



Universidad
Zaragoza



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación de un sistema de calor y electricidad combinado basado en líquidos orgánicos portadores de hidrógeno con pila de combustible polimérica de alta temperatura

Autor

Luis Ibáñez Lorda

Director

Jaime Soler Herrero

Enrique Romero Pascual

Universidad Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Febrero 2023



Tabla de contenido general

MEMORIA

I. Resumen

II. Introducción

1. Objetivo del proyecto
2. Justificación
3. Alcance del proyecto
4. Antecedentes del proyecto

III. Procesos

IV. Determinación de los valores óptimos de las variables del sistema CHP

V. Conclusiones

VI. Bibliografía de las cinéticas de las reacciones de deshidrogenación

VII. Bibliografía

ANEXO I: Reacción de deshidrogenación

I. Introducción:

II. Reacción de deshidrogenación:

1. Cinética de la reacción:
 - 1.1 Metilciclohexano
 - 1.2 Ciclohexano
 - 1.3 Decalina



2.1 Verificación de la cinética:

2.1.1 Metilciclohexano

2.1.2 Ciclohexano

2.1.3 Decalina

2.2 Resultados de la deshidrogenación en el PFR

2.2.1 Metilciclohexano

2.2.2 Ciclohexano

2.2.3 Decalina

ANEXO II: Funcionamiento de la pila

I. Introducción:

II. Funcionamiento básico de una pila:

III. Estructura de la pila de combustible:

1. La placa bipolar, BPP:

2. Juntas:

3. Capas difusoras GDL:

4. Membrana de Intercambio de Protones:

5. Capa catalítica:

IV. El proceso operativo de la pila

ANEXO III: Calculo de los parámetros de la pila



I. Introducción:

II. El potencial ideal en la pila

III. Dimensiones de la pila

IV. Las pérdidas en la pila:

1. Pérdidas óhmicas η_{ohm}
2. Pérdida por difusión η_{dif}
3. Polarización por activación η_{act}
4. Pérdida por polarización anódica η_a
5. Potencial real de la Pila

V. Moles de hidrogeno que entran a la pila

VI. Rendimientos de la pila:

1. Eficiencia eléctrica
2. Cálculo de la eficiencia eléctrica total
3. Cálculo de la eficiencia calorífica
4. Cálculo de la eficiencia global

ANEXO IV: Resultados de la simulación

ANEXO V: Equipos del sistema CHP

1. Reactor flujo pistón

1.1 Termodinámica de la reacción de deshidrogenación

1.1.1 MCH



1.1.2 CH

1.1.3 Decalina

1.2 Subproductos de la reacción de deshidrogenación

1.2.1 MCH

1.2.2 CH

1.2.3 Decalina

1.3 Materiales



Abreviaturas

ACS: Agua Caliente Sanitaria.

CHP (en inglés, "Combined Heat and Power"): cogeneración de electricidad y calor, o, combinación de estos.

LOHC (en inglés, "Liquid Organic Hydrogen Carriers"): líquido orgánico portador de hidrógeno.

PEM (en inglés, "Proton Exchange Mebrane"): membrana de intercambio de protones.

MCH: metilciclohexano.

CH: ciclohexano.

MEA (en inglés, "Membrane Electrode Assembly"): parte de la pila de combustible en la que se encuentra hallados los electrodos y la membrana.

FP: es el reactor Flujo Pistón.

Definiciones

Agua caliente sanitaria: tipo de agua que es dedicada a consumo humano (potable) para usos domésticos y que ha sido calentada, como mínimo hasta los 60°C.

Nomenclatura

$-A_x$: factor preexponencial de un compuesto "x" en la constante cinética de una reacción química

$-\Delta H_{comb}$: variación de energía de combustión $-\Delta H_r$: variación de energía de una reacción

$-\alpha_{catodo}$: coeficiente de transferencia de carga $-b_{fh}$: velocidad de desorción de H_2

$-C_p$: capacidad calorífica

-D: diámetro

$-\varepsilon^0$: potencial estándar

$-\varepsilon$: potencial a una temperatura dada

-Epila: energía total liberada por la pila

-F: número de Faraday

$-F_{ao}$: caudal molar de alimentación

$-F_v$: caudal volumétrico

$-\Delta H_f$: entalpía de formación

-I: intensidad de corriente

-i: densidad de corriente

-io: densidad de corriente de intercambio



-kd: constante cinética de desactivación	-keh: velocidad de electrooxidación
-kfh: velocidad de adsorción de H ₂ “x”	-Kx: constante de equilibrio de un compuesto
-L: longitud cátodo	-λair: relación estequiométrica del aire en el
-η _{ohm} : pérdidas óhmicas	-η _{dif} : pérdidas por difusión
-η _{act} : pérdidas por polarización por activación	-η _a : pérdidas por polarización anódica
-n: número de electrones transferidos en la reacción Redox	
-ñ: caudal molar de un compuesto	
-Px: presión de un compuesto “x”	-P: potencia
-PCI: poder calorífico inferior coeficientes estequiométricos	-Q: cociente de concentraciones elevadas a sus
-R: constante de gases ideales	-Rto: rendimiento
-r: radio	-ρ: densidad
-R _{ohmica} : resistencia óhmica	-R _{dif} : resistencia por difusión
-T, T ^a : temperatura	-t _d : tiempo de desactivación
-τ: tiempo espacial	-Θi: fracción de centros activos ocupados por i
-U: voltaje	-Vreactor: volumen del reactor
-W: masa del catalizador	-x: fracción molar



I. Resumen

En este trabajo se va a diseñar una instalación de cogeneración de electricidad y calor combinado (Combinated Heat Power, CHP, en inglés), trabajando con líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHC, en inglés) con una pila polimérica, para generar electricidad y agua caliente sanitaria (ACS). La pila tendrá la capacidad de producir unos 5 kW de potencia.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de transformar la energía química a energía eléctrica. Con el objetivo de conseguir el funcionamiento de la pila, se necesitará hidrógeno, que se producirá a partir de la reacción de deshidrogenación de tres diferentes LOHC: metilciclohexano, ciclohexano y decalina. Esta reacción se produce en un reactor de flujo pistón (PFR en inglés) y es de carácter endotérmico, por lo que se requiere un aporte de calor. También, son necesarios algunos intercambiadores de calor, un combustor y un separador.

Se analizará la reacción de deshidrogenación hablando sobre sus cinéticas de reacción, la verificación de estas, el funcionamiento de la pila, una recopilación de las composiciones de flujo, cuáles son los principales subproductos de estas deshidrogenaciones, cálculo de pérdidas y de rendimientos, etc. Además, se comparará y se hablará por separado de los tres procesos. El metilciclohexano se deshidrogena en tolueno, el ciclohexano en benceno y la decalina en naftaleno.

El diseño del proceso se simulará mediante el programa “Aspen HYSYS”, que es utilizado comercialmente para simular procesos químicos industriales.



II. Introducción

1. Objetivo del proyecto

En este trabajo se va a realizar una simulación de un sistema de calor y electricidad combinado, utilizando líquidos orgánicos portadores de hidrógeno con una pila de combustible polimérica de alta temperatura, en concreto, con una membrana de intercambio de protones (PEM). Se comparará y se analizará el proceso con los diferentes LOHC que se va a emplear.

