



Trabajo Fin de Grado

Modelado de un proceso de producción de electricidad y ACS alimentado con ciclohexano como portador de hidrógeno.

Modeling of a Combined Heat and Power (CHP) process with cyclohexene as a hydrogen carrier.

Autor

Laura Villacián Pascual

Directores

Enrique Romero Pascual

Jaime Soler Herrero

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Curso 2018/2019

Modelado de un proceso de producción de electricidad y ACS alimentado con ciclohexano como portador de hidrógeno.

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es simular un sistema de cogeneración de electricidad y calor (o en inglés Combined Heat and Power, CHP) utilizando ciclohexano como líquido portador de hidrógeno.

El proceso está formado por un reactor de flujo pistón, un combustor, una pila de tipo PEM de alta temperatura (HTPEM) y 6 intercambiadores de calor.

En el reactor de flujo pistón es donde tiene lugar la deshidrogenación del ciclohexano para dar hidrógeno. Este hidrógeno es transportado a la pila para producir la electricidad. Dado que la deshidrogenación es una reacción endotérmica, un combustor de GLP (Gas Licuado de Petróleo) es usado para aportar el calor necesario.

El reactor se ha configurado como un reactor de tipo flujo pistón, incorporando la cinética de la reacción química de deshidrogenación de ciclohexano. Las condiciones de simulación del reactor, por tanto, han sido lo más realistas posibles.

La pila de combustible es simulada a través de unos cálculos basados en bibliografía, sobre estudios que tienen el mismo tipo de pila (HTPEM), la cual tiene una serie de ventajas frente a las pilas PEM convencionales que operan a temperaturas bajas. A través de los intercambiadores de calor, la temperatura de los diferentes flujos puede ser ajustada, cruzando corrientes cálidas con frías, para integrar energéticamente el sistema sin tener que aportar más energía. El calor sobrante se utiliza para la obtención de agua caliente sanitaria. La simulación es realizada con AspenOne HYSYS®, un programa de simulación de procesos químicos. Este programa también nos permite hacer un análisis del proceso, de forma que podamos optimizarlo.

ÍNDICE GENERAL

MEMORIA

ANEXO I. CÁLCULOS REFERIDOS A LA PILA

ANEXO II. CALCULO DE LA CINETICA PARA EL REACTOR DE FLUJO PISTÓN.

ANEXO III. CALCULO DEL FLUJO MOLAR ÓPTIMO DE GLP

ANEXO IV. CALCULO DE LA TEMPERATURA DE PILA ÓPTIMA

ANEXO V. DISEÑO DE LA RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

ANEXO VI. EL PAPEL DEL CICLOHEXANO EN LA INDUSTRIA DEL HIDRÓGENO

ANEXO VII. UTILIZACIÓN DEL BENCENO: ASPECTOS A TENER EN CUENTA

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

Abreviaturas y definiciones.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Objetivo del proyecto.....	6
1.2 Justificación.....	6
1.3 Antecedentes.....	7
1.4 Alcance del proyecto.....	8
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
2.1 Pila de combustible de alta temperatura (HTPEM)	9
2.2 Sistema CHP.....	11
2.3 GLP como combustor	12
2.4 Ciclohexano como materia prima.....	13
3. SIMULACION CASO BASE.....	15
3.1 Combustión.....	16
3.2 Deshidrogenación.....	18
3.3 Pila de alta temperatura (HTPEM).....	20
4. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS.....	22
4.1 Pila de alta temperatura (HTPEM)	22
4.2 Reactor de flujo pistón.....	26
4.3 Combustor.....	26
4.4 Intercambiadores de calor.....	27
5. PRESUPUESTO PRELIMINAR DE LA PILA.....	28
6. CONCLUSIONES.....	30
NOTAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

Abreviaturas

ACS: Agua caliente sanitaria

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

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

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

GLP (del inglés *Gas Liquid Processing*): Gas licuado del petróleo.

LOHC (del inglés *Liquid Organic Hydrogen Carrier*): Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno

Definiciones

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

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

Elastómero: tipos de compuestos que incluyen no metales en su composición y muestran un comportamiento elástico.

1. INTRODUCCION

1.1 OBJETIVO DEL PROYECTO

Este trabajo tiene como finalidad la realización de una simulación y un diseño básico de un sistema de cogeneración de electricidad (10 kW de potencia) y de agua caliente sanitaria (ACS) utilizando ciclohexano como liquido portador de hidrógeno. Este trabajo podrá servir posteriormente como estudio preliminar para su aplicación en una instalación aislada.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Tanto desde el ámbito público (Unión Europea) como del privado (Acciona) se está promoviendo el uso de nuevas tecnologías más sostenibles para reducir las emisiones más contaminantes (gases de efecto invernadero). El fin último es cambiar el modelo económico actual hacia uno más respetuoso con el medio ambiente. Estos cambios ya se vienen reflejando en protocolos como los Acuerdos de París (2015) u otros documentos como ‘Snapshot 2020’ [1][2].

Este objetivo viene también dado por la dependencia energética que tienen muchos países desarrollados y en vías de desarrollo de los combustibles fósiles, no solo por razones medio ambientales sino también por razones geopolíticas y económicas. Es por eso que el desarrollo del hidrógeno como alternativa para producir energía es un tema tan interesante.

Para disponer de grandes cantidades de hidrógeno para que sea una forma viable de producir energía de un modo sostenible, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de producción almacenamiento y transporte. Actualmente, tanto la producción como el almacenamiento de hidrógeno ya son técnicamente posibles gracias a técnicas como la presurización o la criogenización. Sin embargo, el transporte a larga distancia sigue siendo un problema a día de hoy. La deshidrogenación catalítica de líquidos portadores de hidrógeno parece ser una solución a este problema.

Un ciclo cerrado de almacenamiento de hidrógeno mediante la deshidrogenación del ciclohexano, tiene una eficiencia de aproximadamente un 98% siempre que se recupere el calor de la reacción exotérmica [3].

1.3 ANTECEDENTES

Los primeros estudios de líquidos orgánicos portadores de hidrogeno se remontan a 1980. Investigadores japoneses realizaron estudios sobre el sistema benceno/ciclohexano. Más tarde en los 2000 se comenzaron a investigar este y otros sistemas más en detalle. Por lo general, la hidrogenación y deshidrogenación de los LOHC han sido estudiadas en profundidad. Por ejemplo, Crabtree [4] sugirió el uso de componentes cíclicos para ser utilizados como LOHC centrándose en su almacenamiento y gestión del calor. Müller *et al.*[5] evaluaron diversos LOHC basándose en sus propiedades termodinámicas, poniendo énfasis en los compuestos que tenían nitrógeno. Por otro lado, compañías como Air Products también está trabajando con estos líquidos y ha solicitado varias patentes para diferentes LOCH. Más recientemente, Wang *et al.*[6] Llevaron a cabo una comparación entre un sistema de almacenamiento basado en LOHC y un sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido.

Por otro lado, los sistemas CHP llevan siendo estudiados desde 1980 como el trabajo Chemical heat pumps-A basic thermodynamic analysis de M.Raldow *et al.*[7] desde entonces se han ido realizando numerosos estudios como el de A. Martens [8] que realizó un estudio sobre la metodología y la potencialidad de la implementación de sistemas CHP en Bélgica en 1998 o Gigliucci et al.[9] que realizaron un estudio sobre la implementación de un sistema CHP a nivel residencial basado en una pila de combustible. A día de hoy, la cogeneración se está volviendo más y más popular, y empresas como LogicEnergy ya están vendiendo máquinas para implementar este tipo de sistemas [10].

