



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Metilciclohexano como líquido portador de hidrógeno: diseño de un sistema micro-CHP

Autor/es

Soumia Rhomari

Director/es

Enrique Romero Pascual

Jaime Soler Herrero

Universidad Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

20019

Tabla de contenido general

MEMORIA

ANEXO I: Deshidrogenación del metilciclohexano

ANEXO II: Funcionamiento de la pila

ANEXO III: Calculo de los parámetros de la pila

ANEXO IV: Resultado de simulación

MEMORIA

Contenido Memoria

I. Resumen.....	5
II. Introducción	6
1. Objetivo del proyecto	6
2. Justificación	6
3. Alcance del proyecto.....	7
4. Antecedentes del proyecto.....	7
III. Procesos	10
IV. Equipos del sistema CHP	13
1. Reactor flujo pistón	13
1.1 Termodinámica de la reacción de deshidrogenación de MCH.....	13
1.2 Cinética de la reacción de deshidrogenación de MCH:.....	13
1.3 Subproductos de la reacción de deshidrogenación de MCH.....	13
1.4 Materiales.....	14
2. Pila de combustible tipo PEM	15
2.1 Funcionamiento:.....	15
2.2 Dimensiones de la pila	16
2.3 Material de los componentes de la pila	17
3. Separador	19
4. Combustor	19
5. Intercambiador de calor	19
V. Determinación de los valores óptimos de las variables del sistema CHP	21
VI. Conclusiones	29
VII. Bibliografía.....	30

I. Resumen

El propósito de este trabajo de fin de grado es diseñar un sistema de cogeneración de electricidad y calor (Combined Heat and Power, CHP, en inglés), capaz de generar una potencia nominal de 5kW y agua caliente sanitaria (ACS) para una vivienda unifamiliar aislada de la red.

El elemento principal del sistema CHP es la pila de hidrogeno, que es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química en energía eléctrica. El hidrogeno necesario para el funcionamiento de la pila se obtiene a partir de la deshidrogenación de metilciclohexano (MCH), la reacción de deshidrogenación se hace en un reactor de flujo pistón. Como la reacción es endotérmica se precisa un combustor alimentado para que suministre calor al reactor y a otras corrientes del sistema.

Se utiliza un conjunto de intercambiadores para aprovechar lo máximo posible el calor del circuito, ya que en el circuito diseñado hay puntos que necesitan ser calentados, como por ejemplo el caso de los reactivos que entran al reactor y a la pila, y otros enfriamientos, como por ejemplo los productos que salen del reactor. El calor que no se aprovecha en el circuito se utiliza para obtener agua caliente sanitaria.

La simulación del circuito se hace en el programa informático AspenOne Hysys, que es un sistema de modelado de procesos químicos muy robusto, está orientado a la industria de ingeniería petroquímica.

En este trabajo para genera una potencia de 5kW, se emplea una pila de 350 celdas de área 45,16 cm² y un reactor de flujo pistón tiene de diámetro 10 cm y longitud de 40 cm. La conversión de la reacción de deshidrogenación de MCH es 99,47% y el rendimiento energético global del sistema es 95,86%.

II. Introducción

1. Objetivo del proyecto

El objetivo principal de este trabajo es llevar a cabo una simulación y un estudio preliminar de un sistema de cogeneración de electricidad y calor que sea capaz de proporcionar una potencia de 5kW y agua caliente sanitaria (ACS) para una vivienda unifamiliar aislada de la red o para una instalación estratégica conectada pero que necesite una seguridad de suministro eléctrico ante posibles caídas y cortes.

2. Justificación

Dos de los principales problemas ambientales del planeta es el cambio climático y la contaminación del aire y que tiene relación entre ellos.

El cambio climático es la variación global del clima de la Tierra debido a causas naturales y también a la acción del hombre a través de actividades industriales y domésticas.

La contaminación del aire es la presencia en el aire de sustancias o partículas que implican riesgo, daño o molestia para el ser humano, la flora o la fauna. La principal fuente de contaminación atmosférica son los gases ozono troposférico (O_3), óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), benzopireno (BP) y las partículas en suspensión (PM). Estos gases se derivan principalmente de las emisiones provocadas por la quema de combustibles fósiles (incluidas las emisiones generadas por el transporte), los procesos industriales, la quema de bosques, el empleo de aerosoles y la radiación.

Es por eso que Europa no puede posponer la adopción de medidas correctivas para un futuro sostenible, libre de emisiones basadas en energía sostenible. La electricidad y el hidrógeno representan una de las formas más prometedoras de conseguirlo y que aporta una conversión de energía muy eficiente.

En los últimos años, las pilas de combustible se han convertido en una alternativa a los sistemas actuales de generación de electricidad. Estos dispositivos se basan en la conversión de energía química en eléctrica de forma directa, por este motivo, este tipo de equipos presentan grandes ventajas con respecto a los usados comúnmente en nuestra sociedad, tales como: baja contaminación, alto rendimiento energético y la utilización de fuentes alternativas al petróleo como el hidrógeno.

Además, las pilas de combustible se caracterizan por su bajo nivel de ruido y su elevada calidad de energía, las emisiones de carbono son nulas o muy

bajas y nulas las emisiones de sustancias nocivas en el aire ambiente tales como el dióxido de nitrógeno, el dióxido de azufre o el monóxido de carbono.

Los sistemas de pilas de combustible que usan hidrogeno son ideales para su uso en hospitales, aplicaciones móviles, viviendas unifamiliares, urbanizaciones, pequeñas y medianas empresas, etc...

Entre los sistemas que usan una pila de hidrógeno para producir electricidad está el sistema CHP. Se caracteriza por su alta eficiencia en la producción de electricidad (más que en las centrales térmicas) y por el aprovechamiento del calor residual para la obtención de agua caliente sanitaria.

3. Alcance del proyecto

Se trata de un proyecto de simulación en AspenOne Hysys de un sistema de cogeneración de electricidad y calor combinado (CHP). Este sistema está formado, principalmente, por una pila de combustible que genera electricidad y un reactor químico que suministra el hidrogeno necesario para el funcionamiento de la pila. El hidrogeno se obtiene mediante la deshidrogenación de metilciclohexano.

En este trabajo pretendemos de realizar un diseño preliminar del sistema, hallando los parámetros óptimos de cada componente (volumen, temperatura, composiciones...)

Se estudia también el efecto de variar los parámetros del circuito como, por ejemplo:

- Temperatura del reactor flujo pistón.
- Temperatura de la pila.

4. Antecedentes del proyecto

La elección para la producción de energía a partir de la pila de hidrogeno se hizo porque presenta una de las vías más prometedoras para hacer realidad la energía sostenible y constituye un sistema eficiente, a diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y está limitada por la temperatura. La mayor ventaja de las pilas de combustible es que no están limitadas por la termodinámica, lo cual les permite alcanzar una alta eficiencia.

Existen varios tipos de pila para generar energía como por ejemplo las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) y celdas de combustible de membrana de intercambio de protones a alta temperatura (HTPEMFC).