2. Justificación

El cambio climático está afectando al planeta desde hace décadas. Se está luchando contra el consumo de energías no renovables, como el gas natural, el carbón y el petróleo, para asentar una forma de consumo de energía más sostenible y respetable frente al medio ambiente. El abuso de los combustibles fósiles mediante el auge de los procesos industriales hace que su consumo se deba reducir. El cambio climático se ve ocasionado por la liberación de gases que son perjudiciales para la atmósfera, produciéndose fenómenos perjudiciales como el aumento del efecto invernadero o la lluvia ácida [2].

Desde hace años se estudia con detenimiento la producción de hidrógeno como combustible, que se caracteriza por su alta energía, su fácil almacenamiento, las nulas emisiones contaminantes, su ligereza y su versatilidad. El hidrógeno tiene un papel muy importante porque se puede transformar en electricidad o en combustibles sintéticos. En nuestro caso, en electricidad, a través de una pila de combustible polimérico que se añadirá al sistema.

Este tipo de pilas pueden utilizar combustible renovable como el hidrógeno verde, también tienen una alta eficiencia y son limpias. Por ello, no emiten dióxido de carbono, solo trabajan con hidrógeno y oxígeno. Destacan otras características como su baja emisión de ruido y que pueden ser compatibles con las energías renovables, como el ejemplo del sistema de nuestro estudio. Las pilas de combustible son dispositivos que convierten energía química directamente en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas, sin producir contaminantes.

Las pilas de combustible se dividen dependiendo del combustible o del electrolito. En nuestro caso, se llevará a cabo el uso de PEM, que son las más empleadas. Se alimentan mediante hidrógeno y producen, además de electricidad, agua y calor. Sus principales ventajas son: elevada densidad de energía, tiempo de arranque veloz y capacidad para variar su potencia de manera rápida. Otro factor favorable es que trabajan a temperaturas no muy altas, aunque eso hace que disminuya la velocidad de la cinética de la reacción. Por lo que se mejora añadiendo un catalizador, se recomienda de platino, para poder acelerar la cinética. Sobre todo para la reacción que se efectúa en el cátodo (reducción de oxígeno) que es tres veces más lenta que la del ánodo (oxidación de hidrógeno). El platino ayuda en proporcionar un alto rendimiento y una

vida útil más prolongada, pero los recursos limitados y el precio juegan en su contra. Para mejorar en el tema económico, se debe cambiar parcial o totalmente el platino por otro metal o probar otros sustratos que favorezcan la eficiencia del platino [38].

3. Alcance del proyecto

Se va a diseñar un sistema en el programa “Aspen HYSYS”, ya comentado anteriormente, para estudiar la viabilidad tecnológica de un sistema de calor y electricidad combinado para producir ACS.

Este sistema se basa en la alimentación pura de uno de los LOHC que se ha hablado antes, a un reactor flujo pistón (PFR) y, como salida se tendrá un compuesto deshidrogenado (aromático), hidrógeno y algún subproducto. Luego, esa corriente va a un intercambiador de calor, para calentar el flujo de la entrada del reactor, y se dirige a la pila. Y por último, la pila produce energía eléctrica y calorífica.

La instalación cuenta con más flujos, tanto de energía como de materia, y además, de más elementos, como un combustor para mantener constante la temperatura del reactor e intercambiadores de calor.

Se estudiará la cinética de cada uno de los LOHC que se introducirá al sistema: metilciclohexano, ciclohexano y decalina.

4. Antecedentes del proyecto

Cada vez se estudia más acerca de la energía, tanto para su producción como para su almacenamiento o transporte. Hay ejemplos como baterías, supercondensadores y celdas de combustible. Son la mejor opción de reemplazar a los combustibles fósiles, disminuyendo la huella contaminante que producen [4].

El funcionamiento y los componentes de los que está hecha la pila PEM se presentan en el Anexo II.

Las pilas de combustible son la forma más “limpia” de producir electricidad, aunque tienen el problema que cada celda genera una cantidad muy pequeña de energía. Por lo que se toma como medida la anexión de las celdas, juntándose unas con otras. Existen varios tipos de pilas, dependiendo de su membrana. Se va a emplear las de membrana de intercambio de protones (PEMFC), que son una de las más populares, cuya eficiencia ronda entre el 40% y el 50%. Es el ejemplo más conveniente para llevarlo a cabo en consumo doméstico. La membrana de intercambio de protones estará compuesta por un polímero impermeable al paso de los gases reactantes. La mayor desventaja de esto, es que aumentará el precio de la pila, al emplearse electrodos de platino. Aunque al tener una membrana polimérica sólida, nos satisface que el riesgo de fuga sea nulo [2].

La reacción electroquímica que se produce en la pila tiene lugar en la interfaz de la membrana de intercambio de protones, la capa de catalizador y la capa de difusión de gas. Las PEMFC tienen como características destacables: producción de energía limpia, vida útil prolongada, proceso continuo junto a una alta densidad de corriente o uso de combustible regenerado. No trabajan a elevadas temperaturas [5].

Las pilas de combustible se caracterizan por la transformación de energía química a eléctrica a través de un proceso electroquímico. Las ventajas que contiene una celda de combustible de polímero son: alta eficiencia, membrana sólida, generación de electricidad sin contaminación, contaminación acústica nula y tiempo de arranque bajo. Para que el rendimiento de la celda de combustible sea el mejor se deberá optimizar la gestión del calor y del agua producidos. Otros factores importantes que afectan son el caudal de entrada (H_2), el control del oxidante (O_2) y el control de la temperatura de las celdas. Ya que a altas temperaturas se secará la membrana y, a bajas temperaturas se reducirá la velocidad de la reacción y existirán más pérdidas internas.

La cinética de la reacción de los tres LOHC estudiados se presenta en el Anexo I.

Los LOHC que más interés despiertan son los policíclicos y en fase líquida, esto es debido a que tienen una baja volatilidad y una alta presión de licuefacción. Los factores más llamativos en los LOHC son: la estabilidad térmica, los puntos de temperatura de cambio de estado, la termodinámica de la reacción y el precio [14].

Con la tecnología de hoy en día, se puede manejar bien almacenando hidrógeno a alta presión, pero no todavía (al menos con todas las garantías) transportándolo en instalaciones de grandes distancias. Algunos datos representativos que explican esto son: su baja densidad volumétrica ($37 \text{ kg } H_2/m^3$), su bajo punto de ebullición ($-252,9^\circ\text{C}$) o su alta presión de licuefacción (13 bar) [11].

Por las limitaciones termodinámicas, la deshidrogenación no se produce a velocidades de reacción elevadas y, al ser un equilibrio endotérmico, se ve desplazado a la derecha al incrementarse la temperatura.

En las siguientes tablas se mostrarán características de los tres LOHC, del H_2 y de la tetralina, que es un compuesto intermedio en la reacción de deshidrogenación de la decalina. En la primera se hará una comparación según su contenido en hidrógeno y sus temperaturas de cambio de estado. En la segunda una comparación de las temperaturas de cambio de estado de los productos deshidrogenados y las entalpías de la reacción de deshidrogenación.

Tabla 1. Contenido de hidrógeno en cada LOHC y los puntos de fusión y ebullición.