Por último las pilas de combustible llevan usándose desde 1839 cuando Sir William Robert Graves diseño el primer dispositivo [11]. Se han ido llevando numerosas investigaciones con distintos componentes (celdas de combustible alcalinas, pilas de combustible de ácido fosfórico, etc). Una de las más utilizadas es la pila de combustible PEM (Pila de Combustible de Membrana de intercambio protónico), la empresa japonesa Honda, instaló en 2013 una pila de tipo PEM capaz de producir 1MW.

Conociendo todos estos estudios previos, se pretende unificar la información más relevante de ellos, de tal modo que se extrae la cinética de la deshidrogenación estudios anteriores de LOCH, la posibilidad de aprovechar el sistema para producir calor y electricidad de los estudios de CHP y las ventajas de las PEM fuel cell de los artículos de estas.

1.4 ALCANCE DEL PROYECTO

Este trabajo tiene como objetivo demostrar la viabilidad técnica de un sistema CHP basándose en la utilización de una pila de combustible (HT-PEM) tomando el ciclohexano como líquido portador de hidrógeno. A través del estudio de la cinética de la reacción, se consigue un cálculo más riguroso de los parámetros más relevantes del sistema.

Para llevarlo a cabo, se hace uso del simulador de procesos industriales AspenOne HYSYS®. Este programa permite diseñar un sistema que luego pueda ser trasladado a un modelo físico, una vez optimizado.

Previamente, se hace un estudio de los equipos necesarios, así como de las ecuaciones que gobiernan dicho sistema y otras condiciones de trabajo. También se marcan las necesidades energéticas que se quieren cumplir.

El trabajo está estructurado de la siguiente forma:

- En el apartado 2 se lleva a cabo la explicación de los fundamentos teóricos en los que se basa la simulación: las pilas de combustible, el GLP como combustor y el uso de ciclohexano como materia prima.
- El apartado 3 donde se hace una descripción de los equipos que intervienen en la simulación: reactor de flujo pistón, combustor y HTPEM.
- En el apartado 4 se presentan los resultados de la simulación a los que se ha llegado y a explicación de dichos resultados.
- Por último, se exponen las conclusiones finales a las que se ha llegado gracias a todos los apartados anteriores.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 PILA DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)

Una pila PEM está compuesta por un ánodo alimentado con hidrógeno y un cátodo al que se le suministra oxígeno puro o aire, los cuales están separados por una membrana polimérica. Dicha membrana, solo permite el paso de protones (H^+) del ánodo al cátodo, esto ocurre debido a la oxidación del hidrógeno en el ánodo. Simultáneamente, una corriente de electrones fluye a través de una carga conectada a la pila en paralelo. Por otro lado, en el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones y los protones para producir agua [12].

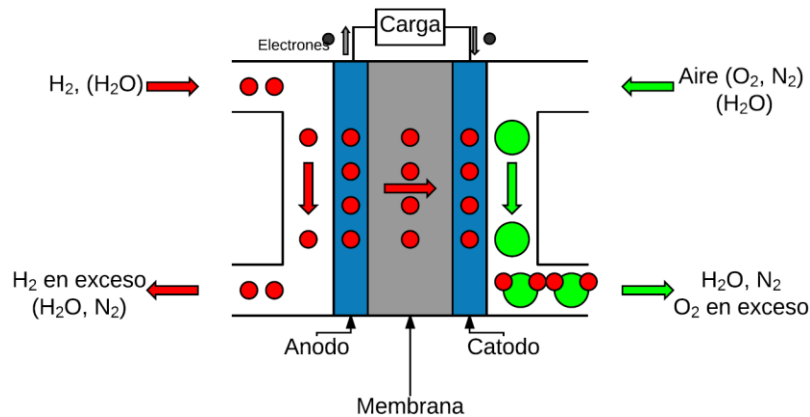
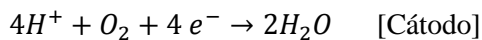
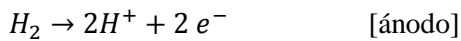


Figura1: Esquema de la pila

Este proceso origina tanto energía eléctrica como calor y ambos podrán ser utilizados.

Las ventajas de dichas pilas es que no están limitadas termodinámicamente al contrario que otros dispositivos que están limitados por el ciclo de Carnot. Su uso en continuo solo está condicionado por el flujo de combustible y de oxígeno suministrado. Otra ventaja es que el producto de esta reacción es vapor de agua y, por tanto, el proceso no es contaminante y es respetuoso con el medio ambiente.

Dentro de las pilas PEM podemos diferenciar entre dos tipos según la temperatura de operación. Las primeras en aparecer fueron las pilas de baja temperatura. Estas operan a temperaturas relativamente bajas (entre los 60-80°C) [13] y con una eficiencia de hasta un 60% [14].

Sin embargo presentan varias desventajas: 1) una deficiente actividad de electro catálisis; 2) el envenenamiento del catalizador debido a pequeños porcentajes de CO que tienden a adsorberse en los centros activos del catalizador, disminuyendo el rendimiento de la pila; 3) la inundación del electrodo por la formación de agua líquida y 4) la necesidad de un sistema de refrigeración complejo [15].

En resumen, estas pilas necesitan el diseño de un sistema riguroso para la gestión de la humedad y del calor, ya que tanto si aumentan o disminuyen, decrece el rendimiento de la pila. Sin embargo, operar en ese rango de temperaturas, hace que se fomente la formación de CO, que también hace que descienda la eficiencia.

Gracias a diferentes estudios, se llega a la conclusión de que para minimizar el efecto del envenenamiento por CO, la temperatura de trabajo ha de ser mayor de 120°C.

De esta necesidad surgen las pilas tipo PEM de alta temperatura (HT-PEM). Las ventajas de estas pilas respecto de las anteriormente mencionadas son: 1) una alta capacidad para soportar el envenenamiento por CO; 2) no es necesaria la implantación de un sistema complejo de humidificación, lo que abarata el coste; 3) el producto no es agua líquida sino vapor de agua, por lo que el electrodo no se inunda y se simplifican los sistemas de refrigeración; 4) al trabajar a temperaturas más altas, se favorece el empleo en sistemas CHP ya que proporcionan mayor flujo de calor y 4) trabajando a temperaturas más elevadas se reduce la resistencia óhmica del electrolito y se mejora la cinética de la reacción en los electrocatalizadores [13].

Sin embargo, no todo son ventajas: al trabajar a temperaturas más altas, también se trabaja a corrientes más corrosivas, lo que puede generar un mayor deterioro de los materiales que componen la pila. Esto afecta principalmente al electrolito, que puede sufrir una importante degeneración. Es por esto que es tan importante la selección de la temperatura adecuada [16].

2.2 SISTEMA CHP

La generación de electricidad es un proceso poco eficiente en la industria tradicional. Por lo general, solo una tercera parte de la energía potencial del combustible es aprovechada, mientras que otros subproductos como el calor son simplemente liberados a la atmósfera. Esto no solo hace que el rendimiento sea bajo, sino que también contribuye a la contaminación y el calentamiento global.

El uso de sistemas combinados de calefacción y energía eléctrica (CHP), permite la generación de ambas utilizando un único sistema integrado. Debido a esto, la eficiencia en estos sistemas de cogeneración es mucho más alta, ya que se aprovecha el calor residual. Otra ventaja añadida es la posibilidad de realizar esta cogeneración a pequeña escala. Por tanto, al poder ser construido en el lugar de consumo, se pueden satisfacer las necesidades tanto de potencia eléctrica, como de calefacción y agua caliente sanitaria.