Par trabajar a bajas temperatura (<100 °C) la pila de tipo PEMFC es la más eficiente. Sin embargo, para trabajar a temperaturas cercana a 150°C la pila de tipo HTPeMFC da más ventajas respecto a la primera [1]:

- La cinética de reacción electroquímica en ambos electrodos es mucho mejor.
- La gestión del agua en el cátodo es más fácil porque solo está presente la fase de vapor de gas.
- El sistema de enfriamiento de la celda de combustible es más simple debido a un gradiente de temperatura más alto entre la celda de combustible y el refrigerante.
- El calor residual recuperado puede utilizarse, por ejemplo, para producir agua caliente.
- Los límites de concentración de CO en el combustible pueden aumentarse porque la intoxicación de los catalizadores de Pt disminuye con la temperatura.

Además, esas pilas son fáciles de implantar, las celdas se pueden fabricar de cualquier tamaño y de forma modular y no tienen partes móviles por lo que no producen ruido. Por lo tanto, se pueden ubicar en zonas urbanas y residenciales donde se requiera una seguridad 100% de suministro eléctrico ante cortes y apagones. Y se puede encontrarlo en varios catálogos [2]. Existen estudios previos de sistemas CHP basados en reformado de metanol como combustible generador [1, 3].

El gran desafío para esta nueva tecnología es establecer un sistema que tenga un bajo riesgo de almacenamiento y transporte de hidrógeno ya que el hidrógeno tiene una tasa de combustión explosiva y una temperatura de combustión muy alta. Por eso se han investigado un gran número de materiales que pueden almacenar hidrógeno como hidruros metálicos, hidruros químicos inorgánicos y los portadores de hidrógeno orgánicos líquidos (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHCs). Los hidruros químicos tienen contenidos de hidrógeno relativamente altos y temperaturas de deshidrogenación moderadas, pero sufren de irreversibilidad y necesitan de un proceso de regeneración que consume energía [1]. El hidruro metálico tiene el inconveniente de la termodinámica inadecuada, la cinética lenta y / o el bajo contenido de hidrógeno [1]. Sin embargo los LOHCs tienen un contenido de hidrógeno de 5-8% en peso, reversibilidad, temperatura moderada de deshidrogenación y lo que es más importante, la compatibilidad con la infraestructura de gasolina existente, cumplen las promesas como portadores de hidrógeno para tanto a bordo como en el transporte a gran escala de H₂ a larga distancia. Una de las ventajas del uso de los LOHCs es que se haría en un ciclo cerrado: el LOHC se hace reaccionar para generar el hidrógeno usado en la pila de combustible; el producto deshidrogenado resultante se separa en forma líquida; y éste se puede llevar a regenerarlo a otro lugar o "in situ" con hidrógeno procedente (en

un sistema medioambientalmente sostenible) de energías renovables (por ejemplo, utilizando electricidad de la red eólica por las noches).

Los LOHCs son compuestos orgánicos hidrogenados(cicloalcano) como ciclohexano,decalina y metilciclohexano. La tabla 1.1 presente algunas propiedades de la reacción de deshidrogenacion de estas compuestos [4]:

Tabla 1.1: propiedad de reacción de deshidrogenacion de LOHCs

Cicloalcano	Ciclohexano	Decalina	Metilciclohexano
Producto de hidrogenación	Benceno	Naftalina	Tolueno
Capacidad de hidrógeno (% en peso)	7,2	7,3	6.2
Calor de desorción ΔH (kJ / molH ₂)	68,6	63,9	68,3
Catalizador seleccionado para Deshidrogenación	0,5%Pt-0,5% Ca/Al ₂ O ₃ (a 300°C) 2% Pt/Al ₂ O ₃ (a 315°C) 10wt% Pt/AC (a 330°C)	10 wt% Pt/AC (a 320°C) 0,8 wt%Pt/Al ₂ O ₃ (a 340°C)	10 wt% Pt/AC (a 298°C) 0,1wt%K-0,6wt% Pt/Al ₂ O ₃ (a 320°C) 1wt% Pt/Al _{0,7} Y _{0,3} NiO ₃ (a 350°C)

La fig 1.1 muestra la variación de la conversión de equilibrio de LOHC frente a temperatura [5]:

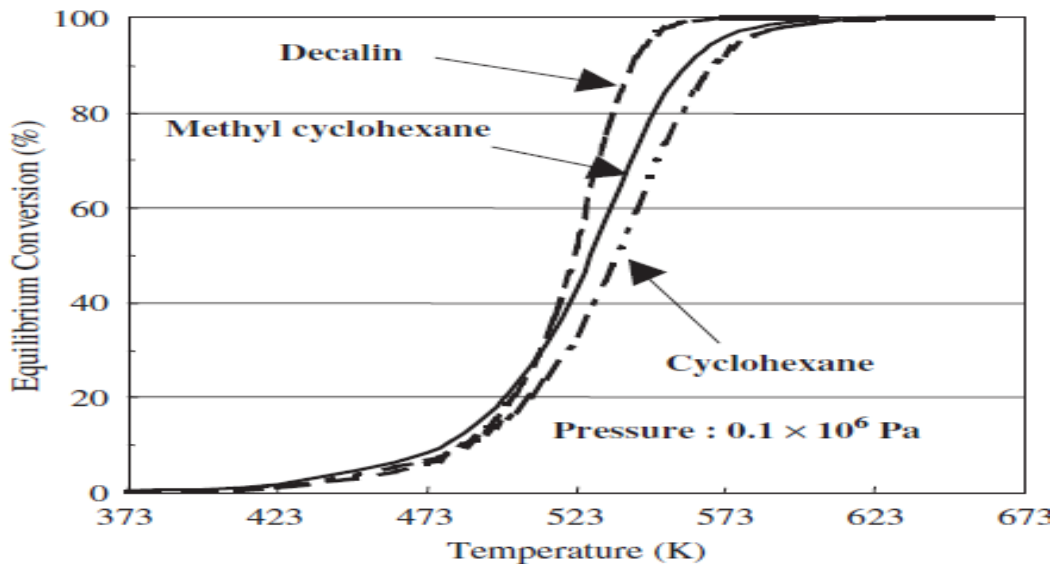


Fig 1.1: la variación de la conversión de equilibrio de LOHC frente a temperatura [5]

En este trabajo el LOHC elegido es MCH por estas razones:

- La conversión de ciclohexano es menor que la de MCH a una temperatura dada.
- Es el más seguro desde el punto de vista del impacto en la salud en comparación con naftalina (producto obtenido a partir de decalina) es cancerígeno.

III. Procesos

El sistema de CHP permite de producir simultáneamente la energía térmica y eléctrica. El módulo de cogeneración está compuesto básicamente de:

- *Reactor flujo pistón (FP)*: El lugar donde ocurre la reacción de deshidrogenación de MCH para generar el hidrógeno necesario para la pila.
- *Pila de combustible*: El lugar donde se genera la energía eléctrica, mediante la reacción electroquímica de oxígeno y hidrogeno.
- *Combustor*: El lugar donde ocurre la combustión para generar la energía térmica necesaria al reactor FP y también para calentar la corriente que entra al reactor FP.

