



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación y diseño preliminar de un sistema de cogeneración de electricidad y calor con pila de combustible HT-PEM de 4 kW alimentado con metanol

Computer simulation and preliminary design of cogeneration of heat and power system loaded with methanol and with 4 kW HT-PEM fuel cell

Autor

Álvaro Moreno Lafuente

Directores

Enrique Romero Pascual
Jaime Soler Herrero

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
Año 2017

Simulación y diseño preliminar de un sistema de cogeneración de electricidad y calor con pila de combustible HT-PEM de 4 kW alimentado con metanol

RESUMEN

En el presente proyecto se propone un sistema de cogeneración de electricidad y calor (Combined Heat and Power, CHP, en inglés) formado por un reformador, un combustor, una pila de hidrógeno y ocho intercambiadores de calor.

El reformador es el reactor en el que ocurre la reacción de reformado de metanol con vapor de agua, con la que se obtiene el hidrógeno necesario para alimentar la pila y obtener así la electricidad. El reformado es una reacción endotérmica por lo que se necesita un combustor que aporte el calor necesario, además de calentar los reactivos.

El calor residual de la combustión y de la pila se aprovecha para obtener agua caliente sanitaria.

El conjunto de los intercambiadores de calor se usa para aprovechar todo el calor posible: en el calentamiento del reformador, en el calentamiento de reactivos a reformador y pila y en la obtención del agua caliente sanitaria.

De la mano del programa informático AspenOne Hysys®, que es un programa de simulación y diseño de equipos químicos y de plantas químicas industriales, se realiza la simulación y el diseño preliminar.

Como resultado, se propone que el reformador tenga de volumen 1 litro. Para el combustor se plantean dos opciones: combustor de 0,2 litros con 0,803 kg de catalizador de Pt/CeO₂ o combustor de 0,55 litros con 0,429 kg de catalizador de Pt/zeolita.

La pila de hidrógeno proporciona 4 kW de potencia nominal, suficientes para una vivienda unifamiliar.

Para ello, se proponen como opciones que la pila sea de 260 celdas de área 45,16 cm², o bien de 72 celdas de área 165 cm², o bien de 20 celdas de área 605 cm². El volumen que ocupa esta pila, en cualquiera de las opciones, es similar, unos 6.000 cm³.

Los intercambiadores de calor son de tipo intercambiador de placas, que presenta la ventaja de ocupar menos volumen que los intercambiadores de carcasa y tubos, para una misma área de intercambio. Por ejemplo, en el intercambiador que cruza la corriente de salida del reformador con la del aire que va a la pila, si fuera del tipo de carcasa y tubos, ocuparía 36,4 litros y tendría 1,81 metros de longitud, y como intercambiador de placas ocupa 1,4 litros.

Como valor indicativo, al sumar todos equipos del sistema, el volumen es 27,2 litros. También se ha calculado un presupuesto preliminar. El resultado es 7.800 euros aproximadamente.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./D^a. Álvaro Moreno Lafuente

con nº de DNI 25356232 C en aplicación de lo dispuesto en el art.

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

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Simulación y diseño preliminar de un sistema de cogeneración de electricidad y calor con pila de combustible HT-PEM de 4 kW alimentado con metanol

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

Zaragoza, 6 de junio del 2017

Fdo: Álvaro Moreno Lafuente

ÍNDICE GENERAL

MEMORIA

ANEXO I. EXPLICACIÓN DETALLADA DEL
FUNCIONAMIENTO DE LA PILA

ANEXO II. CÁLCULOS DE LA PILA

ANEXO III. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE DISEÑO
PARA FLUJO PISTÓN

ANEXO IV. DISEÑO PRELIMINAR DE LOS
INTERCAMBIADORES DE CALOR

ANEXO V. TABLAS DE PRECIOS

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

<i>Abreviaturas y definiciones</i>	8
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 OBJETO DEL PROYECTO	9
1.2 JUSTIFICACIÓN	9
1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO	11
1.4 ALCANCE DEL PROYECTO	11
2. SIMULACIÓN	12
2.1 COMBUSTIÓN. EQUIPOS IMPLICADOS	13
2.1.1 <u>Interpretación de resultados</u>	14
2.2 REFORMADO Y PILA. EQUIPOS IMPLICADOS	15
2.2.1 <u>Reformado. Explicación y simulación</u>	15
2.2.2 <u>Pila. Explicación de su funcionamiento</u>	16
2.2.3 <u>Reaprovechamiento de ánodo y cátodo</u>	17
2.2.4 <u>Resultados del reaprovechamiento de ánodo y cátodo</u>	18
2.2.5 <u>Resultados de la simulación de la pila</u>	19
3. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS	21
3.1 PILA	21
3.1.1 <u>Materiales en la pila</u>	22
3.2 COMBUSTOR	24
3.2.1 <u>Combustor basado en el estudio de Resnik y cols</u>	24
3.2.2 <u>Combustor basado en el estudio de Taegy Kim</u>	25
3.3 REFORMADOR	26
3.3.1 <u>Materiales para el reformador y el combustor</u>	27
3.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR	28
3.4.1 <u>Materiales para los intercambiadores de calor</u>	31
3.5 VOLUMEN TOTAL DEL SISTEMA	31

4. PRESUPUESTO PRELIMINAR	31
5. CONCLUSIONES	36
NOTAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

Abreviaturas

ACS: Agua caliente sanitaria

CHP (del inglés *Cogeneration or Combined Heat and Power*): se traduce como cogeneración de electricidad y calor, o como calor y electricidad combinados

FC (del inglés *Fuel Cell*): Pila de combustible

HT-PEM (del inglés *Proton Exchange Membrane at High Temperature*): Membrana de intercambio protónico a alta temperatura

PEM (del inglés *Proton Exchange Membrane*): Membrana de intercambio protónico

Definiciones

Agua caliente sanitaria, se dice del agua cuya temperatura está como mínimo a 60 grados centígrados, para evitar la proliferación de *Legionella*, como lo dispone el Real Decreto 865/2003 de 4 de julio.

Composite, material formado por la combinación de dos materiales de diferente naturaleza (cerámicos, metálicos o poliméricos) para obtener propiedades mejores a las de los materiales individuales.

Envenenar, adsorción indeseada de ciertos compuestos que ralentizan o inhiben la actividad de un catalizador.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETO DEL PROYECTO

El presente proyecto tiene por objeto la realización de la simulación y el diseño preliminar de un sistema de cogeneración de electricidad (4 kilovatios de potencia) y de agua caliente sanitaria.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Desde el ámbito privado y también desde organismos como la Unión Europea se promueve el desarrollo de nuevas tecnologías más “limpias”, para reducir las emisiones de contaminantes (sobre todo el CO₂ por su implicación en el cambio climático) y para cambiar el modelo económico hacia uno más sostenible, objetivos que se reflejan en protocolos como los Acuerdos de París (2015) y documentos como “Snapshot 2020” o “Visión 2050” (éste último por ejemplo quiere alcanzar una “economía del hidrógeno” para dicha fecha) [1, 2].

No menos importante es el objetivo (para los países occidentales y muchos países en vías de desarrollo) de obtener la independencia energética de los combustibles fósiles, en especial del petróleo, no sólo por razones medioambientales sino también por razones geopolíticas.

En este contexto, los sistemas de cogeneración de calor y potencia, CHP, tienen un gran potencial. Valga como ejemplo el gobierno de Reino Unido, que ha reducido el impuesto de energía del 17,5% al 5% a todas aquellas urbanizaciones que instalen sistemas de CHP, con intención de reducir las emisiones de CO₂ en un 60% para el 2050.

O el gobierno de Holanda, que impulsa la financiación de empresas con un importante volumen de producción de unidades de CHP.

Los sistemas de CHP son valorados positivamente por su alta eficiencia en la producción de electricidad (más que en las centrales térmicas) y por el aprovechamiento del calor residual para la obtención de agua caliente sanitaria.

Son ideales para pequeños edificios: viviendas unifamiliares, urbanizaciones, pequeñas y medianas empresas, etc.

Aunque hay variedad de sistemas de CHP (incluyendo los motores de combustión interna, motores Stirling y pilas de combustible), destacan las pilas de combustible (de hidrógeno) por presentar una mayor eficiencia (porque a diferencia de los motores térmicos no están sometidas a la limitación del ciclo de Carnot), por el bajo mantenimiento requerido, menor incluso a las actuales calderas domésticas de gas, y por presentar muy bajos niveles de ruido y vibración [3].

Las pilas PEM son el tipo de pila de combustible que presenta la ventaja de tener una baja temperatura de trabajo (80-200 °C): por contraste, pilas como las de óxidos sólidos trabajan a 600-800 grados. El trabajo a bajas temperaturas implica seguridad, un menor coste en materiales y una mayor resistencia de los mismos.

Este proyecto trabaja concretamente con las pilas de HT-PEM (Membrana de intercambio protónico a alta temperatura).

Este tipo de pila logra, frente a otros tipos de pilas de combustible PEM, como las de metanol directo o pilas PEM a baja temperatura:

- una mayor eficiencia, pues el proceso electroquímico se favorece al aumentar la temperatura [4]

- las temperaturas de trabajo (120-200 °C) [5] hacen que el agua esté en forma de vapor lo que evita obstrucciones en los conductos de la pila, pérdidas de carga y el paso de agua al ánodo

- también al aumentar la temperatura se favorece que se adsorba menos CO en los centros activos y que la adsorción sea menos fuerte, produciendo un menor envenenamiento [6]; esto permite trabajar con mayores concentraciones de CO de hasta 30.000 ppm [47, 48] frente a 50-100 ppm [8]

- mejor gestión del calor; trabajar con alta temperatura favorece la transmisión de calor porque hay mayor gradiente de temperatura frente a una corriente fría [4]

- no es necesario purificar el gas de entrada a la pila (por ejemplo el CO₂ o el N₂ no afectan en ningún momento al funcionamiento de la pila ni producen envenenamiento)

El hidrógeno necesario para la pila se obtiene a través de reformado de metanol.

