

Proyecto Fin de Carrera

Modelado y Optimización de un Sistema Micro-CHP
(Electricidad y Calor Combinado)
con Pila de Combustible de Alta Temperatura
(HTPEM) basado en Glicerol

Autor

Samanta Ibarbuen Bellé

Directores

Enrique Romero Pascual
Jaime Soler Herrero

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2017



RESUMEN

El sector residencial es uno de los nichos de mercado donde el hidrógeno y las pilas de combustible pueden jugar un importante papel en el futuro, reduciendo el uso de combustibles fósiles, aumentando la eficiencia de los sistemas de conversión de energía, reduciendo las emisiones de efecto invernadero e incrementando el uso de energías renovables.

Las pilas de combustible, en el sector residencial, con el apoyo de las energías renovables para la producción de hidrógeno, pueden favorecer la generación distribuida, convirtiendo a las viviendas en pequeñas centrales de generación y a los usuarios en productores, a la par que consumidores de su propia energía. De este modo se consigue aumentar el uso de las energías renovables, hacer un uso más eficiente de la energía y reducir la dependencia energética exterior, haciendo un mejor y mayor uso de los recursos de la zona. Otra ventaja de estos sistemas es que la producción se hace de forma descentralizada, lo que permite que la electricidad sea producida en la zona de consumo. Así se reducen considerablemente las pérdidas en el transporte, que se encuentran entre el 6% y el 24% para la red eléctrica europea.

En el trabajo presentado se modela un sistema micro-CHP basado en glicerol como alimentación en AspenOne HYSYS®. En dicho sistema se reproduce un modelo de pila de combustible polimérica de alta temperatura (HTPEM) para la obtención de 1 kW de potencia eléctrica y se integra un sistema de tratamiento de combustible y producción de agua caliente sanitaria (ACS). La pila se alimenta con un flujo continuo de hidrógeno proporcionado por el reformado de un combustible como es el glicerol; con la limitación de que la concentración de CO a la entrada de la pila ha de ser inferior a 20.000 ppm. El glicerol es el principal subproducto de la industria del biodiesel y el aumento global de la producción de este biocombustible ha dado lugar a un aumento simultáneo en la cantidad de glicerol en bruto, haciendo que éste se devalúe.

Es necesario aportar calor al reformador debido a la reacción endotérmica producida, dicho calor se proporcionará quemando una cantidad extra de glicerol en un combustor.

Se realizan simulaciones para un rango de temperaturas de reformado entre 525°C y 800°C y una vez seleccionada la temperatura óptima de reformado, se analiza la influencia de la temperatura de operación de la pila en un rango entre 120°C y 200°C.

Los resultados muestran unos rendimientos aceptables para poder plantear situaciones reales: % de eficiencia eléctrica y % de eficiencia global (incluyendo la térmica).



Índice

1. Introducción	4
2. Sistemas micro-CHP	6
3. Pila de combustible	8
3.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM)	12
3.2. Pilas de combustible PEM de alta temperatura	15
4. Hidrógeno	17
5. Glicerol	18
6. Modelado y simulación en AspenOne Hysys®	19
6.1. Modelado y simulación de la pila de combustible	21
6.1.1. Modelado del separador (splitter) de las corrientes de salida de la pila	24
6.2. Modelado del reformador	24
6.2.1. Reformado de glicerol con vapor de agua	25
6.3. Modelado de combustores	27
6.4. Modelado de intercambiadores	28
6.5. Agua caliente sanitaria (ACS)	28
6.6. Ajustes de la instalación	28
6.7. Cálculo de rendimientos	29
6.8. Esquema final de la instalación	31
7. Resultados	33
7.1. Estudio de la influencia de la temperatura de reformado	33
7.2. Estudio de la influencia de la temperatura de operación de pila	36
8. Conclusiones	41
9. Líneas futuras de desarrollo	41
10. Bibliografía	42

ANEXOS

- I. DETALLE DE MODELADO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE
- II. DETALLE EN HYSYS DE EQUIPOS PRINCIPALES



1. Introducción

El desarrollo de la sociedad implica necesariamente un aumento de la demanda de recursos energéticos. En la actualidad los combustibles fósiles suministran más de tres cuartas partes de la energía primaria consumida en el mundo [1]. Frente a este escenario nos encontramos con la necesidad de encontrar el mejor combustible posible, es decir, aquel que presente una elevada densidad energética y que a la vez sea económicamente viable de obtener.

Actualmente, el petróleo continúa siendo el combustible más consumido a nivel global, representando aproximadamente el 33% del consumo mundial de energía. Sin embargo empieza a perder mercado a favor de otras fuentes de energía como el gas natural o el carbón y las energías renovables.

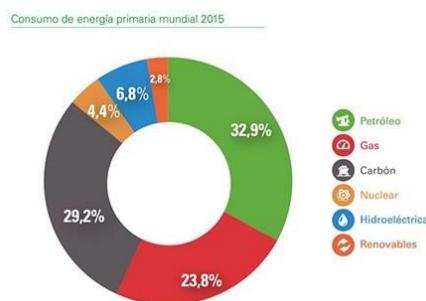


Figura 1. Consumo de energía primaria en el mundo

A pesar de que con el tiempo los combustibles empleados han ido presentando una mayor densidad energética, lo cual ha permitido ir reduciendo la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera (el cambio de gasoil a gas natural permite una reducción del 25%), el aumento de la demanda de energía a nivel mundial implica un mayor consumo de combustibles y esto augura un aumento en la emisión de CO₂ que es considerado como un causante del aumento del efecto invernadero y, por tanto, uno de los mayores responsables del cambio climático [2].

Al problema medioambiental originado por este tipo de combustibles hay que sumarle los problemas de abastecimiento futuro que surgirán debido al previsible progresivo agotamiento de estos recursos a corto-medio plazo. La escasez de la fuente primaria de energía en la que se sustente la población mundial, implicará un aumento del precio de estos combustibles debido a que para obtenerlos harán falta mayores esfuerzos tanto económicos como tecnológicos.



Además, es importante destacar la fuerte dependencia que tienen los países no poseedores de combustibles fósiles de las importaciones de este tipo de combustibles.

Por lo tanto, el mundo se encuentra ante una situación en la cual la sociedad demanda un combustible alternativo a los combustibles fósiles que sea capaz de suministrar la creciente demanda energética, sea respetuoso con el medio ambiente y sea de carácter renovable.

La energía nuclear ha demostrado que puede aportar grandes cantidades de energía de una forma eficiente. Por contra, la producción de residuos radiactivos de largo periodo de semidesintegración (en algunos casos de varios miles de años), los accidentes registrados a lo largo de la historia y sus consecuencias hacen que gran parte de la opinión pública sea reticente al uso de este tipo de energía. Desde todos los niveles se están llevando a cabo iniciativas para fomentar el uso de energías más respetuosas con el medio ambiente, las cuales son mayoritariamente de carácter renovable. Así por ejemplo, la generación de electricidad a partir de energía eólica y energía solar térmica de alta temperatura ha experimentado un importante crecimiento en los últimos años.

Sin embargo, este tipo de energías son intermitentes y presentan una fuerte variabilidad de producción, lo que las hace poco seguras desde el punto de vista del abastecimiento de una fuerte demanda energética y es en este punto donde se plantea el uso del hidrógeno como alternativa real de futuro que asegure el suministro de energía [3].

Los sistemas micro-CHP o de micro-cogeneración (CHP acrónimo en inglés de “Combined Heat and Power”) permiten la generación de electricidad y energía térmica de forma combinada. Son especialmente útiles en viviendas o instalaciones aisladas de la red que necesiten energía, tanto eléctrica como agua caliente. También en hospitales, centros estratégicos (telecomunicaciones) y centros militares, que deben mantener una autonomía efectiva en caso de corte de suministro.

En este trabajo se ha optado por simular en AspenOne HYSYS® un sistema micro-CHP basado en glicerol como combustible. Se parte del trabajo realizado por Enrique Romero y Jaime Soler [4] en el que se reproduce un modelo de pila de combustible HTPEM para la obtención de 1 kW de potencia eléctrica y se integra con un sistema de tratamiento del combustible y producción de agua caliente sanitaria (ACS).

Los componentes del sistema micro-CHP utilizado son: un reactor (reformador) donde se produce el combustible (H_2) y una pila de combustible que convierte el hidrógeno en electricidad.



La pila HTPEM utilizada es una Serenus 90cell stack comercializada por Serenergy®, con un área de pila de 45,16 cm² y se calcula que son necesarias 65 celdas para obtener la potencia eléctrica requerida, teniendo en cuenta que la pila tiene una eficiencia del 90%. La incorporación de una pila de combustible con una membrana de alta temperatura (HTPEM) supone un ahorro en la instalación, puesto que tras la etapa de reformado no se hace necesaria la disminución de la concentración de CO hasta 10 ppm (que supondría un problema para la pila) con el consiguiente ahorro.

El proyecto consiste en la simulación y optimización de dicho sistema micro-CHP basado en un combustible económico y renovable, como es el glicerol, para producir el hidrógeno que alimenta la pila.

En la instalación se aprovechan las corrientes más calientes procedentes de los combustores, para calentar las corrientes de alimentación al reformador o a la pila incrementando de esta manera el rendimiento total.

2. Sistemas micro-CHP

La cogeneración es la generación simultánea de energía térmica y eléctrica. La eficiencia de la cogeneración reside en el aprovechamiento del calor residual de un proceso de generación de electricidad para producir energía térmica útil (vapor, agua caliente, aceite térmico, agua fría para refrigeración, etc.). Por este motivo los sistemas de cogeneración están ligados a un centro consumidor de esta energía térmica.

Una ventaja de la generación distribuida es la oportunidad de cogeneración a pequeña escala [5]. Al poderse localizar la generación cerca del consumo, se pueden satisfacer las necesidades tanto de potencia eléctrica como de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS).

La generación de electricidad no es un proceso eficiente en las plantas tradicionales; en general solo se convierte una tercera parte de la energía potencial del combustible, y gran parte del subproducto de la generación de electricidad en las plantas eléctricas convencionales es el calor, que sencillamente es liberado a la atmósfera circundante. Este calor no solo es energía perdida, sino que contribuye a la contaminación y el calentamiento global, y debería ser tratado antes de ser liberado a la atmósfera [6]. El uso de sistemas combinados de calefacción y suministro eléctrico (CHP), que permiten generar electricidad y energía térmica utilizando un único sistema integrado, constituye una importante alternativa de futuro para el suministro eléctrico doméstico. Los sistemas integrados CHP presentan una eficiencia total mucho mayor.



Las nuevas tecnologías CHP dan la alternativa de aprovechar y reutilizar el calor producido en sistemas de calefacción y refrigeración, utilizando una sola fuente de combustible como el gas natural, o biogás, capturando el calor generado por este proceso. En estos sistemas, se alcanzan grandes eficiencias gracias a la utilización del calor residual. Para ello usan combustibles como por ejemplo el gas natural o el hidrógeno. En la mayoría de los casos el calor se convierte en trabajo para generar electricidad mediante un motor de combustión o un motor Stirling. Otra opción es la integración de aerogeneradores a pequeña escala, o el uso de pilas de combustible [7].

Según la directiva 2004/8/CE se denomina cogeneración de pequeña escala a la de potencia eléctrica inferior a 1 MW eléctrico y micro-cogeneración cuando la potencia instalada es inferior a 50 kW eléctricos [8].

Como ventajas operativas respecto a soluciones convencionales, la micro-cogeneración ocupa espacios reducidos y modulares. Además, el hecho de que se puedan instalar varios módulos compactos en paralelo permite ajustarse a las variaciones de demanda de manera más flexible.

Numerosas tecnologías de conversión han sido desarrolladas para la aplicación de sistemas de micro-CHP [9]:

- Los **motores de intercambio** son motores de combustión convencionales, unidos a un generador y a un intercambiador de calor para la recuperación del calor de los gases de escape.
- Los **motores Stirling** son motores termales donde el calor es generado externamente en una cámara de combustión separada (motores de combustión externa).
- Las **micro turbinas de gas** son pequeñas turbinas de gas pertenecen al grupo de turbo máquinas con una potencia de salida de 300 kW. Con el fin de aumentar la generación eléctrica en las micro turbinas de gas, estas tienen instalado un recuperador (intercambiador de calor). También tienen un intercambiador de calor de calor para recuperar el calor residual de los gases de escape.
- **Ciclo Orgánico de Rankine (ORC)** es similar al ciclo de vapor de una turbina convencional, a excepción del fluido que circula por la turbina, el cual tiene un contenido orgánico molecular alto. El fluido de trabajo seleccionado permite trabajar eficientemente a bajas temperaturas para producir electricidad en un amplio rango de potencias (desde pocos kW hasta 3 MW de potencia por unidad).
- **Pilas de combustible** son convertidores de energía electroquímicos similares a las baterías. Permiten la conversión directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica. Los sistemas micro CHP de células de



combustible pueden emplear como electrolito una membrana de intercambio catiónico que trabaja a una temperatura de 80° – 100°C, o materiales cerámicos porosos recubiertos de itrio y circonio, los cuales se ven sometidos a altas temperaturas entre los 800° – 1000°C.