Además de estos tres elementos principales hay intercambiadores de calor, para aprovechar el calor residual para calentar algunas corrientes, y un separador para retirar el tolueno del resto de componentes que salen de la pila para evitar su combustión y almacenarlo para su regeneración.

La siguiente figura (Fig 1.2) presenta un esquema simplificada del sistema CHP.

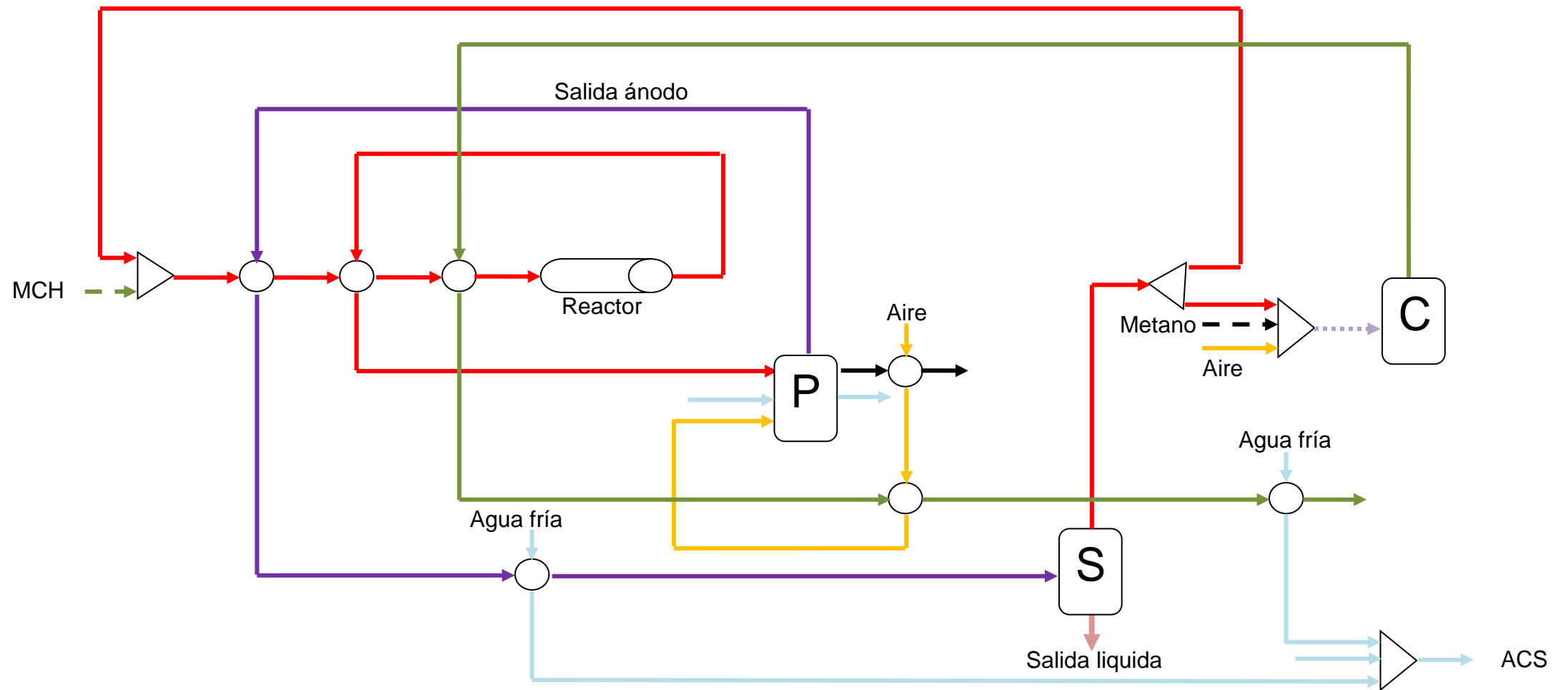









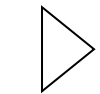


Fig 1.2: Esquema general del sistema CHP

-  Corriente de MCH puro.
-  Corrientes de entrada y salida del reactor FP.
-  Corriente que sale del ánodo de la pila.
-  Corriente que sale del cátodo de la pila.
-  Corriente de Aire.

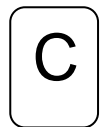
-  Corriente de productos de la combustión.
-  Corriente de metano.
-  Corriente de agua.
-  Corriente liquida del separador.



Te.



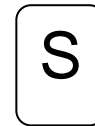
Pila.



Combustor..



Intercambiador.



Separador.



Reactor FP

IV. Equipos del sistema CHP

1. Reactor flujo pistón

1.1 Termodinámica de la reacción de deshidrogenación de MCH

La deshidrogenación de MCH se lleva a cabo en un reactor de tipo flujo pistón, a temperatura 324°C porque a esta temperatura el rendimiento eléctrico es máximo (explicación apartado V), de acuerdo con la reacción siguiente:



La entalpia de la reacción (los cálculos están en Anexo I), a 324°C, es:

$$\Delta H_{r,324^\circ\text{C}} = 215,02 \text{ kJ/mol}$$

Se aprecia que es una reacción endotérmica, lo que implica que el aumento de la temperatura favorece la reacción de deshidrogenación de MCH y que debemos proporcionar calor al reactor FP para mantener su temperatura a 324°C, de ahí las necesidades de una cámara de combustión.

1.2 Cinética de la reacción de deshidrogenación de MCH:

La ecuación cinética de la reacción catalítica de deshidrogenación de MCH, usada en la simulación de Hysys, es la siguiente:

$$(-r) = \frac{5490,1 \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}} \cdot P_A - 4,933 \cdot 10^{-18} \cdot e^{\frac{178380}{R.T}}}{1 + 40,907 \cdot P_A + 22,194 \cdot P_B + 2,431 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{123350}{R.T}} \cdot P_B \cdot P_C^2}$$

Donde

P_A : presión parcial de MCH en el reactor FP.

P_B : presión parcial de tolueno en el reactor FP.

P_C : presión parcial de hidrogeno en el reactor FP.

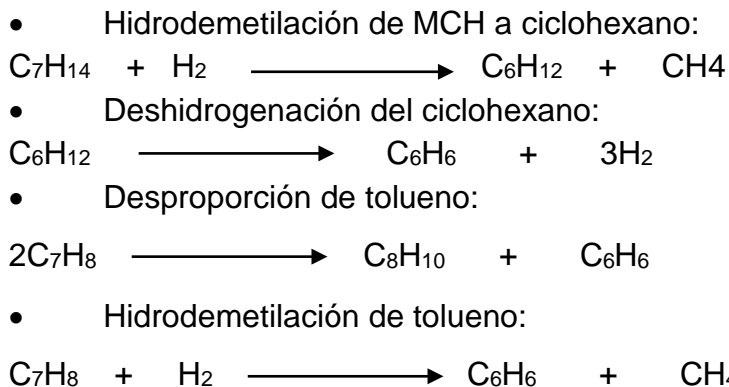
Esta cinética es obtenida de bibliografía [6], en el anexo I se encuentra la demostración de esta ecuación.