Aunque existen otras opciones como el etanol o el dimetiléter, el metanol tiene la ventaja de que al no tener enlaces C-C y presentar alta relación H:C se minimiza la formación de coque, además de que no necesita condiciones especiales de almacenamiento [7, 9, 10].

Por otro lado, su facilidad de obtención, a partir de gas natural o también de biomasa (biometanol) permite un precio relativamente barato.

1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO

El presente proyecto toma como antecedentes el trabajo de Enrique Romero y Jaime Soler (*Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol*) [7] y el Proyecto Fin de Carrera de Juan Escartín [11].

Estos trabajos son la base de dos aspectos importantes dentro del presente trabajo:

- la estructura con los equipos más importantes y característicos del sistema de CHP, a saber, el reformador, el combustor, la pila y los intercambiadores de calor, (aunque hay que indicar que hay diferencias porque ha habido adaptaciones a los requerimientos de este proyecto).
- las condiciones de operación que fueron objeto principal del mencionado trabajo *Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol* y que son extraídas de él, a saber, la temperatura en reformador, la temperatura en pila, la relación aire/H₂ en la pila y la relación agua/metanol en la corriente de entrada al reformador.

1.4 ALCANCE DEL PROYECTO

El presente trabajo no tiene por objeto determinar las condiciones de operación en el sistema CHP, se parte de unas ya determinadas, como se ha mencionado anteriormente (véase el punto 1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO).

Este trabajo a través del programa AspenOne Hysys® realiza la simulación y diseño preliminar del sistema. A continuación se va a explicar brevemente.

Simular tiene varios significados:

- Introducir unas determinadas corrientes, por ejemplo, en un intercambiador de calor, y obtener las temperaturas de las corrientes de salida.
- Someter unas corrientes a unas condiciones ya conocidas y ver resultados.
- O bien determinar otras corrientes o cantidades, por ejemplo, cuánto calor hay que aportar al reformador para que opere a 300 grados o cuánto hidrógeno hay que aportar a la pila.

En cuanto a diseño preliminar, quiere decir establecer los parámetros más importantes y característicos de los equipos citados en el punto 1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO, por ejemplo, el volumen de un equipo.

Se insistirá en decir que son los parámetros más característicos e importantes puesto que se trata de un diseño preliminar y por tanto no todos los parámetros, que implicaría un diseño exhaustivo.

2. SIMULACIÓN

El sistema de CHP se podría dividir en dos partes: la parte de combustión y la parte de reformado y pila.

La parte de combustión se encarga de aportar el calor necesario para el reformado del metanol, que es una reacción endotérmica, y producir ACS con el calor residual.

La otra parte comprende el reformado y la producción de electricidad en la pila y también producción de ACS con el calor residual.

La siguiente figura muestra de forma gráfica un esquema simplificado del sistema

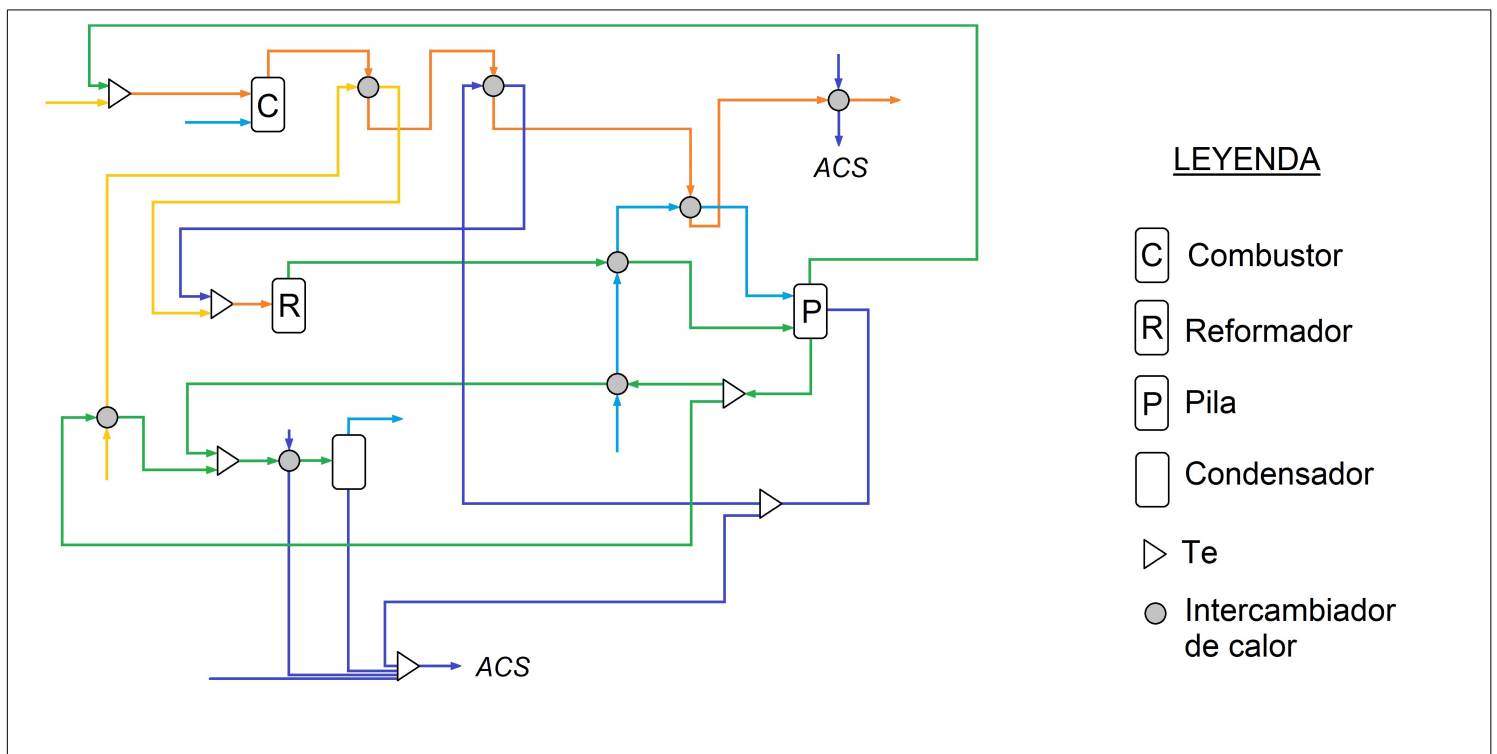


Figura 1. Representación gráfica simplificada del sistema de CHP y leyenda.

Aparecen las corrientes en diversos colores según compuesto/s:

en amarillo, corriente de metanol

en azul oscuro, corriente de agua

en azul claro, corriente de aire

en naranja, reactivos al combustor o al reformador o productos de salida del combustor

en verde, corriente entrada a pila o corrientes salida de pila (ánodo y cátodo).

Este esquema se puede tomar como referencia visual de las explicaciones.

2.1 COMBUSTIÓN. EQUIPOS IMPLICADOS

La mezcla gaseosa combustible que entra al combustor está formada por la corriente de metanol, la corriente de recirculación del ánodo de la pila (que contiene hidrógeno que no ha reaccionado, dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua) y una corriente de aire.

El metanol que entra al combustor, se mezcla previamente con la corriente de recirculación del ánodo; en el caso del aire, se introduce directamente al combustor sin mezclarse con las anteriores.

Esto se hace así para una correcta combustión y para evitar que se alcance una temperatura excesivamente alta en el combustor (el uso de más aire que el estequiométrico también favorece una correcta combustión y evita una temperatura excesivamente alta).

Se ha descartado usar un borboteador puesto que antes de que el metanol entre al combustor, ya se ha evaporado, debido a la recirculación del ánodo, que está a 185 °C.

Un borboteador es un equipo que hace que el metanol pase a fase vapor al introducir aire; esto implicaría un mayor consumo de aire.

Tras la combustión, los gases salen a 477,3 grados centígrados. A continuación del combustor, se disponen una serie de cuatro intercambiadores de calor, por este orden:

- Intercambiador para calentar el metanol al reformador hasta los 300°C
- Intercambiador para calentar el agua al reformador hasta los 300°C
- Intercambiador para calentar el aire que va a la pila hasta los 185°C
- Intercambiador para obtener agua caliente sanitaria con el calor que aún sobra a los gases de salida del combustor

Las temperaturas resultantes de la simulación de los intercambiadores son respectivamente las siguientes (ver tablas 1 a 4)

Tabla 1. Simulación del intercambiador de calor para calentar el metanol.

	Entrada	Salida
Gases combustión	477,30	404,20
Metanol reformador	66,53	300,00

Tabla 2. Simulación del intercambiador de calor para calentar el agua.

	Entrada	Salida
Gases combustión	404,20	383,20
Agua reformador	185,00	300,00

Tabla 3. Simulación del intercambiador de calor para calentar el aire.

	Entrada	Salida
Gases combustión	383,20	321,00
Aire pila	128,80	185,00

Tabla 4. Simulación del intercambiador de calor para ACS.

	Entrada	Salida
Gases combustión	321,00	40,00
ACS	20,00	60,00

2.1.1 Interpretación de resultados

Tras simular esta parte las conclusiones que se extraen son las siguientes:

- El combustor produce suficiente calor como para calentar las corrientes de metanol y agua al reformador y la de aire a la pila hasta las temperaturas necesarias, así como calor para mantener el reformador a una temperatura de operación de 300°C (se necesitan 2.754 kJ/h para ello).
- El metanol requerido en la combustión es 4,2 moles/h, es decir, 0,17 L/h
- Con el calor sobrante de los gases de combustión, se obtienen 38,41 L/h de ACS.