- Otras tecnologías, como **células de vapor, máquinas termoeléctricas**, etc., las cuales aún están en fase de desarrollo y no se explican aquí.

La principal diferencia entre estas tecnologías es el ratio calor/energía obtenido en cada una de ellas. Los motores Stirling, motores de intercambio y ORC co-generan cantidades de calor relativamente grandes (del orden 5:1, incluso 10:1) por lo que estas tecnologías son rentables únicamente en aquellos lugares donde existe un consumo de calor apreciable y a lo largo de todo el año. La tecnología de la pila de combustible tiene un ratio calor/energía mucho más bajo, por lo que puede aplicarse a lugares con requerimiento de calor mucho menor [10].

La conversión electroquímica de energía directamente en corriente eléctrica permite alcanzar rendimientos más elevados que en motores térmicos, debido a que las pilas de combustible no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot.

3. Pilas de combustible

El origen de las pilas de combustible se remonta al siglo XIX con los primeros estudios del científico Christian Friedrich Schönbein y, paralelamente, con los del físico galés Sir William Grove sobre baterías gaseosas.

Las pilas de combustible son unos dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en electricidad. Se parece a las baterías en muchos aspectos: tiene un electrolito, un electrodo positivo y otro negativo y genera electricidad en corriente continua. Sin embargo, la pila de combustible no almacena la energía química, sino que se tiene que suministrar el combustible de manera continua para obtener la energía eléctrica.

Como resultado de la reacción electroquímica se obtendrá la electricidad, agua y calor: el agua sale de la pila de combustible y la corriente eléctrica pasa por un circuito externo.

La estructura básica consiste en dos electrodos (cátodo o polo positivo y ánodo o polo negativo) separados por un electrolito (sustancia encargada de transportar los iones) y una placa bipolar que actúa como colector de corriente y distribuidor de gas.

En el ánodo es donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible. En esta reacción se liberan electrones que pasarán por un circuito externo proporcionando



trabajo útil, y protones que atravesarán el electrolito para llegar al otro electrodo. Por otro lado, en el cátodo es donde el oxidante consume los iones positivos del electrolito y los electrones generados en el ánodo, que se mueven por la diferencia de potencia generada entre los electrodos formando una especie neutra. Dicha especie dependerá del tipo de pila que se trate y del combustible empleado [11].

Una condición indispensable de los electrodos es que sean permeables a los gases y a los líquidos, por lo que deben ser de naturaleza porosa. Por el contrario, el electrolito debe ser lo más impermeable posible a los gases y a los líquidos.

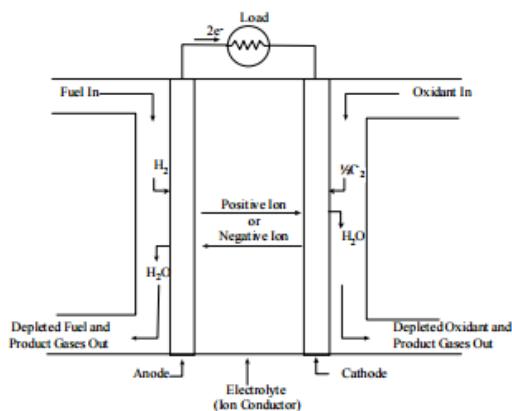


Figura 2: Esquema general de una celda de combustible

Las pilas de combustible son una tecnología energética muy prometedora con infinidad de aplicaciones. Son precisamente sus propiedades las que las convierten en atractivos dispositivos si se comparan con otras tecnologías convencionales de conversión de la energía [12].

- **Alta eficiencia:** tan alta como la de las centrales térmicas, por lo que se pueden emplear en sistemas de generación descentralizados como el caso que nos ocupa, sin el inconveniente de las pérdidas de energía por transporte a largas distancias
- **Bajas emisiones:** al emplear hidrógeno como combustible, las emisiones resultantes de una pila son cero porque sólo generan como subproductos calor y agua. Sin embargo, las tecnologías actuales para producir el hidrógeno, principalmente el reformado de metano, hace que existan emisiones de dióxido de carbono, aunque inferiores a las producidas por combustión.
- **Simplicidad:** las pilas de combustible son sistemas extremadamente simples, compuestas por distintas capas de elementos repetitivos y no tienen partes móviles, lo que les hace ser silenciosas y tener una larga vida útil.



- Son **modulares** pudiendo aumentar la potencia generada simplemente aumentando el número de unidades. El voltaje que se obtiene en una sola celda es muy pequeño. Por eso, si se quiere aumentar el voltaje, se deben conectar varias celdas en serie. A este conjunto de celdas se le llama “stack” o pila.
- El hidrógeno necesario para operar un sistema de pila de combustible se puede obtener a partir de fuentes autóctonas de energía (energías renovables, nuclear, biomasa o carbón). Por ello el uso de estos sistemas reduciría la dependencia del petróleo y del gas natural.

Existen diferentes clasificaciones de pilas de combustible. Uno de los aspectos clave es la temperatura de operación. Generalmente se distinguen las pilas de baja temperatura y las de alta temperatura.

- Las pilas de baja temperatura (hasta 200°C) necesitan el uso de metales nobles (típicamente platino) como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, debido a que a estas temperaturas, las reacciones son muy lentas. Estas pilas presentan un corto tiempo de encendido. Entre las pilas de baja temperatura están las alcalinas y las poliméricas
- Las pilas de alta temperatura (hasta 1000°C) son las de carbonatos fundidos y las de óxidos sólidos.

Sin embargo la clasificación más extendida se basa en el tipo de membrana o electrolito que tiene la célula: poliméricas (PEMFC), alcalinas (AFC), de óxido sólido (SOFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC). También existe alguna pila alimentada por otro combustible, por ejemplo las de metanol directo (DMFC).

	AFC	PEM	SOFC	DMFC	MCFC	PAFC
Nombre	Alcalina	Membrana de intercambio Protónico	Óxidos Sólidos	Metanol Directo	Carbonatos Fundidos	Acido Fosfórico
Carga	OH^-	H^+	O^{2-}	H^+	CO_3^{2-}	H^+
Temperaturas	90-100°C	50-120 °C	700-1000°C	50-100 °C	600-700°C	150-200°C
Eficiencias	60-70%	60%	60%	40%	45-50%	40%
Electrolito	KOH disuelto en Agua	Membrana de polímeros	Óxidos Sólidos	Membrana de polímeros	Carbonatos fundidos	Acido Fosfórico
Combustible	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO ₂	Metanol	H ₂ , CH ₄ , CO ₂	H ₂

Tabla 1: Clasificación de pilas de combustible



En general, las pilas de combustible de alta temperatura están diseñadas para la generación de energía eléctrica para una potencia superior a 1 MW, mientras que las de baja temperatura se diseñan para salidas menores de 1 MW, aunque existen excepciones. La razón principal de esta distinción es que las pilas que operan a temperaturas más elevadas tienen tendencia a trabajar con efectividades más altas. Esto se debe en parte a que las reacciones que en ella tienen lugar no requieren de materiales electrocatalizadores, ya que son capaces de producirse sin ayuda alguna. Por otra parte, la generación de vapor de alta temperatura con suficiente energía en las pilas de alta temperatura favorece la cogeneración eléctrica, incrementando así la eficiencia.

A día de hoy las pilas que levantan más expectativas son las poliméricas para aplicaciones móviles o de poca potencia (transporte, aplicaciones residenciales y aplicaciones portátiles) y las de óxidos sólidos para generación centralizada o distribuida de electricidad.

Sin embargo, a pesar de sus múltiples ventajas, aún deben superarse ciertas barreras para que la distribución comercial de las pilas de combustible pueda llevarse a cabo de forma aceptable:

- Es necesario desarrollar materiales y métodos de construcción alternativos para reducir los costes del sistema de forma que pueda representar una competencia real a los sistemas de combustión.
- Debe conseguirse una fiabilidad y una durabilidad adecuada. Las pilas de combustibles destinadas al transporte deben aportar un periodo de vida de al menos unas 5.500 h. Las pilas de combustible desarrolladas para aplicaciones estacionarias deben superar las 40.000 h de operación estable soportando una gran variedad de condiciones de operación.
- La densidad energética es un factor clave en el desarrollo de estos sistemas. Del mismo modo el almacenamiento, generación y suministro debe ser mejorado en el caso de ser hidrógeno puro el combustible usado [13]
- El funcionamiento y durabilidad de los sistemas auxiliares son también objeto de estudio, así como sensores y sistemas de control on-line.
- El uso de pilas de combustible en aplicaciones móviles y/o portátiles requiere de un sistema de almacenamiento de hidrógeno. En aplicaciones portátiles, es necesario disponer de un depósito de hidrógeno acorde con el tamaño del dispositivo a alimentar y que asegure la autonomía del mismo. Una alternativa al almacenamiento de hidrógeno sería la producción in-situ del mismo mediante el reformado de combustibles fósiles.

3.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)

Conocidas por el acrónimo PEMFC del inglés “Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells” ya que el elemento característico de esta pila es el tipo de electrolito utilizado: una membrana polimérica conductora de protones pero impermeable a gases y aislada electrónicamente.

Las pilas PEMFC tienen su origen en 1959 cuando Grubb, de General Electric (GE), patentó una pila de combustible que empleaba por primera vez una resina polimérica como electrolito sólido. El poliestireno sulfonado fue el electrolito utilizado en las pilas de 1 kW de GE utilizadas por la NASA en el proyecto espacial Gemini en los años 60. Este tipo de pila captó gran parte del interés respecto a otros tipos por su simplicidad, viabilidad, rápido encendido y alta compactibilidad.

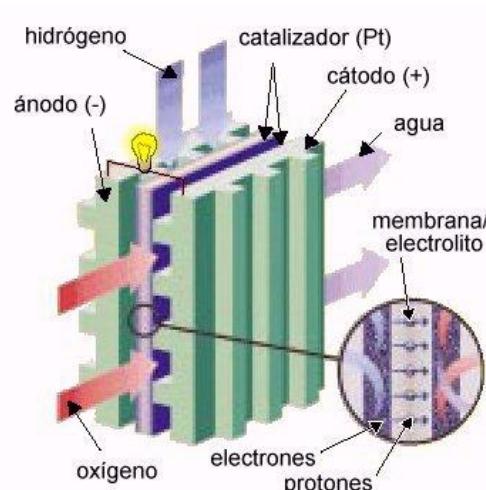
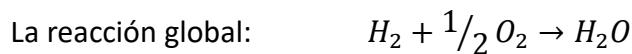
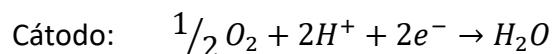


Figura 3: Pila de combustible de membrana polimérica

Las reacciones que tienen lugar en una pila PEMFC son las siguientes:





Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) utilizan el hidrógeno puro como combustible. En primer lugar, en el ánodo: el hidrógeno se disocia dando lugar a dos protones y dos electrones. Los protones son conducidos a través del electrolito hacia el cátodo y los electrones circulan por un circuito externo generando electricidad.

En el cátodo: el oxígeno reacciona con los protones que llegan del ánodo (a través de la membrana) y con los electrones que circulan por el circuito externo dando agua como único producto.

Esta reacción es exotérmica lo que implica la liberación de cierta cantidad de energía en forma de calor.

El salto cualitativo más importante en el desarrollo de membranas de las pilas PEMFC fue la sustitución de las membranas de poliestireno sulfonado, por las membranas perfluorosulfonadas desarrolladas por la empresa Dupont en los años 70 [14]. La membrana más estudiada y utilizada de este tipo es el Nafion®. Esta membrana se caracteriza por un esqueleto perfluorosulfonado tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato [15].

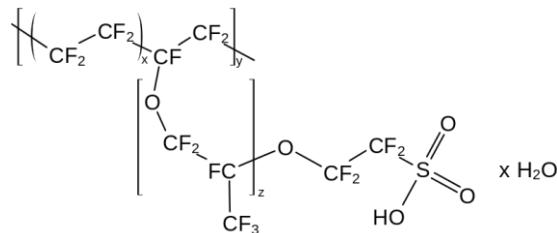


Figura 4: Estructura química de Nafion®

Para que esta membrana sea conductora de protones deberá mantenerse completamente hidratada. Esta hidratación se consigue con el agua generada de la reacción. Este hecho limita la temperatura de operación normalmente por debajo de 100°C ya que por encima de esta temperatura, el agua se vaporiza. De hecho, suelen operar a 80°C. Además plantea grandes problemas en la gestión del agua en la pila y es un factor crítico para obtener una buena eficiencia.