1.3 Subproductos de la reacción de deshidrogenación de MCH

Además del tolueno e hidrogeno, también se identifican una serie de subproductos condensables[6]. Estos subproductos confirman la existencia de otras reacciones químicas junto con la reacción principal de deshidrogenación de MCH. Los principales subproductos detectados son: benceno, metano, ciclohexano, ciclopentanos (RCPs), metilciclohexenos y xilenos. Aunque hay otros subproductos, no vamos a considerarlos porque sus concentraciones son

tan pequeñas que se pueden despreciar con respecto a la de los subproductos principales.

A continuación, presentamos las reacciones que pueden ser responsables de la formación de los subproductos detectados [6]:



En la tesis “Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for “On-board” Hydrogen Storage”[6], se presentan las gráficas que muestran los rendimientos de metano, benceno (BZN), ciclohexano (CHN), xilenos (XLN), productos de anillo cerrado (RCP) y metilciclohexenos a diferentes presiones y en condiciones variables de temperatura y conversión de MCH.

A $P=1\text{atm}$ y $T=400^\circ\text{C}$, la conversión de MCH a equilibrio es 100%. Luego, a partir de los gráficos, se deduce que los rendimientos de los subproductos son:

$$\begin{array}{ll}
 R_{MCH \rightarrow BZN} = 0,3\% & R_{MCH \rightarrow CHN} = 2 \cdot 10^{-3}\% \\
 R_{MCH \rightarrow XLN} = 4 \cdot 10^{-3}\% & R_{MCH \rightarrow RCP} = 2,6 \cdot 10^{-2}\% \\
 R_{MCH \rightarrow MCHes} = 2 \cdot 10^{-3}\% &
 \end{array}$$

Pero como en AspenOne HYSYS no se puede introducir el rendimiento de reacción, entonces vamos a considerar que todos los subproductos se forman a partir de MCH y también consideramos los rendimientos como si fuesen conversión de MCH de cada reacción por separada. No vamos a considerar los metilciclohexenos como subproductos porque no están en la lista de compuestos de HYSYS. En cualquier caso, las cantidades de los mismos son muy pequeñas ($R_{MCH \rightarrow MCHes} = 2 \cdot 10^{-3}\%$), y pueden considerarse despreciables.

1.4 Materiales

El reactor utilizado para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación de MCH es de tipo flujo pistón.

En la tabla 1.2 se presentan las dimensiones del reactor FP, una vez simulado en Hysys:

Tabla 1.2: características del reactor FP

Material	Acero inoxidable
Longitud de FP	40 cm
Diámetro del FP	10 cm
Volumen del FP	$3,142 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
Espesor de la pared de FP	1,245 mm

El catalizador utilizado para acelerar la velocidad de esta reacción es Pt soportado en alúmina (1,0% en peso de catalizador de Pt / Al₂O₃) [6]. En la tabla 1.3 presenta las características catalizador:

Tabla 1.3: Características catalizador[6]

Catalizador	1,0% en peso de catalizador de Pt / Al ₂ O ₃
Diámetro de partícula	0,568 mm
Densidad de partículas	1202 kg.m ⁻³
Densidad del lecho catalítico	680,3 kg.m ⁻³
Esfericidad de partículas	0,7

2. Pila decombustible tipo PEM

2.1 Funcionamiento:

La pila de combustible es el corazón del sistema CHP. Genera electricidad en forma de corriente continua (DC) a partir de reacciones químicas (ec. 1.1 y ec. 1.2) que tienen lugar en cada celda. Una celda produce una pequeña cantidad de energía que se puede utilizar para aplicaciones pequeñas. Para generar la energía que buscamos, se combinan varias celdas individuales en serie. Una pila de combustible típica puede consistir en cientos de celdas.

En general, las celdas constan básicamente de [7]:

- *Un ánodo* en el que el hidrógeno se oxida.
- *Un cátodo* en el que el oxígeno se reduce
- *Un electrolito*. El electrolito separa los electrodos, puede ser sólido o líquido, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos como muestra la Fig. 1.3.

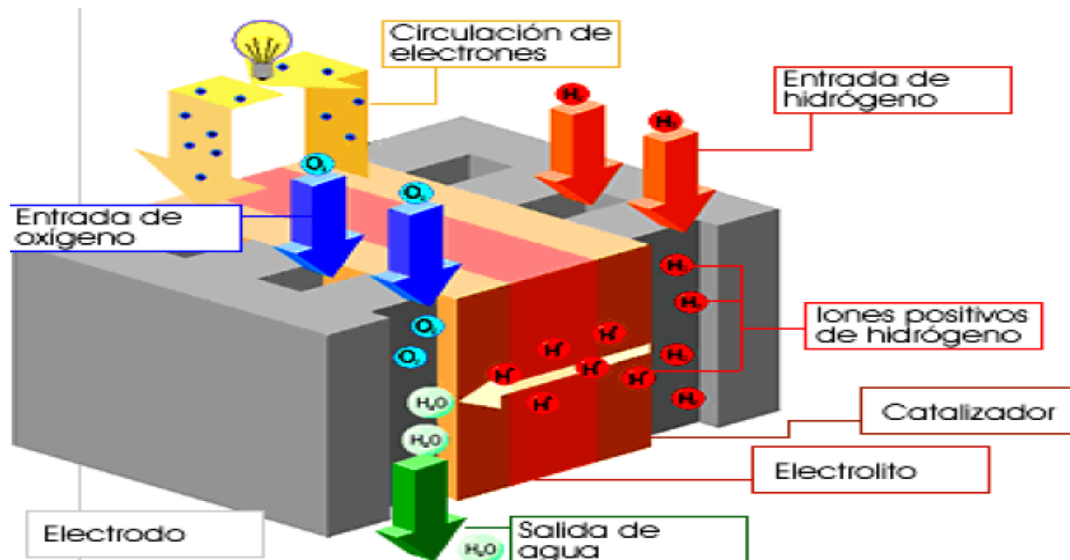
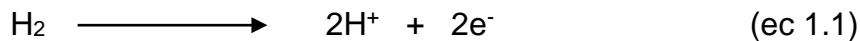


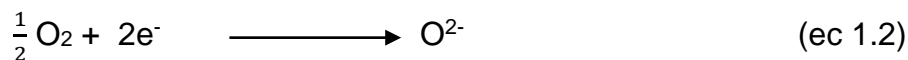
Fig.1.3: Esquema de una pila HT-PEM

En este trabajo el electrolito será una membrana que deja pasar solamente a los protones. (Los componentes y el funcionamiento de la pila será en el anexo I).

