

ANEXO I. EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA

ÍNDICE

1. LA PLACA BIPOLAR	4
2. ÁNODO Y CÁTODO	5
3. MEMBRANA	5

Una pila es un conjunto de pilas individuales también llamadas celdas, que están en serie. Cada celda consta de estos elementos:

- Dos placas bipolares
- Ánodo
- Cátodo
- Membrana
- Dos juntas, una para ánodo y otra para cátodo

En la siguiente figura se observan todos los elementos

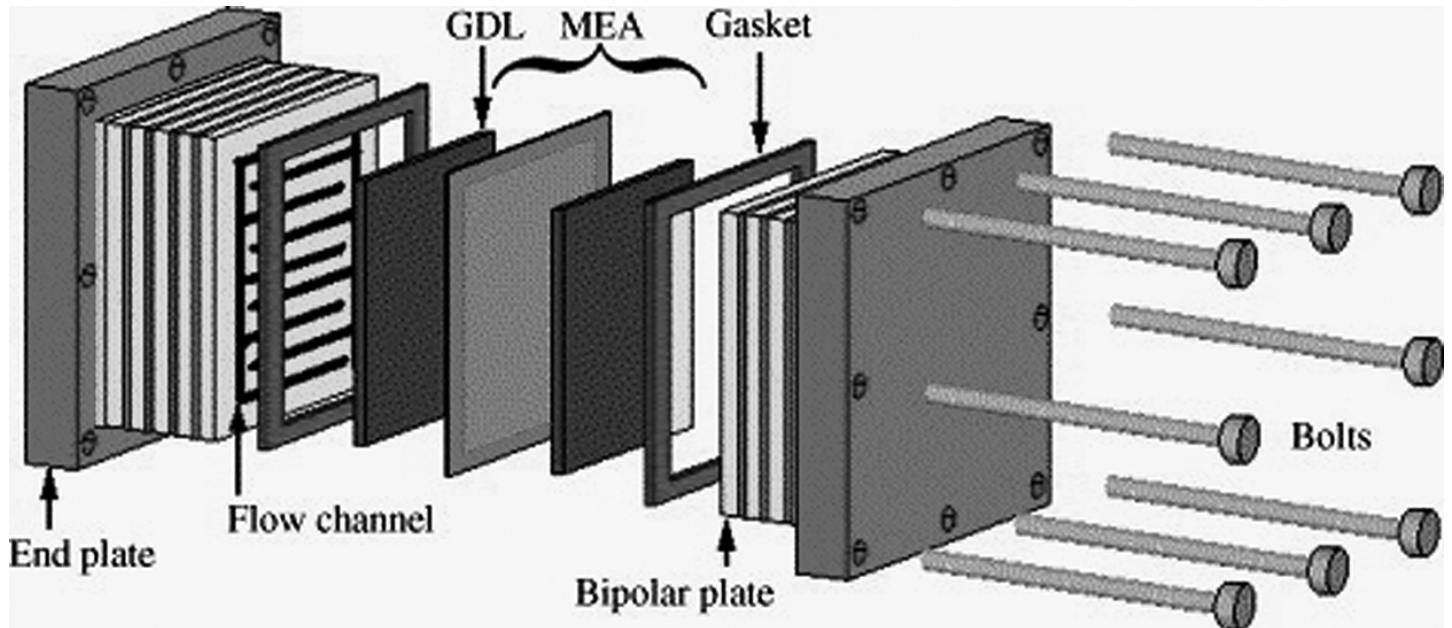


Figura 1. Representación de una celda. La figura representa una pila “desatornillada” (de ahí los tornillos, “Bolts”) para observar mejor los elementos de una sola celda.

En esta figura se observan los dos electrodos (en color negro, una tiene una flecha con el nombre “GDL”), las juntas (“Gasket”), los platos bipolares (“Bipolar plate” en inglés), incluso los canales de las placas bipolares (“Flow channel”), sobre la membrana se abre una llave para designar el conjunto membrana-electrodo (MEA en inglés).

1. LA PLACA BIPOLAR

La placa bipolar es una pieza que se encarga de repartir la corriente o flujo en la superficie del electrodo.

Con este motivo se hallan labrados una serie de canales o nervios con morfologías y formas muy diversas, que se llaman “topologías”. Aunque hay muchas, las más comunes, son: en tablero de ajedrez, en paralelo, interdigitado o discontinuo, en serpentín simple y en serpentín múltiple (se pueden ver en las figuras a continuación) [33, 34].

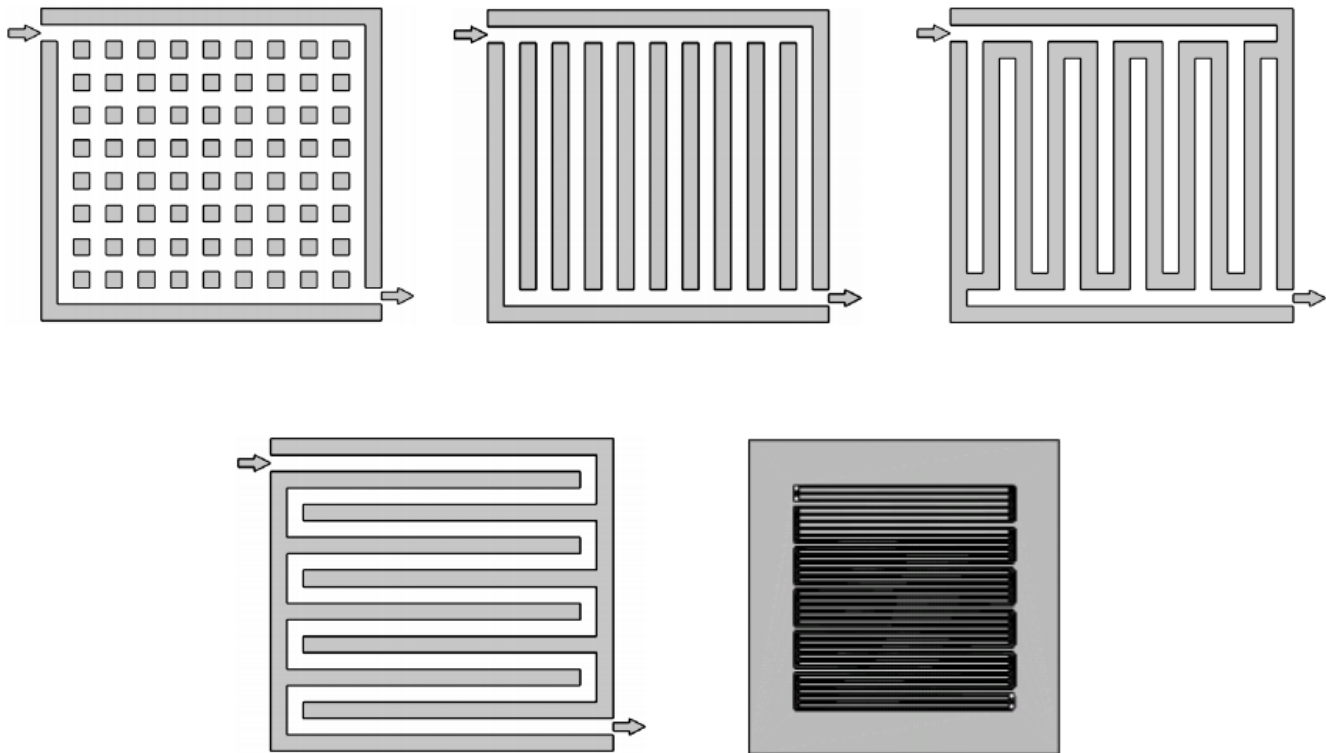


Figura 2. Diferentes tipologías para placas bipolares; de izquierda a derecha y de arriba a abajo: placa en tablero de ajedrez, en paralelo, interdigitado o discontinuo, serpentín simple y serpentín múltiple.

Las placas bipolares tienen un papel muy importante. Además de ser claves para una distribución homogénea del flujo, (que garantiza una buena adsorción de los reactivos tanto en el ánodo como en el cátodo), se encargan de separar celdas: cada placa bipolar por una cara distribuye el flujo al ánodo de una celda, y por la otra cara lo distribuye al cátodo de la celda contigua.

Por añadido, garantizan que no se producen escapes de hidrógeno o de oxígeno, tarea que realizan junto con las juntas que hay entre placa bipolar y membrana-electrodo.

También son puentes de conducción eléctrica y también buenos conductores térmicos para distribuir homogéneamente el calor y evitar puntos calientes que dañarían la pila. Por último, suponen el principal soporte mecánico de la celda, llegando a representar hasta el 80% del peso de la misma [35].

2. ÁNODO Y CÁTODO

Ambos electrodos están constituidos por: el catalizador (también se le puede llamar electrocatalizador) de platino y un soporte carbonoso, que es negro de carbono por su buena conductividad de electrones, además de tener alta área superficial y conferir una buena dispersión al platino.

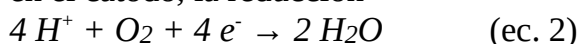
En cuanto a su ubicación, se encuentran adheridos a la membrana: se preparan unas “tintas catalíticas” que se depositan en la membrana por aerografía [36].

Finalmente, recordar las reacciones que tenían lugar:

en el ánodo, la oxidación



en el cátodo, la reducción



Y también recordar que el CO, dependiendo de las condiciones, se puede adsorber irreversiblemente y envenenar el platino.

3. MEMBRANA

Tras producirse la oxidación, los protones atraviesan el ánodo y difunden a través de la membrana hasta llegar al cátodo.

Esta difusión es crítica, llegando a afectar al voltaje logrado por la pila, si ésta disminuye. (ver el *Anexo II CÁLCULOS DE LA PILA*)

En la actualidad se utiliza el polímero polibencimidazol (PBI), que presenta las ventajas de favorecer la difusión de los protones y por el contrario evitar la difusión contrapuesta del oxígeno, y también porque no necesita agua para difundir los protones, lo que permite trabajar a mayor temperatura (a diferencia de otros como el Nafion® o Flemion que precisamente se usan en pilas de baja temperatura) [3, 8].

Es un polímero básico con $pK_a \approx 6$ lo que favorece la captación de ácidos que ayudan a su estabilización [37]. En concreto se usa ácido fosfórico, con una correcta cantidad se logra una buena resistencia mecánica.

