

## 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

### ANEXOS

Autor

**Samanta Ibarbuen Bellé**

Directores

Enrique Romero Pascual  
Jaime Soler Herrero

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2017



## ANEXOS

I. DETALLE DE MODELADO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....	3
II. DETALLE EN HYSYS DE EQUIPOS PRINCIPALES.....	9

## ANEXO I. DETALLE DE MODELADO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

Para el modelado de la pila partimos de la ecuación 1 en la que se tienen en cuenta los distintos tipos de pérdidas de potencial entre electrodos:

$$V_{celda} = V_o - \eta_{act} - \eta_{\Omega} - \eta_{dif} \quad \text{Ecuación 1.}$$

- Las **pérdidas de activación** están originadas por las lentas velocidades de reacción que se dan en los electrodos. Al igual que en una reacción química, los reactivos de una reacción electroquímica deben superar una energía de activación para que dicha reacción tenga lugar. Depende del material y la microestructura del electrocatalizador y de la actividad química de los reactantes.

Estas pérdidas suceden tanto en ánodo como en cátodo; sin embargo el sobrepotencial de activación del cátodo es dominante respecto al del ánodo y se expresa mediante la siguiente ecuación

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left( \frac{i + i_0}{i_0} \right) \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde:

- $i$  es la densidad de corriente de la pila
- $i_0$  se conoce como corriente de intercambio y se calcula con una ecuación específica
- $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga.
- $n$  es el número de electrones por molécula de  $H_2$  (en este caso  $n=4$ )

- Las **pérdidas óhmicas** están originadas por las resistencias eléctricas dentro de la pila (pérdidas entre la membrana y la capa del catalizador). Las pérdidas óhmicas engloban aquellas pérdidas de tensión originadas debido a la resistencia al paso de los iones que presenta la membrana y la resistencia que ofrecen los componentes de la celda al paso de los electrones.

Estas pérdidas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen del tipo de material utilizado, la geometría de la pila y la temperatura. Pueden describirse mediante la ley de Ohm:

$$\eta_{\Omega} = R_{\Omega} i \quad \text{Ecuación 3.}$$

Siendo:

- $R_{\Omega}$  la resistencia óhmica de la celda
- Los **sobrepotenciales o pérdidas difusionales o de concentración** (presentes en ánodo y cátodo) están relacionados con la velocidad de difusión de los iones hasta llegar a la superficie metálica y dependen fuertemente de la densidad de corriente y la estructura de los electrodos y las placas. Las pérdidas por difusión pueden reducirse aumentando la temperatura de la pila, ya que la velocidad de difusión de los iones crece con la temperatura. Por el contrario, también aumentará la velocidad de corrosión.

Se definen de la siguiente manera:

$$\eta_{dif} = \frac{R_{conc} * i}{\lambda - 1} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde:

- $\lambda$  es el ratio estequiométrico en el cátodo.

Teniendo en cuenta que las pérdidas de activación son dominantes en el cátodo, la ecuación 1 queda de la siguiente manera:

$$V_{celda} = V_0 - \left( \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left( \frac{i + i_0}{i_0} \right) + \frac{R_{conc} * i}{\lambda - 1} \right)_{\text{cátodo}} - R_{\Omega} i - \eta_{\text{ánodo}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Adicionalmente, varios parámetros de estas ecuaciones pueden expresarse en función de la temperatura:

$$\alpha = a_0 T + b_0 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$i_0 = a_3 e^{-b_3 T} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$R_{\Omega} = a_1 T + b_1 \quad \text{Ecuación 8}$$

$$R_{conc} = a_2 T + b_2 \quad \text{Ecuación}$$

Se utilizan estas expresiones en un rango de temperaturas de pila entre 120-180°C.