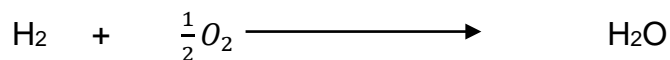
En el ánodo:



En el cátodo:



Entonces la reacción global es la siguiente:



El catalizador es fundamental en estas pilas porque las reacciones que en ellas tienen lugar ocurren muy lentamente. Su uso logra aumentar la velocidad de las semirreacciones mejorando la cinética de estos procesos. En este punto es importante destacar que la cinética de la reacción de reducción del cátodo es aproximadamente cien veces más lenta que la de oxidación en el ánodo.

2.2 Dimensiones de la pila

En este trabajo, la celda tiene una superficie igual a 45,16 cm², como proponen Arsalis y cols [8], y Romero y Soler [1]. El número de celdas necesaria para esta superficie, según cálculos y dada la potencia de la pila, 350.

El espesor de la celda es casi igual al espesor de la placa bipolar porque el espesor del resto componente de la pila se puede despreciar frente ella [9].

2.3 Material de los componentes de la pila

Los componentes principales de la pila están representados en la fig 1.4.

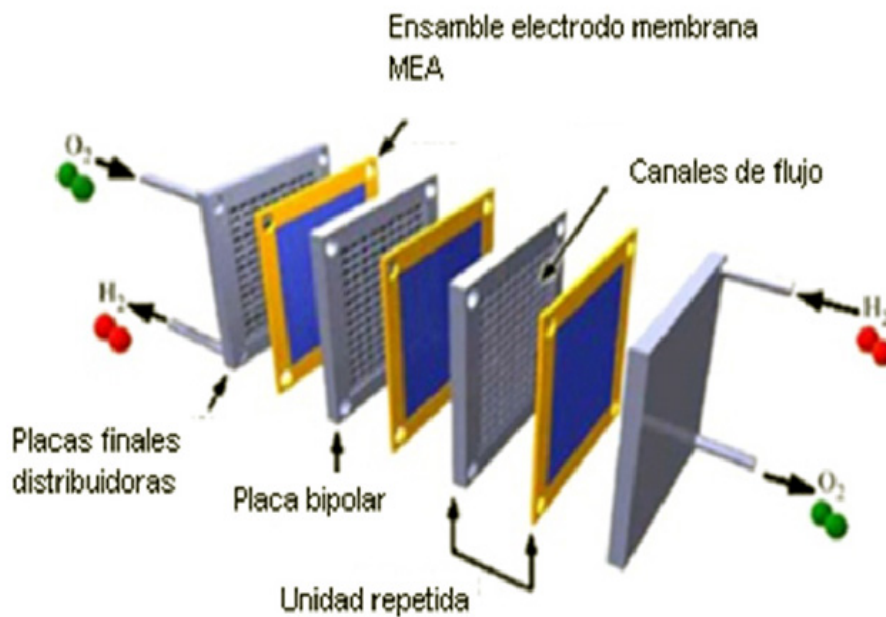


Fig 1.4: Componentes de la pila

2.3.1 La placa bipolar(BPP)

Las placas bipolares en una celda tienen tres funciones principales:

- Unir el ánodo de una celda con el cátodo de la celda adyacente cuando se trata de un apilamiento de celdas.
- Impedir el paso de gases desde una celda a la siguiente.
- Distribución de los gases.
- El material empleado suele ser el grafito o metales conductores tratados para evitar la corrosión. Esto se debe fundamentalmente a su estabilidad química dentro de las condiciones de funcionamiento de la pila.

2.3.2 Juntas

El tamaño de las juntas corresponde al tamaño de la placa BPP y están diseñados con una dimensión interna del tamaño de la capa difusora (GDL)(ver

2.3.3). El grosor de las juntas debe corresponder a los grosores del ensamblaje membrana-electrodo (MEA y GDL).

2.3.3 Capa difusora (GDL)

Conocida por sus siglas en inglés GDL (“Gas Diffusion Layer”), se trata de una capa porosa de carbón de 250 μm . Se sitúa entre la placa bipolar y los electrodos, por lo que hay dos capas de este tipo en la pila, una a cada lado. Su función principal es asegurar la difusión homogénea de los gases reactantes sobre la capa del catalizador. Esta difusión homogénea es muy importante para que se pueda aprovechar de la mejor forma posible todas las partículas de catalizador que hay en la pila, puesto que su coste es muy elevado.

La conductividad eléctrica de estas capas también tiene que ser alta. De esta forma se garantiza un transporte efectivo de los electrones desde y hacia la capa activa del catalizador. Cuanto más efectivo sea este transporte, menores serán las pérdidas óhmicas de la pila.

2.3.4 Membrana de Intercambio de Protones

La membrana es de un material polimérico:

- Tiene una alta capacidad para la conducción de protones.
- Es una barrera para el paso de los gases reactantes y de las cargas negativas.
- Es tanto química como mecánicamente estable.

El material empleado para esta pila es el Polibenzimidazol (PBI). Esta membrana fue desarrollada por la multinacional BASF hacia 2006. Se trata de un polímero conductor de protones que no necesita agua.

2.3.5 Electrodo

Existen dos electrodos, uno a cada lado de la membrana. En el electrodo positivo (cátodo) se produce la reacción de reducción del comburente, y en el electrodo negativo (ánodo), la oxidación del combustible.

Son, básicamente, delgadas capas catalíticas situadas entre la membrana y las capas difusoras. Están formadas por un material poroso carbonoso sobre el cual se distribuyen homogéneamente las partículas del catalizador. En ambos electrodos se usa como catalizador pequeñas partículas de platino soportados en carbón Vulcan.

3. Separador

Para recuperar el producto tolueno (y permitir su posterior regeneración hacia metilciclohexano), vamos a separarlo del resto de los productos que salen del ánodo de la pila. Por este motivo los productos que salen del ánodo de la pila se enfrían hasta 40°C y entran al separador. Así la mayor parte del tolueno sale como líquido del separador. La fase gaseosa que sale del separador se llevará parte como recirculación al reactor FP, puesto que debe de existir una cierta concentración de hidrógeno durante la deshidrogenación para evitar la formación de coque. Esta concentración se ha fijado en el 5% [6]. La otra parte se conduce hasta el combustor, pues así se aprovecha los pequeños contenidos que lleva en hidrógeno, MCH sin reaccionar, o tolueno vapor que no condensa, y cualquier otro hidrocarburo que pudiera contener. Ello proporciona energía al sistema y evita su emisión al exterior.