Por otro lado, está el inconveniente de que a partir de los 140 grados, se produce, a partir del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico que tiene una conductividad protónica más baja (recordar que la pila trabaja a 185 grados) [38].

Se investigan membranas de zeolitas y membranas inorgánico-orgánicas que solventen este inconveniente.

ANEXO II. CÁLCULOS DE LA PILA

ÍNDICE

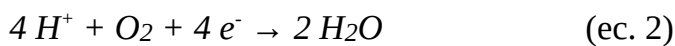
1. VOLTAJE TEÓRICO DE PILA	3
2. VOLTAJE DE PILA CON LA CORRECCIÓN DE LA ECUACIÓN DE NERNST	4
3. CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS EN LA PILA	6
4. CÁLCULO DE LA POTENCIA DE LA PILA	12
5. OTROS CÁLCULOS DE PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA PILA	13

En este Anexo se explican los cálculos, fórmulas y expresiones matemáticas que se han utilizado para la simulación, modelado y diseño de la pila, cuyos resultados se observan en la tabla 11 del apartado 2.2.5 de la Memoria.

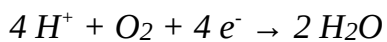
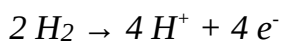
Completan la explicación teórica del funcionamiento de la pila que se ha dado en el apartado 2.2.2 *Pila. Explicación de su funcionamiento* y en el Anexo I *EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA*.

1. VOLTAJE TEÓRICO DE PILA

Recordar las dos semirreacciones, de oxidación (en el ánodo) y de reducción (en el cátodo) respectivamente,



Ajustando el número de electrones (es decir, multiplicar la primera ecuación por dos y así hay 4 electrones),



Los valores de los potenciales de reducción de ambas semirreacciones son los siguientes [39],

$$\varepsilon^0 (H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0 (O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

El potencial o voltaje de la pila se calcula como

$$\varepsilon^0 \text{ PILA} = \varepsilon^0 \text{ CÁTODO} - \varepsilon^0 \text{ ÁNODO} \quad (\text{ec. 4})$$

$$\text{Entonces, } \varepsilon^0 \text{ PILA} = 1,23 - 0 = 1,23 \text{ V}$$

El potencial estándar teórico de pila es 1,23 voltios.

2. VOLTAJE DE PILA CON LA CORRECCIÓN DE LA ECUACIÓN DE NERNST

La ecuación de Nernst se aplica para calcular el voltaje de pila cuando no se está en condiciones estándar, es decir:

0 °C de temperatura y 1 atmósfera de presión.

En la pila no se está en condiciones estándar, se trabaja a 185 °C.

Por tanto, se ha de aplicar la ecuación de Nernst que es

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q \quad (\text{ec. 5})$$

donde

ε es el potencial corregido

ε^0 es el potencial estándar

R es la constante universal de los gases, 8,314 J/(K · mol)

T es la temperatura en kelvin

n es el número de electrones presentes en la reacción (en este caso 4)

F es la constante de Faraday, 96.500 C/mol

Q se llama constante de reacción, es el cociente entre las concentraciones de los productos en el numerador y las de los reactivos en el denominador, concentraciones elevadas a los respectivos coeficientes estequiométricos. Cuando una especie es sólida se le asigna valor de 1.

La verdadera ecuación de Nernst utiliza las actividades en lugar de las concentraciones, pero en este caso, las especies al encontrarse en estado de gas ideal, se pueden usar las concentraciones (la justificación se encuentra en el *Apéndice*)

Teniendo el potencial estándar $\varepsilon^0 = 1,23 \text{ V}$

Temperatura = 185 + 273 = 458 K

Las concentraciones para el cálculo son las siguientes

Tabla 1. Concentraciones medias de los compuestos.

La alimentación se distribuye uniformemente y a la vez en todas y cada una de las celdas, como las especies van reaccionando (o formándose en el caso del agua), las concentraciones entre la entrada y la salida son diferentes, de modo que se toma una media.

H_2	0,0024 mol/L
H_2O	0,0032 mol/L
O_2	0,0034 mol/L

Para este caso la constante de reacción, por su definición, es la siguiente,

$$Q = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} \quad (\text{ec. 6})$$

Sustituyendo las concentraciones,

$$Q = 513,7$$

$$\ln Q = 6,242$$

Entonces, sustituyendo todos los valores, el resultado de la ecuación de Nernst es
 $\varepsilon = 1,168 \text{ V}$

El potencial teórico en las condiciones de trabajo de la pila es 1,168 V

3. CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS EN LA PILA

Al potencial calculado en las condiciones de trabajo (1,168 V) hay que restarle las pérdidas o polarizaciones que se producen en la pila, denominadas de la siguiente manera:

- Polarización óhmica (η_{ohmica})
- Polarización por difusión (η_{dif})
- Polarización por actividad en cátodo o polarización catódica (η_c)
- Polarización anódica (η_a)

El cálculo de este voltaje real (V_{real}), y con ello todas las ecuaciones aparecen en este capítulo, está basado en el modelo semiempírico de Korsgaard y cols, 2008 [3]

$$V_{\text{real}} = V_0 - \eta_{\text{ohmica}} - \eta_{\text{dif}} - \eta_{\text{act}} - \eta_a \quad (\text{ec. 7})$$

a) Polarización óhmica (η_{ohmica})

Explicación teórica

La polarización óhmica está relacionada con la resistencia al flujo de iones en la membrana y la resistencia de los electrones a través del electrodo. Esta pérdida se acentúa con la presencia del ácido pirofosfórico que disminuye la conductividad en la membrana. (ver apartado 3 del Anexo I EXPLICACIÓN DETALLADA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA) [3, 40].

Se calcula como el producto de la resistencia óhmica (R_{ohmica}) y la densidad de corriente (i) en A/cm²

$$\eta_{\text{ohmica}} = R_{\text{ohmica}} \cdot i \quad (\text{ec. 8})$$

donde se calcula a través de la siguiente ecuación empírica

$$R_{\text{ohmica}} = -0,0001667 \cdot T_{\text{celda}} + 0,2289 \quad (\text{ec. 9})$$

Tabla 2. Cálculo de la polarización óhmica.

T_{celda}	458	K
R_{ohmica}	0,1526	Ω
i	0,4520	A/cm ²
η_{ohmica}	0,06895	V

b) Pérdida por difusión (η_{dif})

Explicación teórica

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 término λ_{air} , se incluye la influencia de la estequiometría del oxígeno (de la relación de aire/hidrógeno). Como la reacción en el cátodo es más lenta, se suele poner exceso de oxígeno (de aire) con respecto del estequimétrico [3, 40].

Se calcula con la siguiente ecuación,

$$\eta_{dif} = \frac{R_{dif} \cdot i}{\lambda_{air} - 1} \quad (\text{ec. 10})$$

donde

R_{dif} es la resistencia por difusión que se calcula con la siguiente ecuación empírica

$$R_{dif} = 0,4306 - 0,0008203 \cdot T_{celda} \quad (\text{ec. 11})$$

i es la densidad de corriente en A/cm²

λ_{air} es la relación estequimétrica de aire en el cátodo, en este caso vale 2, (recordar este ratio en el apartado 2.2.5 de la Memoria)

Tabla 3. Cálculo de la polarización por difusión.

T_{celda}	458	K
R_{dif}	0,05490	Ω
i	0,4520	A/cm ²
λ_{air}	2	
η_{dif}	0,02482	V

c) Polarización por activación de cátodo o polarización catódica (η_{act})

Explicación teórica

Se debe superar una “barrera” para que haya flujo (en el cátodo), esa barrera es la energía de activación. La polarización catódica es más acusada cuando controla la cinética de superficie del electrodo, que aumenta al aumentar la densidad de corriente [3, 40].

La polarización catódica es calculada con la siguiente ecuación

$$\eta_{act} = \frac{T_{celda} \cdot R}{4 \cdot \alpha_{cátodo} \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i_0 + i}{i_0} \right) \quad (\text{ec. 12})$$

donde

T_{celda} es la temperatura de celda en K

R es la constante universal de los gases, 8,314 J/(K · mol)

4 significa el número de electrones presentes en la reacción

$\alpha_{cátodo}$ se denomina coeficiente de transferencia de carga y se calcula con la siguiente ecuación

$$\alpha_{cátodo} = T_{celda} \cdot 2,761 \cdot 10^{-3} - 0,9453 \quad (\text{ec. 13})$$

F es la constante de Faraday, 96.500 C/mol

i_0 se denomina densidad de corriente de intercambio y se calcula con la siguiente expresión

$$i_0 = 33.300 \cdot e^{-0,04368 \cdot T_{celda}} \quad (\text{ec. 14})$$

i es la densidad de corriente en A/cm²

Tabla 4. Cálculo de la polarización catódica.

T_{celda}	458	K
R	8,314	J/(K · mol)
F	96.500	C/mol
$\alpha_{cátodo}$	0,3192	
i_0	$6,826 \cdot 10^{-5}$	A/cm ²
i	0,4520	A/cm ²
η_{act}	0,2719	V

d) Pérdida por polarización anódica (η_a)

Explicación teórica

La polarización anódica, se debe principalmente a dos efectos: el envenenamiento del CO, afectando a la adsorción de H₂ en los centros activos, y al efecto apantallamiento que se produce cuando hay adsorbida gran cantidad de hidrógeno y quedan pocos centros activos libres. Entonces este hidrógeno adsorbido dificulta el paso al hidrógeno restante a los centros libres [3, 40].

Se calcula con la siguiente ecuación,

$$\eta_a = \frac{T_{celda} \cdot R}{\alpha_{ánodo} \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 \cdot k_{eh} \cdot \theta_{H_2}} \right) \quad (\text{ec. 15})$$

donde

T_{celda} es la temperatura de celda en K, 458 K

R es la constante universal de los gases, 8,314 J/(K · mol)

F es la constante de Faraday, 96.500 C/mol

$\alpha_{ánodo}$ tiene el mismo valor que $\alpha_{cátodo}$

Dentro del arco seno hiperbólico, se encuentran los términos

i es la densidad de corriente en A/cm²

k_{eh} se calcula con la siguiente ecuación

$$k_{eh} = 25.607 \cdot e^{-34.777 / R \cdot T_{celda}} \quad (\text{ec. 16})$$

En cuanto a θ_{H_2} , simboliza la fracción de centros activos (en el ánodo) ocupados por hidrógeno, en tanto por uno. Esto se complementa con θ_{CO} que da información de la fracción de centros activos ocupados por el CO, por tanto del envenenamiento.