2.2 REFORMADO Y PILA. EQUIPOS IMPLICADOS

2.2.1 Reformado. Explicación y simulación

La reacción de reformado de metanol es la siguiente



Como se puede observar, se trata de una reacción endotérmica de ahí la necesidad del combuster, que aporta el calor necesario.

Además del reformado, ocurre la siguiente reacción de equilibrio (*water-gas shift* en inglés)



Este equilibrio favorece la presencia de CO₂ al disminuir la temperatura, o lo que es lo mismo, al disminuir la temperatura disminuye la cantidad de CO.

Como se ha dicho, el calor de la combustión es suficiente para mantener el reformador a 300 grados, al igual que las corrientes de entrada de metanol y vapor de agua.

Así al realizar la simulación con dicha temperatura de operación y la relación agua/metanol, que es 2:1, (véanse dichas condiciones de operación en la tabla 5), se obtienen los resultados que aparecen en la tabla 6.

Tabla 5. Resumen de las condiciones de operación para simular el reformador.

Corriente entrada	132 moles/h
Fracción metanol	1/3
Fracción vapor de agua	2/3
Temperatura operación	300 °C

Tabla 6. Resumen de resultados de la simulación del reformador.

Corriente salida	220 moles/h
Fracción CO ₂	0,1880
Fracción H ₂	0,5880
Fracción H ₂ O	0,2120
Fracción CO	0,0120

De estos valores destaca la fracción molar de CO; representa un 1,2% o lo que es lo mismo 12.000 ppm, este valor es apto para el posterior funcionamiento de la pila (no se supera el límite de 30.000 ppm) [47, 48].

Tras el proceso de reformado, los productos que salen del reformador a 300 grados, se deben enfriar a 185 grados que es la temperatura de operación de la pila.

Para ello se enfrían en un intercambiador de calor con el aire que se introducirá a la pila; la siguiente tabla muestra los valores,

Tabla 7. Tabla de temperaturas del intercambiador de calor para gases del reformador.

	Entrada	Salida
Productos reformador	300,00	185,00
Aire	83,79	128,80

Como se observa, el aire todavía no ha alcanzado los 185 grados, y se introduce en otro intercambiador de calor; se calienta con los gases de salida del combustor (recordar tabla 3 en el *Apartado 2.1*). Ajustadas sus temperaturas, la corriente de salida del reformador y la corriente de aire entran en la pila.

2.2.2 Pila. Explicación de su funcionamiento

A continuación se va a realizar una explicación general sobre el funcionamiento de la pila; como es un funcionamiento complejo y para no desenfocar la Memoria, la explicación detallada se reserva para el *Anexo I EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA*.

La siguiente figura muestra de forma esquemática el funcionamiento de la pila:

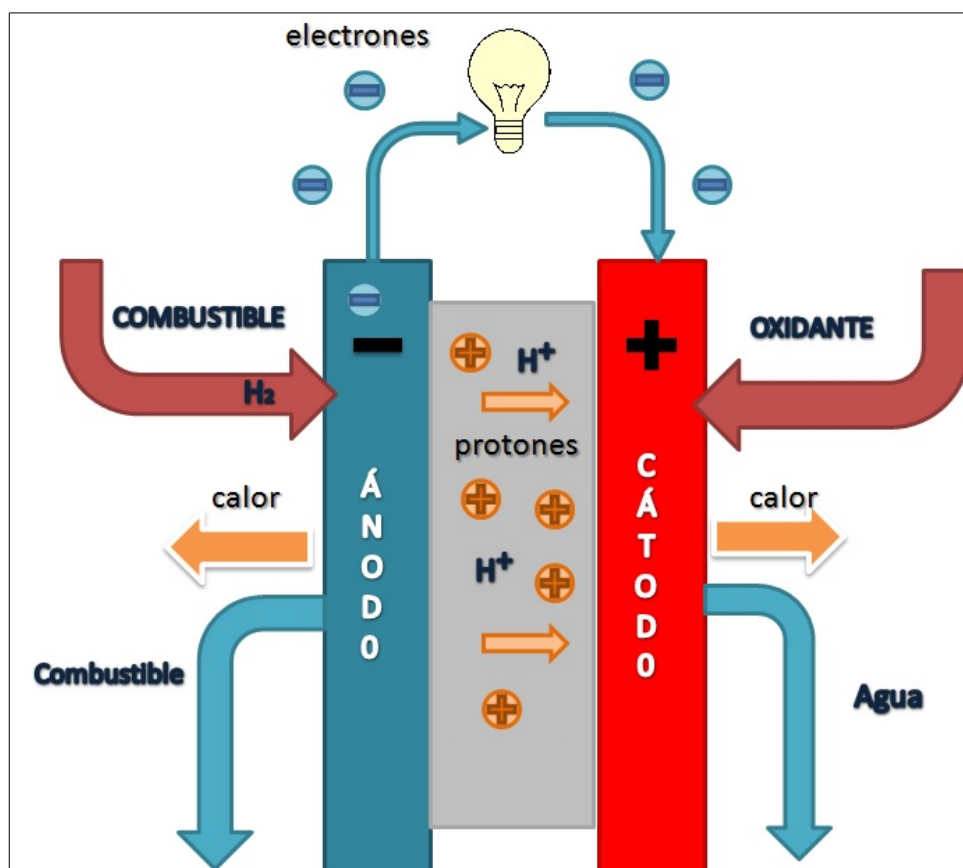


Figura 2. Esquema de una pila HT-PEM

Al igual que cualquier pila, en el ánodo ocurre la semirreacción de oxidación, y en el cátodo, la semirreacción de reducción, que en este caso son las siguientes



Con lo que la reacción global es la formación de agua en fase vapor,



En el ánodo se adsorbe el hidrógeno gas que se disocia dando lugar a dos protones y liberando dos electrones; como ya se indicó, una fracción de monóxido de carbono se adsorbe también, envenenando el catalizador de platino, y el restante saldrá de la pila.

El resto de productos del reformador (agua y dióxido de carbono) saldrán de la pila sin establecer ninguna reacción química o interacción con el ánodo.

Los protones atraviesan el ánodo, difunden por la membrana y se dirigen al cátodo donde reaccionan con el oxígeno.

Los electrones liberados se dirigen desde el ánodo por unos bornes y ya generan la corriente eléctrica.

Por el cátodo entra el aire; el oxígeno reacciona con los protones que llegan de la membrana y los electrones que llegan por el circuito y produce agua que está en fase vapor.

El agua producida, el oxígeno no reaccionado y el nitrógeno salen para el posterior aprovechamiento.

2.2.3 Reaprovechamiento de ánodo y cátodo

El ánodo se reconduce al combustor para aprovechar el hidrógeno no reaccionado que contiene la corriente, obteniendo calor (como ya se mencionó anteriormente, para ver esta información y el uso posterior que tiene el calor obtenido en el combustor, consúltese el *Apartado 2.1*).

En el caso del cátodo, se divide en dos partes iguales; se usarán para calentar varias corrientes: una para precalentar el aire que entra a la pila y la otra para precalentar el metanol que va al reformador.

Tras esto se vuelven a juntar y todavía se aprovecha el calor de la corriente para calentar agua con el objetivo de producir agua caliente sanitaria.

Agotado ya el potencial de calor de la corriente del cátodo, se lleva a un condensador (un sencillo decantador líquido-vapor), donde el agua condensada (que se reaprovechará) se separa del nitrógeno, oxígeno y una fracción de agua que no ha condensado.

La pila tiene también un sistema de refrigeración a base de agua (se asume que sale a 185 grados por ser esa la temperatura de la pila) que se aprovecha como agua para el reformador y para agua caliente sanitaria.

2.2.4 Resultados del reaprovechamiento de ánodo y cátodo

La simulación arroja la siguiente información:

- Del ánodo sale el hidrógeno no reaccionado y el monóxido de carbono no adsorbido, junto con el vapor de agua y el dióxido de carbono.

Tabla 8. Composición de la corriente de salida del ánodo.

Moles CO ₂	41,4 moles/h
Moles H ₂	25,9 moles/h
Moles H ₂ O	46,6 moles/h
Moles CO	2,6 moles/h

Se observa en la tabla que hay en la corriente 25,9 moles/h de hidrógeno; si no se recirculara este hidrógeno, se necesitarían en el combuster 0,31 L/h de metanol, que es casi el doble al usado (0,17 L/h).

También indicar que el CO se oxida a CO₂ en el combuster.

- Tras volver a juntar las corrientes del cátodo en una sola, todavía tiene una temperatura de 70,79 °C y se aprovecha con un intercambiador de calor para calentar agua para ACS: se obtienen 24,26 L/h a 50 grados; como no se alcanza la temperatura necesaria para ser ACS, se decide juntarlo con el agua de refrigeración de la pila a 185 grados.
- En cuanto al agua de refrigeración de la pila, 1,59 L/h (que son 88 moles/h) se destina al reformador y el resto, 2,29 L/h para ACS.
- A esto hay que sumar la corriente del cátodo tras el intercambiador de calor antes citado. En el condensador, tras enfriarse hasta 40°C, 1,04 L/h se separan en forma líquida, y el resto se va en forma de vapor junto al nitrógeno y oxígeno.
- Las tres corrientes mencionadas se juntan y se ajusta con agua fresca para alcanzar un valor razonable para ACS: 65,16 °C. Se hace un resumen en la siguiente tabla.

Tabla 9. Tabla con los datos de las tres corrientes que se juntan más el ajuste con agua fresca para obtener los 65,16 °C. La simulación calcula la temperatura final y la cantidad total es la suma de todas las cantidades.