Al funcionar a baja temperatura, tienen el inconveniente de requerir catalizadores para que la reacción se produzca. El catalizador comúnmente utilizado es el platino soportado sobre carbón cuando el hidrógeno es de pureza muy elevada (99,999%). El catalizador es muy sensible al CO, trazas de CO envenenan el catalizador ya que por debajo de 150°C el CO se une fuertemente al Pt ocupando lugares a los que no puede



acceder el H₂. La línea de mejora tecnológica actual está dirigida al desarrollo de membranas que puedan trabajar por encima de 150°C de modo que las pilas puedan trabajar con H₂ de menor pureza.

El principal reto se centra en la sustitución del platino en el electrodo positivo (cátodo) donde tiene lugar la reducción del oxígeno.

A pesar de todo ello, presentan ventajas sustanciales frente a otros tipos de pilas: son de menor tamaño, más ligeras, con alta densidad de corriente, de arranque más rápido y con una respuesta más rápida a los cambios de carga. Por ello, este tipo de pilas se consideran como las primeras candidatas para el suministro de energía en aplicaciones portátiles y sobre todo para aplicaciones estacionarias fundamentalmente residenciales.

Las pilas PEMFC tienen altos rendimientos eléctricos, entre el 40-55%, y aunque su temperatura de operación no es muy elevada se puede aprovechar el calor residual en un proceso de cogeneración térmica (CHP- Combined Heat and Power) para aplicaciones en las que no se requiera una elevada temperatura de salida del agua para su utilización. Este tipo de aplicaciones son las que más proyección están teniendo actualmente en el sector residencial, donde además de utilizar la electricidad producida por la pila de combustible, se puede utilizar el calor residual para el agua caliente sanitaria (ACS) e incluso para calefacción.

Actualmente no hay un tamaño que sea el más adecuado para las aplicaciones residenciales. Sin embargo las unidades más utilizadas son las de 1, 5 y 10 kW, aunque hay otros tamaños que también están siendo desarrollados.

Las pilas denominadas micro-CHP, que hacen uso combinado de calor y electricidad, resultan especialmente atractivas para las aplicaciones residenciales y su objetivo es proporcionar una cierta cantidad de potencia al día y gastar el calor que se produce en calentar el agua. Estas unidades funcionan en paralelo con la red.

Si empleamos la teoría electroquímica, para una pila de combustible de tipo PEM que emplee H₂/O₂ a 25°C, el potencial teórico que puede producir será de 1,23 V. Sin embargo, el potencial real de una pila disminuye respecto de su valor teórico ideal debido a las pérdidas irreversibles que tienen lugar.

Las pérdidas que tienen lugar en una pila de combustible son denominadas: polarización o sobrepotencial. Estas pérdidas son:



- **Pérdidas por activación:** debidas a las lentes velocidades de reacción en los electrodos.
- **Pérdidas Óhmicas:** se deben a la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, a la resistencia eléctrica en los electrodos y colectores y a la resistencia de contacto.
- **Pérdidas por concentración:** son el resultado de las limitaciones debido a las tasas finitas de transferencia de masa de los reactantes.

En la instalación simulada se utiliza una pila real cuyo potencial teórico es de 0,95 V.
[16-18] (Ver Anexo I)

3.2. Pilas de combustible PEM de alta temperatura (HTPEM)

Las limitaciones presentadas por las pilas de combustible PEMFC, pueden superarse empleando materiales poliméricos que permitan trabajar a temperaturas superiores a 100°C. La principal diferencia entre las pilas de combustible PEM de baja temperatura (LTPEMFC) y las de alta temperatura (HTPEMFC), es decir, aquellas que trabajan en un rango de operación comprendido entre 120° y 200°C, es que las primeras basan su operación en membranas perfluorosulfonadas que necesitan de una elevada hidratación para asegurar una correcta conductividad iónica, mientras que las segundas usan membranas no fluoradas. Dentro del grupo de las membranas no fluoradas, las más usadas son las de polibenzimidazol (PBI) dopadas principalmente con ácido fosfórico [19-20].

El PBI impregnado con ácido fosfórico puede operar en celda hasta 200°C, sin embargo presenta una serie de limitaciones relacionadas con su durabilidad, en principio debido a la pérdida de ácido fosfórico con el tiempo de reacción y por otro lado la desactivación del catalizador [21-22].

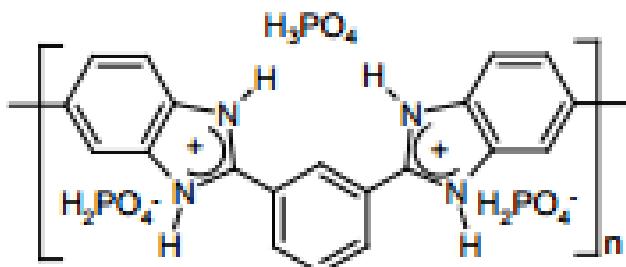


Figura 5: Poli sal formada al dopar el PBI con ácido fosfórico



Las membranas de polibencimidazol dopadas con ácido fosfórico presentan tres grandes ventajas [23-24] frente al Nafion®:

- Es un polímero más económico
- La gestión de la humedad en los gases es menos importante lo que permite al PBI trabajar a temperaturas superiores a 100°C.
- La mayor temperatura de trabajo favorece la cinética de los catalizadores de Pt y disminuye el efecto del envenenamiento por CO lo que permite trabajar con H₂ de menor pureza.

Todo ello provoca el desarrollo de las pilas de intercambio de protones de alta temperatura (HTPEMFC), además de otros motivos tales como:

- Sistema de enfriado de la pila de combustible es más sencillo debido a la diferencia de temperatura entre la pila de combustible y el refrigerante.
- El calor residual recuperado se puede utilizar para producir agua caliente

Las HTPEMFC ofrecen múltiples ventajas sobre aquellas que trabajan en un rango de temperaturas menor (LTPEMFC) (60°-80°C) [25]. Estas ventajas son principalmente las siguientes:

- **Mejora de la cinética de las reacciones:** En las pilas de baja temperatura, la velocidad a la que se produce la reducción del oxígeno, al ser la más lenta, determina la velocidad de la reacción global. Esto acaba produciendo pérdidas de voltaje. Al cambiar a temperaturas más elevadas, la reacción de reducción se acelera y, por tanto, mejora el desempeño de la pila.
- **Mejor tolerancia a contaminantes:** las pilas PEM de alta temperatura limitan el envenenamiento por CO, ya que por encima de 150°C se aumenta su tolerancia. Así, se podrían evitar procesos de purificación del hidrógeno altamente costosos para disminuir los niveles de concentración de CO en la alimentación de 2-3 % a < 10 ppm.
- **Gestión del agua mejorada:** a bajas temperaturas de operación y a presión atmosférica, el agua se encuentra en dos fases. Este sistema bifásico de agua se debe controlar óptimamente para satisfacer los requerimientos de humidificación de la membrana y también para evitar la inundación del sistema. Sin embargo, a temperaturas de operación más altas, el agua se encuentra solamente bajo estado gaseoso, lo que simplifica ampliamente su gestión.
- **Uso de catalizadores alternativos:** debido al aumento de la temperatura, es posible emplear catalizadores alternativos al platino, y con ello reducir el coste total de la pila PEM.



- **Possible aprovechamiento del calor de reacción:** una operación a elevada temperatura permite aprovechar el calor residual, el cual puede ser usado para calentamiento directo, procesos de reformado, etc. lo cual hace que aumente la eficiencia global del sistema. Además, en caso de tener que evacuar calor, si el foco caliente está a mayor temperatura es más sencillo y efectivo poder hacerlo.

Por todo ello se ha decidido en este trabajo incorporar una pila con membrana polimérica de alta temperatura (HTPEM) para la producción de electricidad.

4. Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Casi el 95% del hidrógeno mundial se obtiene de los combustibles fósiles [26]. Sin embargo, en su mayor parte se encuentra formando compuestos con otros elementos, siendo el agua y los hidruros los más abundantes. Es decir, no existen yacimientos naturales de hidrógeno molecular (H_2), como en el caso del gas natural. Por lo tanto, para usarlo como fuente de energía es necesario producirlo y transportarlo. Esta es la razón por la cual no es un combustible primario, sino un portador de energía que nos permite el almacenamiento de energía de forma química. Para que el H_2 se convierta en una alternativa medioambientalmente sostenible al uso de combustibles fósiles, será necesario el uso de otras energías, tales como las renovables, para su producción. De esta forma, se podrían aprovechar momentos de elevada producción de energía de carácter renovable y baja demanda energética para generar H_2 y almacenarlo para su posterior uso en diferentes aplicaciones.

La energía almacenada en el hidrógeno podrá ser usada con posterioridad quemándolo en motores de combustión interna, obteniéndose como productos agua, calor y trabajo mecánico o usándolo directamente en una celda de combustible, obteniéndose agua, calor y energía eléctrica. Frente a la producción separada de calor y electricidad, la gran ventaja de la producción combinada reside en el mejor aprovechamiento del combustible.

Las ventajas que presenta el hidrógeno frente a otros combustibles son las siguientes:

- Su poder calorífico es tres veces superior al de los combustibles fósiles.
- Posee gran contenido energético por unidad de peso.
- Se encuentra presente en la naturaleza en cantidades ilimitadas.
- Es un combustible respetuoso con el medio ambiente: su combustión produce únicamente agua.



- Es más ligero que el aire, por lo que si se escapa y se inflama, tiende a subir; al contrario que un combustible líquido fósil, que se derrama, inflamando todo lo que toca.

Sin embargo también nos encontramos con algunos inconvenientes como:

- Tiene una temperatura de licuación extremadamente baja (-253°C).
- Es extremadamente inflamable y su llama no se aprecia a simple vista.

5. Glicerol

La actualidad energética se enfrenta a una crisis generada por el agotamiento de los combustibles fósiles y una mayor preocupación por la repercusión ecológica sobre el planeta. Esta situación motiva la investigación sobre fuentes de energía alternativas no contaminantes, tales como biomasa, biocombustibles o hidrógeno. Dentro de los biocombustibles, los más comunes son el bioetanol, producido a partir de maíz, trigo o remolacha y el biodiesel, obtenido a partir de aceites vegetales y grasas animales [27].

En la actualidad, casi el 95% del hidrógeno mundial procede de los combustibles fósiles; por esta razón, las fuentes renovables para la producción de hidrógeno resultan atractivas opciones de futuro.

El glicerol (o glicerina) se produce de manera natural en la formación de los ésteres de ácidos grados (transesterificación). Es decir, del biodiesel. La formación de glicerol crudo durante el proceso de transesterificación es como se indica:

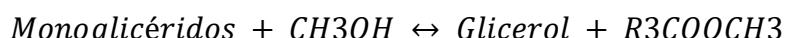
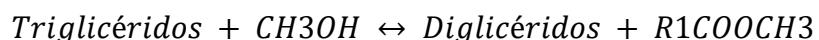


Figura 3. Formación de glicerol crudo durante el proceso de transesterificación

El auge de la producción mundial de biodiesel de los últimos años [28] lleva ligado el inevitable aumento de glicerol disponible que tiene como consecuencia la devaluación del mismo. La producción de glicerol supone alrededor de un 10% en peso total de la producción de biodiesel. El glicerol obtenido es de baja pureza (80-88%) y purificarlo



para usos en farmacéutica, alimentaria o cosmética es costoso por lo que se buscan otras salidas para ese glicerol no purificado. La producción anual de glicerol se cifra en 2 millones de Toneladas [29], lo que supone un exceso de esta sustancia. El precio del glicerol crudo ha caído tanto que incluso algunos productores se ven obligados a pagar para trasladarlo de sus plantas. Esta situación lleva a buscar otras salidas.

Una de las opciones más prometedoras es la obtención de hidrógeno. Existe, por tanto, una tendencia creciente en el desarrollo del glicerol como fuente en los principales procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis: reformado con vapor de agua, oxidación parcial, reformado autotérmico y reformado en fase acuosa

En la actualidad, el reformado de gas natural con vapor de agua es la técnica industrial más empleada para la producción de hidrógeno, y su eficiencia se encuentra en torno al 85%. Esta cifra cubre más de 50% del hidrógeno total consumido en el mundo [30].

Estequiométricamente, el glicerol muestra elevados valores de rendimiento en lo que respecta a la producción de hidrógeno: 7 moles de H₂ por mol de glicerol. Aunque el rendimiento termodinámico es aproximadamente del 85%, el glicerol desarrolla una baja tendencia a formar depósitos carbonosos si operamos a temperaturas superiores a 450°C [31].

Por todas estas razones hay una tendencia creciente en el desarrollo del glicerol como fuente en los principales procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis: reformado con vapor de agua, reformado autotérmico y reformado en fase acuosa.