4. Combustor

Como hemos mencionado en el apartado 1, necesitamos mantener todo el reactor de FP a una temperatura alta que es igual a 324°C. Por eso necesitamos un elemento que suministra calor al reactor FP de forma continua y eficiente, motivo por el cual se hace necesario contar con una cámara de combustión que asegure el buen desempeño del proceso de generación de calor. Se alimentará con metano (gas natural), además de una parte de la salida del ánodo. La otra parte se recirculará al reactor para que exista una cierta proporción (establecida en el 5 %) de hidrógeno en la mezcla hidrógeno + MCH a la entrada al reactor. Esto se hace así porque elimina la formación de coque en el reactor [6]. La cantidad de metano necesaria se ajusta en HYSYS con un la herramienta “adjust” que nos permite mantener la temperatura de salida de gas del combustor a la temperatura del reactor de deshidrogenación de MCH más 40°C, para que el intercambiador de calor correspondiente funciona sin problemas.

Para asegurar una combustión completa, productos que salen del combustor son CO₂ y H₂O además del O₂ que no ha reaccionado (porque se emplea un exceso de aire) y N₂, se utiliza un combustor catalítico. El catalizador propuesto es el metal activo típico de la combustión, el platino (Pt), soportado en alúmina.

5. Intercambiador de calor

En nuestro sistema tenemos corrientes que necesitan enfriamiento y otras se calentadas. Para aprovechar el calor de las corrientes calientes y suministrarlo a las corrientes frías se emplean intercambiadores.

Un intercambiador de calor es un equipo utilizado para enfriar un fluido que está más caliente de lo deseado, transfiriendo este calor a otro fluido que está frío y necesita ser calentado. La transferencia de calor se realiza a través de una pared metálica o de un tubo que separa ambos fluidos.

Existen varios tipos de intercambiadores, pero para este trabajo se ha seleccionado el intercambiador de calor de tipo plato, como se muestra en la figura 1.5. Consta de placas en lugar de tubos para separar a los dos fluidos, caliente y frío. Los líquidos calientes y fríos se alternan entre cada una de las placas y los baffles dirigen el flujo del líquido entre las placas. Dado que cada una de las placas tiene un área superficial muy grande, las placas proporcionan un área extremadamente grande de transferencia térmica a cada una de las corrientes. Por lo tanto, un intercambiador de placa es capaz de transferir mucho más calor con respecto a un intercambiador de carcasa y tubos con volumen semejante, ya que las placas proporcionan una mayor área que la de los tubos.

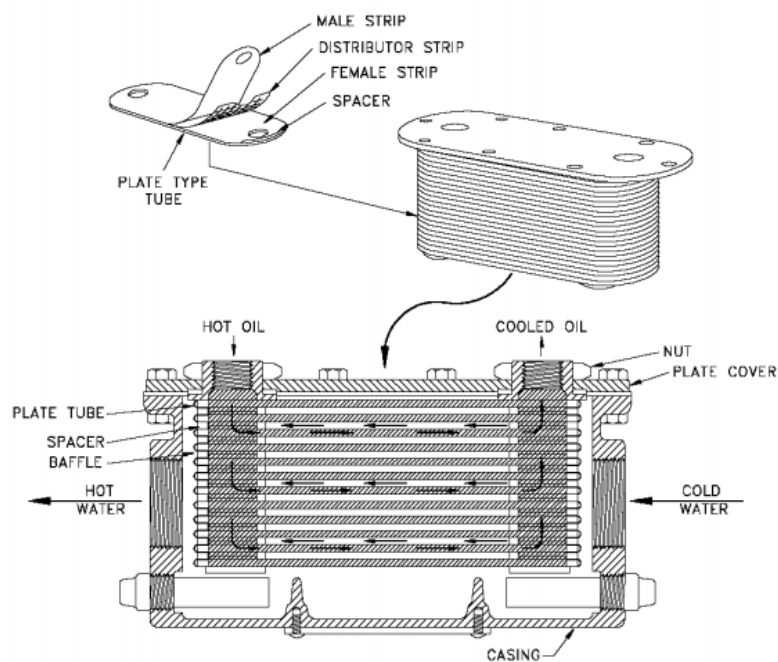


Fig 1 .5: Intercambiador de calor de tipo plato

El intercambiador de calor de plato, debido a la alta eficacia en la transferencia de calor, es mucho más pequeño que el de carcasa y tubos para la misma capacidad de intercambio de calor.

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

Para un buen funcionamiento del sistema CHP, se determina los valores óptimos de las variables más importantes de cada equipo del sistema CHP.

La rentabilidad del sistema CHP se determina calculando los rendimientos (rendimiento de la pila, rendimiento eléctrico y rendimiento total) sus fórmulas están en el anexo III. Estos rendimientos dependen de la temperatura y presión de reactor FP, la temperatura, presión y conversión de la pila.

Todos los equipos del sistema trabajan a presión atmosférica para que no haya que utilizar materiales más complejos o en mayor cantidad (espesor de las paredes).

Los rendimientos del sistema no dependen solamente de la conversión de la reacción de deshidrogenación de MCH, depende también de la conversión de la reacción redox que ocurre en la pila.

Las gráficas fig. 1.6, fig. 1.7 y fig. 1.8 presentan la variación del rendimiento de la pila, eléctrico y total respectivamente, a una temperatura constante de la pila ($T_p=185^\circ\text{C}$) y variando la temperatura de la reacción de deshidrogenación de MCH y la conversión de hidrógeno en la pila (X_{H_2}).

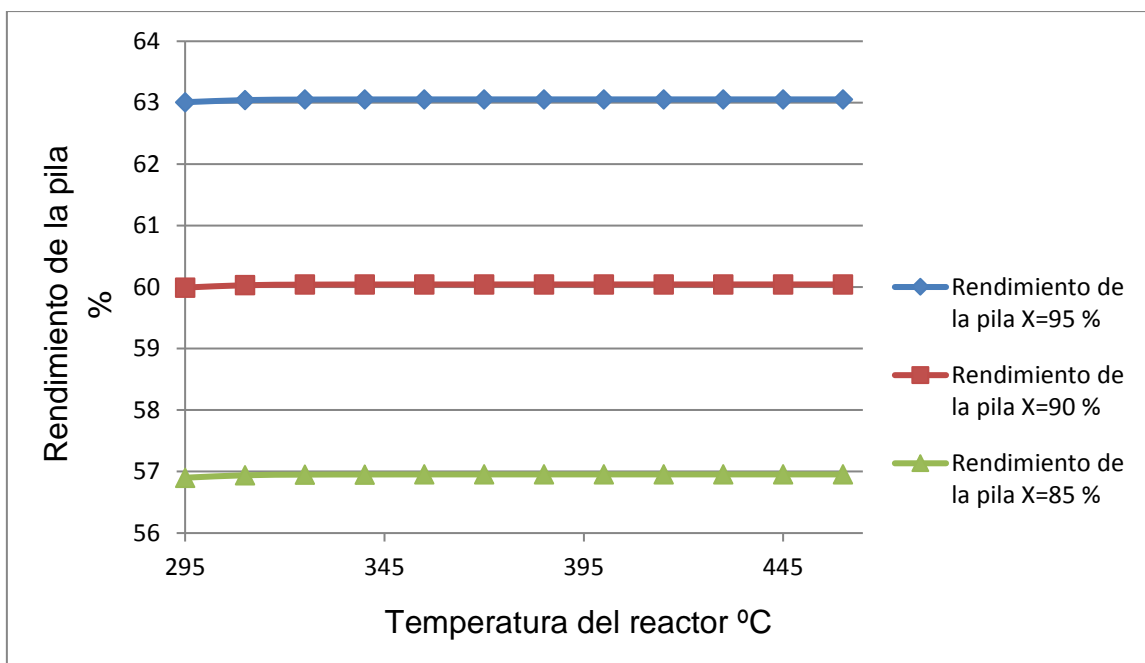


Fig 1.6: Variación del rendimiento de la pila frente a temperatura de FP y conversión de la pila