Hay diferentes modalidades dentro de cada planta de CHP. El impacto ambiental de cada equipo debe ser estudiado por separado, ya que su tratamiento será diferente. En términos generales se puede decir que las turbinas de gas producen menos contaminación (emisiones de CO y NOx) para el mismo combustible [17].

Por otro lado, cuando la potencia generada es menor de 50 kW electricidad/hora, el término que se usa es el de micro-cogeneración. Esta tecnología es la misma que la del CHP antes explicada pero en una menor escala.

En un sistema micro-CHP convencional, alrededor del 70-80% de la energía producida es calor, entre el 10-25% electricidad y en torno al 5-15% se pierde en la combustión. Esta tecnología permite un uso óptimo de los recursos energéticos domésticos y hace posible: 1) la reducción de emisiones anuales de CO₂ de más de una tonelada por vivienda; 2) una disminución de los costes energéticos de hasta un 75% y 3) necesita un periodo de amortización de la inversión de 5 a 7 años (periodo relativamente corto) [18].

2.3 GLP COMO COMBUSTOR

El GLP es una mezcla de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}), gases de origen natural que son fácilmente licuables mediante un proceso de aumento de presión.

El GLP proviene principalmente de la extracción de gas natural (un 66%) y yacimientos de petróleo. También puede ser producido en refinerías. A día de hoy es el carburante alternativo más utilizado en Europa para transporte por carretera. Más de 120 millones de ciudadanos de la UE utilizan este combuster para aplicaciones como calefacción y agua caliente, agricultura, cocina, etc.

Es una alternativa a los combustibles fósiles baja en carbono. La combustión del GLP emite un 49% menos dióxido de carbono que la combustión de carbón y un 17% menos que la del gasóleo. Otra de sus ventajas es que no produce hollín, segundo factor principal que contribuye al cambio climático.

Una comparativa de los beneficios de este combuster respecto a otros del mercado se muestra a continuación:

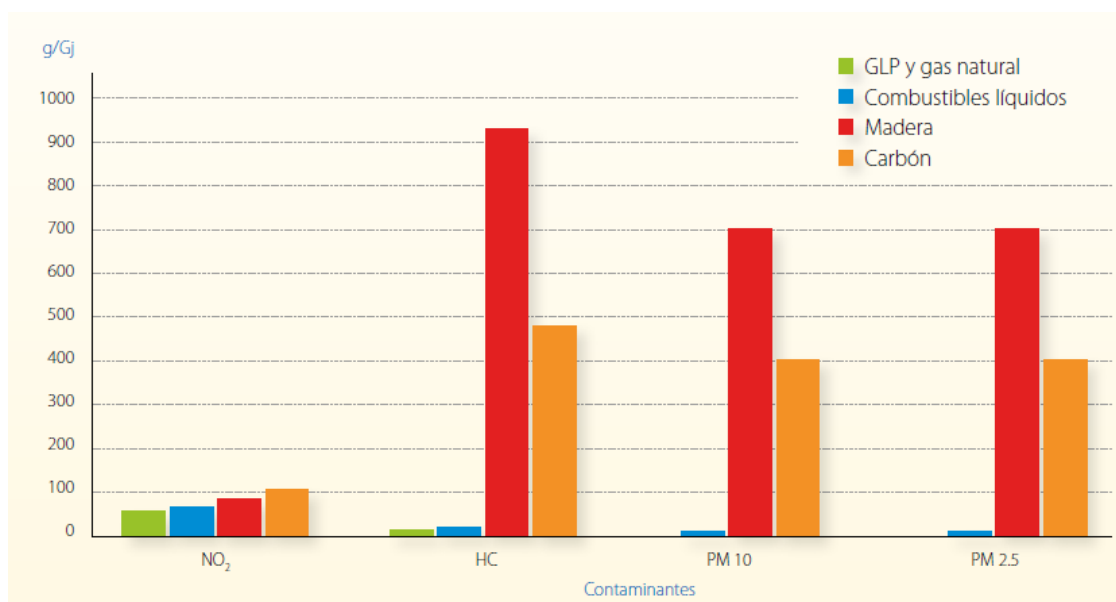


Figura 2: Principales emisiones de contaminantes de la combustión por tipo de combustible

Por otro lado, es un líquido fácilmente transportable, lo que supone una alternativa segura a otras fuentes de energía que forman parte de un sistema de red. El GLP llega a donde otras energías no llegan. En Europa, la red de distribución del GLP es flexible y descentralizada, lo que facilita su uso en lugares con baja densidad de población.

Al ser un subproducto de la extracción de gas natural (cuya producción global se prevé que se duplicara hasta 2030), se espera que a largo plazo aumente su solidez respecto a su suministro respecto de otros combustibles derivados exclusivamente del petróleo [18].

Una vía más sostenible que se está estudiando es el biopropano. El biopropano es molecularmente igual que el GLP, por tanto tiene sus mismas propiedades físicas. Este nuevo combustible puede venir desde de la hidrogenación de aceites vegetales [19] hasta a partir de maíz o caña de azúcar. En enero de 2017 en España la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia dio el visto bueno a una propuesta de resolución del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital para que el biopropano se incluyera en la orden de fomento de biocombustibles. Este combustible podría ser producido utilizando como materia prima la fuente más cercana al sistema CHP, haciendo que el combustible fuera renovable y ecológicamente sostenible [20].

2.4 CICLOHEXANO COMO MATERIA PRIMA

El ciclohexano es un cicloalcano (o hidrocarburo cíclico) formado por 6 átomos de carbono y 12 de hidrógeno.

Teniendo en cuenta que el ciclohexano en condiciones estándar está en fase líquida, esto proporciona numerosas ventajas físicas para su almacenamiento y transporte, respecto del hidrógeno gas.

El ciclohexano forma parte de los denominadores líquidos orgánicos portadores de hidrógeno. A través de estos líquidos, se es capaz de almacenar y transportar energías renovables (normalmente discontinuas). Esto es posible utilizando dichas energías para producir hidrógeno por medio de la electrolisis del agua en el momento en el que se tiene un foco de esta. Una vez obtenido el hidrógeno, se utiliza para hidrogenar un compuesto (en este caso benceno) y dar lugar a un líquido portador de hidrógeno. Este líquido puede ser transportado y almacenado gracias a estar en fase acuosa; será utilizado cuando la demanda lo solicite. En ese momento, se realizará su deshidrogenación, obteniendo hidrógeno que será transformado en energía bien en un proceso industrial, pila de combustible, etc. A continuación se muestra un diagrama del proceso:

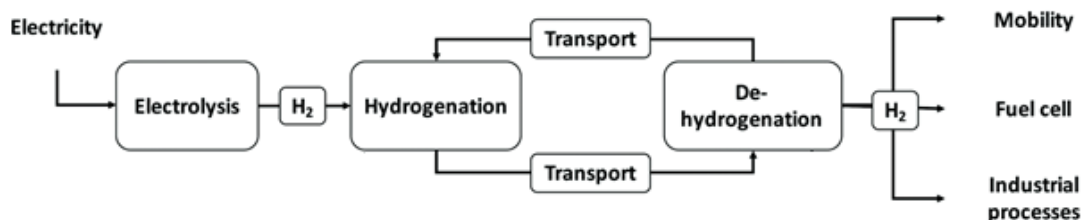


Figura 3. Proceso de transportar energía utilizando LOCH

Las razones por las cuales el ciclohexano es la mejor opción están resumidas en la siguiente tabla:

Storage density of organic systems			
Reaction	Density g H ₂ /l	Theor. wt% g H ₂ /g of saturated compound	Weight of non-saturated compound for storage of 1 kg H ₂
$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	56.0	7.19	12.9
$C_7H_8 + 3H_2 \rightleftharpoons C_7H_{14}$	47.4	6.16	15.2
$C_8H_{16} + H_2 \rightleftharpoons C_8H_{18}$	12.4	1.76	55.7
$C_{10}H_8 + 5H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{18}$	65.3	7.29	12.7

Figura 4. Densidad de almacenamiento de sistemas orgánicos

Aunque para la última reacción la densidad sea mayor (por lo que tendremos más concentración de hidrogeno), sigue siendo mejor la reacción con ciclohexano debido a los problemas de reversibilidad de las reacciones con naftaleno.