6. Modelado y simulación en AspenOne Hysys®

Para llevar a cabo este proyecto, se ha realizado una simulación en AspenOne Hysys®. Se trata de un programa comercial de simulación de procesos de Ingeniería Química, capaz de trabajar con casi todos los equipos y sistemas que se pueden encontrar en la industria química. Lo vende la multinacional Aspen®

Este software permite simulaciones tanto en estado estacionario como en estado transitorio. Los variados componentes que comprende HYSYS y sus paquetes de propiedades proveen un enfoque muy realista del modelado en estado estacionario. Para comprender el éxito de HYSYS no se necesita mirar más allá de su fuerte base termodinámica.



En este trabajo se analiza el uso del glicerol como materia prima para la producción de hidrógeno utilizado para alimentar una pila HTPEM. El proceso de reformado de glicerol viene determinado por el flujo de H₂ necesario para la alimentación de nuestra pila (el cual establece el flujo de glicerol alimentado a reformador) y la concentración de CO a la salida del reformador (máximo del 2%).

El calor necesario a aportar a la reacción de reformado de glicerol se realiza quemando una cantidad extra del mismo combustible (glicerol) en un combustor.

El modelo termodinámico utilizado para que el programa calcule los valores de todas las propiedades físico-químicas y termodinámicas necesarias para la resolución del problema (balances de materia y energía y resolución de todos los equipos del sistema) ha sido el PRSV (Peng Robinson-Stryjek-Vera). Se trata de una evolución de la ecuación de estado Peng-Robinson que mejora en precisión tras añadir varios parámetros a la misma.

Por otro lado, se estudia la influencia de una serie de variables para ver de qué manera el proceso funciona de forma más eficiente: relación agua/glicerol de la alimentación, temperatura de reformado, cantidad de glicerol que es necesario quemar, temperatura de la pila, etc.

En el esquema simplificado del proceso modelado en HYSYS aparecen representados los siguientes equipos principales:

- Pila HTPEM (incluye reactor de conversión, cooler y splitter)
- Reformador
- Combustores
- Intercambiadores de calor

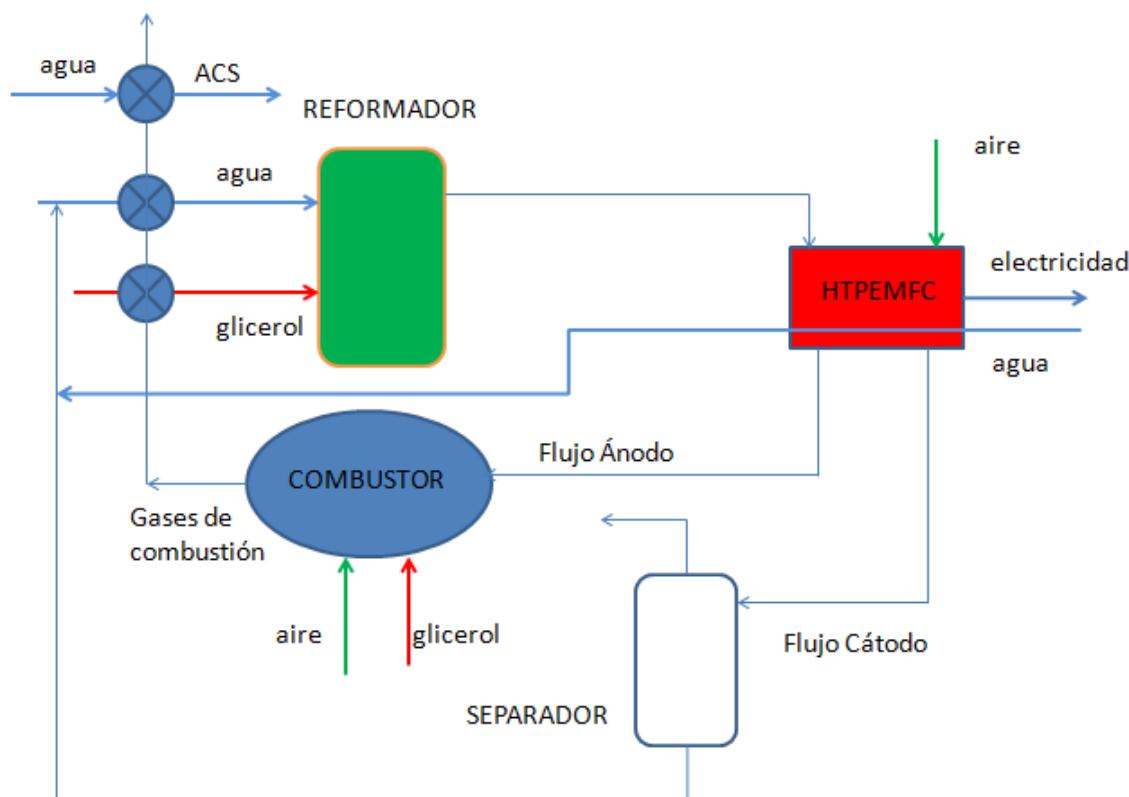


Figura 6: Esquema simplificado de la instalación del sistema micro CHP con HTPEM alimentada por glicerol

6.1 . Modelado y simulación de la pila de combustible

La simulación de la pila de combustible se basa en un modelo semi-empírico propuesto por investigadores de la Universidad de Aalborg [32]. En dicho modelo el potencial total de la pila se calcula como el potencial en circuito abierto el máximo posible a obtener) estimado en 0,95 V menos las pérdidas debidas a las polarizaciones de activación, óhmica y de difusión-concentración (ver Anexo I). La de activación corresponde a la parte catódica, donde la reacción correspondiente es más lenta que la del ánodo, suele ser la pérdida dominante. Todos estos términos tienen su ecuación correspondiente de cálculo, basada en diferentes parámetros (ver Anexo I).

En el modelo se calcula el voltaje de la celda de combustible a partir de la siguiente ecuación principal:

$$V_{celda} = V_o - \eta_{act} - \eta_{\Omega} - \eta_{dif} \quad (Ec. 1)$$



Desarrollando la ecuación 1 llegamos a la ecuación 2 (ver Anexo I):

$$V_{celda} = V_o - \frac{RT}{n\alpha F} \cdot \ln\left(\frac{i + i_0}{i_0}\right) - R_{ohmic} \cdot i - \frac{R_{conc} \cdot i}{(\lambda_{air} - 1)} \quad (Ec. 2)$$

Donde:

- V_o es el potencial en circuito abierto. (V)
- η_{act} , η_Ω , η_{conc} son los sobrepotenciales de activación, óhmico y de concentración. Los sobrepotenciales se traducen en pérdidas. (V)
- n es el número de electrones que participan en la reacción ($n=2$).
- α es el coeficiente de transferencia de carga.
- i es la densidad de corriente. (A/cm^2)
- i_0 se calcula a partir de una ecuación específica. . (A/cm^2)
- R_{ohmic} y R_{conc} son las pérdidas óhmicas y de concentración respectivamente y se calculan a partir de ecuaciones linealmente dependientes de la temperatura. ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
- λ_{air} es el ratio estequiométrico de aire en el cátodo.

Finalmente, hay que tener en cuenta las reacciones en el ánodo. Aunque normalmente la pérdida de voltaje en este electrodo sea muy pequeña y hasta despreciable frente a la del cátodo, es interesante en este caso tenerla en cuenta. En efecto, la pérdida en el ánodo en sistemas con reformador es relevante, fundamentalmente debido a la presencia de monóxido de carbono, que puede disminuir significativamente el voltaje final proporcionado por la pila.

El voltaje de celda final vendrá dado por:

$$V_{celda} = V_o - \frac{RT}{(n\alpha F)} \cdot \ln\left(\frac{i+i_0}{i_0}\right) - R_{ohmic} \cdot i - \frac{R_{conc} \cdot i}{(\lambda_{air}-1)} - \left(\frac{RT_{pila}}{\alpha F}\right) \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}}\right) \quad (Ec. 3)$$

La pérdida de calor en la pila de combustible se puede obtener a partir de la energía liberada de la reacción [33]:

$$q = \left(\frac{\Delta H_r}{nF} - V_{pila}\right) \cdot i \cdot \text{área pila} \cdot n^o \text{ celdas} \quad (Ec. 4)$$



En este trabajo hemos simulado la pila en Hysys® como un reactor de conversión en el que se detallan las reacciones de la pila, seguido de un cooler donde se disipa calor de la pila y un splitter en el que sepáramos las corrientes del ánodo y del cátodo (ver Anexo II).

La pérdida de calor en la pila la calculamos como el calor disipado necesario para ajustar la temperatura de la corriente de salida de la pila a la temperatura de la misma. Para ello instalamos un cooler que calculará el calor disipado. El valor de este flujo de energía disipada se utiliza para precalentar una corriente de agua fresca a 20 °C que posteriormente se llevará al reformador.

Estas ecuaciones y parámetros se basan en ajustes en datos obtenidos en los experimentos realizados con una pila real por los autores [34-37] a una temperatura de pila entre 120°C a 200°C, ratio estequiométrico en el cátodo entre 2 y 5 y concentraciones de CO desde 0.1% a 10%. En estos estudios detectaron que a una concentración de 10% de CO la pila sufre una degradación permanente para temperaturas superiores a 180°C.

Diferentes estudios con pilas donde el sistema de membrana (MEA: Membrane Assembly) incorpora una membrana de PBI fabricada por BASF determinaron un valor límite aceptable del 3 % de CO [20]. En efecto, la primera pila comercial HTPEM a baja presión (Serenus 90cell stack de Serenergy®, con un área de celda de 45,16 cm²) estableció este valor como límite de operación.

No obstante, hay que tener en cuenta que cuanto mayor es el valor de la concentración de CO en la alimentación a la pila, menor es el voltaje suministrado. Por ello, para este trabajo, se ha considerado una concentración máxima de CO de 2 % (20.000 ppm).

Un parámetro fundamental de la pila de combustible es la potencia de diseño. En este caso, tratándose de un sistema micro-CHP, se ha considerado un valor bajo y se ha diseñado la pila para una potencia de 1 kW.

Según los parámetros utilizados, para valores de densidad de corriente máximos habituales (0,75 A/cm²) y con el valor de concentración límite de CO en el 2 %, se ha calculado que con 65 celdas es suficiente para conseguir la potencia requerida de 1 kW, a una temperatura de trabajo de pila de 180°C.



6.1.1. Modelado del separador (splitter) de las corrientes de salida de la pila

Como AspenOne Hysys® no nos permite detallar dos corrientes gaseosas de salida de la pila de combustible, hemos de instalar un splitter a la salida de la pila que separe las corrientes del cátodo y del ánodo (ver Anexo II). Las corrientes quedan de la siguiente manera:

- Corriente salida ánodo: H_2 , CO_2 , CO y toda el agua proveniente del reformador. Esta corriente la llevamos a los combustores para aprovechar el hidrógeno que contiene.
- Corriente salida cátodo: N_2 , O_2 y toda el agua generada en la pila.

6.2. Modelado del reformador

El proceso de reformado de un combustible se define como la conversión del combustible, líquido o sólido, en un gas (hidrógeno) que pueda ser empleado en las reacciones que tienen lugar en el ánodo de una pila de combustible. El reformado es el método más utilizado en la actualidad para la producción de hidrógeno, suponiendo aproximadamente un 96% de la producción total [38].

Entre los procesos de obtención de H_2 a partir de glicerol, encontramos:

- Reformado con vapor (endotérmico, $T > 400^\circ C$).
- Reformado en fase líquida (altas presiones, $T < 300^\circ C$, se evita tener que vaporizar grandes cantidades de agua).
- Reformado mediante Oxidación Parcial o Gasificación (con o sin catalizador, $T \approx 1000^\circ C$).
- Reformado autotérmico (oxidación parcial + reformado con vapor, $550^\circ C < T < 850^\circ C$).
- Reformado con agua supercrítica (muy alta presión, $T > 374^\circ C$)
- Conversión fotocatalítica ($T \approx 25^\circ C$)

De los métodos más utilizados para reformado de combustible, se propone el de reformado catalítico con vapor de agua para la generación de hidrógeno a partir del glicerol. Varios autores [39-41] coinciden en afirmar que el reformado con vapor de agua es el procedimiento más efectivo para producir hidrógeno a partir de este polialcohol.

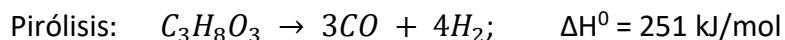


El reformado de glicerol con vapor de agua puede llevarse a cabo a presión atmosférica, lo que favorece la selectividad a hidrógeno comparada a la obtenida con el reformado en fase acuosa.