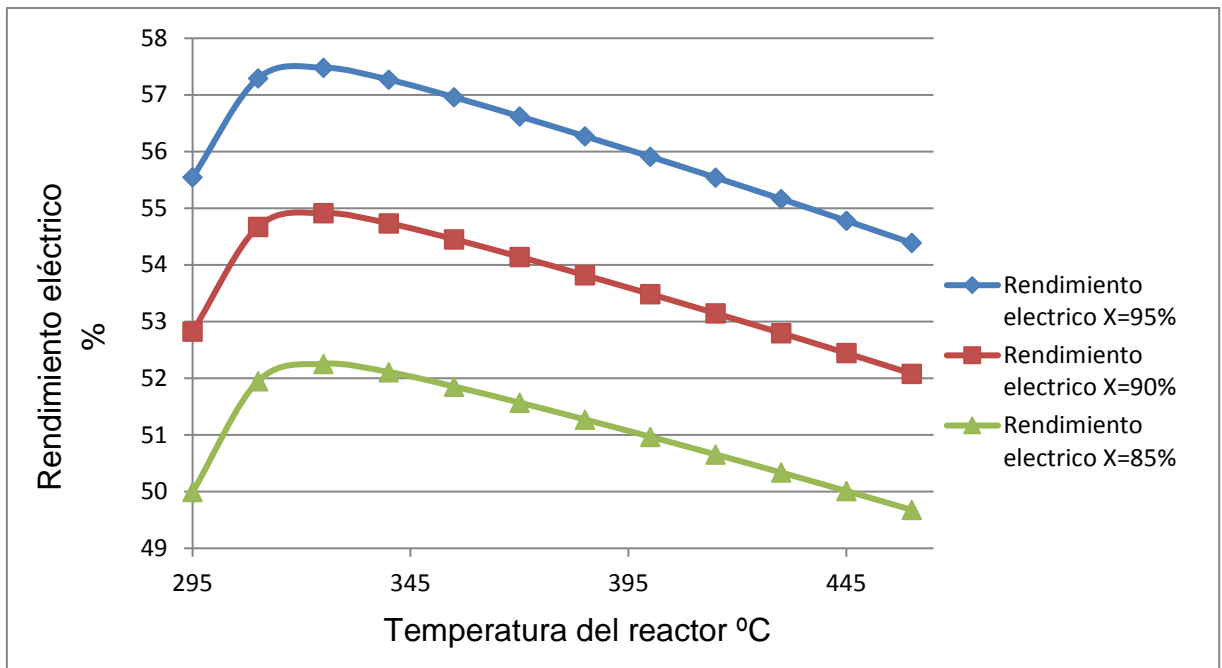


Fig 1.7: Variación del rendimiento eléctrico frente a temperatura de FP y conversión de la pila

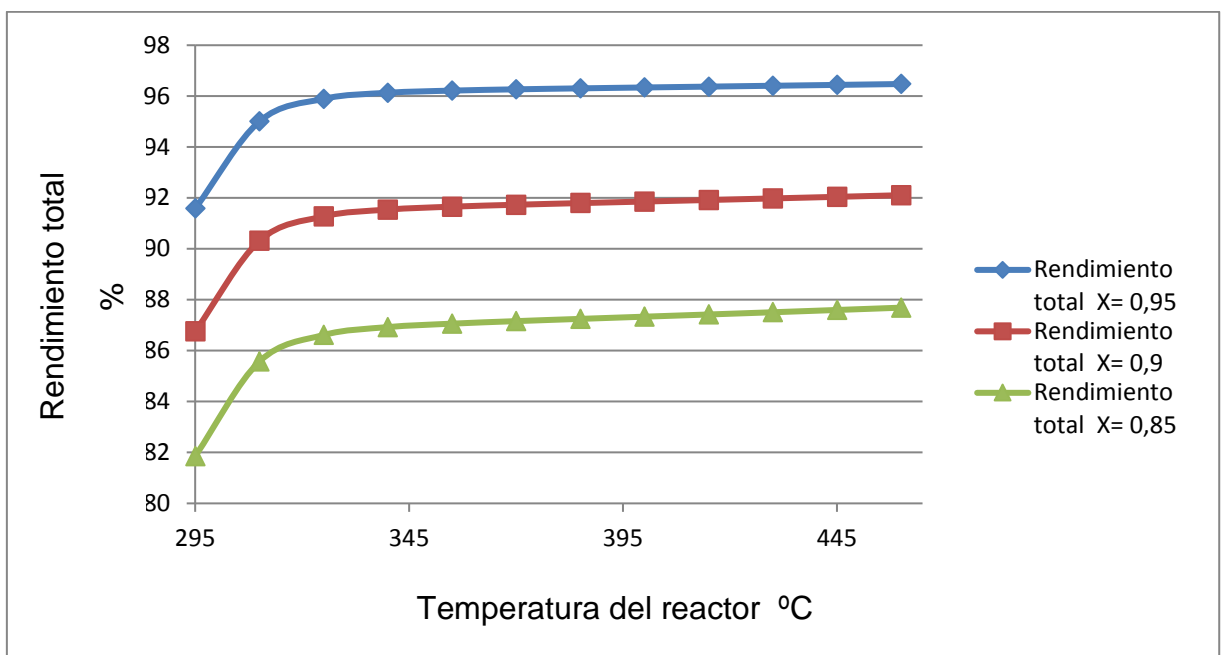


Fig 1.8: Variación del rendimiento total frente a temperatura de FP y conversión de la pila

La temperatura de reactor FP no afecta prácticamente al rendimiento de la pila, ya que el rendimiento de la pila depende solamente de los moles de hidrogeno necesarios para el funcionamiento de la pila (ec 3.7 anexo III) y, para una conversión y temperatura de la pila dadas, la cantidad de hidrogeno necesaria para el buen funcionamiento es constante (fig 1.9). Únicamente puede influir la presión parcial (concentración) de hidrógeno a la entrada de la pila, que afecta

a la fracción de centros activos ocupados por hidrógeno (Anexo III), pero esta influencia es mínima. Sin embargo el rendimiento eléctrico tiene un máximo (fig. 1.7) debido a que en el reactor la conversión es prácticamente total a partir de 315°C y, a temperaturas superiores, no supone mejoras en la producción de electricidad siendo necesaria, por el contrario, mayor cantidad de combustible en el combustor para mantener la temperatura en el reactor FP.