Se puede deducir, por tanto, que el total de centros activos es igual a los ocupados por hidrógeno más los ocupados por CO más los que están libres,

$$\theta_{TOTAL} = \theta_{H_2} + \theta_{CO} + \theta_{LIBRE} = 1 \quad (\text{ec. 17})$$

θ_{H_2} y θ_{CO} se calculan al resolver el siguiente sistema de 2 ecuaciones (ecuaciones 18 y 19), al ser las dos incógnitas

$$\rho \frac{d}{dt} \theta_{H_2} = k_{fh} \cdot x_{H_2} \cdot p \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO})^2 - b_{fh} \cdot k_{fh} \cdot \theta_{H_2}^2 - i = 0$$

$$\rho \frac{d}{dt} \theta_{CO} = k_{fc} \cdot x_{CO} \cdot p \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}) - b_{fc} \cdot k_{fc} \cdot \theta_{CO} - \frac{i \cdot k_{ec} \cdot \theta_{CO}}{2 \cdot k_{eh} \cdot \theta_{H_2}} = 0$$

Este sistema de dos ecuaciones es la expresión matemática del mecanismo de reacción en el ánodo desarrollado por Korsgaard y cols, 2008 [3].

En la siguiente tabla se indican los valores de todos los términos

Tabla 5. Tabla con los valores de todos los términos de las ecuaciones 18 y 19.

k _{fh}	Ver ecuación 20	A/(cm ² · bar)
b _{fh}	Ver ecuación 21	bar
x _{H₂}	0,4426	
p	1	bar
k _{fc}	94,08	A/(cm ² · bar)
b _{fc}	8,817 · 10 ¹²	bar
x _{CO}	0,0162	
k _{ec}	3,267 · 10 ¹⁸	
k _{eh}	Ver ecuación 16	

$$k_{fh} = 2,743 \cdot 10^{24} \cdot e^{-189.900 / R \cdot T_{celda}} \quad (\text{ec. 20})$$

$$b_{fh} = 2,038 \cdot 10^6 \cdot e^{-47.904 / R \cdot T_{celda}} \quad (\text{ec. 21})$$

Hay que indicar que se realiza una iteración, porque la densidad de corriente, que aparece en todas las polarizaciones, depende de θ_{H_2} y la densidad de corriente aparece a su vez en el cálculo de θ_{H_2} . De modo que hay que realizar una iteración hasta que convergen los valores, hecho que se produce cuando la densidad de corriente vale 0,4520 A/cm².

Tabla 6. Resultado del sistema de dos ecuaciones, se incluye el valor de la densidad de corriente que se usa en todos los cálculos de la pila.

i	0,4520 A/cm ²
θ_{H_2}	0,2006
θ_{CO}	$9,153 \cdot 10^{-19}$

Los cálculos para la ecuación 15 aparecen en la tabla 7.

Tabla 7. Cálculo de la polarización anódica con la ecuación 15.

T_{celda}	458	K
R	8,314	J/(K · mol)
F	96.500	C/mol
$\alpha_{ánodo}$	0,3192	
i	0,4520	A/cm ²
θ_{H_2}	0,2006	
k_{eh}	2,767	
η_a	0,04904	V

A continuación se muestra en una tabla el resumen de los valores de las pérdidas y el resultado del voltaje real al aplicar la ecuación

Tabla 8. Tabla con las pérdidas y el resultado de aplicar la ecuación 7 .

η_{ohmica}	0,06895
η_{dif}	0,02482
η_{act}	0,27190
η_a	0,04904
V_{real}	0,75370

El voltaje real de pila es 0,7537 voltios.

4. CÁLCULO DE LA POTENCIA DE LA PILA

La potencia producida en total se calcula como el producto entre el voltaje total y la intensidad total

$$P_{total} = V_{total} \cdot I_{total} \quad (\text{ec. 22})$$

La pila al estar formada por pilas individuales o celdas en serie, por definición, *al acoplar pilas en serie, el voltaje total es la suma de los voltajes individuales y la intensidad que atraviesa los mismos es igual para todos* [41]

De este modo, V_{total} será la suma de los voltajes de cada celda, como todos tienen el mismo valor, se puede calcular como

$$V_{total} = V_{celda} \cdot n^{\circ} \text{ celdas} \quad (\text{ec. 23})$$

$$\text{Es decir, } V_{total} = 0,7537 \cdot 260 = 195,962 \text{ V}$$

En cuanto a la intensidad, al conocer la densidad de corriente, se multiplica por el área que posee una celda.

$$I_{total} = i \cdot \text{área} \quad (\text{ec. 24})$$

$$\text{Por tanto, } I_{total} = 0,4520 \text{ A/cm}^2 \cdot 45,16 \text{ cm}^2 = 20,41232 \text{ A}$$

$$\text{Con todo esto, la potencia será } P_{total} = 195,962 \text{ V} \cdot 20,41232 \text{ A} = 4000 \text{ W} = 4\text{kW}$$

5. OTROS CÁLCULOS DE PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA PILA

a) Cálculo de la eficiencia eléctrica en pila

La eficiencia eléctrica en pila se define como la relación de la potencia eléctrica obtenida con respecto a la cantidad de hidrógeno introducida multiplicada por su poder calorífico inferior.

De toda la energía producida en la pila, una parte está en forma de electricidad y otra se desprende como calor, fruto de reacciones irreversibles, cambios de entropía y el efecto Joule [42, 43].

El cálculo de la eficiencia se hace con la siguiente ecuación,

$$\eta_{PILA} = \frac{\text{potencia}}{\dot{n}(H_2) \cdot PCI_{H_2}} \quad (\text{ec. 25})$$

Sustituyendo todos términos se obtiene

$$\eta_{PILA} = \frac{4 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{129,4 \frac{\text{moles } H_2}{\text{h}} \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot 120.000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 0,464$$

Es decir, la pila tiene una eficiencia eléctrica del 46,4%.

b) Cálculo de la eficiencia eléctrica total

Otro parámetro de interés es el cálculo de esta eficiencia eléctrica total del sistema de CHP, definida como la relación de la potencia eléctrica obtenida con respecto a la cantidad de metanol introducida multiplicada por su poder calorífico inferior

$$\eta_{el\acute{e}ctrico\ total} = \frac{\text{potencia}}{\dot{n}(C H_3 O H) \cdot PCI_{C H_3 O H}} \quad (\text{ec. 26})$$

$$\eta_{el\acute{e}ctrico\ total} = \frac{4 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{48,2 \frac{\text{moles } C H_3 O H}{\text{h}} \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot 21.075 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 0,443$$

La eficiencia eléctrica total es del 44,3 %.

c) Cálculo de la eficiencia global

De forma análoga a la eficiencia eléctrica total, se calcula como la energía total (es decir, suma de potencia y del calor total intercambiado) con respecto a la cantidad de metanol introducida multiplicada por su poder calorífico inferior.

$$\eta_{global} = \frac{\text{potencia} + \text{calor}}{\dot{n}(CH_3OH) \cdot PCI_{CH_3OH}} \quad (\text{ec. 27})$$

$$\eta_{global} = \frac{4 \frac{kJ}{s} \cdot 3600 \frac{s}{h} + 15687,3 \frac{kJ}{h}}{48,2 \frac{\text{moles } CH_3OH}{h} \cdot 32 \frac{g}{mol} \cdot \frac{1 kg}{1000 g} \cdot 21.075 \frac{kJ}{kg}} = 0,926$$

Se puede observar como el aprovechamiento del calor generado en el sistema de CHP (en la combustión y en la pila) aumenta sustancialmente la eficiencia del mismo.

d) Cálculo hidrógeno reaccionado y necesario

Este cálculo se basa en la entalpía de reacción que ocurre en la pila (formación de agua) [44]; si se desprende una cantidad de kilojulios por cada mol de hidrógeno reaccionado, sabiendo toda la energía producida, se podrán deducir los moles que han reaccionado para liberar dicha energía.

Entonces, teniendo $\Delta H_r = -474,7 \text{ kJ}/2 \text{ mol de } H_2O = -237,4 \text{ kJ/mol de } H_2O$ y siendo que la energía producida en total ha sido 6.650 vatios o kJ/s entonces,

$$\begin{aligned} \text{moles reaccionados de } H_2 &= \text{energía total} \cdot 3.600 / \Delta H_r = \\ &= 6.650 \text{ kJ/s} \cdot 3.600 / -237,4 \text{ kJ/mol de } H_2O = 100,8 \text{ moles/h} \end{aligned}$$

El factor 3.600 es para pasar de moles/s a moles/h

Por otro lado, $\text{Conversión} = \text{moles reaccionados} / \text{moles que entran}$
Como se estableció una conversión del 80% entonces,

$$\text{moles que entran} = 126,1 \text{ moles/h de } H_2$$

APÉNDICE. JUSTIFICACIÓN DE POR QUÉ NO ES NECESARIO USAR LAS ACTIVIDADES EN LA ECUACIÓN DE NERNST SINO LAS CONCENTRACIONES

En la ecuación de Nernst, la constante de equilibrio (Q) se calcula con las concentraciones, como una buena aproximación, aunque en la verdadera expresión de la ecuación de Nernst se utilizan las actividades.

Concentraciones y actividades de las especies están relacionadas a través del coeficiente de fugacidad,

$$a = \Phi \cdot C$$

Este coeficiente indica la cercanía o alejamiento respecto al estado de gas ideal (*un gas ideal es aquel en el que las moléculas se comportan de manera independiente entre sí por estar alejadas*), de modo que un coeficiente igual a uno implica un comportamiento de gas ideal, y por tanto, se pueden emplear las concentraciones en la ecuación de Nernst (en definitiva, si $\Phi = 1$ la actividad equivale a la concentración).

En este apartado se va a justificar el uso de las concentraciones en la ecuación de Nernst. El mencionado coeficiente de fugacidad se calcula a través de la siguiente ecuación,

$$\ln \Phi = \ln \Phi^0 + \omega \cdot \ln \Phi^1$$

donde Φ^0 , ω y Φ^1 son parámetros que se obtienen a partir de tablas [45] que dependen de la temperatura relativa y la presión relativa de cada especie.

Temperatura relativa (Tr) es el cociente entre la temperatura de la especie (T) y su temperatura crítica.

Y presión relativa (Pr) es el cociente entre la presión de la especie (P) y su presión crítica.