Otra de las ventajas es que la corriente de salida tampoco tiene CO. El monóxido de carbono es perjudicial para las pilas de combustible ya que afecta a los centros activos del electrocatalizador y disminuye el rendimiento (PEM) [3].

En ANEXO VI. EL PAPEL DEL CICLOHEXANO EN LA INDUSTRIA DEL HIDRÓGENO, se da una explicación más detallada de la función del ciclohexano como materia prima.

3. SIMULACIÓN CASO BASE

El sistema CHP se divide en tres partes: 1) combustión de GLP, 2) la deshidrogenación y 3) la pila de combustible.

La parte de la combustión es la encargada de producir suficiente energía como para que la deshidrogenación pueda llevarse a cabo (la deshidrogenación es un proceso endotérmico por lo que necesita un aporte de energía). El calor residual de dicha combustión se utiliza para precalentar otros flujos y para ACS.

En la deshidrogenación el ciclohexano se convierte en benceno desprendiendo 3 moléculas de hidrógeno.

Por último en la pila el hidrógeno se junta con oxígeno del aire produciendo agua y energía.

La temperatura de la deshidrogenación está fijada para 375°C mientras que la temperatura de operación de la pila es de 185°C.

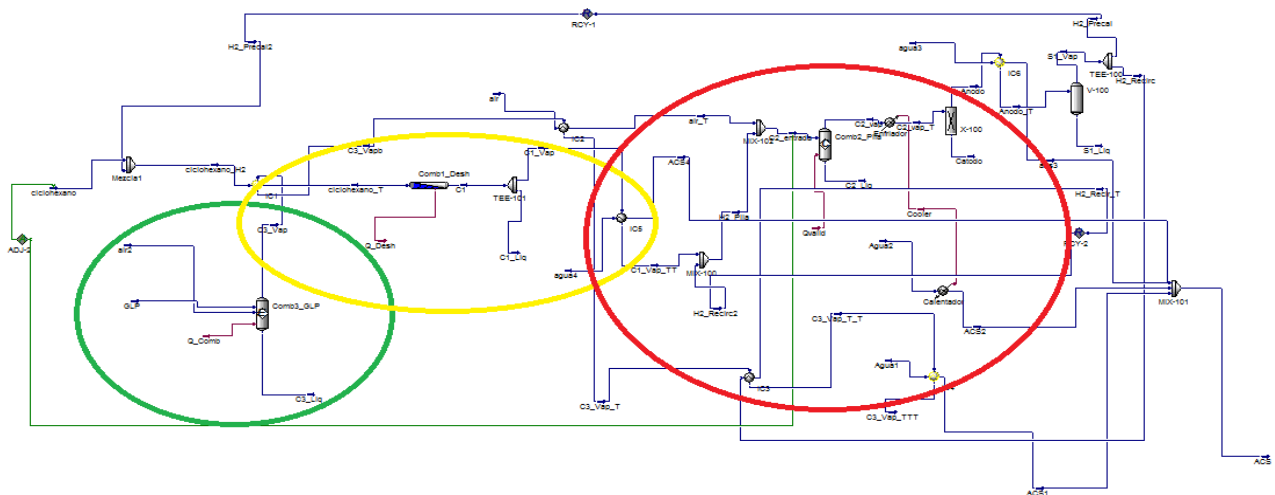
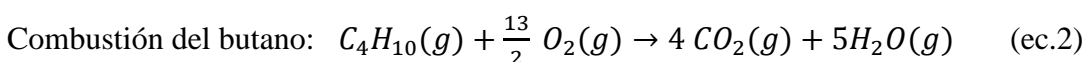
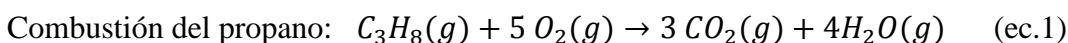


Figura 5. Simulación del sistema, señalizando: en verde el apartado de la combustión, en amarillo la deshidrogenación del ciclohexano y en rojo la pila de alta temperatura.

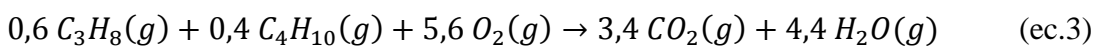
3.1 COMBUSTIÓN

La combustión de GLP se desarrolla en la simulación en un reactor de equilibrio. Como ya se ha visto, es una mezcla de propano y butano. Para nuestro trabajo, asumiremos un 60% de propano y un 40% de butano.

A esta corriente de GLP se le añade otra de aire, que será el encargado de aportar el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión. Ambas entran sin precalentamiento al reactor y reaccionaran siguiendo esta estequiometria:



Dado que tenemos un 60% de propano y un 40% de butano la combustión del GLP será tal que:



La salida de los gases después de la combustión es de 1892°C, para aprovechar este calor, se instalan los siguientes intercambiadores de calor:

- IC1: Se usa para precalentar el ciclohexano de entrada al reactor de flujo pistón hasta los 375°C.
- IC2: se utiliza para precalentar el aire de entrada a la pila hasta 185 °C.
- IC3: se usa para precalentar el hidrógeno de la recirculación hasta 185°C
- IC4: con este intercambiador de calor, se aumenta la temperatura de un flujo de agua hasta 60°C para que pueda ser usada como agua caliente sanitaria.

A continuación, se muestran las diferentes temperaturas de entrada y salida de los intercambiadores:

Tabla 1. Temperaturas para el intercambiador de calor 1

	Entrada	Salida
Gases combustión	1892	1822
Ciclohexano	23,8	375

Tabla 2. Temperaturas para el intercambiador de calor 2

	Entrada	Salida
Gases combustión	1822	1757
aire	20	185

Tabla 3. Temperaturas para el intercambiador de calor 3

	Entrada	Salida
Gases combustión	1757	1752
Hidrogeno recirculado	40	185

Tabla 4. Temperaturas para el intercambiador de calor 4

	Entrada	Salida
Gases combustión	1752	40
ACSI	20	60

3.1.1 Interpretación de los resultados

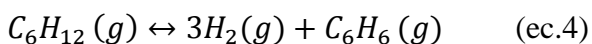
- El combustor de GLP produce suficiente calor como para calentar la corriente de ciclohexano, la corriente de aire, la corriente de hidrógeno, y calentar el agua caliente sanitaria.
- También se produce la energía suficiente para llevar a cabo la deshidrogenación, $4,637 \frac{kJ}{s}$.
- Con el calor sobrante de los gases de combustión, se obtienen $57,48 \frac{kmol}{h}$ de agua caliente sanitaria a 60°C.
- La combustión no es del 100% ya que quedan pequeños porcentajes de propano y butano sin reaccionar. Así, la fracción molar a la salida del reactor de propano es de 0,0274 y la del butano de 0,0183.
- El flujo molar de GLP introducido es de 0,15 kmol/h, el porqué de este valor viene explicado en el ANEXO III. CALCULO DEL FLUJO MOLAR ÓPTIMO DE GLP.