	Temperatura (°C)	Cantidad (L/h)
Agua calentada	50	24,26
Agua refrigeración pila (está en fase vapor)	185	2,29
Agua condensada cátodo	40	1,04
Agua fresca ajuste	20	21,62
TOTAL	65,16	49,21

2.2.5 Resultados de la simulación de la pila

A continuación, en la tabla 10 se muestran las condiciones de operación para la pila y parámetros de simulación y diseño

Tabla 10. Condiciones de operación y parámetros para simular en la pila.

Temperatura operación pila	185 °C
Ratio O ₂ /H ₂	2
Conversión de hidrógeno ¹	80%
Potencia requerida ²	4.000 W
Densidad de corriente máxima ³	1 A/cm ²

¹ La conversión del H₂ suele tener valores entre 80 y 90%; se toma el valor mínimo para sobredimensionar y garantizar un “margen de error”.

² El valor de 4 kW se justifica de la siguiente forma: como se dijo, este sistema CHP se dirige a una vivienda unifamiliar; y el valor común para una vivienda unifamiliar es 3,3 kW. Así que con un cierto margen, se decide el valor de 4 kW, así hay dos posibilidades: la diferencia se puede vender a la red o si se exigen 3,3 kW a la pila no trabajará a pleno rendimiento y se alargará su vida útil.

³ La densidad de corriente es un parámetro común en el diseño de una pila; a partir de 1 A/cm² es demasiada densidad, el voltaje caería a valores demasiado bajos, y afectaría a los materiales y funcionamiento de la pila.

Los resultados de simulación de la pila aparecen en la siguiente tabla

Tabla 11. Tabla con los resultados de la simulación de la pila.

Hidrógeno necesario para 4 kW	100,8 moles/h
Hidrógeno total que entra	126,1 moles/h
Voltaje real por celda	0,7537 V
Número de celdas	260 para área 45,16 cm ²
θ H ₂	0,2006
θ CO	$9,153 \cdot 10^{-19}$
Densidad de corriente	0,4520 A/cm ²
Agua para refrigerar pila	3,88 L/h
Eficiencia eléctrica en pila	46,4%
Eficiencia eléctrica total de CHP	44,3%
Eficiencia global de CHP	92,6%

Los cálculos realizados para estos resultados, se encuentran desarrollados en el *Anexo II CÁLCULOS DE LA PILA*.

Respecto a los resultados obtenidos expresados en la Tabla 11, se pueden destacar varios valores:

- El voltaje real es sustancialmente inferior al teórico, debido a las pérdidas que se producen (ver *Anexo II CÁLCULOS DE LA PILA*).
- El envenenamiento es ínfimo: un $9,153 \cdot 10^{-17}$ % de los centros activos ocupados por CO.
- La densidad de corriente tiene un valor adecuado para el funcionamiento, no está cerca del límite de 1 A/cm².
- La eficiencia eléctrica dentro del rango común que es el 40-55 %. El aprovechamiento del calor produce el aumento sustancial de la eficiencia global.

3. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS

En este apartado se van a exponer los resultados del diseño preliminar de los equipos principales del sistema de CHP: la pila, el combustor, el reformador y los intercambiadores de calor, como se menciona en el punto 1.3 ANTECEDENTES DEL PROYECTO.

También se hará una mención especial de los materiales.

3.1 PILA

En el caso de la pila, el diseño se va a centrar en las dimensiones de la misma. Como proponen Arsalis y cols [4], y Romero y Soler [7], el área de celda con la que se trabaja es $45,16 \text{ cm}^2$ y se trabaja con dicho valor en la simulación. Con esto, el número de celdas necesarias es 260 (ver tabla 11).

Para calcular la longitud de la pila se recurre al espesor que tiene una placa bipolar, que es el elemento que más grosor tiene de todos los elementos que componen una celda o pila individual.

Un valor común en las placas bipolares comercializadas es 5 milímetros. Los demás elementos pueden tener del orden de micras.

Sabiendo que hay tantas placas bipolares como celdas más una (es como un bocadillo), basta con el siguiente cálculo para obtener la longitud

$$\text{Longitud} = 261 \text{ placas bipolares} \cdot 5 \text{ mm} = 1.305 \text{ mm} = 130,5 \text{ cm}$$

Además del modelo de $45,16 \text{ cm}^2$, existen otros dos modelos comerciales de celda: de 165 cm^2 y de 605 cm^2 [12].

Siendo que el área total necesaria es la misma ($11.741,6 \text{ cm}^2$), ahora el número de celdas será menor; para el modelo de 165 cm^2

$$11.741,6 \text{ cm}^2 / 165 \text{ cm}^2/\text{celda} \approx 72 \text{ celdas}$$

Con 72 celdas, la longitud será ahora

$$\text{Longitud} = 73 \text{ placas bipolares} \cdot 5 \text{ mm} = 365 \text{ mm} = 36,5 \text{ cm}$$

Para el modelo de 605 cm^2

$$11.741,6 \text{ cm}^2 / 605 \text{ cm}^2/\text{celda} \approx 20 \text{ celdas}$$

Con 20 celdas, la longitud será ahora

$$\text{Longitud} = 21 \text{ placas bipolares} \cdot 5 \text{ mm} = 105 \text{ mm} = 10,5 \text{ cm}$$

Se proponen en la tabla 12, por tanto, tres opciones de diseño

Tabla 12. Opciones de diseño preliminar para la pila.

	Opción 1	Opción 2	Opción 3
Nº celdas	260	72	20
Área	45,16 cm ²	165 cm ²	605 cm ²
Longitud	130,5 cm	36,5 cm	10,5 cm
Volumen	5.893,4 cm ³	6.022,5 cm ³	6.352,5 cm ³

Cada una presenta sus ventajas, un área más pequeña permite una mejor distribución del flujo. Pero respecto a la longitud, cuanto menos longitud, la pérdida de carga será menor.

3.1.1 Materiales en la pila

Este tema es extenso, por la cantidad de elementos que componen una pila, así que se va a dividir en apartados para cada elemento.

Aparte de esto, todos los materiales van a tener algo en común: están sometidos fuertemente a procesos de oxidación, reducción y/o corrosión (por las temperaturas, por la presencia de agua y oxígeno) de modo que se les exige una resistencia a dichos procesos, estabilidad química y resistencia mecánica, de cara al soporte de la pila.

a) Placas bipolares

En ellas, la oxidación y reducción van a ser más que patentes, no hay que olvidar que distribuyen el gas de alimentación por un lado al ánodo de una celda y por el otro lado, al cátodo de otra celda; además de evitar que escapen los gases.

Por otro lado, es lógico exigir una buena disposición para el mecanizado, necesario para la realización de canales y nervios.

Los materiales más comunes hoy en día para placas bipolares son grafitos, composites y entre los metales, aluminio tratado contra la corrosión [13].

También se está investigando la posibilidad de usar aceros inoxidables con titanio [14].

b) Juntas

Las juntas hacen de sellado entre placa bipolar y electrodo-membrana, evitando escapes (recordar *Anexo I EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA*). Son juntas comerciales, generalmente elastómeros, de las que se requiere buenas propiedades térmicas (por las condiciones en las que van a trabajar) y mecánicas (buena resistencia, límite de rotura, de compresibilidad).

c) Electrodo

Formado por electrodo y soporte carbonoso.

El electrocatalizador utilizado es Pt/C donde el platino es la fase activa por su alta actividad, estando en forma de nanopartículas dispersas.

En cuanto al soporte carbonoso, el utilizado hoy en día es negro de carbono del tipo XC-72R. Otros soportes carbonosos están siendo investigados; se busca lograr las mismas propiedades que aquél (sobre todo la conductividad de electrones y la dispersión del platino) a un menor coste, tal es el caso de nanofibras y nanotubos de carbono, aerogeles de carbono, carbonos moldeables, xerogeles de carbono y grafeno [15-17].

d) Membrana

Actualmente, las membranas de pila de HT-PEM son de polímero polibencimidazol dopado con ácido fosfórico [5].

A su buena selectividad al transporte de protones (es decir, sólo permitir el paso de protones) se une el hecho de poder trabajar con él a alta temperatura.

Presenta la desventaja de la reacción del ácido fosfórico para dar ácido pirofosfórico que tiene menos conductividad protónica (véase *Anexo I EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA*).

Ante este hecho, ya se está investigando con zeolitas: pueden operar a alta temperatura y son buenos tamices moleculares, lográndose poros ajustados al tamaño necesario (en este caso para protones, no cabiendo otras especies).

Los titanosilicatos destacan también por su buena resistencia mecánica, térmica y química, además de su selectividad.

Otro tipo de membranas en investigación son las inorgánico-orgánicas como la mezcla de óxidos de silicio, titanio y zirconio en matriz polimérica o Sn-mordenita en matriz polimérica o Na-mordenita en matriz polimérica [18-20].

En resumen, es clave esta conducción protónica y la resistencia mecánica.

3.2 COMBUSTOR

Los cálculos para las dos opciones que se proponen en el diseño del combustor se basan en la investigación de Taegy Kim [21] y la investigación de Resnik y cols [10]

En lugar de una cinética, los autores trabajan con un cierto caudal en un reactor de volumen determinado, con esto se puede calcular el tiempo de residencia.

Asignando un mismo tiempo de residencia y conociendo el caudal con el que trabaja el combustor del presente proyecto, se podrá determinar el volumen necesario.

3.2.1 Combustor basado en el estudio de Resnik y cols

En su artículo “*Si based methanol catalytic micro combustor for integrated steam reformer applications*” han investigado y desarrollado un combustor precisamente con aplicación en el reformado para pilas PEM. El catalizador es platino (2% en peso) con óxido de cerio (CeO₂) como soporte y precursor.

El caudal de trabajo en el combustor es de 1,45 mL/h de metanol y 170 mL/min de aire, por tanto, el caudal es prácticamente de 170 mL/min.