De los tipos de pérdidas existentes en una pila de combustible, las pérdidas por activación son las que representan un mayor grado de influencia, según se indica en la siguiente figura:

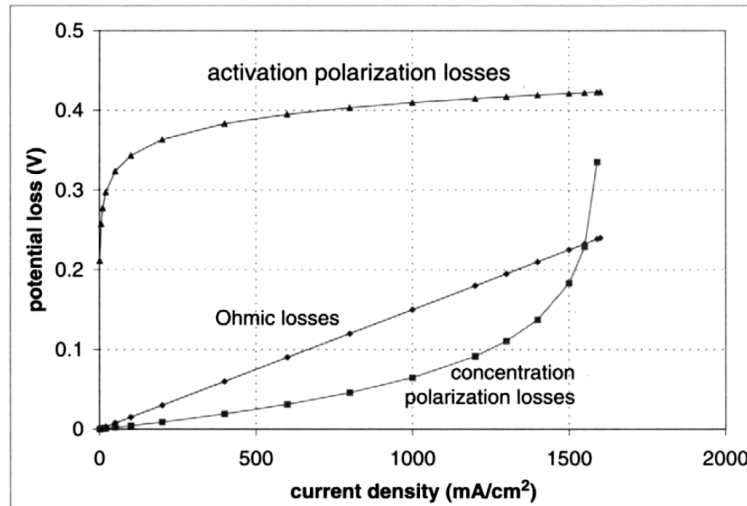


Figura 1: Tipos de pérdidas en pilas PEM

El modelo resultaría incompleto si no se tuviese en cuenta la influencia de la adsorción del CO y del CO<sub>2</sub> en el rendimiento de la pila. Para ello se consideran los siguientes 4 mecanismos:

1.  $CO + M \leftrightarrow M - CO$  Reacción 1.
2.  $H_2 + 2M \leftrightarrow 2(M - H)$  Reacción 2.
3.  $(M - H) \rightarrow H^+ + e^- + M$  Reacción 3.
4.  $H_2O + (M - CO) \rightarrow M + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$  Reacción 4.

Las reacciones 1 y 2 determinan los procesos de adsorción-desorción, la reacción 3 describe la oxidación electroquímica del hidrógeno adsorbido y la reacción 4 describe la oxidación del CO a CO<sub>2</sub>.

Las ecuaciones cinéticas siguientes 11 y 12 describen las ecuaciones cinéticas en el estado estacionario:

$$\rho \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = 0 = k_{fh} \cdot y_{H_2} \cdot p \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO})^n - b_{fh} \cdot k_{fh} \cdot \theta_{H_2}^n - i \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = 0 = k_{fc} \cdot y_{CO} \cdot p \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO})^n - b_{fc} \cdot k_{fc} \cdot \theta_{CO} - \frac{ik_{ec}\theta_{CO}}{2k_{eh}\theta_{H_2}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

- $\theta_{H_2}$  y  $\theta_{CO}$  expresan la superficie activa del catalizador de platino cubierta por moléculas de  $H_2$  y  $CO$  adsorbidas respectivamente
- $y_{H_2}$  es la fracción molar de hidrógeno sobre la superficie del catalizador (a la salida del reformador).
- $y_{CO_2}$  es la fracción molar de monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador (a la salida del reformador).
- El valor  $n$  se considerará 2, indicando que la etapa intermedia es de segundo orden en los sitios activos de catalizador.

Con las ecuaciones 10 y 11 obtendremos los valores de  $\theta_{H_2}$  y  $\theta_{CO}$ .