Medio de H_2	Contenido de H_2		Punto fusión/ebullición ($^\circ\text{C}$)
	% peso	$10^{28} \text{ mol}/m^3$	
H_2 líquido	100	4,2	-259,1/-252,9
Metilciclohexano	6,2	2,8	-126,6/100,9
Ciclohexano	7,2	3,3	6,5/80,7
Cis-Decalina	7,3	3,8	-43/194,6
Trans-Decalina	7,3	3,8	-30,4/185,5



Tetralina	3	1,8	-35,8/207,6
-----------	---	-----	-------------

Tabla 2. Entalpía de formación de los reactivos y puntos de fusión y ebullición de los productos de reacción.

Reactivo	Producto (punto de fusión/ punto de ebullición, °C)	ΔH (kJ/mol)
Metilciclohexano	Tolueno (-95/110,6)	204,8
Ciclohexano	Benceno (5,5/80,1)	205,8
Cis-Decalina	Naftaleno (80,3/218)	319,5
Trans-Decalina		332,5

Como datos ventajosos de la decalina frente al ciclohexano se conoce que la decalina contiene más cantidad de hidrógeno y que su principal producto, el naftaleno, es el que mejor actúa ecológicamente [13].

Se sabe que la cis-decalina tiene un mayor porcentaje de conversión que la trans-decalina. Existen varios motivos: tiene una estructura de mayor flexibilidad, la cis-decalina suele tener una mayor actividad y que la isomerización sea más fuerte de la cis-decalina sobre la trans-decalina. Normalmente al incrementar la temperatura de la reacción, aumenta la conversión [13].

Se verá cómo se comportan estos LOHC pero se parte de algunas ideas. La conversión del metilciclohexano a tolueno es superior que la del ciclohexano a benceno. Es menos tóxico el metilciclohexano-tolueno que la decalina-naftaleno [1]. La decalina tiene una mayor cantidad de hidrógeno que el ciclohexano y el metilciclohexano, y su producto, el naftaleno, es el producto que más se adecua desde el punto de vista medioambiental [13].

III. Procesos

La PEMFC son un tipo de pilas importantes, productoras de energía limpia. Consiguen una alta densidad de potencia, una gran eficiencia y un arranque rápido. Se han ido mejorando reduciendo la carga del catalizador o aumentando la densidad de potencia. Uno de los objetivos que se ha marcado es el de trabajar a temperaturas superiores de 100°C, sus motivos son: mejora de la cinética electroquímica para las reacciones de los electrodos, la gestión del agua se facilita, el sistema de enfriamiento es más sencillo, la reutilización del calor residual y se incrementa la tolerancia al CO, utilizando hidrógeno de menor calidad [43].

Nuestra instalación consta de varios equipos para que se puedan llegar a producir los procesos requeridos. Estos equipos son los siguientes:

Reactor de flujo pistón (PFR, "Plug Flow Reactor" en inglés): en él entra la mezcla inicial y se produce la reacción de deshidrogenación. Así se obtiene hidrógeno, que será la fuente de energía de la pila de combustible.

Pila de combustible (HTPEM): recibe tanto la alimentación de hidrógeno a través de la entrada del ánodo como la alimentación de aire por la entrada del cátodo. Nos proporcionará energía eléctrica y también facilitará el calentamiento de agua, gracias al calor producido en la reacción electroquímica. El tipo concreto de pila PEM ha sido la HTPEM (membrana de intercambio de protones de alta temperatura). Este tipo de pilas PEM fue desarrollado a partir de la producción de una membrana de PBI (polibencimidazol) por parte de la multinacional química BASF hacia el año 2006.

Separador: produce la separación de la mezcla procedente de la salida del ánodo. Sirve para diferenciar, en mayor parte, el compuesto deshidrogenado y el hidrógeno, saliendo por la parte superior la corriente gaseosa con la gran parte del H_2 (menor temperatura en el punto de ebullición) y por la parte inferior la corriente líquida con casi todo el producto deshidrogenado de la reacción de deshidrogenación.

Combustor: es alimentado por aire y metano para que se produzca la combustión y además por una fracción del flujo gaseoso que sale del separador, que está formada por hidrógeno y algún resto de hidrocarburo. Los productos gaseosos se utilizan para acondicionar la temperatura de la corriente de entrada al PFR.

Intercambiadores de calor: a ellos se les introduce dos corrientes por separado y, entre ellas, se consigue transferencia de calor. La corriente con más energía, le transmite calor mediante conducción. Estos dos conductos que forman parte de los intercambiadores, que reciben y liberan las corrientes se denominan: carcasa y tubo.

A continuación, se mostrará el esquema de la instalación. En los tres casos, se repite el modelo del sistema:

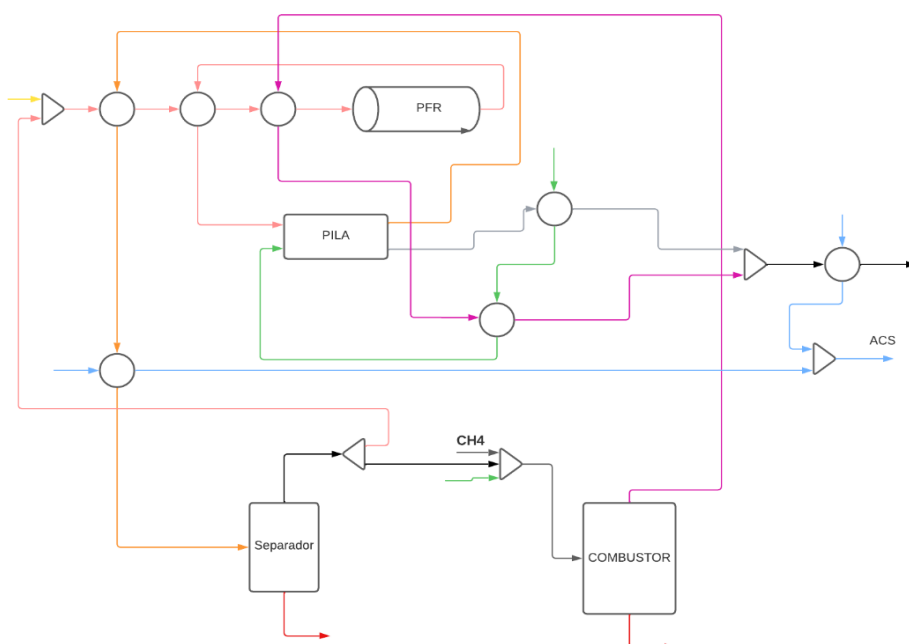


Imagen 1.

Su leyenda es:



IV. Determinación de los valores óptimos de las variables del sistema CHP

Se va a estudiar distintos aspectos de la instalación, representando gráficas y analizando los valores obtenidos.

Se centrará en la comparación de las tres instalaciones a la misma temperatura de trabajo en el reactor, que será a 370°C. Y, además, para la comparación se tendrá una temperatura de pila de 140°C. Se ha fijado que la pila produzca una potencia de 5 kW (potencia necesaria para alimentar dos viviendas), con un área de celda de 45,16 cm² y 386 celdas. El número de celdas se ha fijado para que a la temperatura mínima de trabajo considerada (140 °C) la operación de la pila no demandara excesiva densidad de corriente, con un valor típico aproximado de 0,5 mA/cm². Se mantendrá constante el factor de utilización de la pila en 0,9 (el 90% del hidrógeno alimentado reacciona).

Se ha elegido la temperatura de 370°C en el reactor en las tres instalaciones, para poder plantear una comparación con una misma temperatura de reactor. Al fin y al cabo, de la reacción en el PFR es de donde se obtiene el hidrógeno, esencial en el trabajo, que es direccionado a la pila, para que esta funcione. Se escogió esta temperatura, porque en el artículo [7] se apunta que a partir de los 370°C, la energía de activación disminuye. Es vital tener la máxima energía al ser un proceso exotérmico.

