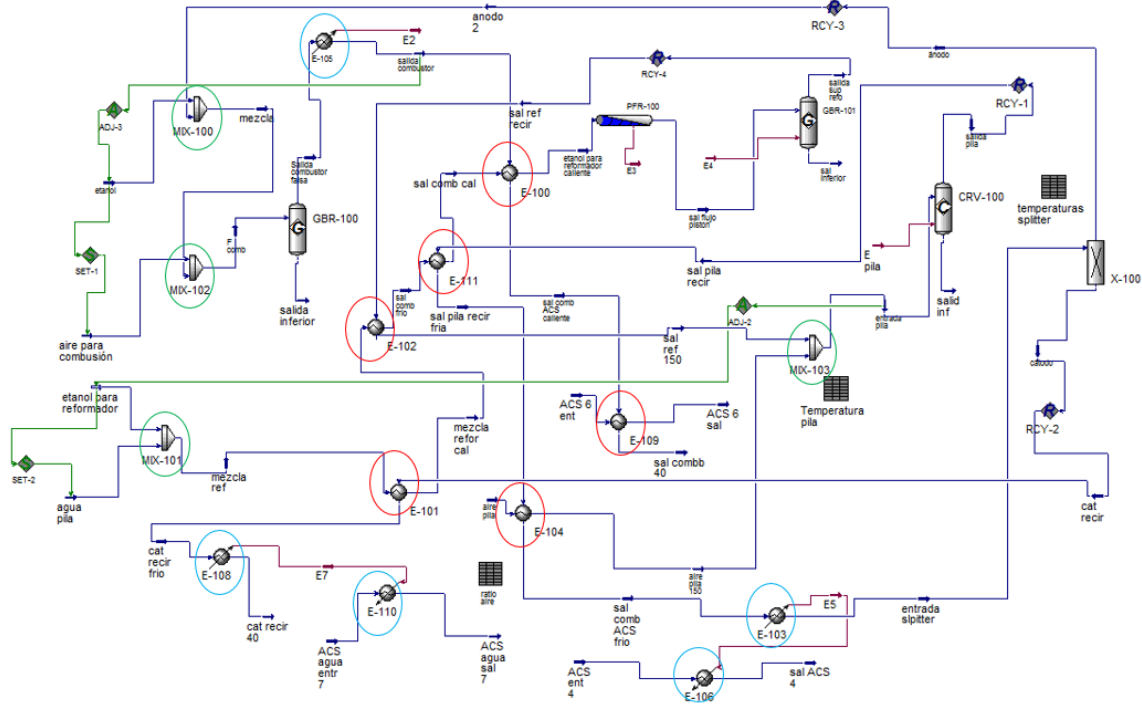


Figura 1. Esquema general

A continuación, se realiza un estudio detallado de ellos, se debe dar especial importancia a los flujos de calor y a las temperaturas de entrada y salida.

## 1. MEZCLADOR DE CORRIENTES N<sup>o</sup>1

El primer mezclador de corrientes unifica las corrientes de etanol con la recirculación de la salida del ánodo de la pila. Los flujos y las temperaturas que intervienen son los siguientes:

Tabla 1. Parámetros termodinámicos de las corrientes del mezclador 1

Name	etanol	anodo 2	mezcla
Vapour	0,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	20,00	150,0	135,3
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,0110	1,1048	1,1158
Mass Flow [kg/h]	0,5071	23,70	24,20
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	6,371e-004	2,929e-002	2,993e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,796e+005	-2,349e+005	-2,353e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-9,050	191,3	190,0
Heat Flow [kJ/h]	-3078	-2,595e+005	-2,626e+005



## 2. MEZCLADOR DE CORRIENTES N°2

El segundo mezclador unifica las corrientes de la mezcla del mezclador 1 y la corriente de aire para combustión. Los flujos y las temperaturas que intervienen son los siguientes:

Tabla 2. Parámetros termodinámicos de las corrientes del mezclador 2

Name	aire para combus	mezcla	F comb
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	20,00	135,3	113,6
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,3144	1,1158	1,4301
Mass Flow [kg/h]	9,070	24,20	33,27
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	1,048e-002	2,993e-002	4,042e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-154,0	-2,353e+005	-1,836e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	151,3	190,0	186,2
Heat Flow [kJ/h]	-48,42	-2,626e+005	-2,626e+005

Aunque existen otros dos mezcladores de corriente, tanto las corrientes de entrada como la de salida tienen la misma temperatura, por lo que no es necesario un análisis más exhaustivo de lo que ocurre.