En la siguiente tabla se detallan todos los valores de todos parámetros (temperaturas y presiones relativas, parámetros Φ^0 , ω y Φ^1 y coeficientes de fugacidad)

T = 458 K y P = 1 bar								
	Tc	Pc	ω	Tr	Pr	Φ^0	Φ^1	Φ
H ₂	33,19	13,13	-0,216	13,7993	0,0762	1	1,0035	0,999
O ₂	154,6	50,43	0,022	2,9625	0,0198	1	1,001	1,000
H ₂ O	647,1	220,55	0,345	0,7078	0,0045	0,9886	0,9863	0,984

Como se puede observar en la tabla, los coeficientes de fugacidad tienen un valor de 1 o muy cercano, por lo que se puede decir que las especies están en estado de gas ideal, por lo que se pueden usar las concentraciones en la ecuación de Nernst.

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

En primer lugar, se toma un volumen diferencial en el reactor, como muestra la figura

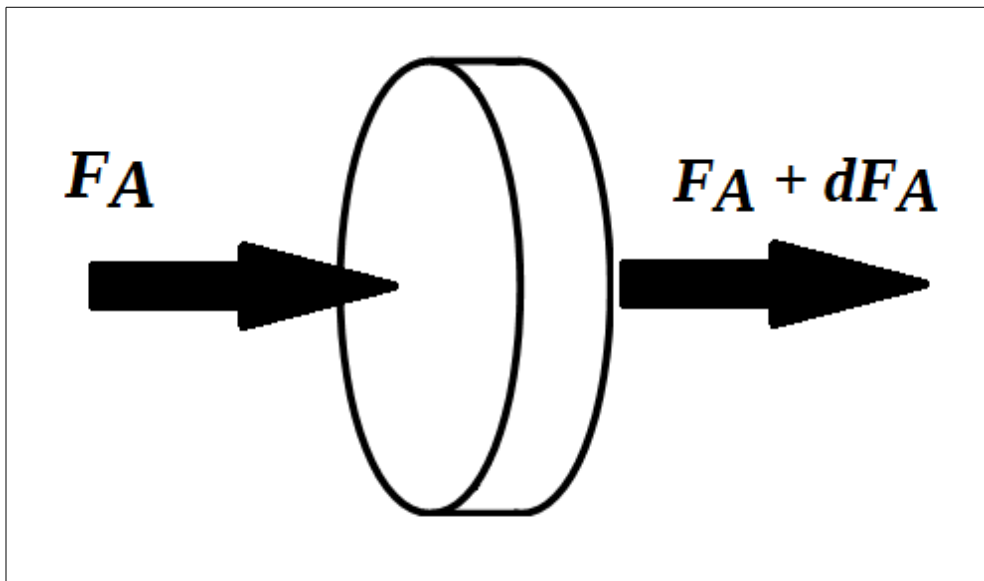


Figura 1. Esquema para la deducción del balance de materia

Si se realiza el balance de materia al metanol en estado estacionario [46], se tiene que

$$E - S + G - D = A \quad (\text{ec. 1})$$

de donde el término “Generación” (G) es 0 puesto que el metanol no se genera sino que reacciona, además el término “Acumulación” (A) es 0 al estar en estado estacionario, así que resulta que

$$E - S - D = 0 \quad (\text{ec. 2})$$

es decir, lo que entra (E) menos lo que sale (S) menos lo que desaparece (D) es igual a cero, o bien que lo que entra menos lo que sale equivale a lo que desaparece por la reacción química, y con unidades,

$$E \text{ (mol/s)} - S \text{ (mol/s)} - D \text{ (mol/s)} = 0$$

donde,

E = moles que entran al volumen diferencial que se denominarán F_A

S = moles que salen del volumen diferencial que son los moles que entran más la variación de moles al atravesar el volumen diferencial, es decir,

$F_A + dF_A$

D equivale al producto de la ecuación cinética ($-r_a$) cuyas unidades son $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ (m^3 está referido a volumen de catalizador) por el volumen diferencial de catalizador.

La ecuación, se queda ahora como

$$F_A - (F_A + dF_A) - (-r_a) \cdot dV_s = 0 \quad (\text{ec. 3})$$

Simplificando términos,

$$-dF_A - (-r_A) \cdot dV_S = 0 \rightarrow -dF_A = (-r_A) \cdot dV_S$$

F_A se define como $F_A = F_{A0} \cdot (1 - X_A)$ y al derivar, $dF_A = -F_{A0} \cdot dX_A$

sustituyendo, $F_{A0} \cdot dX_A = (-r_A) \cdot dV_S \rightarrow dX_A / (-r_A) = dV_S / F_{A0}$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \int_0^{V_S} \frac{dV_S}{F_{A0}} \quad \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{V_S}{F_{A0}} = \frac{\tau_S}{C_{A0}} \quad (\text{ec. 4})$$

donde $\tau_S = V_S \cdot C_{A0} / F_{A0} = V_S / Q_0$ (ec. 5)
 cuyas unidades son $\text{m}^3 \text{ catalizador} \cdot \text{s} / \text{m}^3$

Se continúa con la ecuación de diseño para reactor de flujo pistón (ec. 4). En este caso, la ecuación cinética (para reformado de metanol con catalizador de óxidos de cobre y cinc sobre alúmina) es la siguiente [24]

$$(-r_R) = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_S \cdot k_R \cdot C_{CH_3OH} \quad (\text{ec. 6})$$

donde,

ε es la porosidad del lecho catalítico

ρ_S es la densidad del catalizador

C es la concentración de metanol en mol/m^3

k_R es la constante cinética con unidades en $\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$ y se calcula con la siguiente ecuación

$$k_R = C_R \cdot [A_R + B_R \cdot \ln(\Phi)] \cdot e^{-E_{aR} / R \cdot T} \quad (\text{ec. 7})$$

donde

$C_R = 5,5$ (adimensional)

$A_R = 1,15 \cdot 10^6$ ($\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$)

$B_R = 9,41 \cdot 10^5$ ($\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$)

Φ es el ratio agua/metanol que es 2

E_{aR} es la energía de activación que vale 84.100 J/mol

$R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

T es la temperatura en kelvin que es 573 K (300°C)

Durante la resolución de la ecuación de diseño se va a simplificar la ecuación 6 agrupando los términos que son constantes en una única constante que se va a denominar K_R ,

$$(-r_R) = K_R \cdot C_{CH_3OH} \quad (\text{ec. 8})$$

Ahora el término de la concentración se va a sustituir por la expresión en función de la conversión. Hay que tener en cuenta que en el reformador hay una expansión molar ϵ (pues los reactivos están en fase gas y hay variación de moles), de modo que la expresión que hay que usar es la siguiente,

$$C_{CH_3OH} = C_{CH_3OH_{inicial}} \cdot \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A \cdot X_A} \right) \quad (\text{ec. 9})$$

entonces,

$$(-r_R) = K_R \cdot C_{CH_3OH_{inicial}} \cdot \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A \cdot X_A} \right) \quad (\text{ec. 10})$$

al sustituir en la ecuación de diseño

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K_R \cdot C_{CH_3OH_{inicial}} \cdot \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A \cdot X_A} \right)} = \frac{\tau_S}{C_{CH_3OH_{inicial}}} \quad (\text{ec. 11})$$

$$\frac{1}{K_R \cdot C_{CH_3OH_{inicial}}} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A \cdot X_A} \right)} = \frac{\tau_S}{C_{CH_3OH_{inicial}}}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A \cdot X_A} \right)} = \tau_S \cdot K_R \quad \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left(\frac{1-X_A}{1+2/3 \cdot X_A} \right)} = \tau_S \cdot K_R$$

(ec. 12)

El coeficiente de expansión molar se calcula como

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} \cdot y_{A0} = \frac{4-2}{1} \cdot 1/3 = 2/3$$

Δn es la variación de moles, entonces $\Delta n = 1 + 3 - 1 - 1 = 4 - 2 = 2$

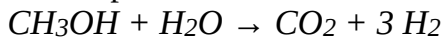
a es el coeficiente estequiométrico del metanol, $a = 1$

y_{A0} es la fracción molar del metanol, que es 1/3 pues por cada mol de metanol entran al reformador 2 de agua vapor, así que

$$y_{A0} = 1 / (1 + 2) = 1/3$$

En la ecuación 12 aparece ya indicado dicho valor

Para explicar este cálculo, recordar la ecuación estequiométrica



El resultado de la integral de la ecuación 12 es

$$\left(1 + 2/3\right) \cdot \ln \left(\frac{1}{(1 - X_A)} \right) - 2/3 \cdot X_A = K_R \cdot \tau_S$$

(ec. 13)

Ahora se realiza el cálculo de la constante K_R , recordar que de la ecuación 6 se simplificaba en la ecuación 8, de modo que

$$K_R = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_S \cdot k_R$$

k_R se calcula con la ecuación 7, y al sustituir valores

$$k_R = 5,5 \cdot [1,15 \cdot 10^6 + 9,41 \cdot 10^5 \cdot \ln(2)] \cdot e^{-84100/8,314 \cdot 573} = 0,213477 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}$$

En cuanto a la porosidad, se toma un valor típico, que es $\varepsilon = 0,45$

Para la densidad de catalizador se toma la de la alúmina que es el componente mayoritario al ser el soporte; en este caso, la alúmina tiene una densidad $\rho_s = 2.009 \text{ kg/m}^3$ [25].

Con estos valores,

$$K_R = (1 - 0,45) \cdot 2009 \cdot 0,213477 = 234,82 \text{ s}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación 13

$$(1 + 2/3) \cdot \ln\left(\frac{1}{(1 - X_A)}\right) - 2/3 \cdot X_A = 234,82 \cdot \tau_S \quad (\text{ec.14})$$

Queda así indicada la resolución de la ecuación de diseño para la Memoria.

***ANEXO IV. DISEÑO PRELIMINAR DE
LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR***

El diseño preliminar de los intercambiadores de calor se realiza de la siguiente forma: se parte de las temperaturas de entrada y salida previamente simuladas (para algunos intercambiadores de calor se han indicado ya en algunas tablas de la Memoria). También son necesarios los caudales y la presión (que es siempre 100 kPa). También el material con el que están hechos (en este caso acero inoxidable al cromo y níquel).

Con estos datos, Hysys calcula las dimensiones, peso y coste, etc. En este Anexo se mencionarán los resultados más importantes.

Al haber ocho intercambiadores, sirva la siguiente figura para numerarlos.