3.2 DESHIDROGENACIÓN

La deshidrogenación del ciclohexano ocurre en un reactor de flujo pistón.

Para ello, ha de especificarse la cinética de la reacción para estas condiciones de trabajo, como está explicado en el ANEXO II. CALCULO DE LA CINÉTICA PARA EL REACTOR DE FLUJO PISTON.

La reacción que ocurre es la siguiente:



Como se puede comprobar, por cada mol de ciclohexano se formarán 3 de hidrógeno.

Para llevar a cabo la deshidrogenación es necesario precalentar el ciclohexano hasta 375 grados antes de introducirlo en el reactor.

Un 5% del hidrógeno sobrante de la pila es recirculado y mezclado antes del precalentamiento, con el fin de evitar la formación de coque.

Como la deshidrogenación tiene una termodinámica muy desfavorable ($\Delta H^o_f = 206 \frac{kJ}{mol}$) se ha de aplicar energía para hacer que la reacción ocurra. Como se ha indicado anteriormente, esta energía proviene de la combustión del GLP.

Dado que se mantiene el reactor a una temperatura constante, los gases salen del reactor a la misma temperatura de operación (375°C). Se observa que a dicha temperatura, la conversión es del 100% (no hay restos de ciclohexano en el flujo de salida).

Para separar los diferentes compuestos de la salida del reactor, se instala un enfriador después de la pila que produzca un cambio de fase de gas a líquido del benceno. De este modo, el hidrógeno es separado del benceno en un separador. Esto se hace en ese momento para no tener que enfriar en este equipo y luego precalentar para la entrada a la pila.

En la deshidrogenación intervienen dos intercambiadores de calor: el IC1, para precalentar la entrada al reactor de flujo pistón, y el IC5, para enfriar la corriente de salida hasta 185°C.

Tabla 1. Temperaturas para el intercambiador de calor 1

	Entrada	Salida
Gases combustión	1892	1822
Ciclohexano	23,7;8	375

Tabla 5. Temperaturas para el intercambiador de calor 5

	Entrada	Salida
Salida deshidrogenación	375	185
ACS	20	60

3.2.1 Interpretación de los resultados

- Como se ha calculado en el ANEXO I. CALCULOS REFERIDOS A LA PILA. APARTADO 2: CALCULO DEL HIDRÓGENO NECESARIO, el flujo de hidrógeno que se ha de suministrar es de $0,285 \frac{kmol}{h}$. Si restamos el hidrógeno recirculado y dividimos entre tres (por estequiometría) se llega a la conclusión de que el flujo de ciclohexano ha de ser de $0,0761 \frac{kmol}{h}$, valor calculado por la simulación.
- Tras añadir el 0,5% de hidrógeno, el flujo de entrada al reactor es de $0,0837 \frac{kmol}{h}$. Por ello, no todo el hidrogeno que se tenga a la entrada habrá sido formado en ese momento, sino que ya parte de una pequeña concentración a la entrada.
- El flujo de salida es de $0,312 \frac{kmol}{h}$ y las fracciones molares del hidrogeno y benceno son 0,7499 y 0,2501 respectivamente. No se cumple exactamente la estequiometría debido a esa pequeña concentración inicial de la que se ha hablado.
- Por último, mencionar que aunque el intercambiador IC6 también podría considerarse que está dentro de la deshidrogenación ya que su función es enfriar la salida del ánodo para así poder realizar la separación benceno/hidrógeno. Las temperaturas de este intercambiador se muestran a continuación:

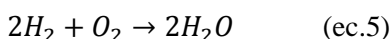
Tabla 6. Temperaturas para el intercambiador de calor 6

	Entrada	Salida
Ánodo	185	40
ACS	20	60

- Del quinto intercambiador se produce un flujo de ACS de 1,12 kmol/h mientras que del sexto se producen 1,341 kmol/h.

3.3 PILA DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)

La pila es simulada en HYSYS con un reactor de conversión. La reacción global de la pila se muestra en la ec. 5 (calculada en ANEXO I. CALCULO DE LA TEMPERATURA DE PILA ÓPTIMA. APARTADO 1: REACIONES Y SEMIREACCIONES DE LA PILA)



Dado que en el reactor de conversión solo se puede añadir una corriente de salida gas y otra líquida, para terminar de simular la pila se sitúa un enfriador seguido de un separador. Aprovechando la diferencia de temperaturas de condensación del hidrógeno frente a las del oxígeno y el agua se simula la separación ánodo/cátodo.

Se introducen dos corrientes de entrada: por un lado el hidrógeno necesario para producir 10kW, y por otro lado un flujo de aire, que será el encargado de proporcionar a la pila el hidrógeno necesario.

El hidrógeno de entrada es previamente mezclado con parte del flujo de hidrógeno del ánodo. La otra parte del flujo del ánodo se usará para evitar la formación de coque.

Para asegurarnos de que se produzca una buena reacción, se introduce un flujo de aire dos veces más alto que el estequiométrico.

El flujo de calor del enfriador se redirige a un calentador para producir agua caliente sanitaria ($Q = 1,953 * 10^4 \frac{kJ}{h}$).

Para la pila intervienen por tanto dos intercambiadores de calor, un enfriador y un calentador.

La temperatura de operación de la pila es de 185°C. La explicación de este valor viene dada por el ANEXO IV. CALCULO DE LA TEMPERATURA DE PILA ÓPTIMA.

Tabla 2. Temperaturas para el intercambiador de calor 2

	Entrada	Salida
Gases combustión	1822	1757
aire	20	185

Tabla 3. Temperaturas para el intercambiador de calor 3

	Entrada	Salida
Gases combustión	1757	1752
Hidrogeno recirculado	40	185

Tabla 7. Temperaturas para el enfriador

	Entrada	Salida
Salida pila	185	40

Tabla 8. Temperaturas para el calentador

	Entrada	Salida
ACS2	149,7	185

3.3.1 Interpretación de los resultados

- El flujo de hidrógeno es de 0,285 kmol/h, igual al flujo de oxígeno (doble que el estequiometrico). Para tener este flujo de oxígeno, es necesario un flujo total de aire de 1,358 kmol/h.
- Se establece una conversión de la pila del 80% para el hidrógeno. Es por eso que existe un flujo de hidrógeno a la salida de 0,07631 kmol/h. El 5% de este flujo se recircula hacia la alimentación para ser mezclado con el ciclohexano, mientras que el 95% sobrante se recircula para ser mezclado con el hidrógeno de entrada a la pila (antes de ser precalentado).
- El flujo que se dirige a la entrada de ciclohexano estará a 40°C, por tanto no solo servirá para evitar la formación de coque sino que también es una forma de precalentar el ciclohexano, que pasa de estar a 20 grados, a estar a 23,78 grados centígrados.
- La cantidad de ACS producida es de 6,276 kmol/h, gracias al enfriamiento de la corriente de salida de la pila.

4. DISEÑO PRELIMINAR DE EQUIPOS

En este apartado se va a llevar a cabo el diseño preliminar de los principales equipos de la simulación: la pila, el combustor, el reactor de flujo pistón y los intercambiadores de calor.