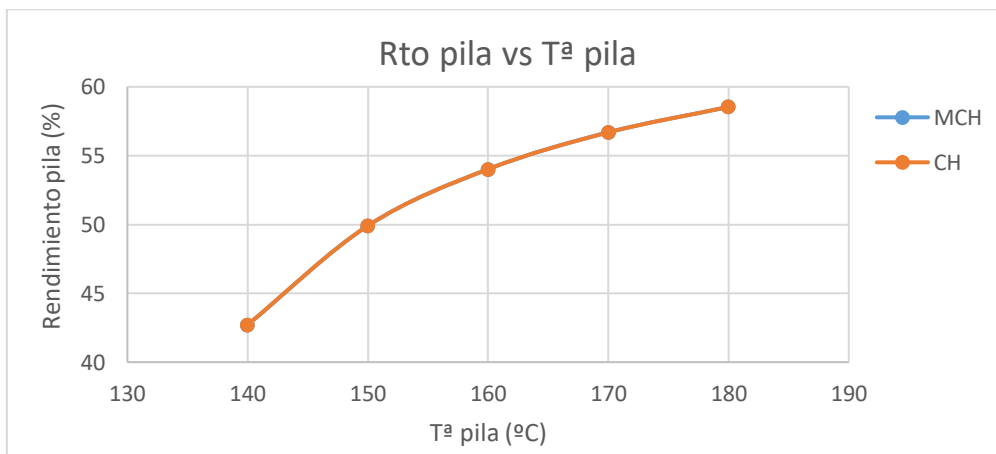
Las variables a comparar son: el rendimiento de la pila, el rendimiento eléctrico de todo el sistema, el rendimiento calorífico del sistema, el rendimiento global del sistema, el caudal de agua caliente (ACS) producida, la densidad de corriente que pasa por la pila, el caudal de alimentación del LOHC, el caudal de metano y la conversión del reactor de deshidrogenación.

Dentro de cada LOHC, primero se va a observar gráficas con la temperatura del reactor fijada en 370°C, con variación en la temperatura de la pila desde 140°C hasta 180°C.

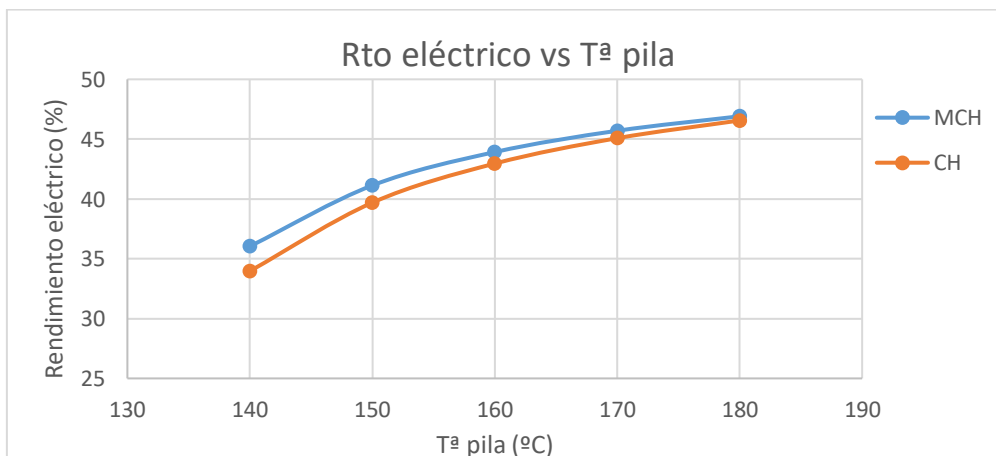
Las ecuaciones para realizar los cálculos de la pila de combustible se presentan en el Anexo III y los resultados de la simulación se encuentran en el Anexo IV.

1. Variación de la temperatura de la pila a 370°C de temperatura del reactor comparando los tres LOHC

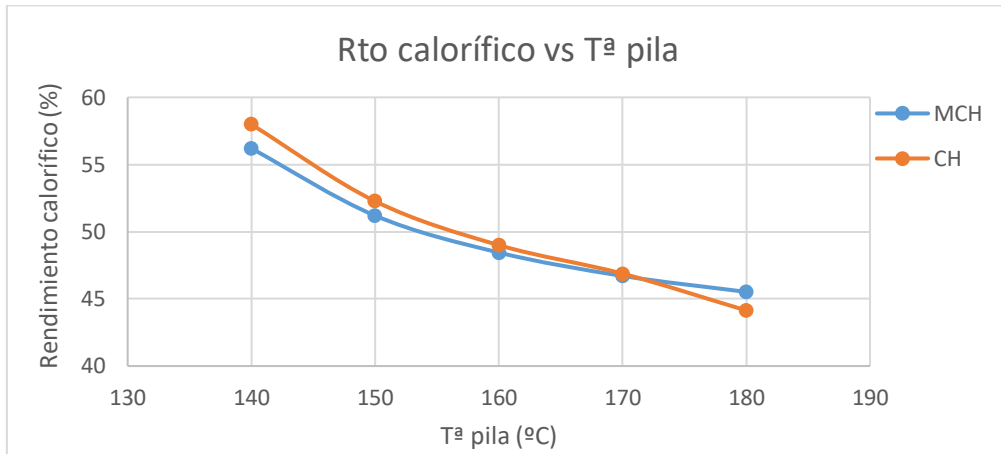
Aunque en algunas gráficas se vea solamente una línea naranja, la del CH, también está la azul, la del MCH. Simplemente, se sobrepone la naranja en la azul, pero se corrobora que están las dos.



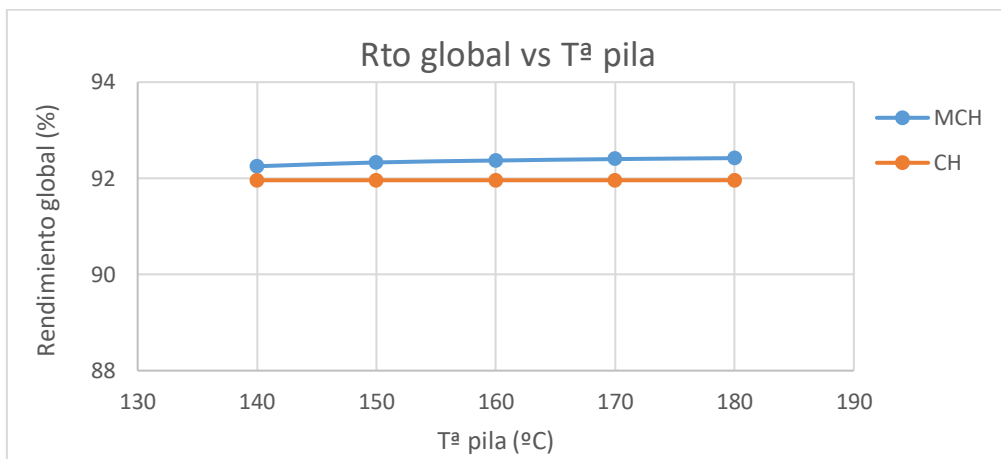
Gráfica 1: Variación del rendimiento de la pila frente a la temperatura de la pila.