6.2.1. Reformado de glicerol con vapor de agua

El reformado catalítico con vapor de agua es el método más común en la industria química para producir hidrógeno gas de síntesis a partir glicerol [42]. En este proceso el glicerol es inyectado junto con vapor de agua. Operamos con un exceso de agua para asegurarnos de que la reacción llega hasta el final y se consume todo el combustible, de esta forma también se evita la formación de hollín.

En el reactor de reformado con vapor, además de la reacción de reformado, tiene lugar una reacción exotérmica en equilibrio en la que parte del CO producido reacciona con el vapor de agua para dar CO₂ e hidrógeno:

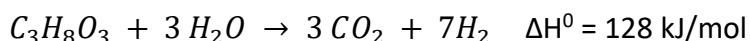


En ausencia de vapor de agua se puede obtener gas de síntesis mediante pirolisis (calentamiento en ausencia de aire y agua).

La formulación general en el reformado con vapor de agua se corresponde con la siguiente ecuación:



Dónde x abarca un intervalo de 0 a 3. Basándose en la estequiometría, la pirólisis ocurre cuando x=0, mientras que el reformado de glicerol a hidrógeno domina si x=3:



Aún así, se tiene que cumplir el equilibrio de WGS, desplazado hacia la derecha a temperaturas bajas. Por ello, siempre existirá cierta cantidad de CO en el gas producto.

El reformado de glicerol con vapor de agua normalmente se lleva a cabo en fase gaseosa a presión atmosférica. El proceso global de reformado es endotérmico, lo que implica una absorción de energía y es favorecido a altas temperaturas. El glicerol reacciona con el vapor de agua para romper los enlaces H-C y C-C, en presencia de un



catalizador, para producir hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. El uso de un catalizador dirige la reacción hacia la producción de hidrógeno. Requiere un aporte de calor severo, tanto para vaporizar los reactivos como para satisfacer la demanda energética del proceso. En nuestro caso se aporta a través de un combustor que también (por simplicidad en cuanto a fuentes de suministro) empleará glicerol como combustible.

Los principales factores que afectan a la producción de hidrógeno en el proceso de reformado del glicerol con vapor de agua son: temperatura, presión, relación molar agua/glicerol en la alimentación y el caudal de alimentación. En base al análisis de estas variables y la minimización de la energía libre de Gibbs, hay varios autores [43-45] que coinciden en que las condiciones óptimas de operación son:

- Elevada temperatura $T > 627^{\circ}\text{C}$ (900 K)
- Presión atmosférica

Bajo estas condiciones se maximiza la producción de hidrógeno.

De acuerdo a la reacción de reformado mencionada en este apartado, la relación estequiométrica λ_e (agua/glicerol) = 3. Para este trabajo se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones en el modelado del reformador:

- Se ha modelado y simulado el reactor de reformado en HYSY mediante el reactor ideal tipo “Gibbs” (ver Anexo II). Éste considera que se alcanza el equilibrio termodinámico, minimizando la energía libre de Gibbs. Los resultados de composición de gases de la corriente de salida serán, por tanto, los correspondientes al equilibrio en función de la temperatura y la presión de trabajo. Por tanto, el hidrógeno producido será el máximo alcanzable termodinámicamente. Igual que el monóxido de carbono será el mínimo alcanzable termodinámicamente
- En nuestro caso, el flujo de agua a la entrada del reformador vendrá determinado por la concentración de CO a la salida del mismo, para evitar una concentración de CO a la entrada de la pila superior al 2% como se ha estipulado anteriormente.
- La presión de trabajo es la presión atmosférica.
- El flujo de glicerol a reformador viene determinado por la cantidad de hidrógeno necesario introducir a la pila para obtener 1kW de potencia, teniendo en cuenta que la pila trabaja con un factor de utilización del 90% (es decir, se consume el 90 % del hidrógeno alimentado a la pila).
- Como caso adicional a este proyecto, se ha incluido el metano como componente en la simulación de Hysys para comprobar si en el reformador de



Gibbs se producía metano como producto. Hemos comprobado que no se produce metanación (reacción de CO ó CO₂ con hidrógeno para dar metano) en el reformado del glicerol.

- Al analizar el reformado de glicerol se encuentra un amplio abanico de catalizadores empleados, algunos basados en platino y otros en metales nobles, sin embargo el uso de estas especies activas lo encarece considerablemente.

6.3. Modelado de los combustores

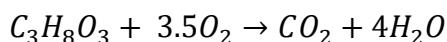
El aporte de calor necesario en nuestro reformador se conseguirá quemando una cantidad extra de glicerol. En la instalación se utilizarán dos combustores en serie:

- Con el primer combustor conseguimos el aporte de calor necesario en el reformador y además calentar la corriente de glicerol a la entrada del reformador.
- Con el segundo combustor calentaremos la corriente de entrada de agua al reformador.

Cada combustor tiene su línea de alimentación de glicerol. El flujo de combustible individual se establece mediante un módulo Ajuste (“Adjust”), en función de la temperatura de salida del gas tras el cambiador posterior al combustor (ver Anexo II). Esta temperatura se ajusta como máximo a 20 °C por encima de la temperatura de entrada al cambiador de la corriente fría (glicerol en el cambiador 1 y vapor en el cambiador 2). Ello atiende al valor recomendado de diferencia de temperaturas entre las corrientes que se cruzan en los cambiadores (ver apartado 6.4). Con este procedimiento, se limita al máximo el flujo de glicerol gastado, maximizando (en este aspecto concreto) el rendimiento energético del sistema.

Ambos combustores serán catalíticos para evitar llama y temperaturas demasiado elevadas. El glicerol arde bien, pero debe ser quemado a temperaturas suficientemente elevadas para que no se produzcan humos tóxicos con acroleína, que se forman principalmente entre los 200°C y 300°C. Según nuestras condiciones queda descartada la posibilidad de formación de acroleína, puesto que estamos trabajando por encima de 500°C.

La relación estequiométrica (λ_e) aire/glicerol en los combustores viene determinada por la reacción de combustión con O₂:





La relación molar λ_e (aire/glicerol) se define como los moles necesarios de aire para quemar un mol de glicerol.

$$\text{moles aire} = \frac{\text{moles } O_2}{0.21} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\lambda_e \text{ (aire/glicerol)} = 16,66$$

En este caso se utilizará un exceso de aire $\lambda = 1.4 * \lambda_e = 23,3$

6.4. Modelado de los intercambiadores

Se modelan los intercambiadores de manera que como mínimo haya una diferencia de temperatura entre la entrada de la corriente fría y la salida de la corriente caliente de 20°C, según se recomienda para intercambiadores de calor en la industria química y de procesos [46]. En el modelo de HYSYS se ha utilizado los clásicos cambiadores de carcasa y tubos para simular los equipos de intercambio de calor donde ha sido necesario. No se ha realizado diseño en profundidad en ningún caso, limitándose el estudio a determinar la viabilidad de cada proceso de intercambio de calor individual.

6.5. Agua caliente sanitaria (ACS)

Se obtiene ACS enfriando la corriente de salida de los combustores con una corriente de agua a 20°C. Esta corriente de agua es calentada hasta 60°C [47]. El flujo de agua (ACS) obtenido es el necesario para enfriar la salida de combustores a la temperatura fijada de 40°C.

6.6. Ajustes de la instalación

Se han incluido varios ajustes (ADJ) en la instalación Hysys:

- ADJ Glicerol a reformador: ajusta la corriente de alimentación de glicerol a reformador para que a la salida del mismo tengamos el H₂ necesario para la pila (la cual sabemos que trabaja con una eficiencia del 90%).

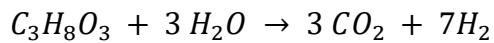


- ADJ Q REFORMADOR: ajusta el calor necesario aportar al reformador para obtener la temperatura deseada de reformado.
- ADJ Q DISIPADO: ajusta el calor necesario disipar a la pila para obtener la temperatura de pila deseada.
- ADJ GLICEROL A COMB1: como ya se ha indicado, ajusta la cantidad de glicerol necesaria alimentar al combustor 1 para calentar la corriente de glicerol que va a reformador.
- ADJ GLICEROL A COMB 2: ajusta la cantidad de glicerol necesaria alimentar al combustor 2 para calentar la corriente de agua que va a reformador.
- ADJ 1: ajusta la cantidad de agua necesaria para enfriar la corriente de salida de combustores. De esta corriente obtendrá el agua caliente sanitaria (ACS) de la instalación.
- ADJ CO: ajusta el flujo de entrada de agua a reformador para que la concentración de CO a la entrada de la pila sea inferior al 2%.
- ADJ θ_{H_2} y ADJ θ_{CO} donde θ_{H_2} y θ_{CO} expresan la fracción de la superficie activa del catalizador de platino cubierta por moléculas de H₂ y CO adsorbidas respectivamente y para calcular estos valores se ajustan las ecuaciones 10 y 11 del Anexo I a 0.

6.7. Cálculo de rendimientos

Tenemos en cuenta varios rendimientos de la instalación:

- **Rendimiento a hidrógeno.** El hidrógeno máximo que se podría obtener viene limitado por el generado a partir de la siguiente reacción de reformado de glicerol:





El rendimiento a H₂ se calcula de la siguiente manera:

$$Rto_{H_2} = \frac{\dot{H}_{2producido}}{7 * (C_3\dot{H}_8O_3)_r} * 100 \quad (Ec. 6)$$

Donde:

- $\dot{H}_{2producido}$ es el flujo total de H₂ obtenido en el reformador (gmol/h)
- $(C_3\dot{H}_8O_3)_r$ es el caudal de glicerol alimentado al reformador (gmol/h)

Sin embargo, no todo el hidrógeno que entra a la pila reacciona. El hidrógeno que no ha reaccionado se puede reciclar al primer combustor para quemarlo y aportar más calor al reformador, aumentando la eficiencia de la instalación.

- **Rendimiento térmico:**

$$\eta_{térmico} = \frac{\Delta H_{HX_{ACS}}}{C_3\dot{H}_8O_3 * PCI_{C_3H_8O_3}} \quad (Ec. 7)$$

Donde:

- $\Delta H_{HX_{ACS}}$ es el flujo de calor total absorbido por la corriente de agua fría calentada a 60°C (ACS) (J/h)
- $C_3\dot{H}_8O_3$ es el caudal total de glicerol alimentado a la instalación (gmol/h)
- $PCI_{C_3H_8O_3}$ es el poder calorífico inferior del glicerol (J/gmol)

- **Rendimiento eléctrico:**

$$\eta_{eléctrico} = \frac{\dot{Q}_{electricidad}}{C_3\dot{H}_8O_3 * PCI_{C_3H_8O_3}} \quad (Ec. 8)$$

- $\dot{Q}_{electricidad}$ es la potencia generada en la pila. (J/h)



- **Rendimiento total:**

$$\eta_{total} = \eta_{térmico} + \eta_{eléctrico} = \frac{\Delta H_{HX_{ACS}} + \dot{Q}_{electricidad}}{C_3\dot{H}_8O_3 * PCI_{C_3H_8O_3}} \quad Ecuación\ 7$$

- **Rendimiento pila**

$$\eta_{pila} = \frac{\dot{Q}_{electricidad}}{\dot{H}_{2_{pila}} * PCI_{H_2}}$$

Donde:

- $\dot{H}_{2_{pila}}$ es el caudal de hidrógeno introducido a la pila.(gmol/h)
- PCI_{H_2} es el poder calorífico inferior del hidrógeno.(J/gmol)

6.8. Esquema final de la instalación

Como resultado final y, teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, se ha diseñado en Hysys la instalación mostrada en la Figura 7.

La instalación consta de un reformador, dos combustores, una pila de combustible (simulada con un reactor de conversión + un cooler + splitter), diez intercambiadores, dos entradas de glicerol (alimentación para reformador y para combustores), dos entradas de aire (alimentación para combustores y para pila), tres entradas de agua (alimentación reformador, agua para disipar calor de pila, y agua para obtención de ACS) y diez ajustes. A todo ello hay que añadirle las tablas necesarias para realizar todos los cálculos de la pila, cálculos de alimentaciones y distribución de corrientes en splitter.