4.1 PILA DE ALTA TEMPERATURA (HTPEM)

Para la pila de alta temperatura se ha tomado el área de celda de Romero y Soler [21] de 45,16 cm², valor con el que se trabaja durante la simulación. Con esta área conocida, sabiendo que la potencia eléctrica que se desea suministrar es de 10kW y asumiendo una densidad de corriente de 0,5 A/cm² se calcula el número aproximado de celdas:

$$I = i * A_{celda} = 22,58 A \quad (\text{ec.6})$$

$$V = \frac{P}{I} = \frac{10000 W}{22,58 A} = 442,87 V \quad (\text{ec.7})$$

Por otro lado, se hace un cálculo del voltaje de celda, tal y como se muestra en ANEXO 1. CÁLCULOS REFERIDOS A LA PILA, pero con 0,5 A/cm² como densidad de corriente. Se llega a que $V_{celda} = 0,8117$. Por lo que el número de pilas será:

$$n_{celdas} = \frac{V}{V_{celda}} = \frac{442,87}{0,8117} = 545,6 \text{ celdas} \quad (\text{ec.8})$$

Como el número de celdas tiene que ser exacto, se toma un valor de 545 celdas, y se reajusta la densidad de corriente.

Una vez conocido el número de celdas, se calcula la longitud de la pila. Esto se realiza teniendo en cuenta el espesor de la placa bipolar, que es el elemento que más grosor tiene de todos los que componen la pila. Para las placas bipolares comercializables, un valor bastante común para dicho espesor es de 5 mm. El resto de elementos están en el orden de micras.

En el total de la pila, habrá tantas placas bipolares como celdas más una. Los stacks pueden colocarse tanto en serie como en paralelo. En caso de ponerse en serie, la longitud de la pila sería:

$$L = (545 + 1) * 5 \text{ mm} = 2730 \text{ mm} = 2,730 \text{ m} \quad (\text{ec.9})$$

Además del modelo de 45,16 cm² de área, existen otros dos modelos comerciales: el primero con un área de celda de 165 cm² y el segundo de potencia cm². Por tanto, si se quisiera cambiar el modelo de celda para la misma área total (24612,2 cm²), el número necesario de celdas sería:



$$Celdas(A = 165cm^2) = \frac{24612,2 cm^2}{165cm^2} = 149 \text{ celdas}$$

$$Celdas(A = 605 cm^2) = \frac{24612,2 cm^2}{605cm^2} = 41 \text{ celdas}$$

Con estos números de celdas, la longitud será:

$$L(A = 165cm^2) = 149 * 5 mm = 745 mm$$

$$L(A = 605 cm^2) = 41 * 5 mm = 205 mm$$

Tabla 9. Diferentes opciones para el área de celda

	Opción 1	Opción 2	Opción 3
Área de celda (cm²)	45,16	165	605
Nº celdas	545	149	41
Longitud (m)	2,73	0,745	0,205

Cada opción tiene unas ventajas: por un lado, cuanto más longitud, más pérdida de carga existirá, pero por otro lado, cuanto menor sea el área de celda, mejor distribución del flujo habrá.

4.1.1 MATERIALES PARA LA PILA

Los materiales de la pila están sometidos a procesos de oxidación, reducción y corrosión (debido a las reacciones del ánodo y el cátodo) de modo que los materiales de la pila deben ser capaces de resistir a estos procesos.

4.1.1.1 Placas bipolares

Las placas bipolares son las encargadas de distribuir el gas de la alimentación tanto al ánodo como al cátodo de la celda y de evitar que dicho gas se escape. Al estar en contacto tanto con ánodo como con cátodo, tendrá que ser resistente a la oxidación y reducción.

Por otro lado, el material debe tener una buena disposición para el mecanizado, ya que tendrán que hacerse canales y nervios.

Para cubrir estas propiedades, se utilizan ahora mismo en el mercado materiales como: grafito, aluminio o composite [22].

4.1.1.2 Juntas

Las juntas sellan el espacio entre el sistema electrodo-membrana y la placa bipolar. Las juntas más comercializadas son principalmente de elastómeros. No todos los elastómeros son válidos, solo aquellos con buenas propiedades térmicas y mecánicas podrán ser utilizados.

4.1.1.3 Electrodo

El electrocatalizador usado es Pt/C. El platino será la fase activa debido a su alta actividad, encontrándose en forma de micro partículas dispersas. De aquí deriva el problema de la aparición del CO. El platino tiene una afinidad bastante significativa hacia el CO. De este modo, pequeñas trazas de CO pueden causar grandes pérdidas de rendimiento [23].

El soporte carbonoso que se utiliza es negro de carbono del tipo XC-72R. La desventaja de este soporte es el precio; por ello, se están realizando investigaciones que pretenden encontrar otro soporte con las mismas propiedades pero de un costo menor [24, 25].

4.1.1.4 Membrana

Como se indica en el nombre de la pila, la membrada usada es de origen polimérico. Sus propiedades principales han de ser que facilite el flujo de protones y el poder trabajar a altas temperaturas. Actualmente, una de las membranas más utilizadas es el polímero polibencimiadol dopado con ácido fosfórico [26]. Sin embargo, se están desarrollando nuevas membranas específicas para pilas de alta temperatura como puede verse en la siguiente tabla donde se describen los posibles materiales para la membrana de una HT-PEM [23].

Figura 6. Posibles membranas para pilas de alta temperatura.

Table 5
Summary of potential high temperature membrane materials.

Membrane material	Conductivity/Temp/%RH	Ref
Nafion [®] /(5 wt%) SPSPQ*	0.157 S cm ⁻¹ at 120 °C and 100 %RH	[166]
PBI/H ₃ PO ₄ /(40%) SiWA	0.177 S cm ⁻¹ at 150 °C and 0 %RH	[78]
Recast Nafion [®] **	0.002 S cm ⁻¹ at 130 °C and 100 %RH	[167]
Nafion [®] *	0.035 S cm ⁻¹ at 120 °C and 30 %RH	[168]
Nafion [®] 117/(20 wt%) ZrSPP	0.1 S cm ⁻¹ at 100 °C and 90 %RH	[169]
Recast Nafion [®] /(20 wt%) ZrSPP*	0.05 S cm ⁻¹ at 110 °C and 98 %RH	[170]
Recast Nafion [®] */SGO	0.047 S cm ⁻¹ at 130 °C and 30 %RH	[168]
SPEEK-WC	0.00022 S cm ⁻¹ at 96 °C and 85 %RH	[171]
SPEEK-WC/SiW (9.6 wt%)	0.0013 S cm ⁻¹ at 96 °C and 85 %RH	[171]
SPEEK/poly(Imi-alt-CTFE)	0.001–0.015 S cm ⁻¹ at 120 °C and 25–95 %RH	[172]
SPEEK/ZrP–NS)	0.079 S cm ⁻¹ at 150 °C and 100 %RH	[157]
SPI with fluorene groups	1.67 S cm ⁻¹ at 120 °C and 100 %RH	[149]
SPI with fluorene groups	0.003 S cm ⁻¹ at 160 °C and 12 %RH	[173]
SPI with sulfophenoxypropoxy pendants	1 S cm ⁻¹ at 120 °C at 100 %RH	[174]
SPU with fluorene	0.5 S cm ⁻¹ at 110 °C and 50 %RH	[175]
CF ₆ –PBI	0.12 S cm ⁻¹ at 175 °C and 10 %RH	[109]
SO ₂ –PBI	0.12 S cm ⁻¹ at 180 °C and 5 %RH	[176]
PBI/SPAES	0.045 S cm ⁻¹ at 200 °C no external humidification	[177]
PSU with pyridine and hydroquinone groups	0.02 S cm ⁻¹ at 120 °C 0 %RH	[23]
72TEOS–18PDMS–10PO (OCH ₃) ₃ /40%[EMI][TFSI]	0.00487 S cm ⁻¹ 150 °C 0 %RH	[178]
TMOS–TMPS–TEP/(40%) BMIMBF ₄	0.006 S cm ⁻¹ 150 °C 0 %RH	[179]
30TMOS–30TEOS–30MTEOS–10PO(OCH ₃) ₃ /(40%) EMIMBF ₄	0.01 S cm ⁻¹ 155 °C 0 %RH	[180]
60TMOS–30VTMOS–10PO(OCH ₃) ₃ /(40%) EMIMBF ₄	0.0089 S cm ⁻¹ 155 °C 0 %RH	[180]

4.2 REACTOR DE FLUJO PISTÓN

Conocida la cinética (ver ANEXO II.CALCULO DE LA CINÉTICA PARA EL REACTOR DE FLUJO PISTÓN) e introducida en HYSYS, puede verse como varía la conversión de ciclohexano según la altura, para un diámetro fijo.