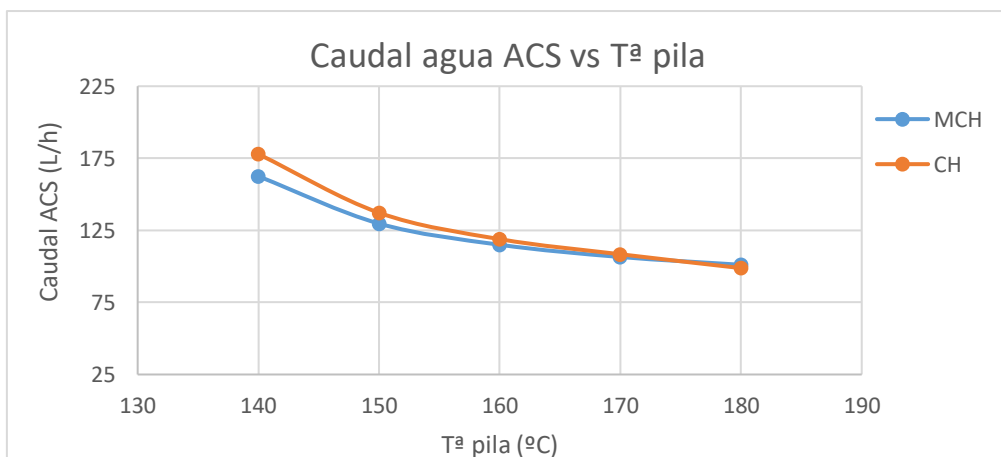
Gráfica 2: Variación del rendimiento eléctrico del sistema frente a la temperatura de la pila.



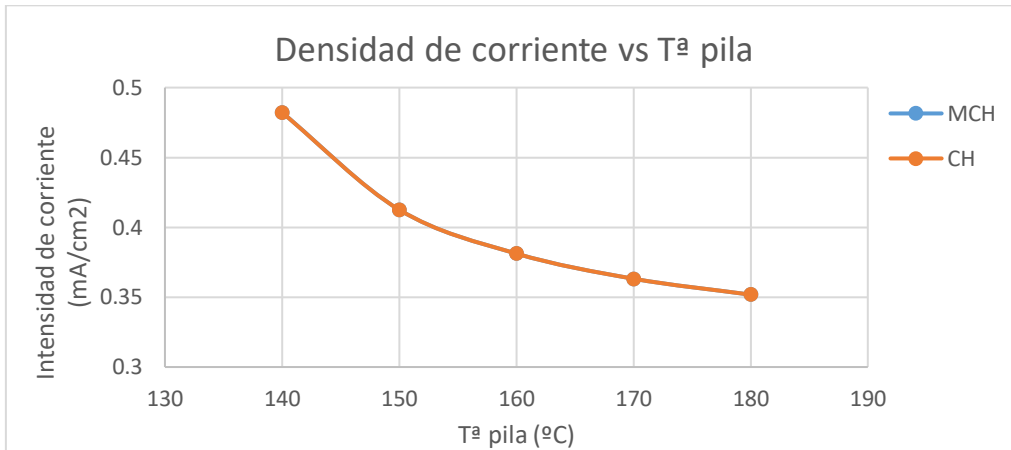
Gráfica 3: Variación del rendimiento calorífico del sistema frente a la temperatura de la pila.



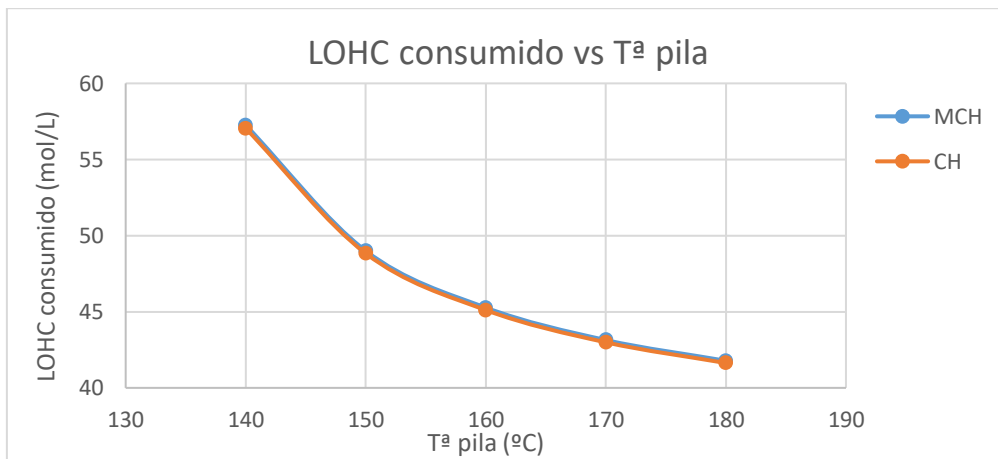
Gráfica 4: Variación del rendimiento global del sistema frente a la temperatura de la pila.



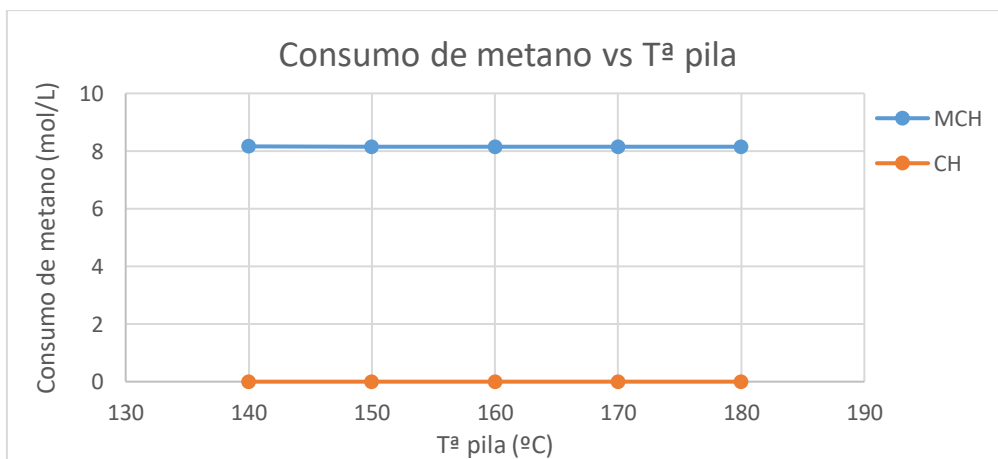
Gráfica 5: Variación de masa de agua (ACS) frente a la temperatura de la pila.



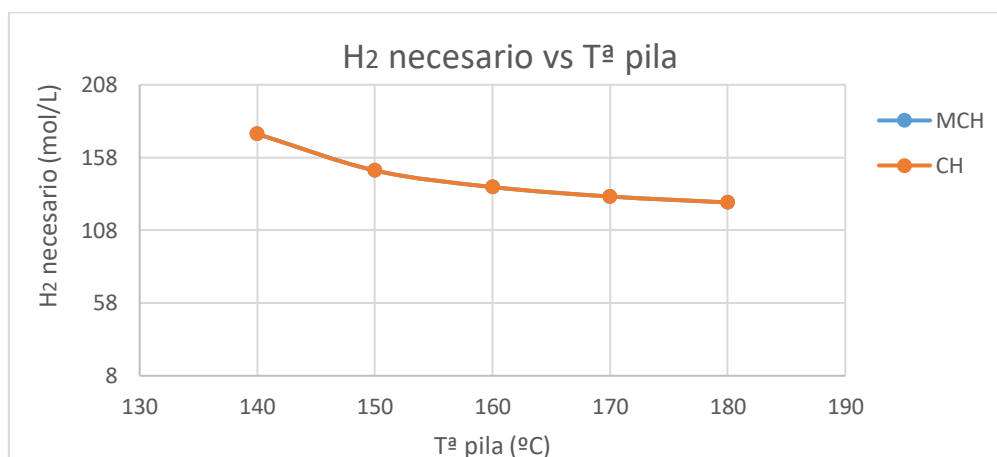
Gráfica 6: Variación de la densidad de corriente frente a la temperatura de la pila.