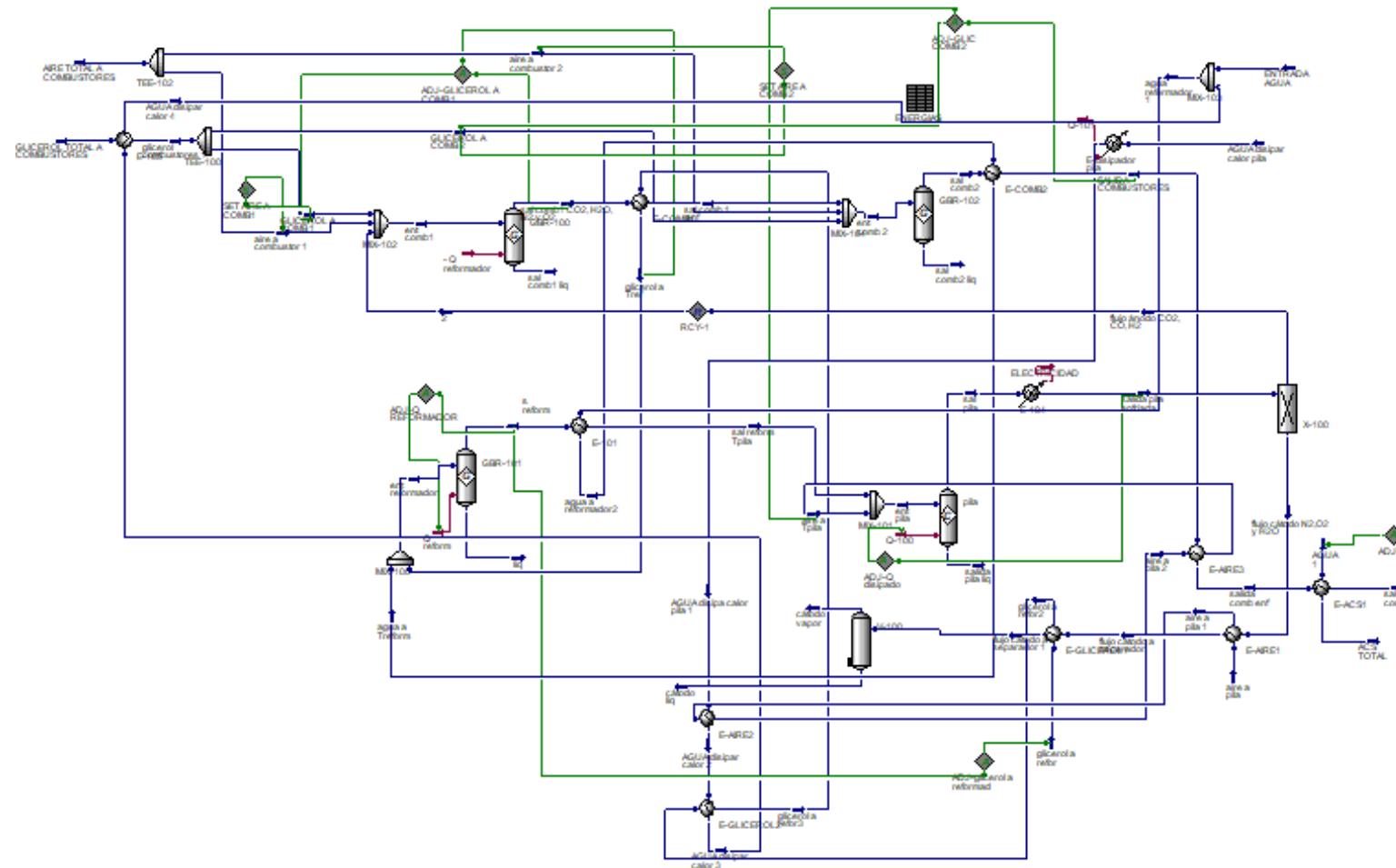


Figura 7: Instalación en Hysys del sistema micro CHP con pila HTPEMFC

7. Resultados

En este estudio hemos utilizado el glicerol como combustible para la producción de hidrógeno mediante un proceso de reformado en el que se reduce el contenido de monóxido de carbono a la salida del reformador por debajo del 2% con un exceso de agua. Con este hidrógeno se alimenta una pila HTPEM para la obtención de 1 kW de potencia eléctrica y agua caliente sanitaria.

Se trabaja con unos parámetros fijos de pila:

- Potencia eléctrica de pila= 1 kW_e
- A_{celda} = 45,16 cm²
- Nº celdas = 65
- Factor de utilización de pila= 90%

Veremos la influencia de varios parámetros en la instalación.

7.1. Estudio de la influencia de la temperatura de reformado

Para una temperatura de pila fijada en 180°C, vamos modificando la temperatura del reformador ($T_{reformador}$) entre 525° y 800°C. Veremos su influencia sobre diversos parámetros de la instalación como son: el consumo de glicerol, el rendimiento de la instalación, el rendimiento a hidrógeno en el reformador, relación agua/glicerol en el reformador y ACS obtenida.

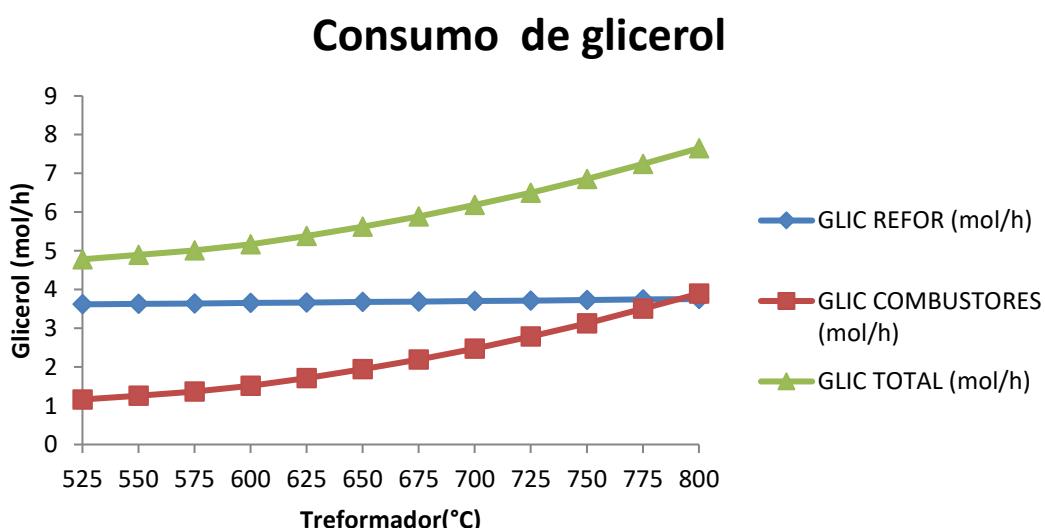
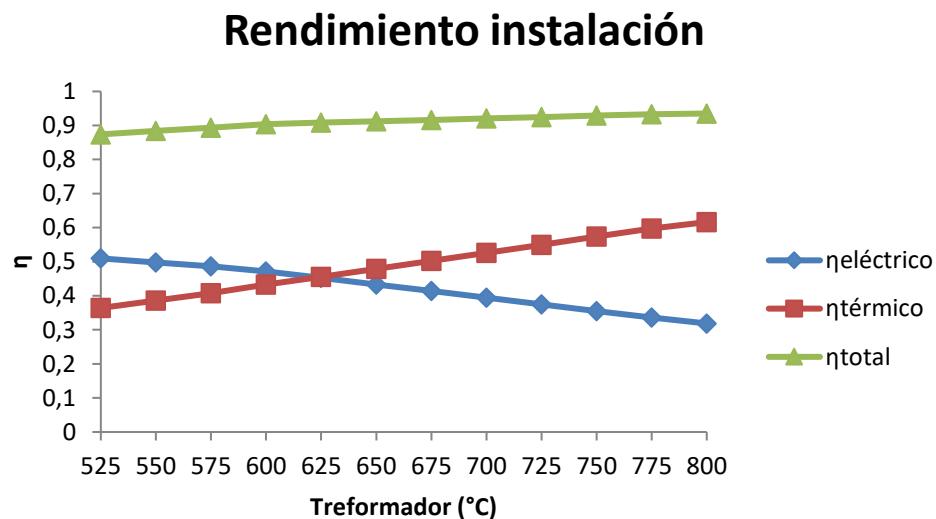
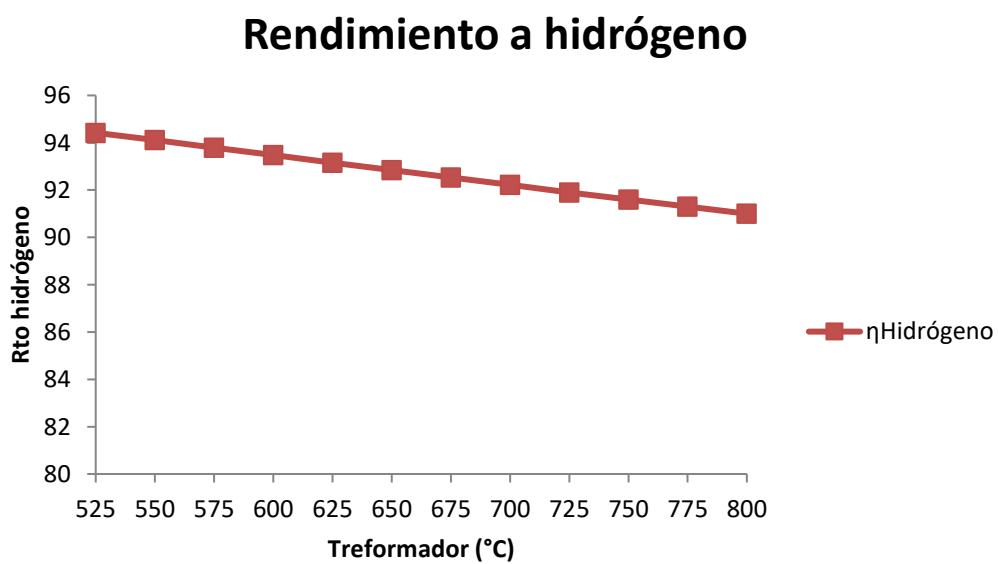


Figura 8: Consumo de glicerol de la instalación

Figura 9: Rendimiento de la instalaciónFigura 10 : Rendimiento a hidrógeno en el reformador

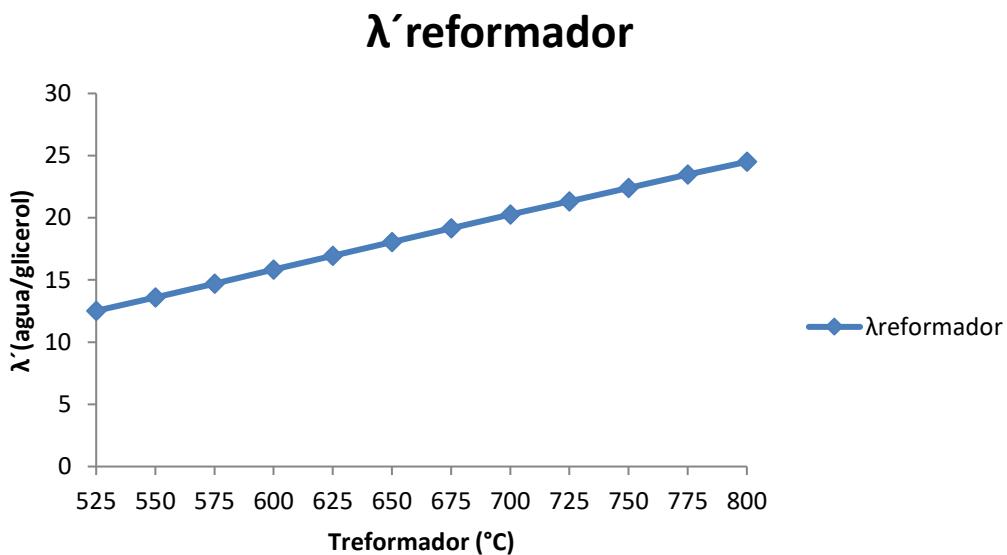


Figura 11: λ' (agua/glicerol) a reformador

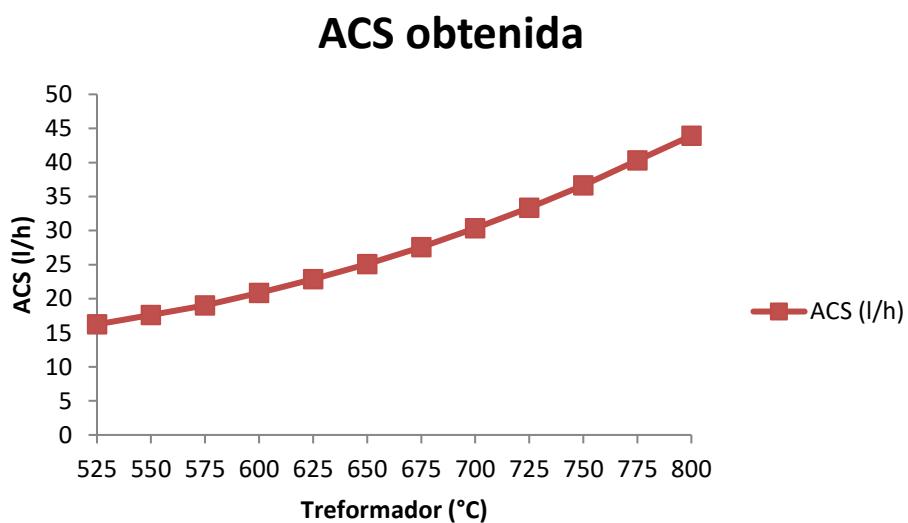


Figura 12: Obtención de ACS

Un aumento en la temperatura de reformado implica mayor consumo de glicerol en su mayor parte debido a su consumo en los combustores provocado por la necesidad de quemar mayor cantidad de combustible para poder calentar las corrientes de alimentación, de agua y glicerol, hasta la temperatura de reformado. Observamos que a partir de 650°C el consumo se dispara notablemente (figura 8). Además aumenta el



calor necesario aportar al reformador, el cual es proporcionado por el combustor, ésto implica un incremento en el flujo de aire necesario alimentar al primer combustor.