En cuanto al reactor, tiene un área de 350 mm² y una altura de 0,385 mm, de modo que el volumen será

$$Volumen = A \cdot h = 350 \text{ mm}^2 \cdot 0,385 \text{ mm} = 134,75 \text{ mm}^3 = 0,135 \text{ mL} \quad [10]$$

Con estas condiciones, el tiempo de residencia será

$$\tau = V_r / Q = 0,135 \text{ mL} / 170 \text{ mL/min} = 0,000794 \text{ min} = 0,04765 \text{ s}$$

Se asigna el mismo tiempo de residencia para el combustor del presente proyecto.

Hay que indicar que el combustor de Resnik y cols tiene un ratio metanol/aire de 0,086 mientras que en el caso del presente proyecto, este ratio es 0,0105. Esto significa que se está realizando un sobredimensionamiento de cantidad de catalizador y de volumen de reactor, al asignar el mismo tiempo tiempo de residencia.

$$\text{Entonces, } \tau = V_r / Q = 0,04765 \text{ s}$$

donde $Q = 3,80 \text{ L/s}$ en este caso

$$\text{así que } V_r = \tau \cdot Q = 0,18107 \text{ L} \approx 0,20 \text{ L}$$

Se designa un volumen para el combustor con Pt/CeO₂ de 0,20 litros

En cuanto a la carga de Pt/CeO₂, se va asumir una porosidad típica de $\epsilon = 0,45$ de modo que si el volumen de catalizador equivale a

$$V = V_r \cdot (1 - \epsilon) \quad [22]$$

entonces, $V = 0,55 \cdot 0,2 \text{ L} = 0,11 \text{ L de catalizador}$

Para obtener el valor en kilogramos, como el componente mayoritario es el óxido de cerio por ser el promotor y soporte, se toma la densidad de dicho compuesto, $\rho (\text{CeO}_2) = 7,30 \text{ g/mL} = 7,30 \text{ kg/L}$ [23]

Entonces, $m = \rho \cdot V = 7,30 \text{ kg/L} \cdot 0,11 \text{ L} = 0,803 \text{ kg}$

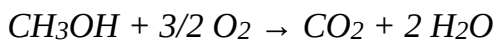
En resumen, al realizar el diseño preliminar de un combustor con catalizador de Pt/CeO₂ basándose en el estudio de Resnik y cols, se obtiene un volumen para el combustor de 0,2 L y una carga de catalizador de 0,803 kilogramos (0,11 litros).

3.2.2 Combustor basado en el estudio de Taegyu Kim

Este autor, en su artículo “*Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell*” propone un combustor en este caso con platino (5% en peso) soportado sobre zeolita ZSM-5.

Trabaja con un combustor de volumen 0,3 cm³ y un caudal combustible de 15,3 mL/min, no especificando el aire que entra pero sí indicando una relación estequiométrica (ratio = 1) [21].

De este modo, si la combustión del metanol es



El caudal de oxígeno necesario es $15,3 \cdot 3/2 = 22,95 \text{ mL/min}$
y el de aire será $22,95 \cdot 100/21 = 109,29 \text{ mL/min}$

Por tanto, se deduce que el caudal total que entra al combustor de Kim es
 $Q = 15,3 \text{ mL/min} + 109,29 \text{ mL/min} = 124,59 \text{ mL/min}$

Así que $\tau = V_r / Q = 0,3 \text{ mL} / 124,59 \text{ mL/min} = 0,002408 \text{ min} = 0,1445 \text{ s}$

Nuevamente, asignando un mismo valor de tiempo de residencia, en este caso, $\tau = 0,1445 \text{ s}$ y teniendo un caudal de trabajo de 3,8 L/s, para el combustor del presente proyecto, se tiene un volumen

$$V_r = \tau \cdot Q = 0,1445 \text{ s} \cdot 3,8 \text{ L/s} = 0,5491 \text{ L} \approx 0,55 \text{ L}$$

En este caso, el combustor de Kim tiene un ratio metanol/aire de 1 y en el caso del presente proyecto, este ratio es 0,0105. Al igual que en el caso de Resnik y cols, se usa el mismo tiempo de residencia, sobredimensionando la cantidad de catalizador y de volumen de reactor.

Se designa por tanto un volumen para el combustor de 0,55 litros

La carga de catalizador en el combustor de Kim es de 0,234 gramos para un volumen de reactor de $0,3 \text{ cm}^3$ [21], de modo que en este caso la carga proporcionalmente será

$$0,234 \text{ gramos} \cdot 550 \text{ cm}^3 / 0,3 \text{ cm}^3 = 429 \text{ gramos}$$

Por tanto 0,429 kilogramos de catalizador de platino sobre zeolita ZSM-5.

En resumen, al realizar el diseño preliminar de un combustor de Pt soportado sobre zeolita ZSM-5 basándose en el estudio de Taegy Kim, se obtiene un volumen para el combustor de 0,55 L y una carga de catalizador de 0,429 kilogramos.

En la siguiente tabla, se hace un resumen de las dos opciones para el combustor

Tabla 13. Resumen del diseño preliminar del combustor.

	Combustor Resnik y col	Combustor Kim
Volumen reactor	0,20 L	0,55 L
Carga de catalizador	0,803 kg	0,429 kg

3.3 REFORMADOR

El reformador (igual que el combustor) es considerado un reactor de flujo pistón, y se considera tal por cumplir la propia definición de reactor de flujo pistón: *aquel en el que todas las partículas que entran permanecen el mismo tiempo de residencia* [22].

En el artículo de Klenov y cols [24] se detallan un rango valores de velocidad espacial (s) con los que ellos mismos están trabajando (la velocidad espacial es la inversa del tiempo de residencia), en la siguiente tabla se detallan los valores

Tabla 14. Rango de valores de velocidad espacial extraídos del estudio de Klenov y cols y cálculo del rango de tiempos de residencia (unidades $\text{m}^3 \text{ catalizador} \cdot \text{s} / \text{m}^3$).

Rango $s \text{ (h}^{-1}\text{)}$	1.495 - 15.024
Rango $\tau_s \text{ (m}^3 \text{ catalizador} \cdot \text{h} / \text{m}^3\text{)}$	$6,689 \cdot 10^{-4} - 6,656 \cdot 10^{-5}$
Rango $\tau_s \text{ (m}^3 \text{ catalizador} \cdot \text{s} / \text{m}^3\text{)}$	2,41 - 0,24

Se toma el valor de tiempo de residencia más pequeño (se verá a continuación que es suficiente): $\tau_s = 0,24 \text{ s}$

Con este valor,

$$V_S = \tau_s \cdot Q_o = 0,24 \text{ m}^3 \text{ cat} \cdot \text{s} / \text{m}^3 \cdot 1,723 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{s} = 0,41352 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ cat} = 0,41352 \text{ L cat} \approx 0,45 \text{ L}$$

siendo $\rho_s = 2009 \text{ kg/m}^3 = 2009 \text{ g/L}$ [25], la masa será
 $m_s = \rho_s \cdot V_s = 2009 \text{ g/L} \cdot 0,45 \text{ L} = 900 \text{ g} = 0,90 \text{ kg}$

En cuanto al reactor, como $V_s = (1 - \varepsilon) \cdot V_R$ [22]

entonces $V_R = V_s / (1 - \varepsilon) = 0,818 \text{ L} \approx 1 \text{ L}$
 ε es la porosidad y se toma un valor típico, que es $\varepsilon = 0,45$

Ahora, se calcula la conversión de metanol con la ecuación 14 del Anexo III DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE DISEÑO PARA FLUJO PISTÓN,

$$(1 + 2/3) \cdot \ln \left(\frac{1}{(1 - X_A)} \right) - 2/3 \cdot X_A = 234,82 \cdot \tau_s$$

Se obtendrá un valor superior a 0,9999999999999996 entonces prácticamente 1, de modo que es coherente con el valor de conversión esperado y simulado.

Respecto al Water Gas Shift, se asume que se alcanza el equilibrio como muestran varios autores [26-28]. Entonces, se tiene que las concentraciones de salida del reformador son las de equilibrio, que se muestran en la tabla 6.

Se acepta, por tanto, el tiempo de residencia escogido.

El resumen del diseño preliminar del reformador de metanol con catalizador de óxido de cobre y óxido de cinc sobre alúmina es un reactor de volumen 1 L y una carga de catalizador de 0,90 kilogramos.

3.3.1 Materiales para el reformador y el combustor

Los materiales utilizados tanto en reformador como en combustor son los mismos, de modo que este apartado sirve para el reformador y para el combustor.

Se trata de aceros inoxidables al cromo y níquel por sus propiedades anticorrosivas (se usan también en los intercambiadores de calor), la composición más común es un 18% de cromo y 8% de níquel (1.4301 en notación de la UNE, X5CrNi18-10 en notación estándar y SS 304 en notación estadounidense).

También destaca el acero inoxidable con 16% de cromo, 10% de níquel y 2% de molibdeno (1.4401 en notación de la UNE, X5CrNiMo17-12-2 en notación estándar y SS 316 en notación estadounidense).