De este modo, para 3 cm de diámetro y 70 cm de longitud, el ciclohexano alcanza su conversión total: $V = 4,9480 * 10^{-4} m^3 = 0,4980 L$

Por tanto, su tiempo de residencia será de:

$$\tau = \frac{V}{F_V} = \frac{4,9480 * 10^{-4} m^3}{8,594 * 10^{-3} \frac{m^3}{h}} = 3,45 \text{ minutos} \quad (\text{ec.10})$$

El reactor de flujo pistón va a estar sometido a alta temperatura, así como a la reacción de deshidrogenación (el material utilizado ha de ser inerte tanto al ciclohexano como al benceno y el hidrógeno). El hierro, el níquel y el cobalto son los metales básicos para aleaciones capaces de operar a temperaturas muy altas. Además de esos metales, las aleaciones contienen otros elementos, tales como aluminio, circonio, manganeso o carbono. Otros metales muy efectivos a altas temperaturas son el renio y el niobio.

Al crear una aleación de estos metales, se mejoran sus propiedades. Entre todas las aleaciones del mercado, algunas son extremadamente populares, como por ejemplo la Inconel 601, la Hastelloy X y la IN-100. Todos estos modelos tienen una base de níquel [27].

4.3 COMBUSTOR

Variando la longitud y diámetro con HYSYS, comprobamos que la conversión no depende del volumen del reactor ya que es un reactor de equilibrio.

Por otro lado, los materiales a utilizar serán parecidos a los utilizados para el reactor de flujo pistón. Se tiene que los materiales más utilizados son el acero y las aleaciones con níquel. Otros materiales que podrían utilizarse son los cerámicos gracias a sus propiedades son capaces de soportar temperaturas de hasta 4000°C [28].

Compuesto cerámico	Punto de Fusión, °C	Compuesto cerámico	Punto de Fusión, °C
Carburo de afnio, HfC	4150	Carburo de boro, B ₄ C	2450
Carburo de titanio, TiC	3120	Oxido de aluminio, Al ₂ O ₃	2050
Carburo de wolframio, WC	2850	Dióxido de silicio, SiO ₂	1715
Oxido de magnesio, MgO	2798	Nitruro de silicio, Si ₃ N ₄	1900
Carburo de silicio, SiC	2500	Dióxido de titanio, TiO ₂	1605

Figura 7. Puntos de fusión para diferentes compuestos cerámicos.

Además, aumentando la presión o añadiendo un catalizador podrá disminuirse la temperatura de dentro del reactor.

4.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR

Los intercambiadores de calor utilizados son del tipo intercambiador de placas.

Estas placas separan los compartimentos por donde circula el fluido que se quiere calentar o enfriar. Si en un compartimento el flujo es frío, en el compartimento de al lado el flujo ha de ser el caliente, y así sucesivamente.

Una ventaja muy importante respecto de otros intercambiadores de calor como el tradicional de carcasa y tubos es que para una misma área de intercambio, el intercambiador de placas ocupará menos espacio. Este hecho es relevante ya que en nuestro sistema disponemos de hasta 6 intercambiadores de calor.

Los intercambiadores de calor también estarán sometidos a temperaturas elevadas y por esto se suelen realizar de acero inoxidable cromo y níquel. Mas específicamente, se utiliza un 18% de cromo, un 8% de níquel y el resto acero inoxidable. (1.4301 en notación de la UNE, X5CrNi18-10 en notación estándar y SS 304 en notación estadounidense).

Una explicación más detallada sobre los intercambiadores de calor puede encontrarse en el ANEXO V. DISEÑO DE LA RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR.

5. PRESUPUESTO PRELIMINAR DE LA PILA

En este apartado, se propone hacer un presupuesto preliminar para las tres opciones de área de celda ente las que podemos elegir. Ya que con las características físicas no se puede lograr hacer una selección de cuál es la mejor opción, se hará con respecto al coste de la pila [29,30].

Tabla 10. Precio de distintos componentes de la celda

	Precio
Membrana de polibencimidazol	700\$/m ²
Placa bipolar de 45,16 cm²	5\$/placa
Placa bipolar de 165 cm²	18\$/placa
Placa bipolar de 605 cm²	65\$/placa
Electrodo	5,48\$/m ²

Los precios de las placas bipolares pueden encontrarse fácilmente en spanish.alibaba.com, pero al ser una web de compra venta de placas bipolares, los anuncios están constantemente apareciendo y desapareciendo. Es por eso que sería necesario actualizar estos datos de precios siempre antes de tomar una decisión sobre el área de celda. Para estos datos:

Tabla 11. Precio estimado para 545 celdas

	Precio	Importe
545 placas bipolares	5\$/placa	2725\$
1,174 m² de membrana de PBI	700\$/m ²	821,9\$
1,174 m² de electrodo	5,48\$/m ²	6,4\$
	SUBTOTAL	3553,3\$
20% de subtotal por la mano de obra		710,7\$
	TOTAL(\$)	4264,0
	TOTAL (€)	3876,4

Para la segunda opción, con área de celda igual a 165 cm²:

Tabla 12. Precio estimado para 149 celdas

	Precio	Importe
149 placas bipolares	18\$/placa	2682\$
1,174 m² de membrana de PBI	700\$/m ²	821,9\$
1,174m²	5,48\$/m ²	6,43\$
	SUBTOTAL	3510,3\$
20% de subtotal por la mano de obra		702,1\$
	TOTAL(\$)	4212,4\$
	TOTAL (€)	3829,5\$

Para la tercera opción, con área de celda igual a 605 cm²:

Tabla 13. Precio estimado para 41 celdas

	Precio	Importe
41 placas bipolares	65\$/placa	2665\$
1,174 m² de membrana de PBI	700\$/m ²	821,9\$
1,174 m²	5,48\$/m ²	6,43\$
	SUBTOTAL	2953,3
20% de subtotal por la mano de obra		590,7\$
	TOTAL(\$)	3544,0\$
	TOTAL (€)	3221,8\$

El precio más bajo según el área de celda es la opción 3 (A=605 cm²).