El rendimiento eléctrico disminuye con el aumento de la temperatura de reformado, sin embargo aumenta considerablemente el rendimiento térmico (figura 9). Ello implica un aumento de la cantidad de ACS obtenida (figura 12), sin embargo las cantidades obtenidas para todas las temperaturas de reformado, superan con creces las necesidades de consumo para una vivienda con cuatro habitantes, por lo que no nos resulta un parámetro condicionante [47].

Un aumento en la temperatura de reformado implica un mayor consumo de glicerol (reacción endotérmica), para un flujo de H₂ fijo requerido por la pila (23,92 mol/h), por lo que el rendimiento a H₂ disminuye (figura 10). Además el ratio agua/glicerol (λ') aumenta (figura 11), lo que supone un mayor flujo de agua al reformador.

Como temperatura de reformado elegimos 650°C ya que combina elevada conversión de glicerol a hidrógeno, consumo de glicerol aceptable, buenos rendimientos de la instalación (se prioriza obtener un elevado rendimiento eléctrico frente al térmico), un consumo adecuado de agua en el reformador y un aporte de calor al reformador no demasiado elevado.

7.2. Estudio de la influencia de la temperatura de operación de pila

Tomamos 650°C como temperatura de reformado. La pila HTPEM empieza a trabajar a partir de 100°C, idealmente a partir de 120°C hasta 200°C. Es en este rango en el que estudiaremos el comportamiento de nuestra instalación. Temperaturas superiores nos darían un voltaje superior pero una vida de pila más corta.