## 3. MEZCLADOR DE CORRIENTES N°3

El tercer mezclador une el etanol para reformador y el agua necesaria para reformador.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos de las corrientes del mezclador 3

Name	etanol para refor	agua pila	mezcla ref
Vapour	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature [C]	20,00	20,00	14,74
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,1349	0,8094	0,9443
Mass Flow [kg/h]	6,215	14,58	20,80
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	7,808e-003	1,461e-002	2,242e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,796e+005	-2,860e+005	-2,851e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-9,050	54,20	46,55
Heat Flow [kJ/h]	-3,772e+004	-2,315e+005	-2,692e+005

#### 4. MEZCLADOR DE CORRIENTES N°4

El cuarto mezclador une el aire para la pila a 150 °C y la corriente de salida del intercambiador 2 recirculada del reformador a 150 °C.

Tabla 4. Parámetros termodinámicos de las corrientes del mezclador 4

Name	aire pila 150	sal ref 150	entrada pila
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	150,0	150,0	150,0
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	2,4772	1,3596	3,8369
Mass Flow [kg/h]	71,47	20,80	92,27
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	8,262e-002	3,895e-002	0,1216
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	3689	-1,523e+005	-5,160e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	162,1	176,0	172,5
Heat Flow [kJ/h]	9138	-2,071e+005	-1,980e+005

#### 1. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°1

El primer intercambiador de calor afecta a los gases de salida de combustión y a la mezcla entre el etanol para reformador y agua previamente calentada.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC1

Name	sal comb frio	etanol para refo	salida combustor	sal comb ACS cali
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	121,7	700,0	720,1	439,9
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,5808	0,5808	1,8370	1,8370
Mass Flow [kg/h]	14,54	14,54	47,40	47,40
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	1,627e-002	1,627e-002	5,558e-002	5,558e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,360e+005	-2,031e+005	-1,183e+005	-1,287e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	177,0	227,0	213,7	201,4
Heat Flow [kJ/h]	-1,371e+005	-1,179e+005	-2,173e+005	-2,364e+005

## 2. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°2

El segundo intercambiador de calor afecta a la corriente precalentada de la mezcla de etanol y agua para reformador y a la corriente de salida de la pila recirculada.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC2

Name	mezcla ref cal 2	sal comb cal	sal pila recir	sal pila recir fria
Vapour	0,5317	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	92,09	<b>400,0</b>	<b>1285</b>	1069
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<b>100,0</b>	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,9443	0,9443	<b>3,6028</b>	3,6028
Mass Flow [kg/h]	20,80	20,80	92,27	92,27
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,242e-002	2,242e-002	0,1099	0,1099
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,574e+005	-2,246e+005	-4,496e+004	-5,357e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	125,1	204,2	224,5	218,5
Heat Flow [kJ/h]	-2,431e+005	-2,121e+005	-1,620e+005	-1,930e+005

## 3. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°3

El tercer intercambiador de calor afecta a la recirculación del reformador y a la mezcla de etanol y agua previamente calentada.