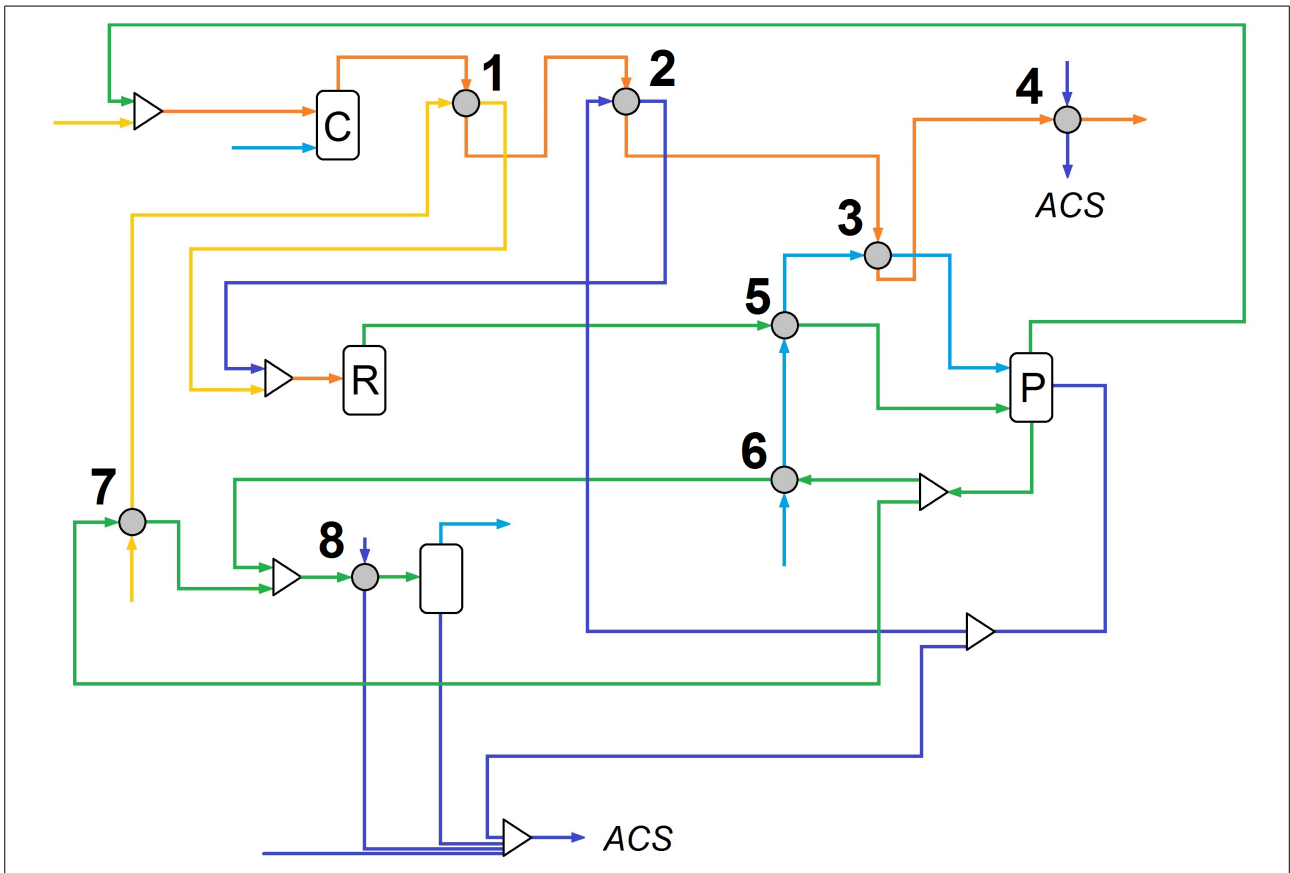


Figura 1. Esquema del sistema CHP con los intercambiadores numerados (extraído de la figura 1 de la Memoria).

Intercambiador 1. Intercambiador de calentamiento de metanol para reformador con los gases de combustión.

Tabla 1. Condiciones para el diseño preliminar.

	Metanol reformador	Gases combustión
Caudal (kg/s)	0,0004	0,004
Temperatura entrada (°C)	66,53	477,30
Temperatura salida (°C)	300,00	404,20

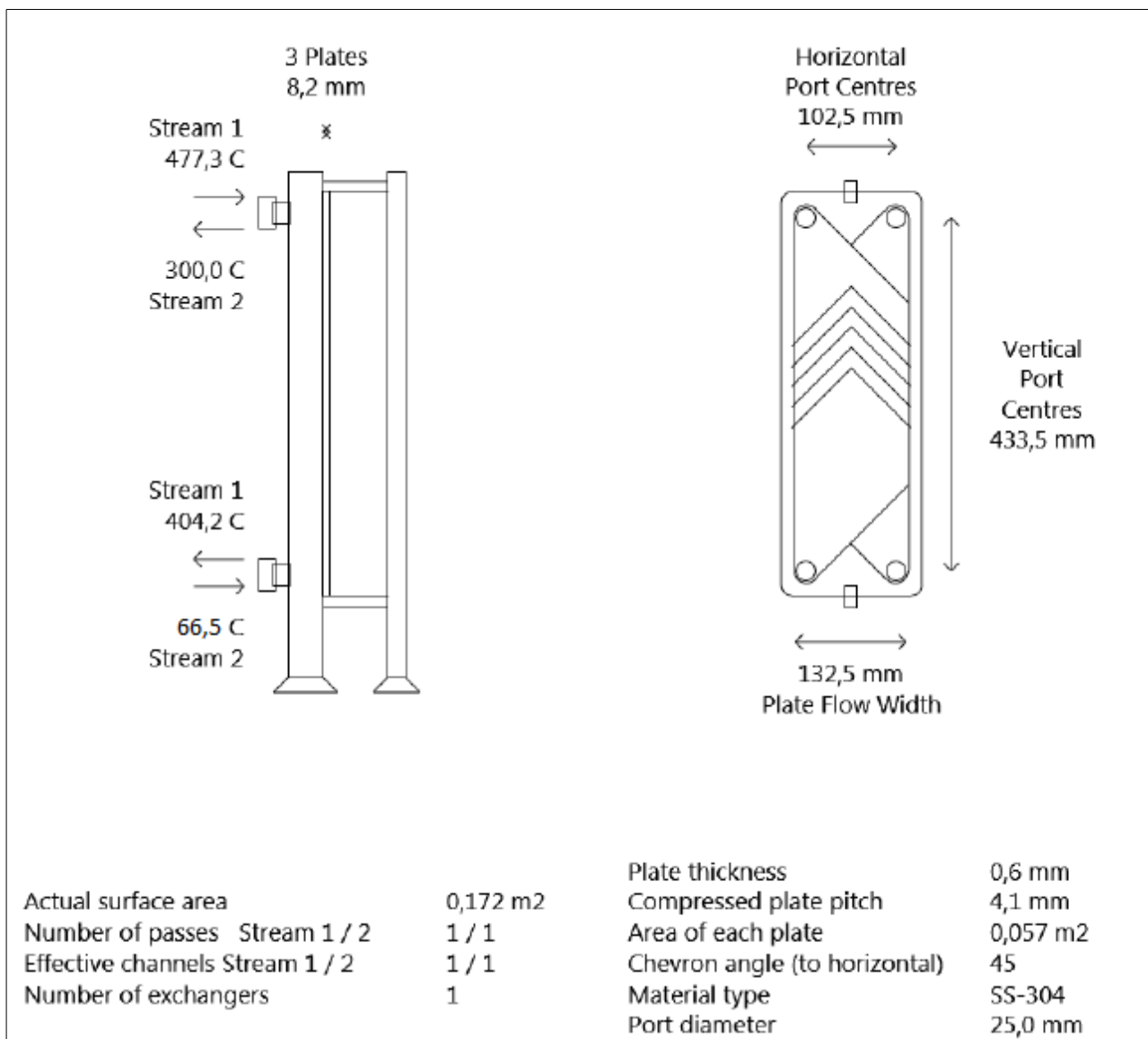


Figura 2. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 1.

Intercambiador 2. Intercambiador de calentamiento de agua para reformador con los gases de combustión.

Tabla 2. Condiciones para el diseño preliminar.

	Agua reformador	Gases combustión
Caudal (kg/s)	0,0004	0,004
Temperatura entrada (°C)	185,00	404,20
Temperatura salida (°C)	300,00	383,20