Gráfica 7: Variación del caudal del LOHC de la alimentación frente a la temperatura de la pila.



Gráfica 8: Variación del caudal de metano frente a la temperatura de la pila.



Gráfica 9: Variación de moles de H₂ alimentados a la pila frente a la temperatura de la pila.

2. Valores de los LOHC a: Tª pila= 140°C y Tª reactor = 385°C

Tabla 3. Valores de las variables a estudiar para cada LOHC a 140°C en la pila 385°C en el reactor

	MCH	CH
Rendimiento de la pila (%)	42,71	42,72
Rendimiento eléctrico del sistema (%)	35,93	33,97
Rendimiento calorífico del sistema (%)	56,33	57,99
Rendimiento global del sistema (%)	92,27	91,96
ACS producción (L/h)	163,4	177,9
Corriente de corriente (mA/cm ²)	0,4822	0,4821
LOHC consumido (mol/h)	57,26	57,05
Consumo de CH ₄ (mol/h)	8,345	0
H ₂ necesario (mol/h)	174,2	174,2
Conversión en el reactor (%)	99,99	100

V. Conclusiones

Se ha diseñado y simulado una instalación CHP que genera 5 kW de electricidad y proporciona un caudal de ACS. Está constituida por un combustor o quemador, intercambiadores de calor, el reactor PFR de deshidrogenación del LOHC y la pila tipo HTPEM. El combustor consume una



corriente fresca de metano y además está alimentado por parte de la corriente de salida del ánodo, generando así el calor adecuado para mantener la temperatura de reacción de deshidrogenación en el PFR y para calentar la corriente de alimentación al mismo. La corriente de salida de la pila HTPEM servirá para precalentar parcialmente la corriente de entrada al reactor y, adicionalmente, para calentar agua fría para producir ACS. El reactor es el encargado de producir H_2 , mediante la reacción de deshidrogenación de un LOHC. Luego, este hidrógeno irá dirigido hacia la pila, el cual es parte de su alimentación. La función de la pila combustible es la de producir la electricidad.

Se ha utilizado el programa AspenOne Hysys para simular la instalación. Se ha estudiado las reacciones buscando la mayor eficiencia de cada reacción de deshidrogenación y las propiedades de la pila de combustible. Tanto el reactor como la pila, han sido los principales protagonistas y el funcionamiento de la instalación se ha adaptado a ellos.

Se han examinado las condiciones de la reacción para que sean las excelentes, con la adición del catalizador de Pt/Al_2O_3 , que se ha escogido para las tres reacciones de deshidrogenación.

La generación de hidrógeno se consigue mediante la reacción de deshidrogenación de MCH, CH o decalina, obteniéndose, como subproductos, tolueno, benceno y naftaleno, respectivamente. Este H_2 nos sirve para: alimentar a la pila y además, en parte para co-alimentar con un 5 % de hidrógeno al LOHC correspondiente. Este hidrógeno sirve para evitar la desactivación del catalizador por deposición de coque.

El hidrógeno se añade a la corriente de alimentación del LOHC por varios motivos. Uno de ellos es para eliminar el contenido de carbono por deposición por coque en la superficie del catalizador, proveniente de las moléculas del LOHC. Otro motivo es porque se ha estudiado que a lo largo de la longitud del reactor ha aumentado la conductividad térmica radial efectiva media y la transferencia de calor aparente, ya que ofrece una mejora en la transferencia de calor de la pared del PFR [7].

Tanto para el MCH como para el CH, el rendimiento de la pila va aumentando a medida que se aumenta la temperatura de la pila al requerir menos cantidad de hidrogeno debido a que las reacciones electroquímicas están cinéticamente favorecidas a mayores temperaturas.

Para el rendimiento eléctrico ocurre muy parecido que con el anterior. Como se puede observar en la Ecuación 26, el rendimiento eléctrico se incrementará por el motivo de una disminución del caudal del LOHC y del metano. Ambos términos aparecen en el denominador de la ecuación y son inversamente proporcionales a este rendimiento.

Con el rendimiento calorífico se ve otro comportamiento, aunque depende de las mismas variables del denominador que el rendimiento eléctrico, se ve en la Ecuación 27. Ya no depende de la potencia eléctrica, sino de la potencia calorífica. Esta se calcula mediante el sumatorio de la potencia calorífica generada por la pila y la potencia que se aprovecha para obtener caudal de ACS. Al aumentar la temperatura de la pila, disminuye la potencia calorífica del sistema. Como la pila es más eficiente (eléctricamente) se pierde menos energía en forma calorífica.

Para el rendimiento global se observan unos valores constantes, sin ser alterado por la temperatura de la pila. Según la Ecuación 29, la potencia es la suma de la eléctrica y la calorífica

y, en el denominador se valora el caudal del LOHC con su entalpía de combustión, al igual que el del metano que se introduce a la instalación.

Hay un término del que no se ha hablado, que se tiene en cuenta en los rendimientos eléctrico, calorífico y global, que es el caudal másico de los compuestos combustibles que entran en el combustor provenientes de parte de la corriente de salida del ánodo (la otra parte sirve para coalimentar hidrógeno al LOHC). Hallado por el caudal molar y el poder calorífico superior.

El uso de estos flujos de sustancias combustibles (parte del producto de deshidrogenación del LOHC correspondiente y del hidrógeno sin consumir en la pila) ayuda a la integración y eficiencia energética del sistema y hay que tenerlos en cuenta en el cálculo de las eficiencias o rendimientos.

El resto de variables disminuyen con el incremento de la temperatura de la pila. La densidad de corriente que circula por las celdas de la pila se ve afectada por la fracción molar de hidrógeno en la alimentación de la pila. Respecto al caudal de metano, a mayor temperatura de la pila, aumentan las temperaturas de los caudales y no se requiere tanta alimentación de metano.

Entonces, con todas las variables ya comentadas, se catalogará qué instalación es la óptima. Se buscan unos rendimientos lo más altos posibles, al igual que el caudal de agua ACS. Y luego, bajos caudales de metano y del LOHC. En concreto, el factor más importante es el rendimiento eléctrico del sistema, que es el que valora lo eficaz que es el sistema eléctrico de la instalación.

Para el caso del CH, como se va al combustor (parte de la corriente que sale del ánodo) más de lo que necesita (de hecho, no se necesita metano auxiliar), sale una eficiencia eléctrica algo más baja y, por tanto, una eficiencia calorífica algo mayor. En cambio, en el sistema con MCH, al necesitar lo justo de metano para que el sistema funcione (se caliente la alimentación al reactor a la temperatura adecuada y el reactor opere a la temperatura constante), afina un poquito más la eficiencia eléctrica, sacrificando la eficiencia térmica.