El sobrepotencial en el ánodo se relaciona con la densidad de corriente y la superficie cubierta por  $H_2$  según la cinética de Butler-Volmer con  $\alpha=0,5$ , lo que simplifica la ecuación de Butler-Volmer a la siguiente expresión:

$$\eta_a = \frac{RT_{pila}}{\alpha F} \operatorname{arcsinh} \left( \frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}} \right) \quad \text{Ecuación 12}$$

La ecuación 1 queda de la siguiente forma, teniendo en cuenta el sobrepotencial en el ánodo:

$$V_{celda} = V_0 - \left( \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left( \frac{i + i_0}{i_0} \right) + \frac{R_{conc} * i}{\lambda - 1} \right)_{\text{cátodo}} - R_{\Omega} i - \left( \frac{RT_{pila}}{\alpha F} \operatorname{arcsinh} \left( \frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}} \right) \right)_{\text{ánodo}}$$

Se asume que las constantes de velocidad dependen de la temperatura según la correlación de Arrhenius:

$$\text{Rate constant} = k * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

El voltaje total lo obtendremos multiplicando el voltaje en cada celda por el número total de celdas y la intensidad requerida.

TABLA 1. VALORES NUMÉRICOS

<b>MEMBRANA</b>		
Grosor membrana $t_{memb}$	$0,1 \times 10^{-3}$	m
<b>VALORES UTILIZADOS EN MODELO DE CÁTODO</b>		
Constante de transferencia de carga, $a_0$	$2,761 \times 10^{-3}$	1/K
Constante transferencia de carga, $b_0$	-0,9453	-
Constante de pérdida óhmica, $a_1$	$-1,667 \times 10^{-4}$	$\Omega / K$
Constante de pérdida óhmica, $b_1$	0,2289	$\Omega$
Constante de difusión, $a_2$	$-8,203 \times 10^{-4}$	$\Omega / K$
Constante de difusión, $b_2$	0,4306	$\Omega$
$a_3$	$33,3 \times 10^3$	A
$b_3$	-0,04368	-
Voltaje en circuito abierto, $V_o$	0,95	V
<b>FACTORES PRE-EXPONENCIALES UTILIZADOS EN MODELO DE CÁTODO</b>		
Velocidad desorción CO, $b_{fc}$	$8,817 \times 10^{12}$	bar
Velocidad desorción H <sub>2</sub> , $b_{fh}$	$2,038 \times 10^6$	bar
Velocidad electrooxidación CO, $k_{ec}$	$3,267 \times 10^{18}$	A /cm <sup>2</sup>
Velocidad electrooxidación H <sub>2</sub> , $k_{eh}$	25607	A /cm <sup>2</sup>
Velocidad adsorción CO, $k_{fc}$	94,08	A /cm <sup>2</sup> bar
Velocidad adsorción H <sub>2</sub> , $k_{fh}$	$2,743 \times 10^{24}$	A / cm <sup>2</sup> bar