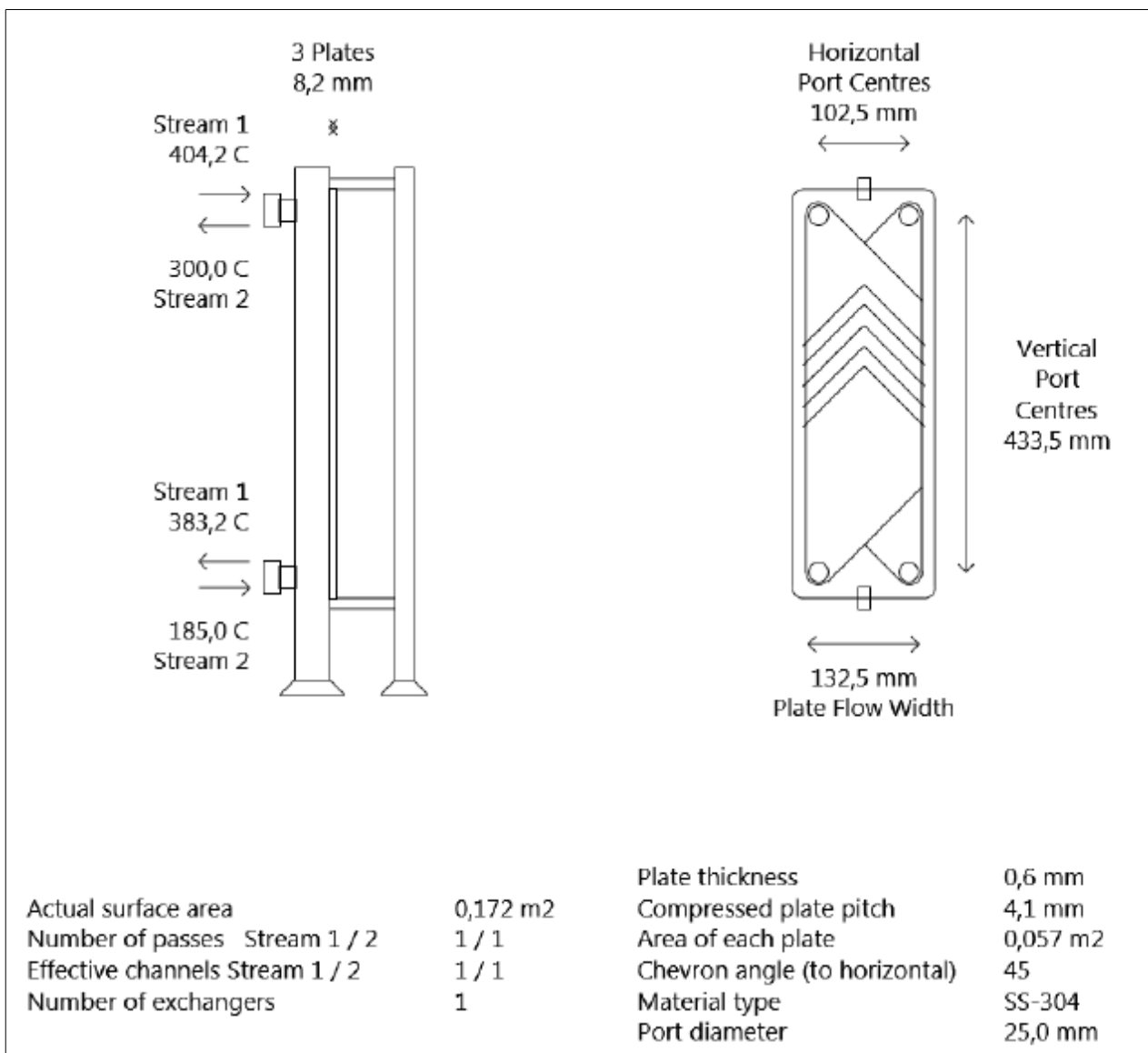


Figura 3. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 2.

Intercambiador 3. Intercambiador de calentamiento de aire para pila

Tabla 3. Condiciones para el diseño preliminar.

	Aire pila	Gases combustión
Caudal (kg/s)	0,005	0,004
Temperatura entrada (°C)	128,80	383,20
Temperatura salida (°C)	185,00	321,00

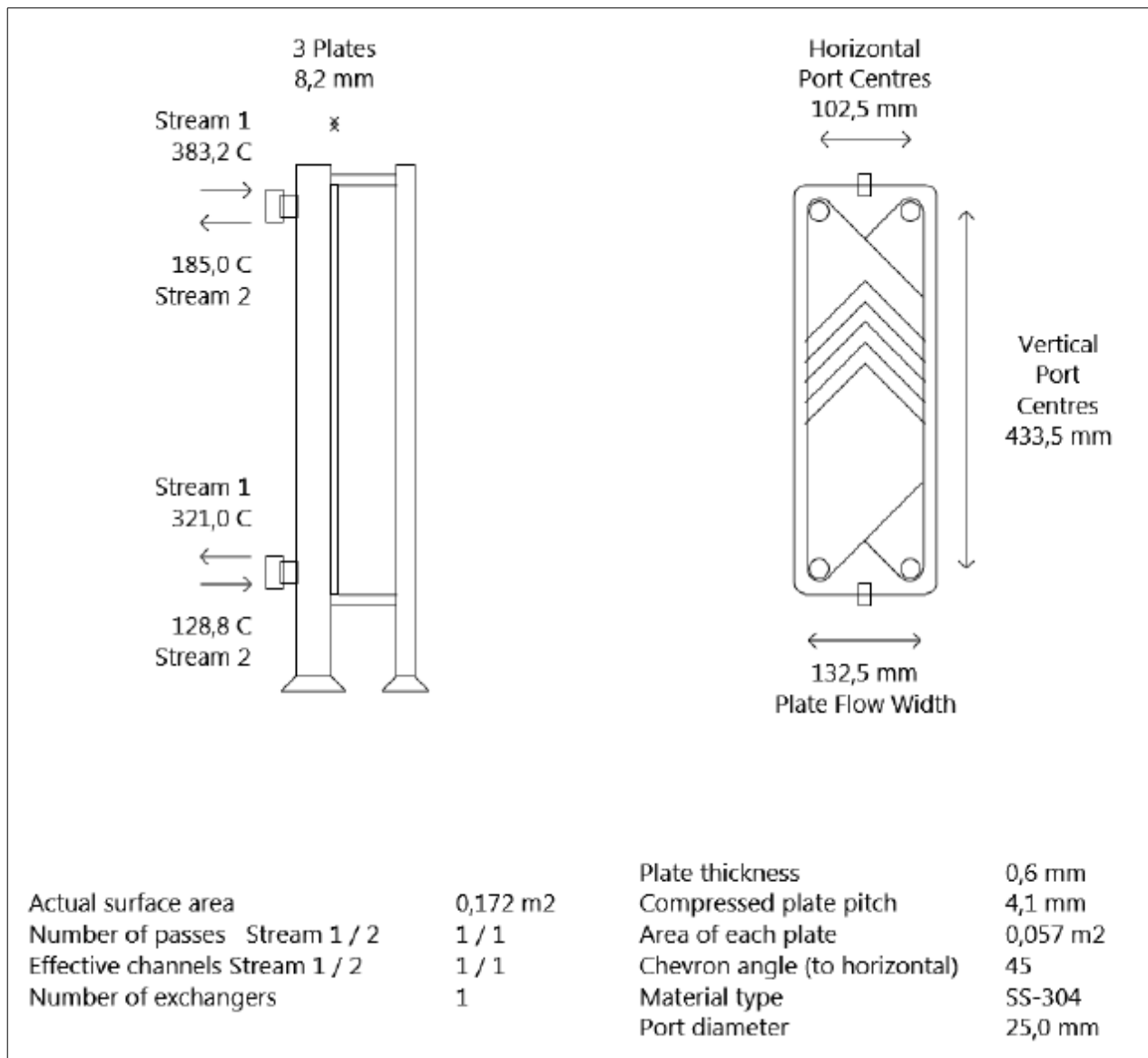


Figura 4. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 3.

Intercambiador 4. Intercambiador para producción de ACS con gases de combustión.

Tabla 4. Condiciones para el diseño preliminar.

	ACS	Gases combustión
Caudal (kg/s)	0,0107	0,004
Temperatura entrada (°C)	20,00	321,00
Temperatura salida (°C)	60,00	40,00

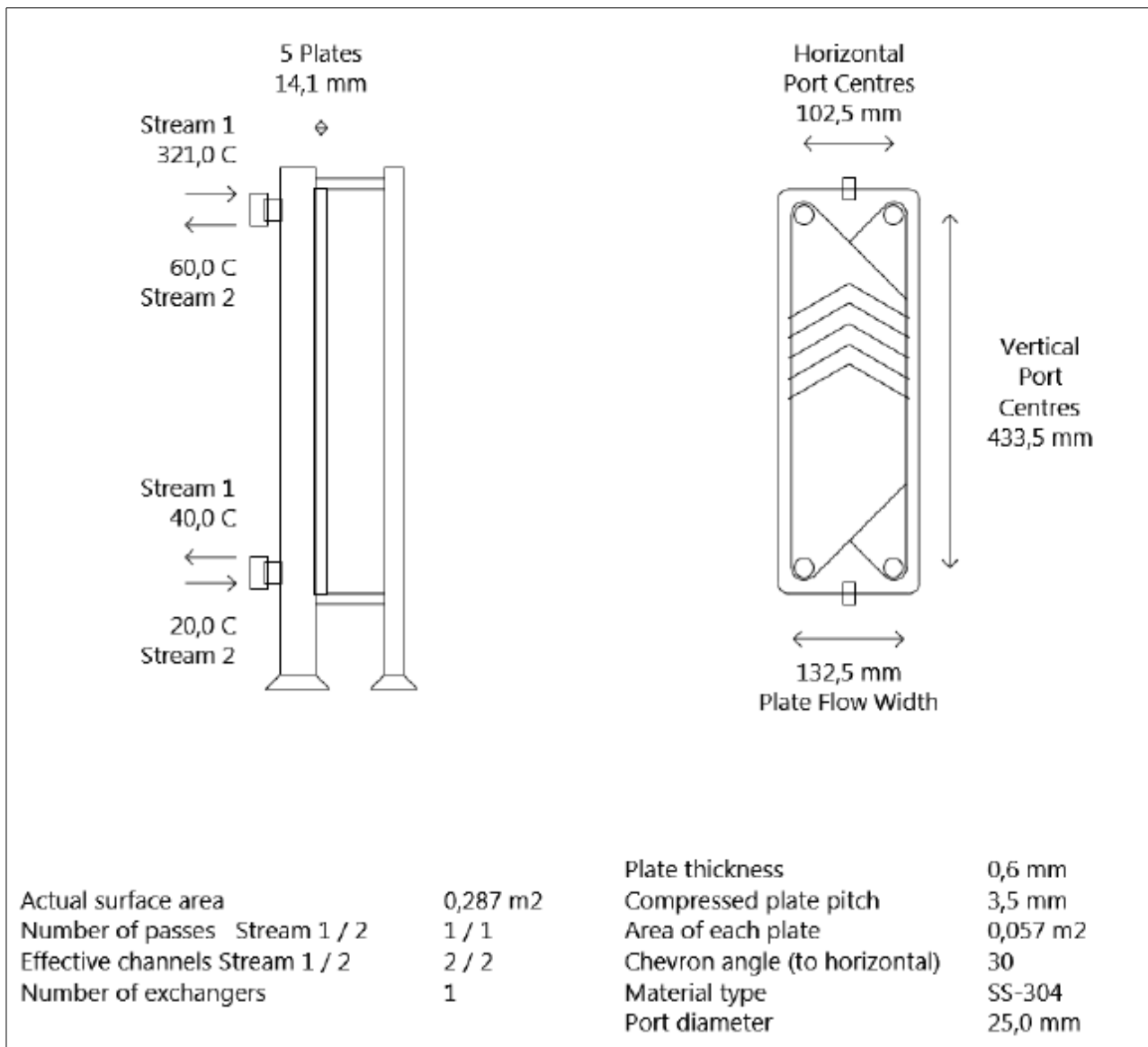


Figura 5. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 4.

Intercambiador 5. Intercambiador entre productos del reformador y el aire que entra a pila (segundo precalentamiento para el aire)

Tabla 5. Condiciones para el diseño preliminar.