Tabla 7. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC3

Name	mezcla refor cal	sal comb frio	sal ref recir	sal ref 150
Vapour	0,0256	0,5317	1,0000	1,0000
Temperature [C]	84,67	92,09	<b>550,0</b>	150,0
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<b>100,0</b>	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,9443	0,9443	<b>1,3596</b>	1,3596
Mass Flow [kg/h]	20,80	20,80	20,80	20,80
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,242e-002	2,242e-002	3,895e-002	3,895e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,781e+005	-2,574e+005	-1,380e+005	-1,523e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	68,02	125,1	199,6	176,0
Heat Flow [kJ/h]	-2,626e+005	-2,431e+005	-1,877e+005	-2,071e+005

## 4. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°4

El cuarto intercambiador de calor afecta a la recirculación del cátodo de la pila y a la mezcla de etanol y agua.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC4

Name	mezcla ref	mezcla refor cal	cat recir	cat recir frio
Vapour	0,0000	0,0256	1,0000	1,0000
Temperature [C]	14,74	84,67	<b>150,1</b>	62,13
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<b>100,0</b>	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	0,9443	0,9443	<b>2,4980</b>	2,4980
Mass Flow [kg/h]	20,80	20,80	68,57	68,57
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,242e-002	2,242e-002	8,063e-002	8,063e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,851e+005	-2,781e+005	-2,093e+004	-2,358e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	46,55	68,02	166,5	159,5
Heat Flow [kJ/h]	-2,692e+005	-2,626e+005	-5,229e+004	-5,891e+004

## 5. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°5

El quinto intercambiador de calor afecta a la salida del combustor que viene enfriado del IC1 y a la corriente de agua para ACS.

Tabla 9. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC5

Name	ACS 6 ent	ACS 6 sal	sal comb ACS cali	sal combb 40
Vapour	0,0000	0,0000	1,0000	0,4184
Temperature [C]	20,00	60,00	443,3	40,00
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	1,9289e+01	1,9289e+01	1,4151	1,4151
Mass Flow [kg/h]	347,5	347,5	33,27	33,27
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,3482	0,3482	3,933e-002	3,933e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,860e+005	-2,831e+005	-1,923e+005	-2,320e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	54,20	63,52	209,7	107,8
Heat Flow [kJ/h]	-5,516e+006	-5,460e+006	-2,722e+005	-3,283e+005

## 6. INTERCAMBIADOR DE CALOR N°6

El sexto intercambiador de calor afecta a la salida de la corriente de la pila recirculada enfriada en el IC2 y a la corriente de aire a 20°C para la pila.

Tabla 10. Parámetros termodinámicos de las corrientes del IC6

Name	aire pila	aire pila 150	sal pila recir fria	sal comb ACS frio
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	20,00	150,0	1069	1001
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	2,4772	2,4772	3,6028	3,6028
Mass Flow [kg/h]	71,47	71,47	92,27	92,27
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	8,262e-002	8,262e-002	0,1099	0,1099
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-154,0	3689	-5,357e+004	-5,621e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	151,3	162,1	218,5	216,5
Heat Flow [kJ/h]	-381,5	9138	-1,930e+005	-2,025e+005

## 1. ENFRIADOR N°1

El enfriador cede el calor que ha sustraído del combustor para enfriar la corriente.

Se utiliza este sistema (combustor-enfriador) para retirar la energía eléctrica generada en el combustor.

En la simulación, los gases salen del combustor a muy alta temperatura y es necesario un enfriador. Como se puede observar, el calor sustraído por el enfriador es igual al aportado por el reformador con signo opuesto.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos de las corrientes del enfriador 1.

Name	Salida combusto	salida combusto	E2
Vapour	1,0000	1,0000	<empty>
Temperature [C]	611,4	570,0	<empty>
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	1,4151	1,4151	<empty>
Mass Flow [kg/h]	33,27	33,27	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	3,933e-002	3,933e-002	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1,856e+005	-1,873e+005	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	218,2	216,2	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-2,626e+005	-2,650e+005	2399

## 2. ENFRIADOR-CALENTADOR N°2

El enfriador 2 enfría la corriente de recirculación del cátodo para que salga del sistema a 40 °C y se aprovecha ese calor para calentar agua desde 20 °C hasta 60 °C para ACS.

Tabla 13. Parámetros termodinámicos de las corrientes del enfriador 2.