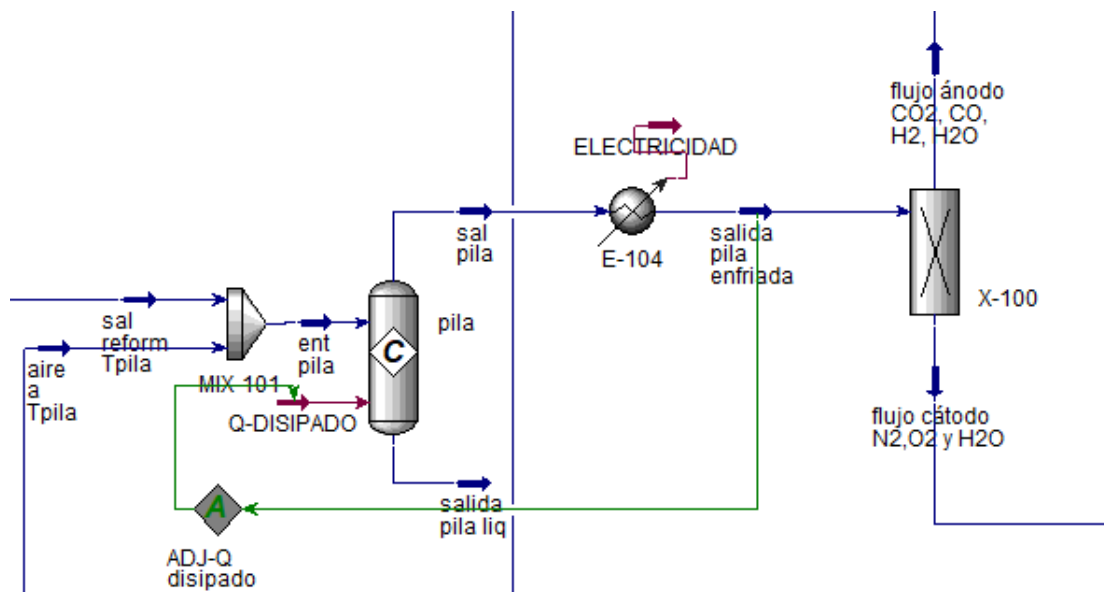
<b>VALORES ENERGÍA DE ACTIVACIÓN UTILIZADOS EN MODELO DE ÁNODO</b>		
Velocidad desorción CO, $E_{bfc}$	127513	kJ/kmol
Velocidad desorción H <sub>2</sub> , $E_{bfh}$	47904	kJ/kmol
Velocidad electrooxidación CO, $E_{kec}$	196829	kJ/kmol
Velocidad electrooxidación H <sub>2</sub> , $E_{keh}$	34777	kJ/kmol
Velocidad adsorción CO, $E_{kfc}$	19045	kJ/kmol
Velocidad adsorción H <sub>2</sub> , $E_{kfh}$	1,899 x10 <sup>5</sup>	kJ/kmol
<b>OTRAS CONSTANTES</b>		
Constante universal de los gases, R	8,3143	J/molK
Constante Faraday, F	96485	C/mol



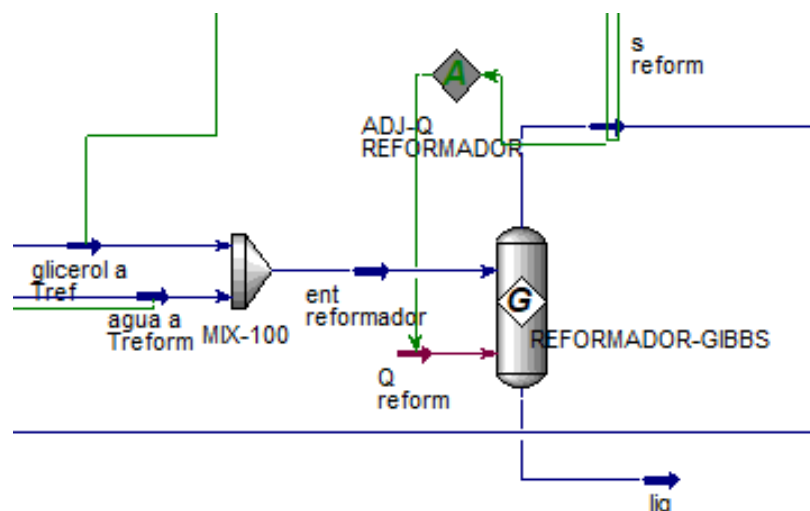
## ANEXO II. DETALLE EN HYSYS DE EQUIPOS PRINCIPALES

En este anexo se van a detallar los esquemas de los diferentes equipos utilizados y su simulación en AspenOne Hysys®