La clave está en la masa de compuesto deshidrogenado y otros subproductos que no condensan en el separador. Parece que la mezcla benceno-H₂ condensa en menos cantidad (moles/tiempo) que la mezcla tolueno-H₂.

Las eficiencias globales son prácticamente iguales. Esta eficiencia es la máxima alcanzable, siempre considerando que el sistema es adiabático. Es decir, no hay pérdidas de calor al exterior.

Como la energía eléctrica es la energía más valiosa, habría que considerar que el sistema donde se usa el ciclohexano (CH) como líquido portador de hidrógeno (LOHC) es ligeramente más eficiente que el sistema con metilciclohexano (MCH).

VI. Bibliografía de las cinéticas de las reacciones de deshidrogenación



Se va a analizar los datos utilizados de cada artículo científico que se ha empleado para cada cinética de la reacción de cada LOHC. Los datos que proporcionan los artículos sobre el tamaño del reactor, se valorarán en el Anexo I.

Para el MCH se empleó la referencia [7]. Aparece un rango de temperaturas y, como a partir de 370°C es cuando se tiene una conversión de equilibrio prácticamente del 100 %, se decidió escoger esa.

En el caso del CH, el artículo de interés es el [42]. La temperatura de reacción está marcada por 300°C, pero se ha valorado que merece más la pena subírsela. Ya que la conversión se va a mantener en el 100% que muestra el artículo. El caudal de entrada contiene el 100% de composición de CH.

Lamentablemente, no se ha podido trabajar con la decalina. La cinética escogida del artículo [13] tiene mucha información y es de gran ayuda. Pero a la hora de trabajar con estos datos en el programa Hysys, no se ha conseguido el objetivo que se había establecido. Se parte con una corriente de alimentación con composición del 24% de cis-decalina y 76% de trans-decalina. La temperatura de trabajo es de 300°C, y, aunque a esa temperatura las conversiones de cis y trans-decalina salían prácticamente iguales a las del artículo, cuando se subió la temperatura de reacción a 370°C se observaron conversiones inferiores, hecho totalmente erróneo (deberían ser superiores, al ser un equilibrio endotérmico).

Los parámetros de la pila se han basado en el artículo [19]. La temperatura de trabajo es de 150°C, pero se ha querido trabajar a 140°C para hacerlo el proceso más real. Ya que estas pilas no deben trabajar temperaturas mayores de 180°C y, aunque bajar la temperatura significa una menor eficiencia y rendimiento, se consigue una instalación más real respecto a un proyecto de una instalación que se busca que dure el máximo tiempo posible. Otra cosa que también se ha variado es la presión que aparece en el artículo, que es de 2 atm, de esta forma, se facilita el proceso. Se decidió usar en toda la instalación presión atmosférica. El área de celda se ha mantenido constante en 45,16 cm², pero el número de celdas no. Se aumentó a 386 celdas para que pudiera cumplir con el voltaje que se estableció en 5 kW.

VI. Bibliografía

- [1] Shoumia Rhomari. Proyecto Fin de Carrera: Metilciclohexano como líquido portador de hidrógeno: diseño de un sistema micro-CHP, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Zaragoza, 2019. <https://zagan.unizar.es/record/87318>
- [2] X. Lu, B. Li, L. Guo, P. Wang, N. Yousefi. Exergy analysis of polymer fuel cell and identification of its optimum operating conditions using improved Farmland Fertility Optimization, Energy 216, 2021. <https://www.sciencedirect.com/cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360544220323719>



- [3] Pourya Karimi Takaloo, Ehsan Shabahang Nia, Mohsen Ghazikhani. Numerical and experimental investigation on effects of inlet humidity and fuel flow rate and oxidant on the performance on polymer fuel cell, *Energy Conversion and Management* 114, pp 290-302, 2016. <https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0196890416300231>
- [4] H. Litkahi, A. Bahari, M. Gatabi. Pt/Fe/Ni decorated CVD grown CNTs on carbon paper as electrocatalytic electrodes in polymerfuel cells: An investigation on H₂ gas on the growth of CNTs and reduction of electrocatalysts, *Diamond & Related Materials* November 119 (2021). <https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0925963521002971>
- [5] M. Roudbari, R. Ojani, J. Raoof. Performance improvement of polymer fuel cell by simultaneously inspection of catalyst loading, catalyst content and ionomer using home-made cathodic half-cell and response surface method, *Energy* 173, pp 151-161, 2019. <https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360544219302774>
- [6] L. Villacian. Proyecto Fin de Carrera: Modelado de un proceso de producción de electricidad y ACS alimentado con ciclohexano como portador de hidrógeno, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Zaragoza, 2019. <https://zagan.unizar.es/record/87301>
- [7] M. Rashid Usman. Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for “On-board” Hydrogen Storage. The University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences. 2010. https://www.research.manchester.ac.uk/portal/files/54598573/FULL_TEXT.PDF [Consulta 20/04/2023].
- [8] G. Zhou, T. Li, J. Chen, L. Deng, H. Xie. Nano-Pd/CeO₂ catalysts for hydrogen storage by reversible benzene hydrogenation/dehydrogenation reactions, *International Journal of Hydrogen Energy* 46(27), pp 14540-14555, 2021. <https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319921004328>
- [9] C. Ouma, K. Obodo, P. Modisha, D. Bessarabov. P, S and Se surface additives as catalytic activity boosters for dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene - A liquid organic hydrogen carrier system: Density functional theory insights, *Materials Chemistry and Physics* 279, 2022. <https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0254058422000347>
- [10] E.V. Shelepova, A.A. Vedyagin. Comparative Analysis of the Dehydrogenation of Hydrocarbons and Alcohols in a Membrane Reactor, *Kinetics and Catalysis*. 63(1), pp 43-51, 2022. <https://link.springer.com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1134/S0023158422010074>
- [11] O. Ojelade, S. Zaman. Dehydrogenation and Hydrogenation Cycle of Methylcyclohexane–Toluene System for Liquid Phase Hydrogen Storage: Thermodynamic Reaction Equilibrium Investigation, *Arabian Journal for Science and*