Name	cat recir frio	cat recir 40	E7
Vapour	1,0000	0,9718	<empty>
Temperature [C]	62,13	40,00	<empty>
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	2,4980	2,4980	<empty>
Mass Flow [kg/h]	68,57	68,57	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	8,063e-002	8,063e-002	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,358e+004	-2,546e+004	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	159,5	153,6	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-5,891e+004	-6,360e+004	4691

Tabla 14. Parámetros termodinámicos de las corrientes del calentador 2.

Name	ACS agua entr 7	ACS agua sal 7	E7
Vapour	0,0000	0,0000	<empty>
Temperature [C]	20,00	60,00	<empty>
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	1,6109	1,6109	<empty>
Mass Flow [kg/h]	29,02	29,02	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2,908e-002	2,908e-002	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,860e+005	-2,831e+005	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	54,20	63,52	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-4,606e+005	-4,560e+005	4691

## 3. ENFRIADOR-CALENTADOR N°3

El enfriador 3 enfría la corriente de salida de la pila ya enfriada hasta bajarla a 150 °C para la entrada al splitter y se aprovecha ese calor para calentar agua desde 20 °C hasta 60 °C para ACS.

Tabla 15. Parámetros termodinámicos de las corrientes del enfriador 3.

Name	sal comb ACS frie	entrada slpitter	E5
Vapour	1,0000	1,0000	<empty>
Temperature [C]	1001	150,0	<empty>
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	3,6028	3,6028	<empty>
Mass Flow [kg/h]	92,27	92,27	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,1099	0,1099	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-5,621e+004	-8,654e+004	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	216,5	177,9	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-2,025e+005	-3,118e+005	1,092e+005

Tabla 16. Parámetros termodinámicos de las corrientes del calentador 3.

Name	ACS ent 4	sal ACS 4	E5
Vapour	0,0000	0,0000	<empty>
Temperature [C]	20,00	60,00	<empty>
Pressure [kPa]	100,0	100,0	<empty>
Molar Flow [kgmole/h]	3,7511e+01	3,7511e+01	<empty>
Mass Flow [kg/h]	675,8	675,8	<empty>
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,6771	0,6771	<empty>
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,860e+005	-2,831e+005	<empty>
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	54,20	63,52	<empty>
Heat Flow [kJ/h]	-1,073e+007	-1,062e+007	1,092e+005

# **ANEXO 5: EQUIPOS PRINCIPALES DEL SISTEMA**

## ÍNDICE

• <i>Combustor</i> .....	38
• <i>Reformador</i> .....	38
• <i>Pila de combustible</i> .....	39
• <i>Component Splitter</i> .....	39
• <i>Recirculado a combustor</i> .....	40
• <i>Agua caliente sanitaria (ACS)</i> .....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	41



En este anexo se detalla los esquemas de los principales componentes del sistema micro-CHP simulado.