	Productos reformador	Aire pila
Caudal (kg/s)	0,0019	0,0112
Temperatura entrada (°C)	300,00	83,79
Temperatura salida (°C)	185,00	128,80

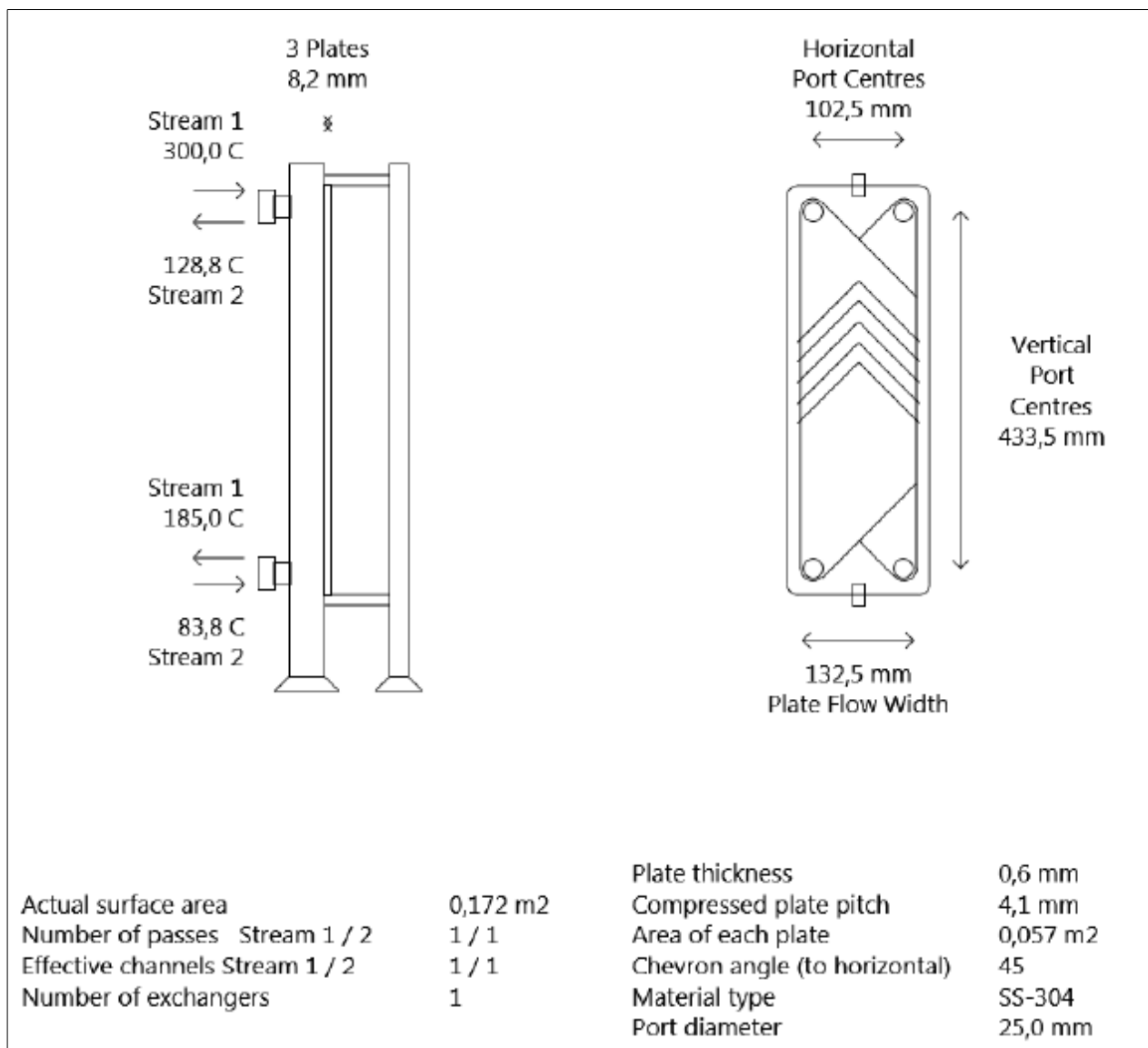


Figura 6. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 5.

Intercambiador 6. Intercambiador para primer precalentamiento del aire que va a pila con corriente de cátodo

Tabla 6. Condiciones para el diseño preliminar.

	Corriente cátodo	Aire pila
Caudal (kg/s)	0,0008	0,005
Temperatura entrada (°C)	185,00	20,00
Temperatura salida (°C)	76,30	81,30

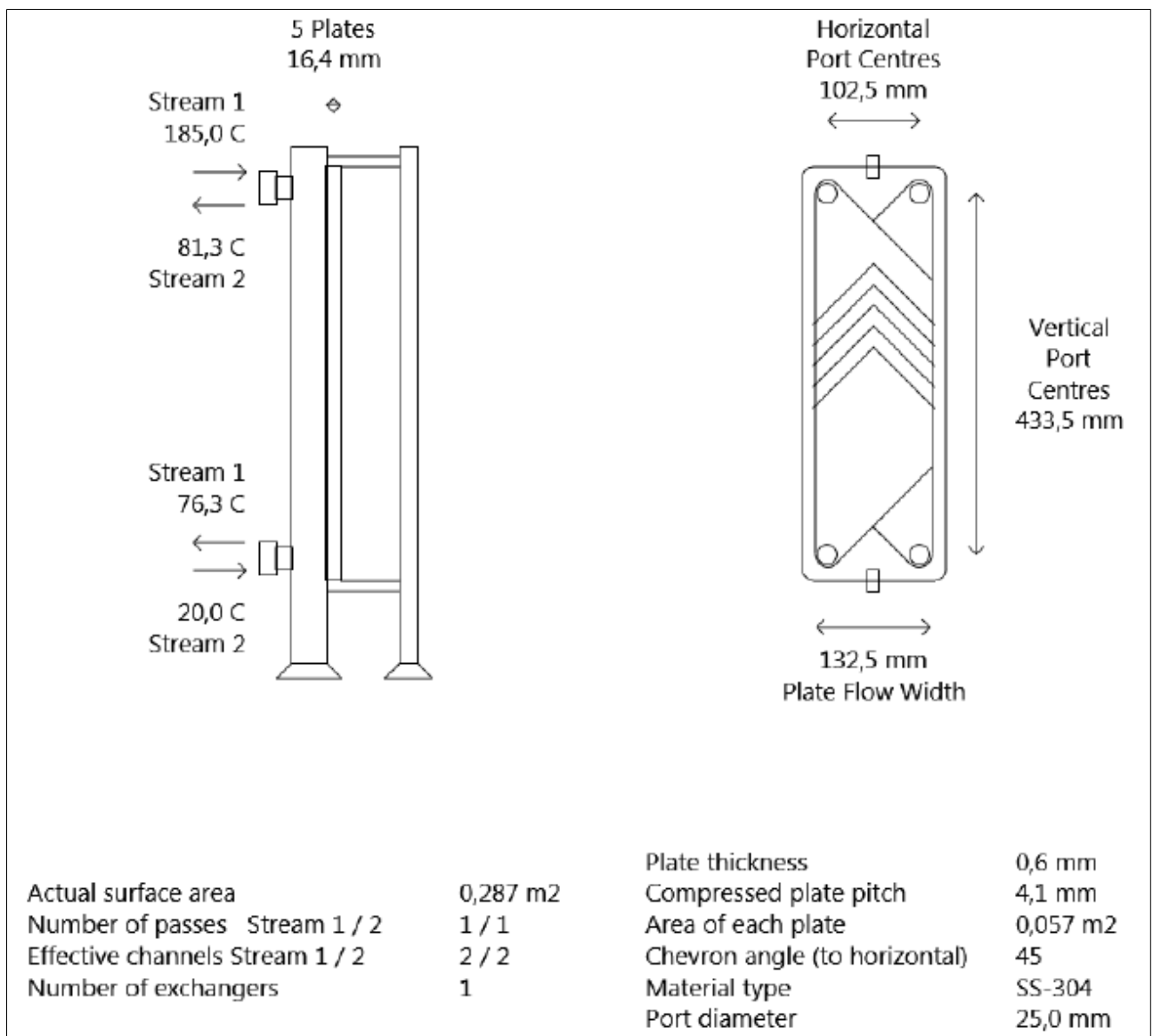


Figura 7. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 6.

Intercambiador 7. Intercambiador precalentamiento de metanol para reformador con corriente de cátodo.

Tabla 7. Condiciones para el diseño preliminar.

	Metanol reformador	Corriente cátodo
Caudal (kg/s)	0,0004	0,0026
Temperatura entrada (°C)	20,00	185,00
Temperatura salida (°C)	66,53	70,00