6. CONCLUSIONES

- Se ha simulado un sistema micro-CHP capaz de proporcionar 10 kW de electricidad y agua corriente sanitaria (ACS) para uso doméstico. La electricidad se genera en una pila de combustible HT-PEM alimentada con hidrógeno. Este combustible se genera *in situ* mediante la reacción de deshidrogenación de ciclohexano para producir benceno. El ciclohexano actúa como líquido portador de hidrógeno.
- Los equipos que se proponen son: 1) un reactor de flujo pistón donde tiene lugar la reacción de deshidrogenación, 2) un combustor de GLP que aporta el calor al reactor, 3) una pila de combustible HT-PEM donde se produce la electricidad y 4) seis intercambiadores de calor para aprovechar el calor generado y producir ACS. Se ha realizado un diseño preliminar de los principales equipos.
- El sistema se ha simulado utilizando el software AspenOne HYSYS®. Se ha optimizado el proceso variando los parámetros fundamentales del proceso en los rangos realistas de uso.
- Tras modelar el proceso para distintas variables de proceso, las mejores condiciones de trabajo han sido para 0,15 kmol/h de flujo de GLP y 185°C de temperatura de pila, calculados con el fin de mejorar los rendimientos característicos del sistema. El área de pila para la cual la placa bipolar es más rentable económicamente es el de 605 cm².
- Para estas condiciones de operación, el rendimiento de pila es de 52,25%, el rendimiento eléctrico total es de 12,47% y el rendimiento global es de 74,43%.
- Además de producirse 10 kW de potencia, se consigue un flujo máximo de 1035 L/h de agua caliente sanitaria a 60°C.

7. REFERENCIAS

- [1] European Hydrogen & Fuel Cell. Technology Platform. Deploy Strategy. URL: www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/hfp_ds_report_aug2005.pdf [Consulta 25/7/2019].
- [2] United Nations Climate change. Web oficial. URL: <https://unfccc.int/es/news/empresas-lideres-internacionales-reducen-las-emisiones-en-su-cadena-de-suministro-ademas-de-reducir> [Consulta 25/7/2019]
- [3]. G. Cacciola, N. Giordano and G. Restuccia, Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport, International Journal of Hydrogen Energy, 9(5), 411-419 (1984)
- [4] R. H. Crabtree, Hydrogen Storage in Liquid Organic Heterocycles, Energy Environ. Sci.(2008)
- [5] K. Müller , J. Völkl and W. Arlt , Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers, Energy Technol.(2013)
- [6] H. Wang , X. Zhou and M. Ouyang , Efficiency Analysis of Novel Liquid Organic Hydrogen Carrier Technology and Comparison with High Pressure Storage Pathway, Int. J. Hydrogen Energy, (2016)
- [7] Wiktor M.Raldow , Wayne E.Wentworth, Chemical heat pumps—A basic thermodynamic analysis (1979)
- [8] A. Martens, Methodology And Results Of Determination Of The Energetic Potential For CHP In Belgium. WIT Transactions on Ecology and the Environment (1998)
- [9] G.Gigliucci, A.La Mendola, Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells, Journal of Power Sources (2004)
- [10] Logic Energy. Pagina Web Oficial. URL: <https://www.logicenergy.net/sistemas-chp> [Consulta 16/10/2019]
- [11] Britannica, Sir William Robert Grove. Pagina Web Oficial: <https://www.britannica.com/biography/William-Robert-Grove> [Consulta 16/10/2019]

- [12] David Quintana, Victor Sanz i Lopez, Ramon Costa-Castelló, Institut de Robotica i Informatica Industrial, CSIC-UPC. Carles Batlle, Departament de Matematiques y Institut d'Organitzacio i Control, EPSEVG, UPC: Uso de pilas de combustible PEM de alta temperatura en una aplicacion de cogeneracion para aplicaciones de confort, XXXIX Jornadas de Automática, celebradas en Badajoz del 5 al 7 de Septiembre de 2018 y organizada por la Universidad de Extremadura (2018).
- [13] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory (2004).
- [14] L.O. Vasquez, Fuel Cell Research Trends (2007).
- [15] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu and B. Yi, "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis," *Electrochimica Acta*, 52(2), 394-401 (2006).
- [16] S. Andreasen, S. Koer and S. Sahlin, "Control and experimental characterization of a methanol reformer for a 350 W high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell system," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1676-1684 (2013).
- [17] Bibing.us. Web official. URL:
<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70549/fichero/Capitulo+3.pdf>
[Consulta 14/10/2019]
- [18] Asociación europea del GLP: Más allá de la red de gas. Hola de ruta de la industria del GLP. URL: <https://www.aegpl.eu/images/publications/mas-alla-de-la-red-de-gas.pdf>
[Consulta 14/10/2019]
- [19] Renewable Energy Magazine, Noticia: Rotterdam espera la primera planta de biopropano y la CNMC lo admite como biocarburante (26/04/2017)
- [20] Agrodigital.com, Medio Ambiente: Biopropano, un nuevo combustible. (27/04/2017)
- [21] 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(8), 4053-4059 (2014)
- [22] J.J. Martínez, Análisis de sensibilidad de los parámetros de diseño de la placa bipolar de una pila de combustible tipo PEM, Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Sevilla, capítulo 3.3, pág. 38 (2005).
- [23] Chandan, A. et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. *Journal of Power Sources*, 231: 261 - 278 (2013).

- [24] H. Tang, J.H. Chen, L. Nie, D. Liu, W. Deng, Y.F. Kuang, S.Z. Yao, High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs), *Journal of Colloid Interface Science*, 269, 26-31 (2004).
- [25] Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, G. Sun, Q. Xin, Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 6292-6299 (2003).
- [26] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, Part two: Control of a novel HTPEM-based micro combined heat and power fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1921-1931 (2008).
- [27] NeoNickel. Patina Web oficial. URL:
<https://www.neonickel.com/es/aleaciones-para-alta-temperatura/>
[Consulta 1/09/2019]
- [28] Fabricacion de piezas cerámicas. URL:
[http://www1.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.\(alum\)/materiales%20ceramicos.htm](http://www1.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.(alum)/materiales%20ceramicos.htm)
[Consulta 8/11/2019]
- [29] Trabajo de Fin de Grado de Álvaro Moreno Lafuente: 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. Universidad de Zaragoza (2017).
- [30] Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources* 102, págs. 242-252 (2001).
- [31] Engineering toolbox. Página web Oficial. URL:
https://www.engineeringtoolbox.com/standard-enthalpy-formation-value-Gibbs-free-energy-entropy-heat-capacity-organic-d_1979.html
[Consulta 11/09/2019]
- [32] Tabla de potenciales estándar de reducción. URL:
www.quimitube.com/wpcontent/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf
[Consulta 18/08/2019]
- [33] A.R. Korsgaard, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1909-1920 (2008).

- [34] J.O. Jensen, Q. Li, Ch. Pan, A.P. Vestbo, K. Mortensen, H.N. Petersen, Ch.L. Sorensen, T.N. Clausen, J. Schramm, N.J. Bjerrum, High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1567-1571 (2007).
- [35] J.S. Yi, T. Van Nguyen, An Along-the-Channel Model of Proton Exchange Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 1945, 1149-1159 (1998).
- [36] N. Itoh, A Membrane Reactor Using Palladium. National Chemical Laboratory for Industry Tsukuba Science City, 305 Japan. Vol. 33, No. 9 *AIChE Journal* (1987)
- [37] Centro nacional del hidrogeno. Página web oficial. <https://www.cnh2.es/>
[Consulta 6/09/2019]
- [38] Asociación española del hidrógeno. Página web oficial. URL: <http://www.aeh2.org/>
[Consulta 6/09/2019]
- [39] Web oficial del benceno. URL: <https://www.benceno.net/>
[Consulta 25/10/2019]
- [40] Centers for disease control and prevention: Benzene. Pagina Web oficial. URL: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0049.html>
[Consulta 8/11/2019]
- [41] Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo. Última modificación: 4 de julio de 2015.
- [42] NIS: Benzene Safety Data Sheet. URL: https://www.nis.eu/en/wp-content/uploads/sites/3/2016/07/EN_SDS_Benzene_SDS-GHS-ANNEXII-CLP_2016311_10_NIS-a.d.-Novi-Sad_.pdf
[Consulta 8/11/2019]