- *Combustor.*

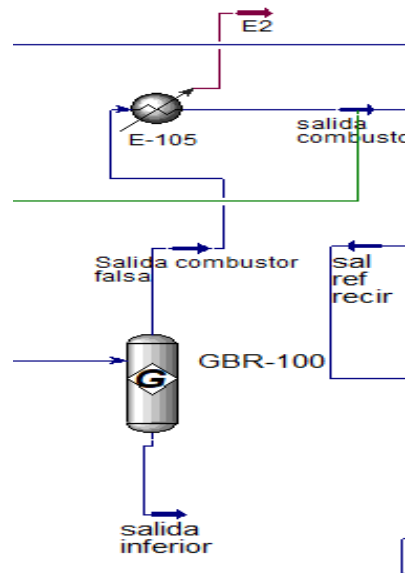


Figura 1. Combustor

- *Reformador*

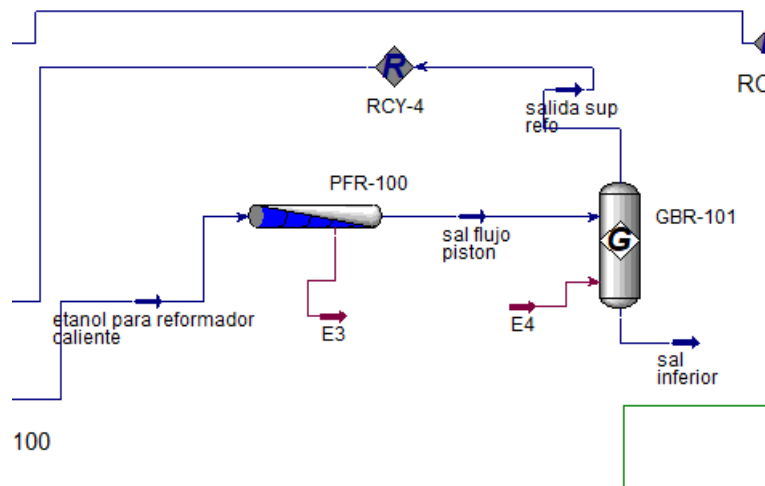


Figura 2. Reformador

- *Pila de combustible*

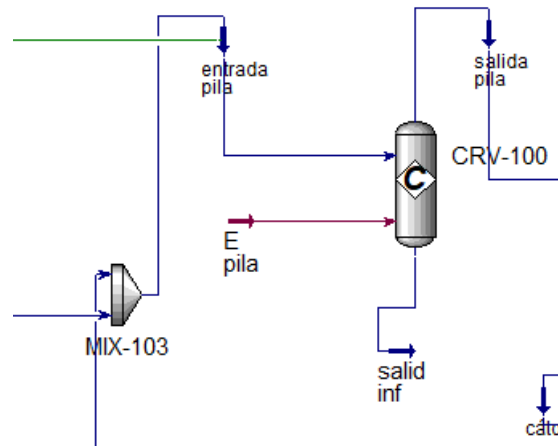
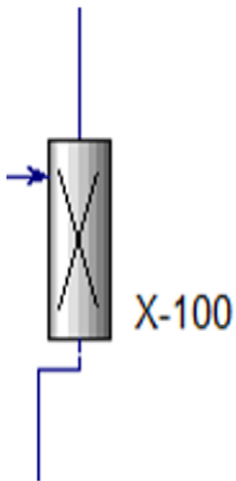


Figura 3. Pila de combustible

- *Component Splitter*



Name	entrada splitter	ánodo	cátodo
Vapour	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature [C]	150,0	150,0	150,0
Pressure [kPa]	100,0	100,0	100,0
Molar Flow [kgmole/h]	3,6592	0,8473	2,8119
Mass Flow [kg/h]	96,30	18,73	77,57
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,1143	2,294e-002	9,137e-002
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-6,240e+004	-2,106e+005	-1,773e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	174,5	188,3	165,9
Heat Flow [kJ/h]	-2,283e+005	-1,785e+005	-4,984e+004