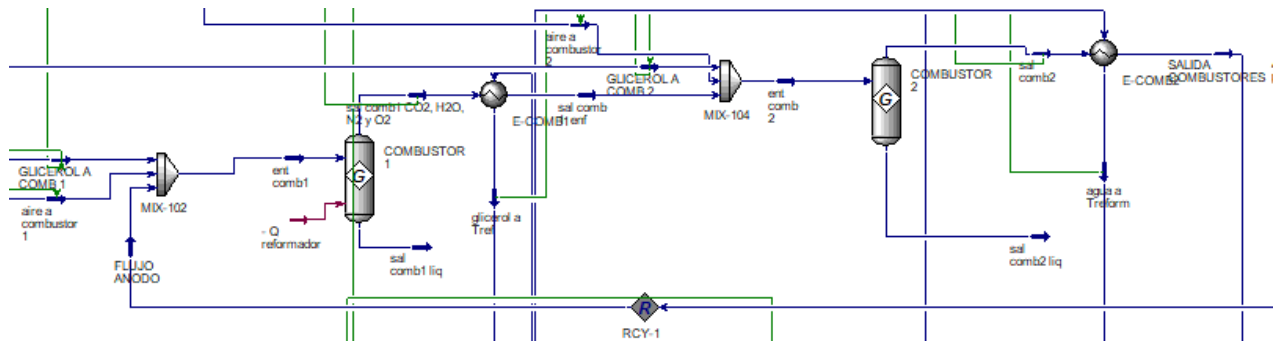
### A. Esquema de la Pila de Combustible



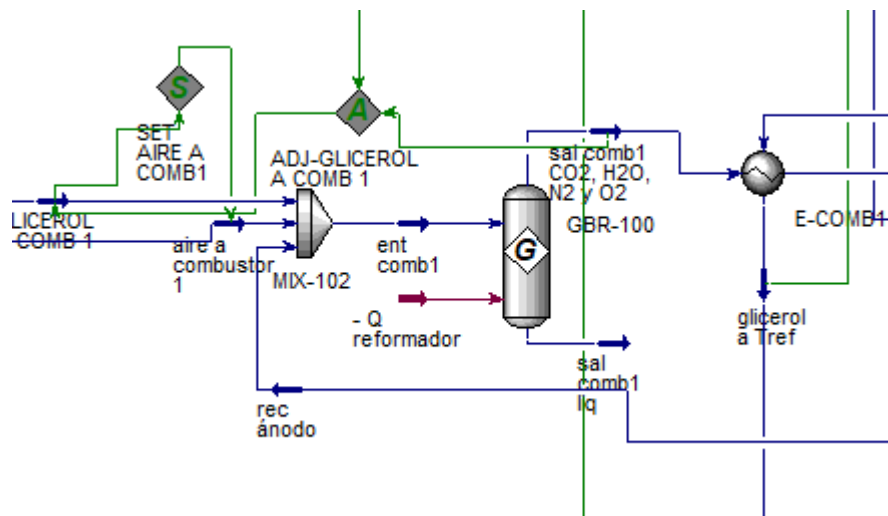
### B. Esquema de Reformador



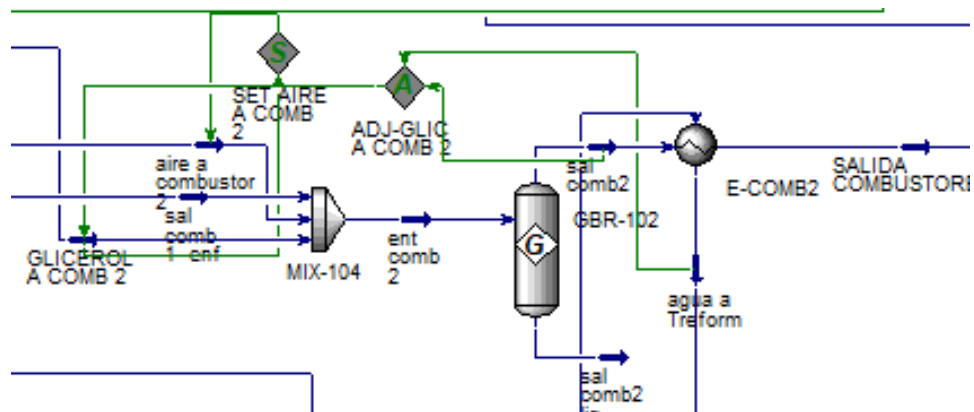
## C. Esquema de Combustores



### C.1. Esquema Combustor 1



## C.2. Esquema Combustor 2



## D. Esquema de un Intercambiador