3.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR

Todos los intercambiadores de calor son del tipo intercambiador de placas. El funcionamiento de este tipo de intercambiador se puede observar en la siguiente figura

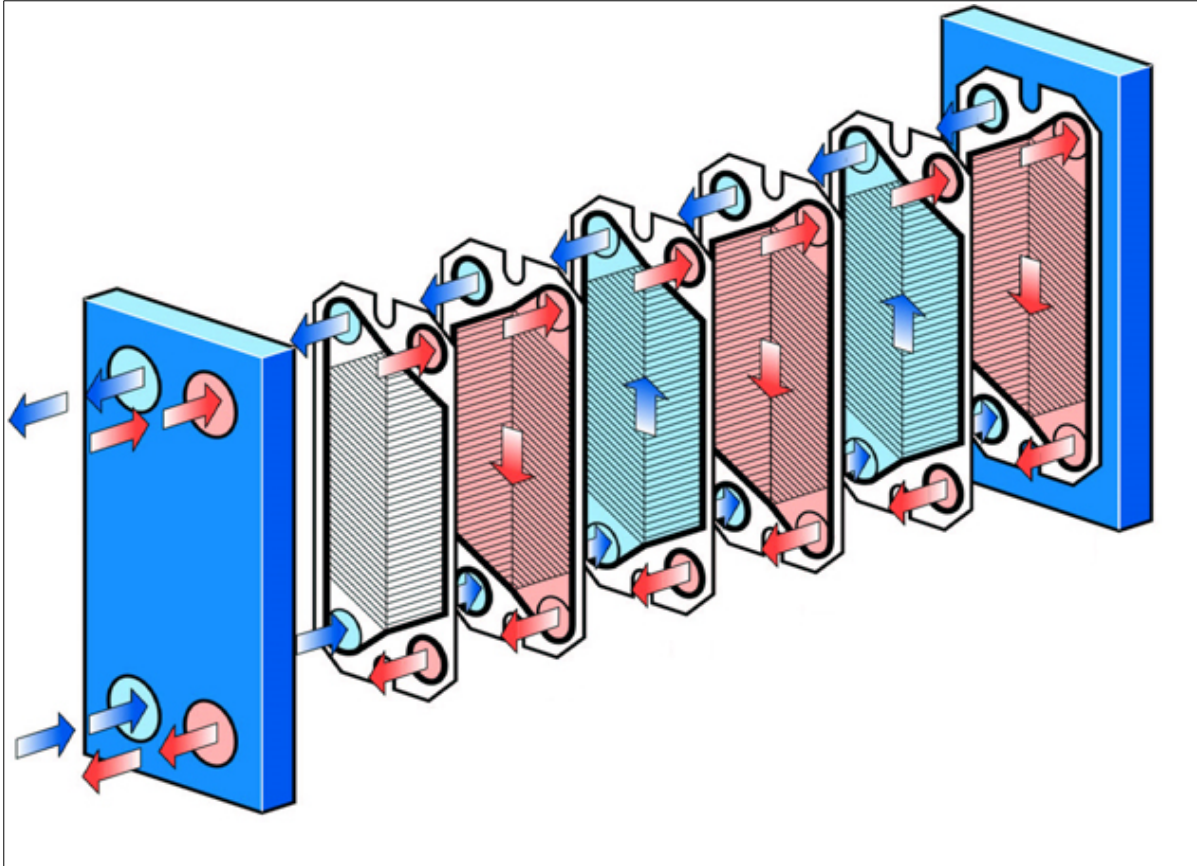


Figura 3. Esquema de un intercambiador de placas.

Las placas separan compartimentos que alternativamente se llenan con fluido caliente y fluido frío, de modo que todo compartimento lleno del fluido caliente está siempre en medio de dos compartimentos de fluido frío, y viceversa.

Este tipo de intercambiador es ideal para líquido-vapor y líquido-líquido.

También presenta una ventaja muy importante con respecto a los intercambiadores convencionales de carcasa y tubos, y es que los intercambiadores de placas son más compactos, para una misma área de intercambio, que los de carcasa y tubos, y esto es ideal para el presente sistema de CHP porque sus dimensiones no son excesivamente grandes (se puede apreciar por los tamaños de los demás equipos) y por tratarse de un número importante: ocho intercambiadores.

Valga el siguiente ejemplo: el intercambiador de calor que enfría los productos que salen del reformador a 300°C hasta los 185°C que es la temperatura de operación de la pila.

Se realiza el diseño preliminar con AspenOne Hysys®, para lo cual se introducen los datos requeridos para diseñar cualquier intercambiador (caudales, temperaturas simuladas de entrada y salida que se pueden consultar en la tabla 7 y las presiones que son 100 kPa).

Para el caso de un intercambiador de calor de carcasa y tubos, las dimensiones serían las siguientes, que se muestran en las figuras 4 y 5.

Se trata de un intercambiador de carcasa y tubos de tipo BEM. B significa “Bonnet bolted or integral with tubesheet” es decir que el extremo frontal de la carcasa que tiene forma redondeada (“bonnet”) está atornillado o integrado al resto de la carcasa; E significa “un paso por carcasa” y M significa que el extremo posterior tiene las mismas características que el frontal, forma redondeada y atornillado o integrado.

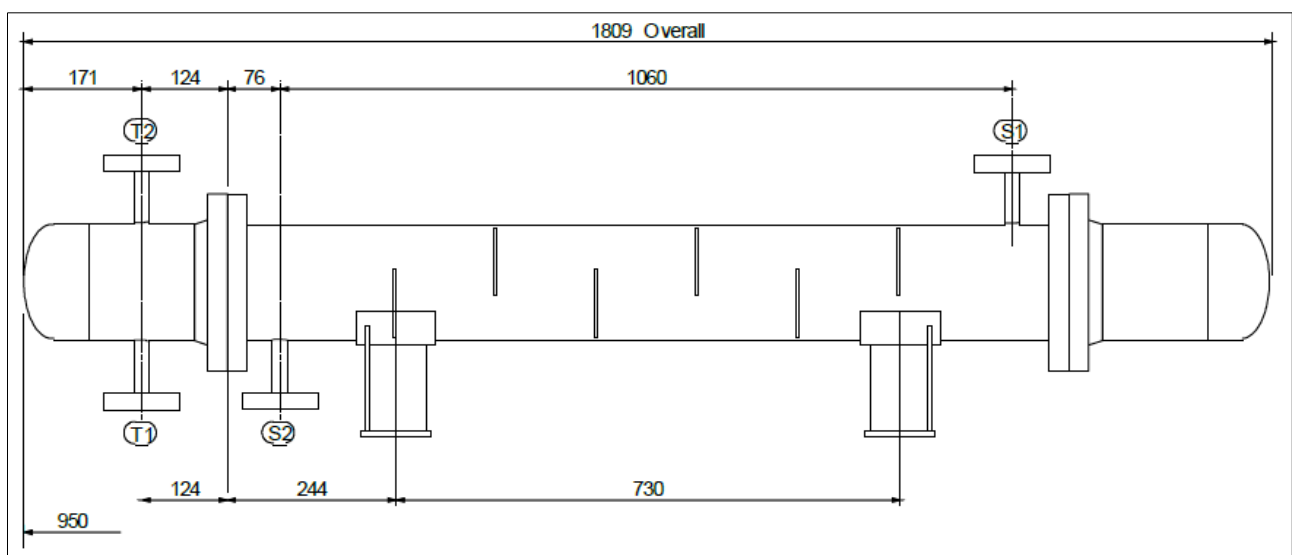


Figura 4. Alzado del intercambiador de calor de carcasa y tubos que ilustra el ejemplo. Lo complementa la figura 5 que es el corte transversal.

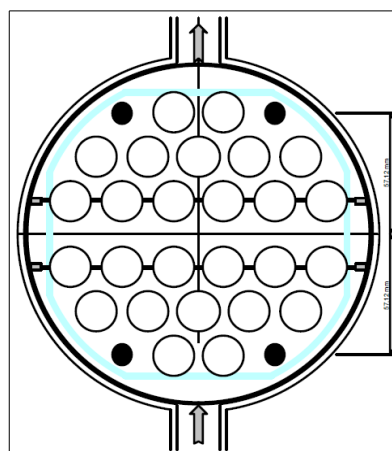


Figura 5. Corte transversal del intercambiador de calor de carcasa y tubos, para visualizar los tubos. El diámetro es de 160 mm.

Para el caso del intercambiador de placas, las dimensiones se muestran en la figura 6

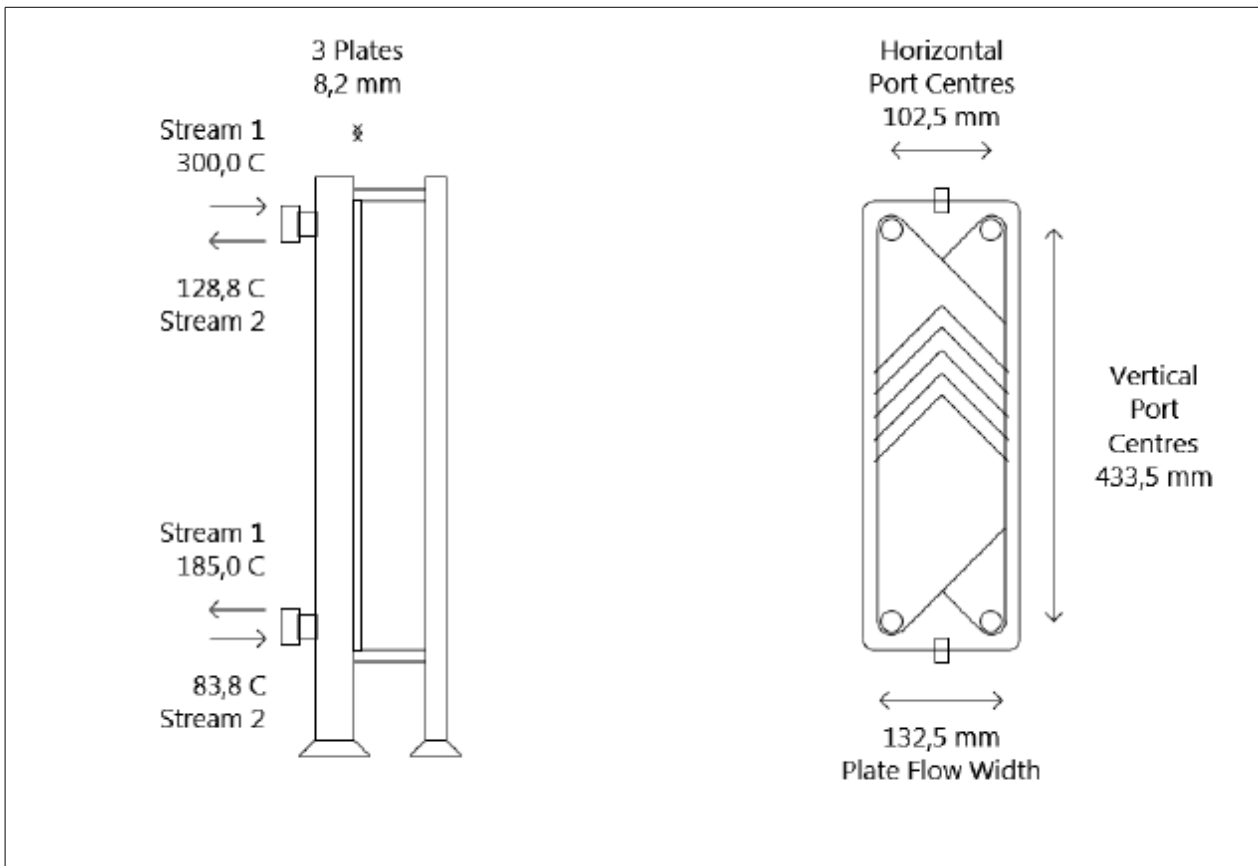


Figura 6. Corte transversal para observar las dimensiones de una placa (derecha) y alzado del intercambiador de placas (izquierda).