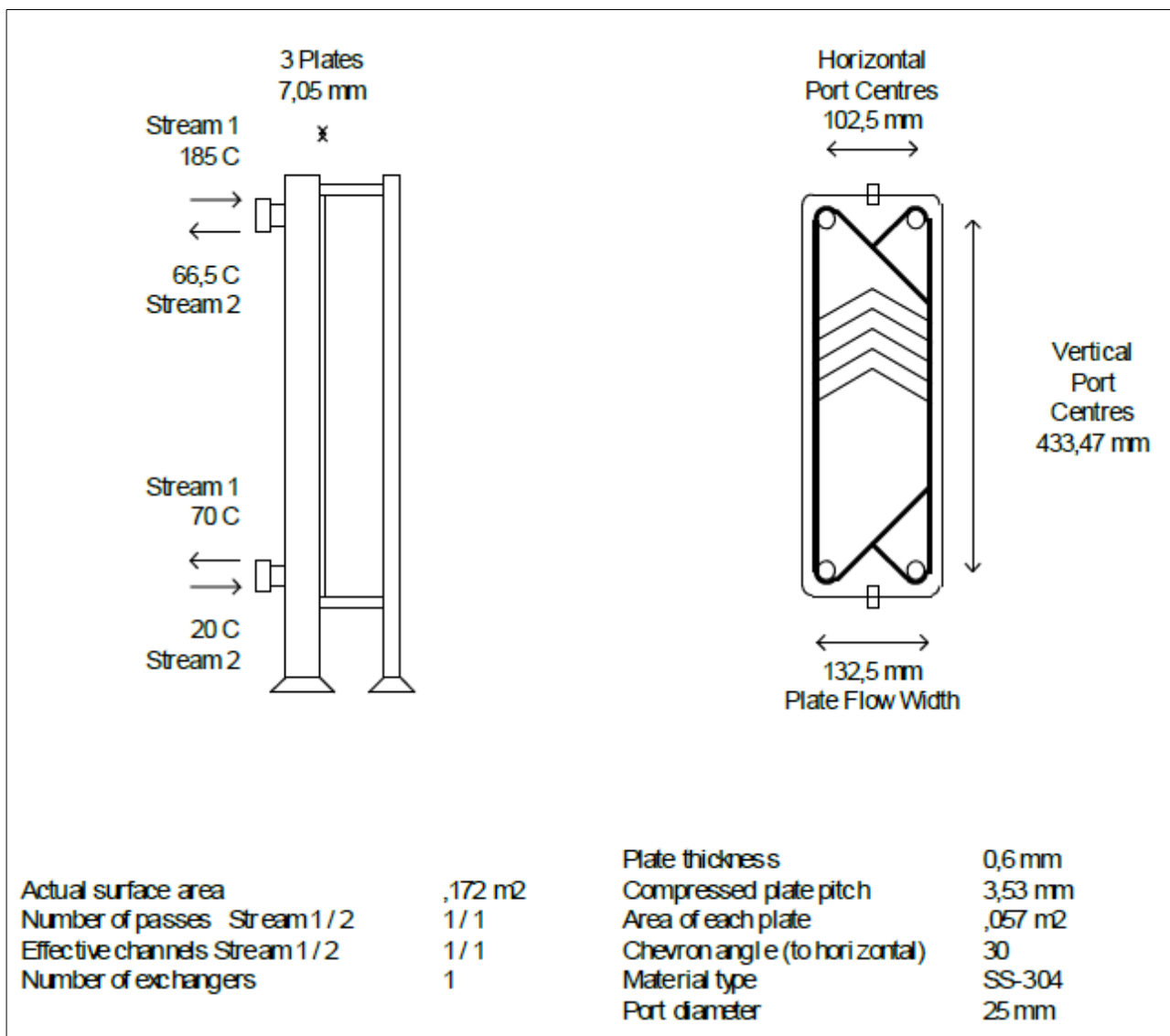


Figura 8. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 7.

Intercambiador 8. Intercambiador entre corriente de cátodo para enfriar antes del condensador y agua para ACS

Tabla 8. Condiciones para el diseño preliminar.

	Corriente cátodo	Agua para ACS
Caudal (kg/s)	0,0051	0,0067
Temperatura entrada (°C)	70,79	20,00
Temperatura salida (°C)	40,00	50,00

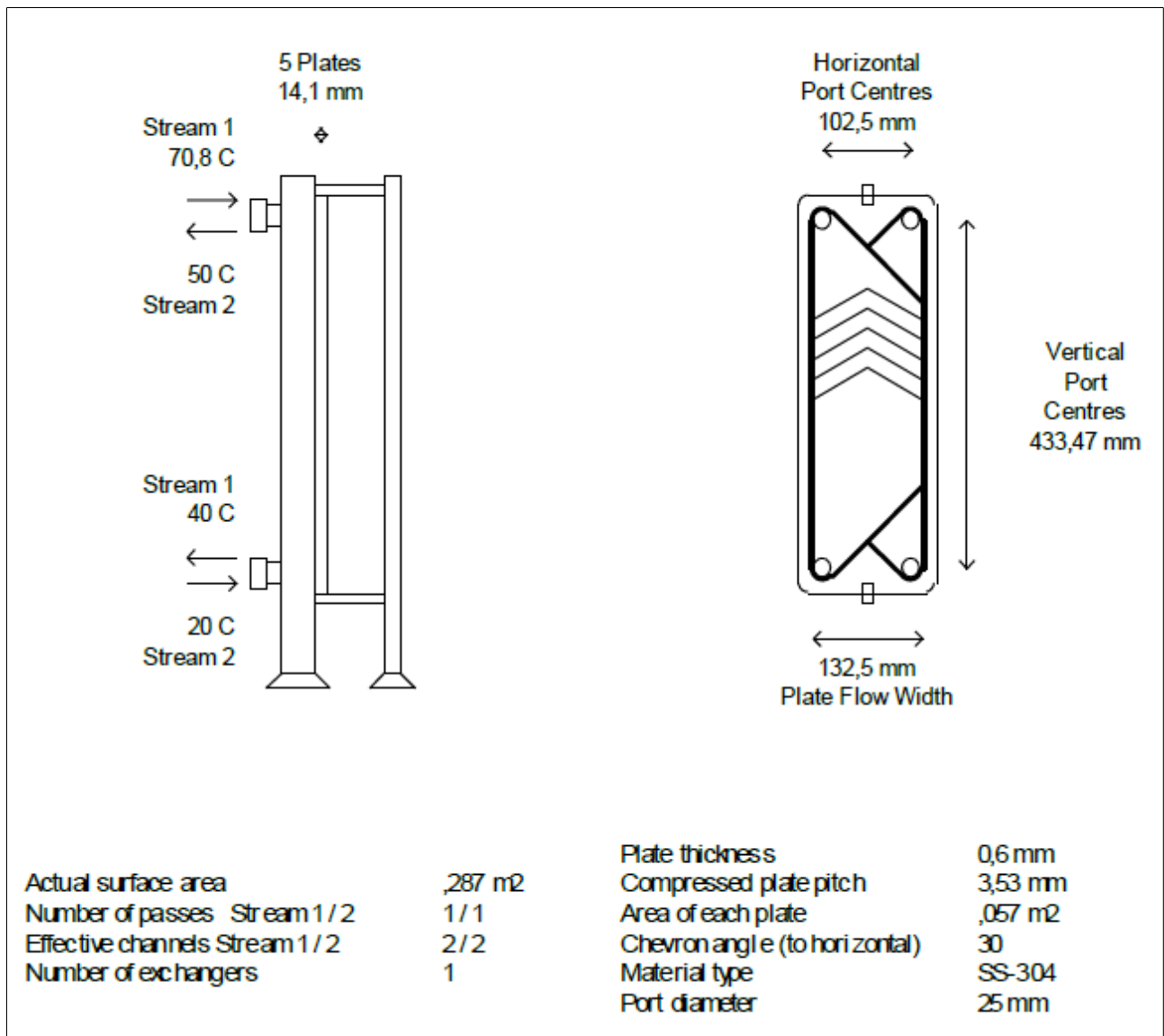


Figura 9. Resultados más importantes del diseño preliminar para el intercambiador 8.

ANEXO V. TABLAS DE PRECIOS

En las siguientes tablas se enumeran los precios que se utilizan en el Presupuesto Preliminar (*Apartado 4 de la Memoria*).

En la siguiente tabla, los elementos para la pila

Tabla 1. Lista de precios para membrana y placas bipolares de pila.

Descripción	Precio
Membrana de polibencimidazol (PBI)	700 \$/m ²
Placa bipolar de grafito de 165 cm ²	18 \$/placa
Placa bipolar de grafito de 45,16 cm ²	5 \$/placa
Placa bipolar de grafito de 605 cm ²	65 \$/placa

Referencia para la membrana de PBI, P. Costamagna, S. Srinivasan, Journal of Power Sources 102, págs. 242-252 (2001).

Referencia para placa bipolar de grafito de 165 cm², www.spanish.alibaba.com/p-detail/graphite-bipolar-plate-for-pem-fuel-cell-60320650444.html [Consulta 27/8/2016].

Para las placas bipolares de 45,16 cm² y de 605 cm² se ha hecho una proporción con la placa bipolar de 165 cm².

Tabla 2. Precio desglosado del electrodo por metro cuadrado.

Gramos de Pt/m ² de electrodo	5
Precio \$/gramo de Pt	1,09
Subtotal	5,45
Cantidad de negro de carbono en cm ³ /m ² de electrodo	50
Densidad del negro de carbono en g/cm ³	0,35
Cantidad de negro de carbono en g/m ² de electrodo	17,5
Precio \$/gramo de negro de carbono	0,0014
Subtotal	0,03
TOTAL \$ / m ² electrodo	5,48

A continuación se detallan los precios de todos los catalizadores utilizados

Tabla 3. Precios desglosados de los catalizadores.

Descripción	Precio/kg	Precio (€)
98% Óxido de cerio	89 €/kg	87,22
2% Platino	977,5 €/kg	19,55
		106,77
<i>El catalizador Pt/CeO₂ tiene un precio de 106,77 euros cada kilogramo</i>		
Descripción	Precio/kg	Precio (€)
95% zeolita	20 €/kg	19,00
5% Platino	977,5 €/kg	48,88
		67,88
<i>El catalizador Pt/zeolita tiene un precio de 67,88 euros cada kilogramo</i>		
Descripción	Precio/kg	Precio (€)
Alúmina	8 €/kg	8,00
<i>El catalizador CuO-ZnO/alúmina tiene un precio de 8 euros cada kilogramo</i>		

Referencia para el óxido de cerio, www.alquera.com/oxido-de-cerio/ [Consulta 27/8/2016].

Referencia para la zeolita, www.zeolita.eu/epages/ec8897.sf/es_ES/?ObjectPath=Categories&qclid=EAIAIQobChMIIMDOxNb-1QIVSI0bCh1p2Q2IEAAYAiAAEgLS9fD_BwE [Consulta 27/8/2016].

Referencia para el platino, www.cincodias.elpais.com/mercados/materias-primas/platino/4/ [Consulta 27/8/2016].

Referencia para la alúmina, www.alquera.com/oxido-de-aluminio/oxido-de-aluminio-1kg.html [Consulta 27/8/2016].

En el caso del catalizador CuO-ZnO/alúmina el precio tomado es el de la alúmina al ser el componente mayoritario, y el precio de los óxidos no influye excesivamente, a diferencia de lo que ocurre con el platino.

Por último, la siguiente tabla muestra los precios de los reactores para el reformador y para el combustor.

Tabla 4. Precios desglosados de los catalizadores.

Descripción	Precio (€)
Reactor para lecho fijo acero inoxidable volumen 1 L	36,00
Reactor para lecho fijo acero inoxidable volumen 0,55 L	19,80
Reactor para lecho fijo acero inoxidable volumen 0,20 L	7,20

Referencia, para los tres reactores se ha hecho una proporción con el volumen del reactor de la referencia, que es 1.800 euros para 50 L

www.spanish.alibaba.com/product-detail/fixed-bed-reactor-good-prices-60478045719.html
[Consulta 27/8/2016].