- Engineering. *Arabian Journal for Science and Engineering* 47(5), pp 6223-6232, 2022. <https://link-springer-com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1007/s13369-021-06162-w>
- [12] Y. Tuo, L. Yang, H. Cheng, M. Yang, Y. Zhu, P. Li. Density functional theory study of decalin dehydrogenation for hydrogen release on Pt(111) and Pt(211), *International Journal of Hydrogen Energy* 43(42), pp 19575-19588, 2018. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319918328088>
- [13] B. Wang, D. Goodman, G. Froment. Kinetic modeling of pure hydrogen production from decalin, *Journal of Catalysis* 253(2), pp 229-238, 2008. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0021951707004368>
- [14] E. Martynenko, S. Vostrikov, A. Pimerzin. Hydrogen production from decalin over silica-supported platinum catalysts: a kinetic and thermodynamic study, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 133(2), pp 713-728, 2021. <https://link-springer-com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1007/s11144-021-02037-1>
- [15] H. Pourrahmani, M. Siavashi, A. Yavarinasab, M. Matian, N. Chitgar, L. Wang, J. Van Herle. A Review on the Long-Term Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: From Degradation Modeling to the Effects of Bipolar Plates, Sealings, and Contaminants, *ENERGIES*; 15 14, 5081, 2022. <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/14/5081>
- [16] Jenn-Kun Kuo, Shih-Ming Chang. Compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates, *IEEE International Conference on Sustainable Energy Technologies Sustainable Energy Technologies*, 2008. ICSET 2008, pp 149-154, 2008. <https://ieeexplore-ieee-org.cuarzo.unizar.es:9443/search/searchresult.jsp?action=search&newsearch=true&queryText=%22DOI%22:10.1109%2Ficset.2008.4746990&SID=EBSCO:edseee>
- [17] M.S Akram, R. Aslam, M. R. Usman, F.S. Alhumaidan. An exclusive kinetic model for the methylcyclohexane dehydrogenation over alumina-supported Pt catalysts, *International Journal of Chemical Kinetics*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 52(7), pp 415-449, 2020. <https://onlinelibrary-wiley-com.cuarzo.unizar.es:9443/doi/full/10.1002/kin.21360>
- [18] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts, *Applied Catalysis A, General* 247(2), pp 247-259, 2003. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0926860X03001042>
- [19] 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. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319913017151>
- [20] E. Carcadea, M. Ismail, D. Ingham, L. Patularu, D. Schitea, A. Marinoiu, D. Ion-Ebrasu, D. Mocanu, M. Varlam. Effects of geometrical dimensions of flow channels of a large-active-area PEM fuel cell: A CFD study, *International Journal of Hydrogen*



- Energy 46(25), pp 13572-13582, 2021. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319920331542>
- [21] A. Kalenchuk, D. Smetneva, V. Bogdan, L. Kustov. Kinetics of decalin dehydrogenation on Pt/C catalyst, Russian Chemical Bulletin. 64(11), pp 2642-2645, 2015. <https://link-springer-com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1007/s11172-015-1202-1>
- [22] J. Guo, M. Peng, Z. Jia, C. Li, H. Liu, H. Zhang, D. Ma. Kinetic Evidence of Most Abundant Surface Intermediates Variation over Ptn and Ptp: Few Atom Pt Ensembles Enable Efficient Catalytic Cyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Production-II, ACS Catalysis. (ACS Catalysis, 12(12), pp 7248-7261, 2022. <https://pubs-acscorg.cuarzo.unizar.es:9443/doi/10.1021/acscatal.2c01420>
- [23] X. Wang, B. Wang, M. Wang, Q. Liu, H. Wang. Cyclohexane Dehydrogenation in Solar-Driven Hydrogen Permeation Membrane Reactor for Efficient Solar Energy Conversion and Storage, Journal of Thermal Science 30(5) (2021), pp 1548-1558, 2021. <https://link-springer-com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1007/s11630-021-1392-9>
- [24] H. Feng, J. Elam, J. Libera, M. Pellin, P. Stair. Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths, Journal of Catalysis 269(2), pp 421-431, 2010. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0021951709004060>
- [25]: A. Ali, A. Rohini, H. Lee. Dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene for hydrogen production in a microchannel reactor, International Journal of Hydrogen Energy 47(48), pp 20905-20914, 2022. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319922018250>
- [26] B. Liu, S. Liu, S. Guo, S. Zhang. Economic study of a large-scale renewable hydrogen application utilizing surplus renewable energy and natural gas pipeline transportation in China, International Journal of Hydrogen Energy 45(3), pp 1385-1398, 2020. <https://www-sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319919342375>
- [27] Tabla de potenciales estándar de reducción. <https://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf>
- [Acceso el 28/04/2023]
- [28] Pilas de combustible de tipo PEM. <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf>
- [Acceso el 21/04/2023]
- [29] D. Delgado, H. Morano Okuno. Computational analysis of the machining and design parameters in the flow conditions of the electrodes in the PEM Cells, 2016 XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society (CSMH), pp 1-9, 2016. <https://ieeexplore-ieee-com.cuarzo.unizar.es:9443/abstract/document/7811111>



- org.cuarzo.unizar.es:9443/search/searchresult.jsp?action=search&newsearch=true&q=veryText=%22DOI%22:10.1109%2Fcsmh.2016.7947658&SID=EBSCO:edsee
- [30] J. Tibaquirá Giraldo. Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico.: Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *Scientia et Technica*. 5 (37), pp 279-283, 2007.
- [31] M. Farniaei, M. Abbasi, H. Rahnama, M. Rahimpour. Simultaneous production of methanol, DME and hydrogen in a thermally double coupled reactor with different endothermic reactions: Application of cyclohexane, methylcyclohexane and decalin dehydrogenation reactions, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 19, pp 324-336, 2014. [https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S1875510014001395](https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S1875510014001395)
- [32] <https://www.nist.gov/>
- [33] Y. Li, D. Li, Z. Ma, M. Zheng, Z. Lu, H. Song, X. Guo, W. Shao. Performance analysis and optimization of a novel vehicular power system based on HT-PEMFC integrated methanol steam reforming and ORC, *Energy* 257, 2022. <https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360544222016322>
- [34] Álvaro Moreno Lafuente. Proyecto Fin de Carrea: 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, EINA, Universidad de Zaragoza, 2017. <https://zaguan.unizar.es/record/63989>
- [35] A. Korsgaard, M. Nielsen, S. Kær. Part one: A novel model of HTPeM-based micro-combined heat and power fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy* 33(7), pp 1909-1920, 2008. <https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319908000591>
- [36] PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS AND GASES, Elsevier, 2006. https://booksite.elsevier.com/9780750683661/Appendix_C.pdf
- [37] S. Kumar, T. Gaba, S. Kumar. Simulation of Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane in Zeolite Membrane Reactor, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7, 2009. https://www.researchgate.net/publication/259339319_Simulation_of_Catalytic_Dehydrogenation_of_Cyclohexane_in_Zeolite_Membrane_Reactor
- [38] H. Litkahi, A. Bahari, M. Gatabi. Pt/Fe/Ni decorated CVD grown CNTs on carbon paper as electrocatalytic electrodes in polymerfuel cells: An investigation on H₂ gas on the growth of CNTs and reduction of electrocatalysts, *Diamond & Related Materials* 119 (2021). <https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0925963521002971>
- [39] J. Zhang, Y. Hu, C. Han, H. Zhang. Stress response and contact behavior of PEMFC during the assembly and working condition, *International Journal of Hydrogen Energy*



- 46(59), pp 30467-30478, 2021. [https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319921024836](https://www.sciencedirect.com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S0360319921024836)
- [40] E. Martynenko, S. Vostrikov, A. Pimerzin. Hydrogen production from decalin over silica-supported platinum catalysts: a kinetic and thermodynamic study, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 133(2), pp 713-728, 2021. <https://link-springer-com.cuarzo.unizar.es:9443/article/10.1007/s11144-021-02037-1>
- [41] N. Boufaden, R. Akkari, B. Pawelec, J.L.G.Fierro, M. Zina, A. Ghorbel. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts, *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical* 420, pp 96-106, 2016. <https://www.sciencedirect-com.cuarzo.unizar.es:9443/science/article/pii/S138111691630142X>
- [42] N. Itoh. A Membrane Reactor Using Palladium, National Chemical Laboratory for Industry Tsukuba Science City, 305 Japan. Vol. 33, No. 9 *AIChE Journal*, 1987.
- [43] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. Wilkinson, Z. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, *JOURNAL OF POWER SOURCES*, p872-p891, 2006. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306010299>