Las figuras son ilustrativas; con un golpe de vista se puede observar cómo el intercambiador de carcasa y tubos alcanza una longitud de casi 2 metros (1.809 mm, ver figura 4), mientras que en el intercambiador de placas, la dimensión más grande es 433,5 mm (ver figura 6).

Si todavía se quiere más información, el volumen del intercambiador de carcasa y tubos sería aproximadamente de 40 L.

$$(1.809 \cdot \pi \cdot 80^2 = 36.372.188,16 \text{ mm}^3 = 36,37 \text{ L})$$

Mientras que el intercambiador de placas ocupa unos 2 L.

$$(433,5 \cdot 132,5 \cdot 24,6 = 1.412.993,25 \text{ mm}^3 = 1,41 \text{ L})$$

En resumen, los ocho intercambiadores de calor son del tipo intercambiador de placas por las ventajas expuestas.

Se reserva al *Anexo IV DISEÑO PRELIMINAR DE LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR* un resumen de los resultados más importantes en el diseño preliminar de estos intercambiadores de calor.

3.4.1 Materiales para los intercambiadores de calor

En cuanto al material de estos intercambiadores es acero inoxidable al cromo y níquel. Concretamente el acero inoxidable con un 18% de cromo y un 8% de níquel (mencionado también para combustor y reformador).

Se trata del acero inoxidable más común para esta clase de aplicaciones, por su resistencia a la corrosión y su buen precio con respecto a otros tipos de acero (por ejemplo, el SS 316 muy utilizado en embarcaciones) y otros metales y aleaciones (titanio, Hastelloy® que es una aleación de níquel-molibdeno-cromo y en algunos casos tungsteno) [29].

3.5 VOLUMEN TOTAL DEL SISTEMA

A continuación se va a calcular la suma del volumen de todos los equipos, como valor indicativo de cuánto ocupa el sistema de CHP.

El volumen del reformador es 1L, el combustor en el mayor de los casos, ocupa 0,55 L. La pila ocupa aproximadamente 6 L, en las tres opciones, y los ocho intercambiadores tienen un volumen de 19,68 L en total.

Por tanto, la suma total es
 $1 \text{ L} + 0,55 \text{ L} + 6 \text{ L} + 19,68 \text{ L} = 27,23 \text{ L}$

4. PRESUPUESTO PRELIMINAR

A continuación se presenta un presupuesto sobre los equipos. En el *Anexo V Tablas de Precios* se indica la relación de precios y sus respectivas referencias.

PILA DE 260 CELDAS

Descripción	Precio	Importe
261 placas bipolares de grafito de 45,16 cm ²	5 \$/placa	1.305,00 \$
1,17416 m ² de membrana PBI	700 \$/m ²	821,91 \$
1,17416 m ² de electrodo	5,48 \$/m ²	6,43 \$
	SUBTOTAL	2.133,34 \$
20% del subtotal por fabricación y mano de obra		426,66 \$
	TOTAL	2.560,00 \$
	TOTAL (€) [30]	2.304,00 €

PILA DE 72 CELDAS

Descripción	Precio	Importe
<i>73 placas bipolares de grafito de 165 cm²</i>	18 \$/placa	1.314,00 \$
<i>1,17416 m² de membrana PBI</i>	700 \$/m ²	821,91 \$
<i>1,17416 m² de electrodo</i>	5,48 \$/m ²	6,43 \$
	<i>SUBTOTAL</i>	2.142,34 \$
<i>20% del subtotal por fabricación y mano de obra</i>		428,26 \$
	<i>TOTAL</i>	2.570,60 \$
	<i>TOTAL (€) [30]</i>	2.313,54 \$

PILA DE 20 CELDAS

Descripción	Precio	Importe
<i>21 placas bipolares de grafito de 605 cm²</i>	65 \$/placa	1.365,00 \$
<i>1,17416 m² de membrana PBI</i>	700 \$/m ²	821,91 \$
<i>1,17416 m² de electrodo</i>	5,48 \$/m ²	6,43 \$
	<i>SUBTOTAL</i>	2.193,34 \$
<i>20% del subtotal por fabricación y mano de obra</i>		438,67 \$
	<i>TOTAL</i>	2.632,00 \$
	<i>TOTAL (€) [30]</i>	2.368,81 \$

Las tres opciones de pila tienen un importe parecido, así que se toma un valor medio que es **2.328,78 €**.

COMBUSTOR DE Pt/CeO₂

Descripción	Precio	Importe
<i>0,803 kg catalizador Pt/CeO₂ (2% en peso de Pt)</i>	106,77 €/kg	85,74 €
<i>Reactor de acero inoxidable para lecho fijo volumen 0,2 L</i>		7,20 €
	SUBTOTAL	92,94 €
<i>20% del subtotal por fabricación y mano de obra</i>		18,59 €
	TOTAL	111,53 €

COMBUSTOR DE Pt/zeolita

Descripción	Precio	Importe
<i>0,429 kg catalizador Pt/zeolita (5% en peso de Pt)</i>	67,88 €/kg	29,12 €
<i>Reactor de acero inoxidable para lecho fijo volumen 0,55 L</i>		19,80 €
	SUBTOTAL	48,92 €
<i>20% del subtotal por fabricación y mano de obra</i>		9,78 €
	TOTAL	58,70 €

REFORMADOR

Descripción	Precio	Importe
<i>0,9 kg catalizador CuO ZnO/alúmina</i>	8 €/kg	7,20 €
<i>Reactor de acero inoxidable para lecho fijo volumen 1 L</i>		36,00 €
	SUBTOTAL	43,20 €
<i>20% del subtotal por fabricación y mano de obra</i>		8,64 €
	TOTAL	51,84 €

INTERCAMBIADORES DE CALOR [31]

Nº intercambiador	Importe
Intercambiador 1	630,00 \$
Intercambiador 2	630,00 \$
Intercambiador 3	630,00 \$
Intercambiador 4	670,00 \$
Intercambiador 5	630,00 \$
Intercambiador 6	670,00 \$
Intercambiador 7	630,00 \$
Intercambiador 8	670,00 \$
<i>TOTAL</i>	5.160,00 \$
<i>TOTAL (€) [30]</i>	4.644,00 €

	<i>Importe (euros)</i>
<i>Pila</i>	2.328,78 €
<i>Combustor 1 (de Pt/CeO₂)</i>	111,53 €
<i>Reformador</i>	51,84 €
<i>Intercambiadores de calor</i>	4.644,00 €
<i>Beneficio industrial (10% del subtotal 7.136,15 €)</i>	713,62 €
TOTAL	7.849,77 €

El presupuesto preliminar asciende a la cantidad indicada de SIETE MIL OCHOCIENTOS CUARENTA Y NUEVE EUROS CON SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS (en caso de elegir el combustor de Pt/CeO₂).

	<i>Importe (euros)</i>
<i>Pila</i>	2.328,78 €
<i>Combustor 2 (de Pt/zeolita)</i>	58,70 €
<i>Reformador</i>	51,84 €
<i>Intercambiadores de calor</i>	4.644,00 €
<i>Beneficio industrial (10% del subtotal 7.083,32 €)</i>	708,33 €
TOTAL	7.791,65 €

El presupuesto preliminar asciende a la cantidad indicada de SIETE MIL SETECIENTOS NOVENTA Y UN EUROS CON SESENTA Y CINCO CÉNTIMOS (en caso de elegir el combustor de Pt/zeolita).

Como se puede observar, el presupuesto preliminar varía según el tipo de combustor y de pila elegidos; sin embargo, se puede concluir que dicho presupuesto está sobre los 7.800 euros.

5. CONCLUSIONES

- El consumo de metanol total es de 1,95 L/h, 1,78 litros para el reformador y 0,17 litros para el combustor.
- El agua caliente sanitaria obtenida en total es 87,62 L/h, al sumar los 38,41 L/h que proceden del calor residual de la combustión y los 49,21 L/h de la pila; la temperatura final es 62,90°C (es la media ponderada).
- El consumo energético medio al mes en una vivienda unifamiliar de 4 miembros es de 275 kWh. Como la potencia proporcionada por la pila es 4 kW, entonces el tiempo de funcionamiento será $275 \text{ kWh} / 4 \text{ kW} = 68,75 \text{ h}$ de funcionamiento cada mes

Esto quiere decir que cada mes el ACS producida es
 $87,62 \text{ L/h} \cdot 68,75 \text{ h/mes} = 6.023,88 \text{ L de ACS cada mes}$

Una vivienda de 4 miembros tiene un consumo mensual de ACS [32] (para aseo y para tareas del hogar); la cantidad que se requiere es
 $4 \text{ personas} \cdot 28 \text{ L/día} \cdot \text{persona} \cdot 30 \text{ días/mes} = 3.360 \text{ L de ACS cada mes}$

De esta manera, con el ACS que se produce, todavía sobran 2.663,88 L mensuales que se podrían destinar a calefacción, radiadores o suelo radiante.