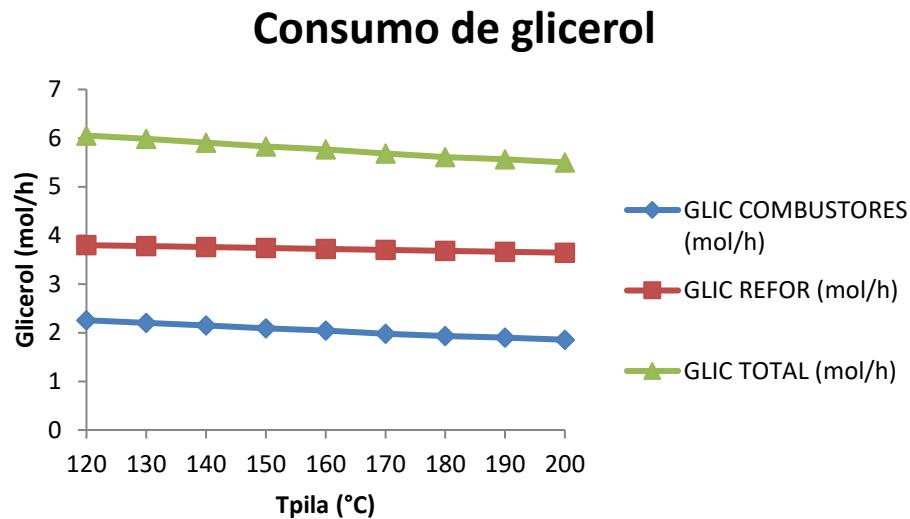


Figura 13: Consumo de glicerol de la instalación

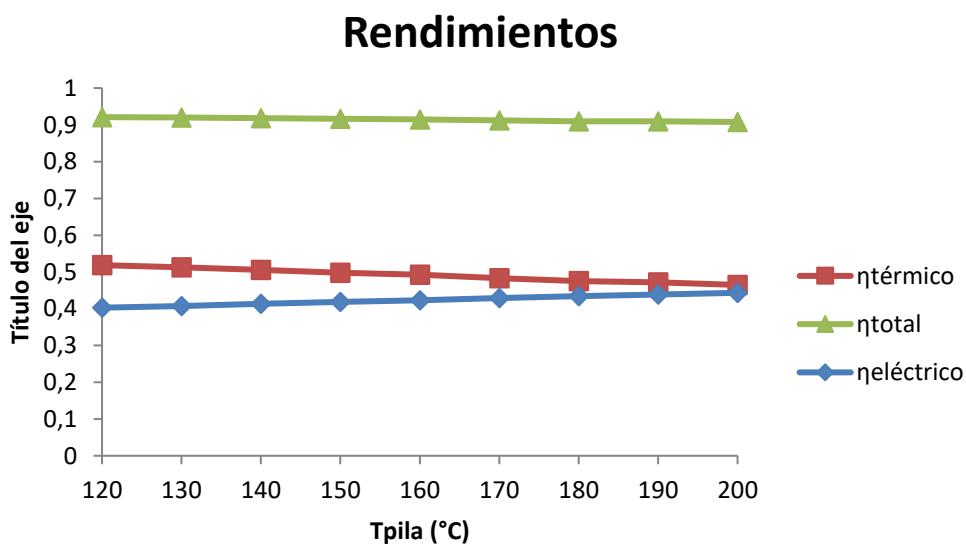


Figura 14: Rendimiento de la instalación

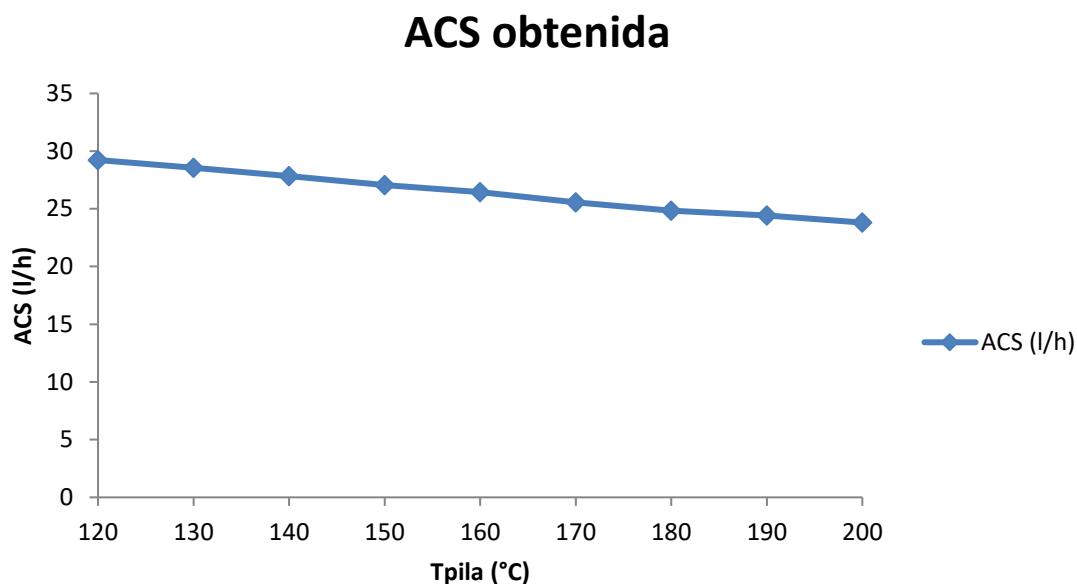


Figura 15: Aqua caliente sanitaria producida

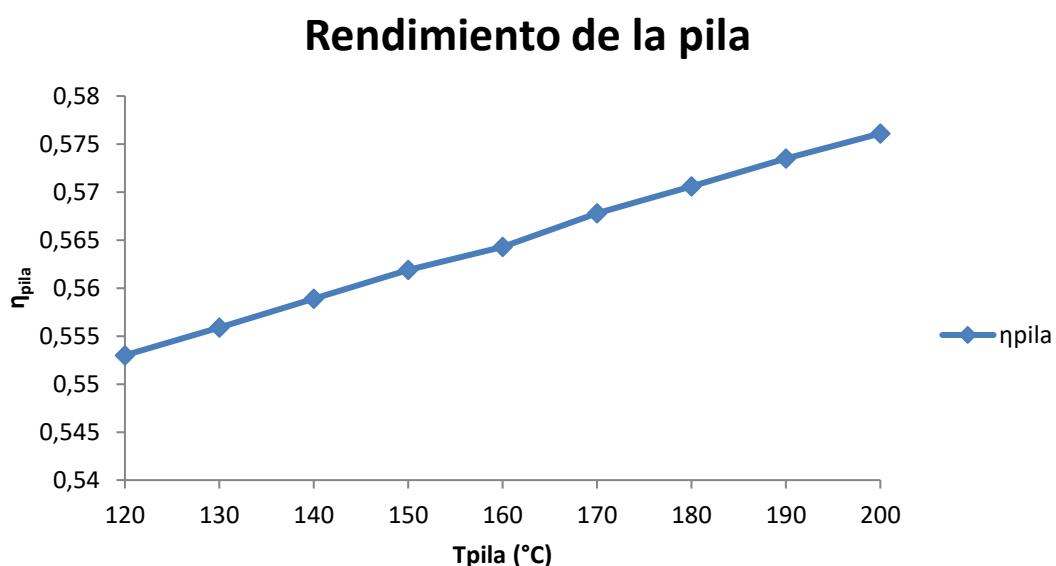


Figura 16: Rendimiento de la pila

Aire a combustores

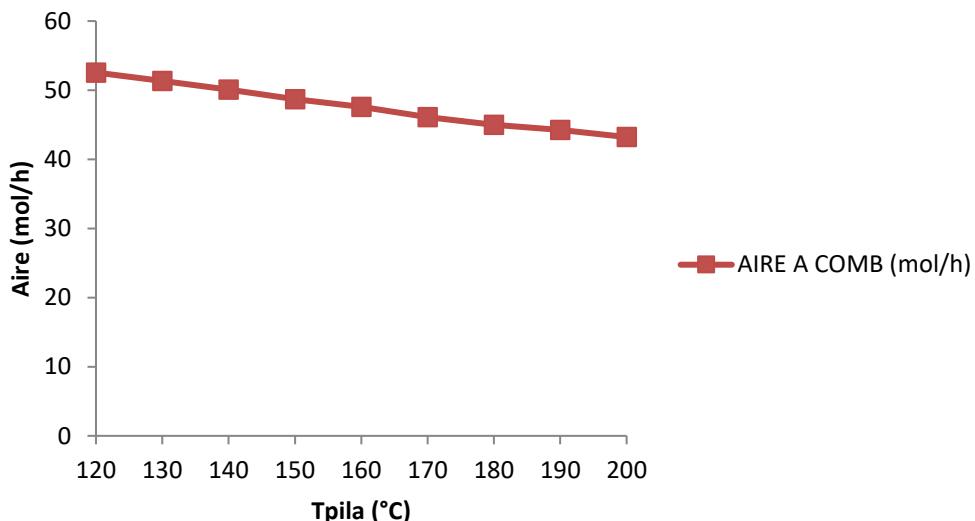


Figura 17: Flujo de aire a combustores

Pérdidas en pila

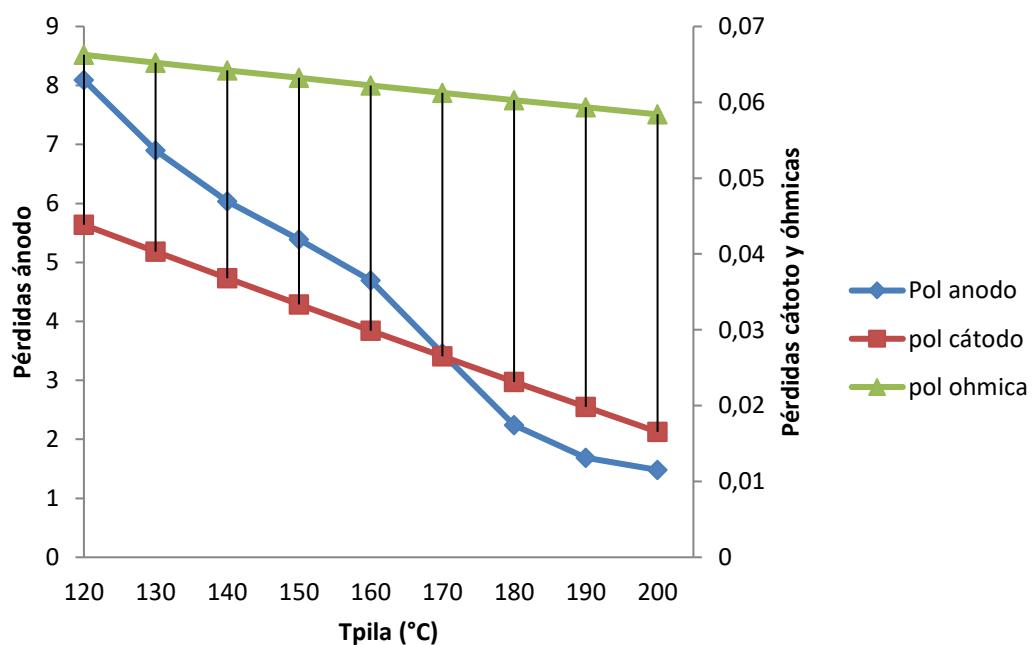


Figura 18: Pérdidas en la pila

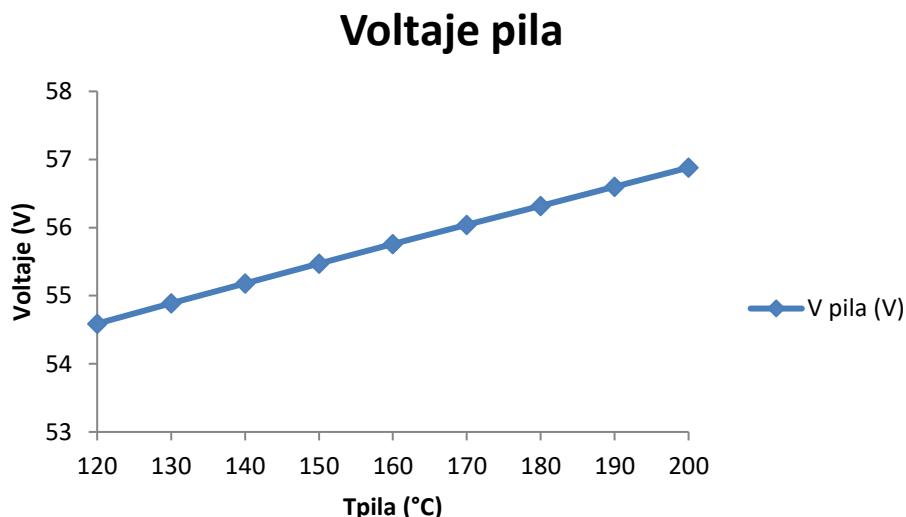


Figura 19: Voltaje de pila

El rendimiento termodinámico de la pila de combustible depende de la tensión de salida y siempre es inferior al 100%. Incluso en condiciones isotérmicas y reversibles (ideales), no puede convertirse la totalidad de la energía térmica en energía eléctrica, pues siempre se produce una pequeña pérdida de calor. Por esta razón, a priori, conviene trabajar a una temperatura lo más baja posible para obtener una tensión elevada y así un alto rendimiento (eficiencia) como puede observarse en la figura 14. Sin embargo, para alcanzar densidades de potencia elevadas es necesario que las densidades de corriente (para un voltaje constante) sean lo más alta posible. Esto lo conseguimos aumentando la temperatura de operación de la pila para disminuir las pérdidas en los electrodos (sobrepotenciales) y en el electrolito (resistencia óhmica) como observamos en la figura 18.

Un aumento en la temperatura de la pila supone un consumo menor de glicerol, tanto en el reformador como en los combustores (figura 13) lo que implica un menor consumo de aire en los combustores (figura 17); sin embargo, se obtiene menor flujo de agua caliente sanitaria (figura 15), sin embargo en todos los casos se obtiene exceso de ACS si se estima un consumo energético de ACS, según certificado energético, de 28 litros por persona y día [47].



8. Conclusiones

En este proyecto se ha modelizado un sistema micro-CHP con pila polimérica de combustible de alta temperatura para la producción de electricidad y agua caliente sanitaria a partir de glicerol como combustible.

El glicerol, obtenido como subproducto en la producción de biodiesel, se utiliza para la obtención de hidrógeno que sirve como combustible de una pila HTPEM.

La pila utilizada para la producción de 1 kW de potencia eléctrica consta de 65 celdas y un área de celda de 45,16 cm², un factor de utilización del 90% y tiene la limitación de poder trabajar con concentraciones de CO de 20.000 ppm

Se ha estudiado la influencia de dos parámetros de la instalación como son la temperatura de reformado y la temperatura de pila.

Un incremento en la temperatura de reformado supone mayor consumo de glicerol, de agua y de aire, por lo que el rendimiento eléctrico disminuye; sin embargo es preciso mantener temperaturas elevadas para favorecer la cinética de reacción y evitar la formación de humos tóxicos en acroleína y la formación de depósitos carbonosos.

Un incremento en la temperatura de pila supone un menor consumo de glicerol, de agua y de aire, menores pérdidas y mejor rendimiento; sin embargo se obtiene menor cantidad de ACS y la degradación de la pila es mayor, por lo que tiene una vida menor.

Dependerá de los requerimientos de la instalación elegir unas condiciones u otras.

Como conclusión final se puede decir que la simulación permite obtener resultados aceptables comparables a situaciones reales que permiten, tras un estudio más exhaustivo, la construcción de un prototipo.

9. Líneas futuras de trabajo

Como línea complementaria a este trabajo ya se están realizando nuevos proyectos con otros hidrocarburos como posibles combustibles de reformado, utilizando la misma pila HTPEM de 1 kW o a diferentes valores de potencia nominal.

Además sería interesante realizar un análisis económico de esta instalación en el que se estudiaría su viabilidad.



10. Bibliografía

- [1] G. Quispe, C.J.R. Coronado, JA Carvalho Jr, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. November 2013 27:475-493.
- [2] S. Shao, A. W. Shi, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong, Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts, *Fuel Processing Technology* 2014. 125: 1-7.
- [3] G. D. Berry y S. M. Aceves. La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial. *Acta Universitaria*. Vol. 16 no. 1 Enero-Abril 2006. p 5-13.
- [4] E.Romero-Pascual and J. Soler, Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(8): p. 4053-4059.
- [5] J. L. Ciudad. Cogeneración de Pequeña escala. Combustibles sostenibles del Siglo XXI p 213-216.
- [6] <http://aceee.org/> visitado el 10 de mayo de 2017.
- [7] Sistemas CHP <http://bibing.us.es/proyectos/abreproj/70549/fichero/Capitulo+3.pdf> visitado 15 de mayo de 2017.
- [8] E. Blasco Hedo. Directiva 2012/27/UE del Parlamento europeo y del consejo de 25 de octubre de 2012 relativa a la eficiencia energética, por la que se modifican las Directivas 2009/125/CE y 2010/30/UE, y por la que se derogan las Directivas 2004/8/CE y 2006/32/CE. (DO L 315 de 14 noviembre de 2012) *Actualidad Jurídica Ambiental*, Nº. 19 (Diciembre), 2012, p. 30-32.
- [9] Residential-scale fuel cell CHP. Cogeneration & On-Site Power Production may-june 2008.<http://www.decentralized-energy.com/articles/print/volume-9/issue-3/features/residential-scale-fuel-cell-chp-a-better-match-for-domestic-loads.html>, visitado de 27 de Julio de 2017
- [10] La tecnología micro-CHP y sus perspectivas de mercado <http://todoproductividad.blogspot.com.es/2008/07/la-tecnologia-micro-chp-y-sus.html> visitado el 15 de junio de 2017.
- [11] A. Pino Priego (2009) Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [12] Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. F. Barreras, A. Lozano www.energia2012.es. Visitado el 3 de junio de 2017.
- [13] E. González. Definición de criterios de diseño de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno producido con energías renovables. Seville: University of Seville; 2013.



[14] PEMFC Membrana de intercambio de protones

<https://pilascombustible.wordpress.com/conocimientos-basicos/tipos-de-pilas-de-combustible/pila-de-combustible-pefc/> visitado el 12 de junio de 2017.

[15] J.A. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero – López, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales – Vázquez, S. Borros y P. Gómez – Romero. Pilas de combustible de Membrana Polimérica. *AFINIDAD LXVIII*, 554, Julio – Agosto 2011 p. 246-258.

[16] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, and S. Kar, Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(7): p. 1909-1920.

[17] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, and S. Kar, Part two: Control of a novel HTPEM-based micro combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(7): p. 1921-1931.

[18] A.R. Korsgaard, R. Refshauge, H., M.P. Nielsen, M.Bang and S.K. Kaer. Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(1) p. 239-245.

[19] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Rmanathan, E. W. Choe, D. Rogers, T. Apple and B. C. Benicewicz, *Chem. Mater.*, 1, 5328 (2005).

[20] J. R. P. Jayakody, S. H. Chung, L. Duantino, H. Zhang, L. Xiao, B. C: Benicewicz and S. G. Grrenbaum, *J. Electrochim. Acta*, 41, 193 (1996).

[21] F.J Pinar Pérez. Desarrollo de las nuevas membranas poliméricas basadas en polibenzimidazol para su aplicación en celdas de combustible de alta temperatura. 2013 (<http://ruidera.uclm.es/>). Visitado el 20 d agosto de 2017.

[22] D.C. Seel, B. C. Benicewicz, L. Xiao and T. J. Schmidt. High-temperature polybenzimidazole based membranes. Fundamentals, Technology and Applications. *Handbook of Fuel Cells*. Volume 5 Chapter 19.

[23] P. Jannasch, *Curr. Opin. Colloid. In.*, 8, 96 (2003).

[24] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt and C. A. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L45 (1994).

[25] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. T. Lau, J.H. Lee. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 36: 813-43 (2011).

[26] Kaveh M, Nasri S, Hossein M.Electrical *Electrochemical Science*. 3314-26. (2012).

[27] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493 (2013).

[28] Ayoub, A. Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2671-2686 (2012).



- [29] Cirimina, C Della Pina, M. Rossi y M, Pagliaro, Understanding the glycerol market, *European Journal of Lipid Science and Technology.* 116, 1432-1439 (2014).
- [30] Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno.
<http://bibing.us.es/proyectos/abreproj/30127/fichero/Cap%C3%ADtulo+2+-+Produc%C3%B3n+de+Hidr%C3%B3geno.pdf>. Visitado el 13 de julio de 2017.
- [31] S. Authayanun, W. Wiyaratn, S. Assabumrunrat, A. Aspornwichanop. Theoretical analysis of a glycerol reforming and high-temperature PEMFC integrated system: Hydrogen production and system efficiency. *Fuel* 105 p: 345-352 (2013).
- [32] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, M. Bang, S.K. Kaer. Modelling of CO influence in PBI electrolyte PEM fuel cells. *Journal of the Proceedings of FuelCell2006.*
- [33] Fuel cell handbook. 7th ed. DOE; 2004. P. 2-8.
- [34] Korsgaard AR, Refshauge R, Nielsen MP, Bang V, Kaer SK. Experimental characterization and modelling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance. *J Power Sources* 2006; 162:239-45.
- [35] Korsgaard AR, Nielsen MP, Kaer SK. Part one: a novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33:1909-20.
- [36] Korsgaard AR, Nielsen MP, Kaer SK. Part two: control of a novel HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33:1921-31.
- [37] Arsali A, Nielsen MP, Kaer SK. Modelling and optimization of a 1 kW_e HT-PEMFC-based micro-CHP residential system. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 2470-81
- [38] Hidrógeno a partir del reformado de glicerina. M. L. Barbelli, I. N. Buffoni, F. Pompeo, G. F. Santori, N. N. Nichio.
<https://www.ing.unlp.edu.ar/sitio/investigacion/archivos/jornadas2011/iq05.pdf>
visitado el 20 de abril de 2017.
- [39] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management.* 50, 2600-2604 (2009).
- [40] Y. Lin, Catalytic valoration of glycerol to hydrogen and syngas. *Int J Hydrogen Energy.* 38, 2678-2700 (2013).
- [41] Y. Choi et al, Effect of N₂O-mediated calcinations on nickel species and the catalytic activity of nickel catalysts supported on Y-Al₂O₃ in the steam reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energy.* 36, 3844-3852 (2011).
- [42] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management.* 50, 2600-2604 (2009)
- [43] S. Adhikari et al, A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energy.* 32, 2875-2880 (2007).



- [44] S. Adhikari, S. Fernando, A. Haryanto, A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerine, *Energy Fuels.* 21, 2306-2310 (2007).
- [45] X. Wang, S. Li, H. Wang, B. Liu, X. Ma, thermodynamic Analysis of Glycerine Steam Reforming, *Energy Fuels.* 22, 4285-4291 (2008).
- [46] B. Linnhoff, et al User Guide on Process Integration for Efficient use of Energy. Icheme, 1982.
- [47] Documento básico HE. Ahorro de energía. Código técnico de edificación RD 314/2006, 17 de marzo. Ministerio de Fomento.