Figura 4. Componente splitter

- *Recirculado a combustor*

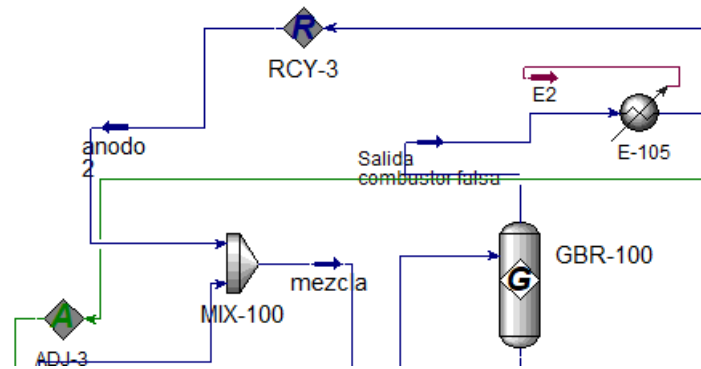


Figura 5. Recirculación a combustor

- *Agua caliente sanitaria (ACS)*

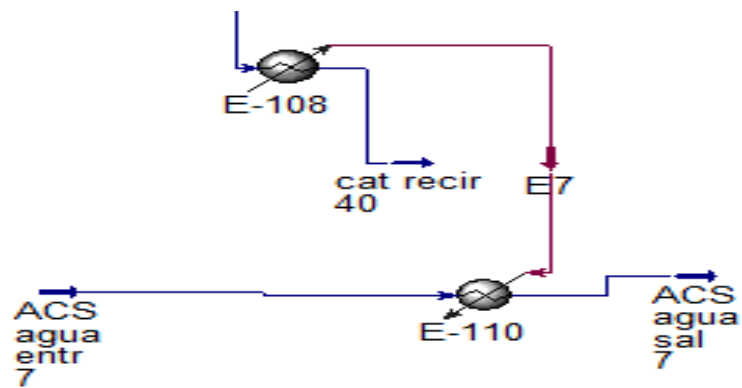


Figura 6. Agua caliente sanitaria

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM Félix Barreras, Antonio Lozano LITEC, CSIC – Universidad de Zaragoza María de Luna, 10. 50015 – Zaragoza. URL: <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf> [con acceso el 16/03/2022]
- [2] Proyecto Fin de carrera. Diseño y fabricación de una pila de combustible de Hidrógeno de baja potencia. Enero 2010. Universidad politécnica de Cataluña. Autor: Javier Almarza Cano Tutor: Xavier Salueña Berna
- [3] Dialnet. Pagina web. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=108323> [Con acceso el 16/03/2022]
- [4] Upcommons. Página web. URL: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/118090/tfm-joan-gomila-villalonga-def.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Con acceso el 16/03/2022]
- [5] F.J Pinar Pérez. Desarrollo de las nuevas membranas poliméricas basadas en polibenzimidazol para su aplicación en celdas de combustible de alta temperatura. 2013. URL: <https://ruidera.uclm.es/xmlui/> [Con acceso el 17 de mayo de 2022]
- [6] D.C. Seel, B. C. Benicewicz, L. Xiao and T. J. Schmidt. High-temperature polybenzimidazole based membranes. Fundamentals, Technology and Applications. Handbook of Fuel Cells. Volume 5 Chapter 19.
- [7] P. Jannasch, Curr. Opin. Colloid. In., 8, 96 (2003).
- [8] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt and C. A. Rogers, J. Electrochem. Soc., 141, L45 (1994).
- [9] Liftec. Página web. URL: [http://www.liftec.unizar-csic.es/en/36-actividades/lineas\\_i28investigacion/pilascombustible?start=5](http://www.liftec.unizar-csic.es/en/36-actividades/lineas_i28investigacion/pilascombustible?start=5) [Con acceso el 19/05/2022]
- [10] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, Part one: A novel model of HTPEM-based microcombined heat and power fuel cell system, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1909- 1920 (2008).
- [11] RD 436/2004, de 12 de marzo.
- [12] Fatma Soyak-Baltacıođlu, A. Erhan Aksoylu, Z. Ilsen Ođnsan, *Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts*
- [13] Advancedmaterials. Página web. URL: <http://www.advancedmaterials.us/26R-0803UP.htm> [Con acceso el 19/05/2022]
- [14] 2005\_Benyahia\_Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes.
- [15] Eduardo López, \*, Nuria J. Divins, Andrés Anzola, Susana Schbib, Daniel Borio, Jordi Llorc, Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts, International journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 4418-4428.

- [16] Barnali Bej, Narayan C. Pradhan\*, Swati Neogi, Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst
- [17] Maria Anna Murmura, Michael Patrascu, Maria Cristina Annesini, Vincenzo Palma, Concetta Ruocco, Moshe Sheintuch, Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors. International journal of hydrogen energy 40 (2015) 5837-5848.
- [18] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. CeO<sub>2</sub>- supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H<sub>2</sub> production via ethanol steam reforming. App Cat B 2014;145:73-84
- [19] Mastersi. Página web. URL:<https://mastersi.com.pe/blog/93-clasificacion-de-intercambiadores-de-calor>[con acceso el 23/06/2022]
- [20] Solerpalau. Página web. URL:<https://www.solerpalau.com/es-es/blog/intercambiadores-calor/> [Con acceso el 23/06/2022]