Como se ve, el ACS tiene bastantes aplicaciones, pero probablemente en el periodo estival no se necesite tanta cantidad, entonces habrá que reducir la producción o gestionar la cantidad producida.

- Por otro lado, conociendo las horas de funcionamiento, se puede calcular el consumo de metanol mensual
 $1,95 \text{ L/h} \cdot 68,75 \text{ h/mes} = 134,06 \text{ L de metanol consumidos cada mes}$
- Las condiciones de operación en los equipos permiten alargar su vida útil. El ejemplo más claro es la pila, que no supera el límite de la densidad de corriente y la temperatura de operación no degrada excesivamente la membrana.
- El volumen total calculado en el apartado 3.5 como valor orientativo es 27,2 litros, por que el sistema de CHP tiene un tamaño compacto.
- Interesante es la venta de la potencia sobrante a la red, que es un ingreso que supone un valor añadido al sistema de CHP. Sin embargo, en el caso de España, esta venta todavía no se puede realizar: de momento habrá que esperar.
- Actualmente el metanol (tanto biometanol como metanol convencional) es ampliamente producido por lo que puede cubrir la demanda que supondría la implantación del sistema CHP; unido a su buen precio (2 €/L) [49], hacen de él una buena opción.

NOTAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] European Hydrogen & Fuel Cell. Technology Platform. Deploy Strategy. URL: www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/hfp_ds_report_aug2005.pdf [Consulta 28/8/2017].
- [2] Visión 2050. Web oficial. URL: www.wbcds.org/Overview/About-us/Vision2050 [Consulta 28/8/2017].
- [3] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, *Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1909-1920 (2008).
- [4] A. Arsalis, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, *Modeling and optimization of a 1 kWe HT-PEMFC-based micro-CHP residential system*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2470-2481 (2012).
- [5] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, *Part two: Control of a novel HTPEM-based micro combined heat and power fuel cell system*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1921-1931 (2008).
- [6] A.R. Korsgaard, R. Refshauge, M.P. Nielsen, M. Bang, S.K. Kaer, *Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance*, Journal of Power Sources, 162, 239-245 (2006).
- [7] E. Romero, J. Soler, *Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 4053-4059 (2014).
- [8] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, M. Bang, S.K. Kaer, *Modeling of CO influence in PBI Electrolyte PEM Fuel Cells*, Fuel Cell 2006-97214, 911-915 (2006).
- [9] B. Lindstrom, L.J. Petterson, *Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications*, International Journal of Hydrogen Energy, 26, 923-933 (2001).
- [10] D. Resnik, S. Hocevar, J. Batista, D. Vrtacnik, M. Mozek, S. Amon, *Si based methanol catalytic micro combustor for integrated steam reformer applications*, Sensors and Actuators A, 180, 127-136 (2012).
- [11] J. Escartín, Proyecto Fin de Carrera, EINA, Universidad de Zaragoza (2015).
- [12] BASF. Celtec® MEAs. URL: www.basf-fuelcell.com/cm/internet/Fuel_Cell/en/function/conversions:/publish/content/Microsite/Fuel_Cell/2474_Flyer_Celtec_P_Mea_ak3_jk.pdf [Consulta 28/8/2017].

- [13] 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).
- [14] N.F. Asri, T. Husaini, A.B. Sulong, E.H. Majlan, W.R. Wan Daud, Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 9135-9148 (2017).
- [15] H. Tang, J.H. Chen, L. Nie, D. Liu, W. Deng, Y.F. Kuang, S.Z. Yao, High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs), Journal of Colloid Interface Science, 269, 26-31 (2004).
- [16] W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin, Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell, Carbon, 40, 791-794 (2002).
- [17] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, G. Sun, Q. Xin, Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells, Journal of Physical Chemistry B, 107, 6292-6299 (2003).
- [18] D.J. Jones, J. Roziere, Handbook of fuel cells. Fundamentals Technology and Applications, volumen 3, parte 1, capítulo 35 Inorganic/organic composite membranes, 447-455 (2003).
- [19] N. Rao, T.P. Andersen, P. Ge, Tin mordenite membranes for direct methanol fuel cells, Solid State Ionics, 72, 334-337 (1994).
- [20] Z. Poltarzewski, W. Wieczorek, J. Przyhuski, V. Antonucci, Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells, Solid State Ionics, 119, 301-304 (1999).
- [21] Taegyu Kim, Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 6790-6798 (2009).
- [22] O. Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 3ª Edición, Editorial Limusa Wiley, capítulo 5, págs. 90-91 (2004).
- [23] Ficha de datos de seguridad para el óxido de cerio (IV). URL: www.carlroth.com/downloads/sdb/es/7/SDB_7042_ES_ES.pdf [Consulta 28/8/2017].
- [24] O.P. Klenov, L.L. Makarshin, A.G. Gribovskiy, D.V. Andreev, V.N. Parmon, CFD modeling of compact methanol reformer, Chemical Engineering Journal, 282, 91-100 (2015).

- [25] A. Shukrie, S. Anuar, A. Alias, *Heat Transfer of Alumina Sands in Fluidized Bed Combustor with Novel Circular Edge Segments Air Distributor*, Energy Procedia, 75, 1752-1757 (2015).
- [26] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, *Partial oxidation of methane to synthesis gas and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion*, Catalysis Today, 13, 417-426 (1992).
- [27] H.D. Gesser, N.R. Hunter, A.N. Shigapov, V. Januati, *Carbon dioxide reforming with methane to CO and H₂ in a hot wire thermal diffusion column (TDC) reactor*, Energy & Fuels, 8, 1123-1125 (1994).
- [28] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide*, Catalysis Today, 21, 571-578 (1994).
- [29] Armagard. Acero inoxidable 304 versus 316. URL: www.armagard.es/blog/acero-inoxidable-304-versus-316-cual-es-mejor-armagard-el-especialista-en-armarios-para-pc-lo-investiga/ [Consulta 28/8/2017].
- [30] 1 dólar equivale a 0,90 euros de media en el año presente, URL: www.finanzas.com/divisas/eur-usd/ [Consulta 28/8/2017].
- [31] Los precios de los intercambiadores de calor los ha proporcionado el programa AspenOne Hysys®.
- [32] Certificados energéticos. Consumo diario de ACS en el certificado energético. URL: www.certificadosenergeticos.com/consumo-diario-acscertificado-energetico [Consulta 28/8/2017].
- [33] X.Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, *Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 8, 257-267 (2006).
- [34] A. Heinzl, F. Mahlendorf, C. Jansen, *Bipolar Plates*, Fuel Cells - Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, Editorial Elsevier, 810-816 Disponible en pdf en www.booksite.elsevier.com/brochures/ecps/PDFs/BipolarPlates.pdf [Consulta 28/8/2017].
- [35] LIFTEC. Optimización del diseño y fabricación de placas bipolares. URL: www.liftec.unizar-csic.es/en/actividades/lineas/navpilascombustible/navpilaslinesdiseno [Consulta 19/8/2017].
- [36] LIFTEC. Desarrollo de procesos y optimización del diseño mecánico de las pilas. URL: www.liftec.unizar-csic.es/en/actividades/lineas/navpilascombustible/navpilaslineasdesarrollo [Consulta 28/8/2017].

- [37] K. Scott, A.K. Shukla, *Biofuels for Fuel Cells: Renewable Energy from Biomass Fermentation*, Editores P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno, Editorial IWA, págs. 290-294 (2005).
- [38] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, *PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability*, *Electrochimica Acta*, 52, 3910-3920 (2007).
- [39] Tabla de potenciales estándar de reducción. URL: www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf [Consulta 28/8/2017].
- [40] A. de Lucas Martínez, J. Villaseñor Camacho, J. Lobato Bajo, *Termotecnia básica para ingenieros químicos. Procesos termodinámicos y Máquinas*, 1ª Edición, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Tema 10, págs. 392-393 (2007).
- [41] J. García Trasancos, *Electrotecnia*, 10ª edición actualizada, Editorial Paraninfo, capítulo 1, págs. 30-33 (2010).
- [42] J.O. Jensen, Q. Li, Ch. Pan, A.P. Vestbo, K. Mortensen, H.N. Petersen, Ch.L. Sorensen, T.N. Clausen, J. Schramm, N.J. Bjerrum, *High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1567-1571 (2007).
- [43] J.S. Yi, T. Van Nguyen, *An Along-the-Channel Model of Proton Exchange Fuel Cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1945, 1149-1159 (1998).
- [44] R.C. Reid, T.K. Sherwood, J.M. Prausnitz, *The properties of gases and liquids*, 3ª edición, Editorial McGraw-Hill (1977).
- [45] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, 5ª Edición, Editorial McGraw Hill, Apéndice E, págs. 754-757 (1997).
- [46] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, 3ª Edición, Editorial Limusa Wiley, capítulo 18.5, págs. 393-394 (2004).
- [47] D.C. Seel, B.C. Benicewicz, L. Xiao, T.J. Schmidt, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Editores Wolf Vielstich, Harumi Yokokawa, Hubert A. Gasteiger, volumen 5: *Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, Editorial John Wiley & Sons Ltd. (2009).
- [48] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, Ch. Songa, T. Navessin, Z. Shi, D. Songa, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, *High temperature PEM fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 160, 872–891 (2006).

[49] Talleres Mezcla Perfecta. Precio metanol. URL:
www.mezclaperfecta.com/disolventes/8488-metanol-alcohol-metilico-1000-ml.html
[Consulta 28/8/2017].