El aumento del rendimiento total (fig 1.8) es debido a que al aumentar la temperatura del reactor la energía perdida en el sistema es constante, sin embargo suministramos más energía para mantener el reactor a una temperatura más alta, los productos de combustor salen a temperaturas más altas porque suministramos más metano para mantener al reactor a temperatura más alta(fig 1.10), y generar más ACS (fig 1.11).Y porque una disminución los moles de MCH frescos implica un aumento del rendimiento (ec 3.10 anexo III), y los moles de MCH frescos disminuyen si se aumentar la temperatura de FP (fig. 1.12).Ello se debe a que al aumentar la temperatura del reactor FP se aumenta la conversión, lo que permite producir más hidrogeno para la misma entrada de moles de MCH.

Para la misma temperatura de reactor de FP se observa un aumento de todos los rendimientos al aumentar la conversión de la pila, porque al aumentar la conversión de la pila disminuyen los moles de hidrogeno necesarios para el buen funcionamiento de la pila (se oxida más hidrogeno) lo que implica menos moles de MCH fresco (fig. 1.12) necesarios y a su vez implica un aumento de rendimientos.

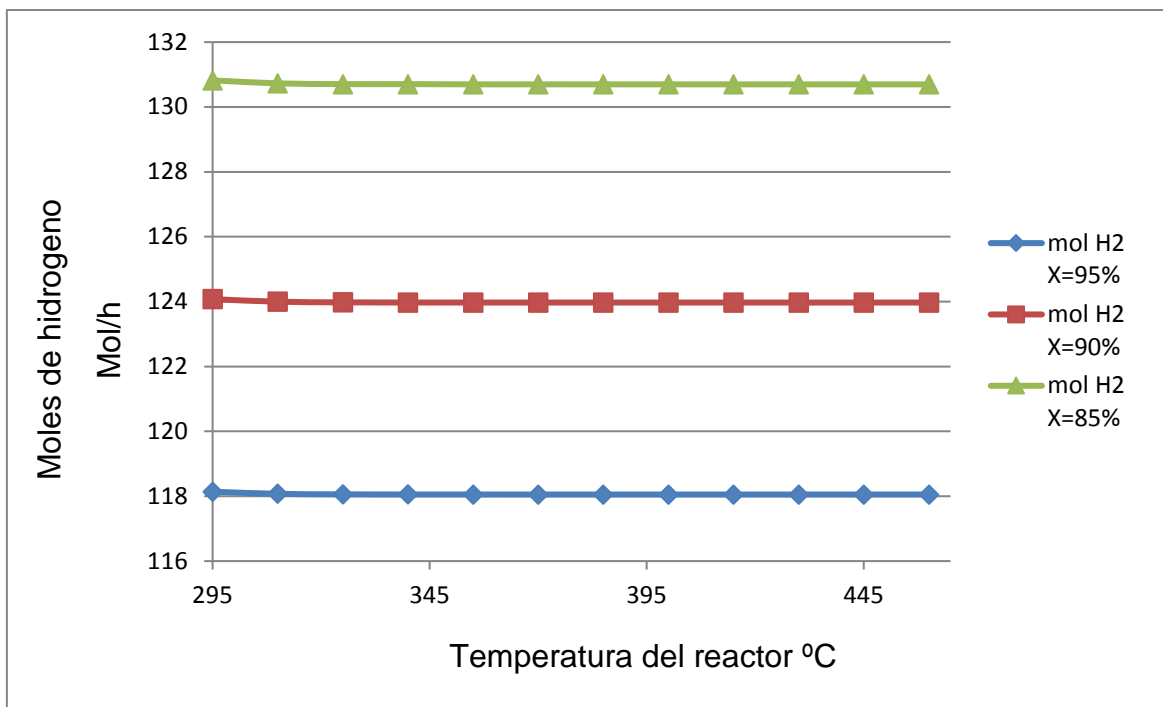


Fig 1.9: Variación de moles de H₂ mínimo frente a temperatura del reactor de FP y factor de utilización (conversión) de H₂ de la pila

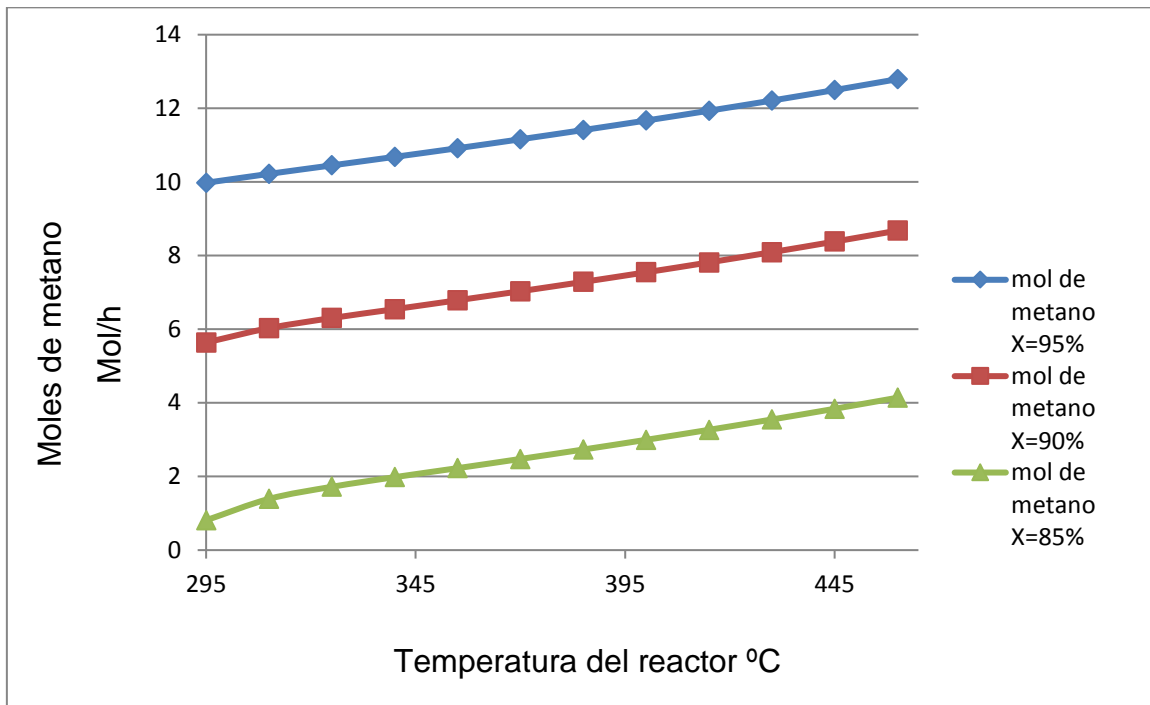


Fig 1.10: Variación de moles de H₂ mínimo frente a temperatura del reactor de FP y factor de utilización (conversión) de H₂ de la pila

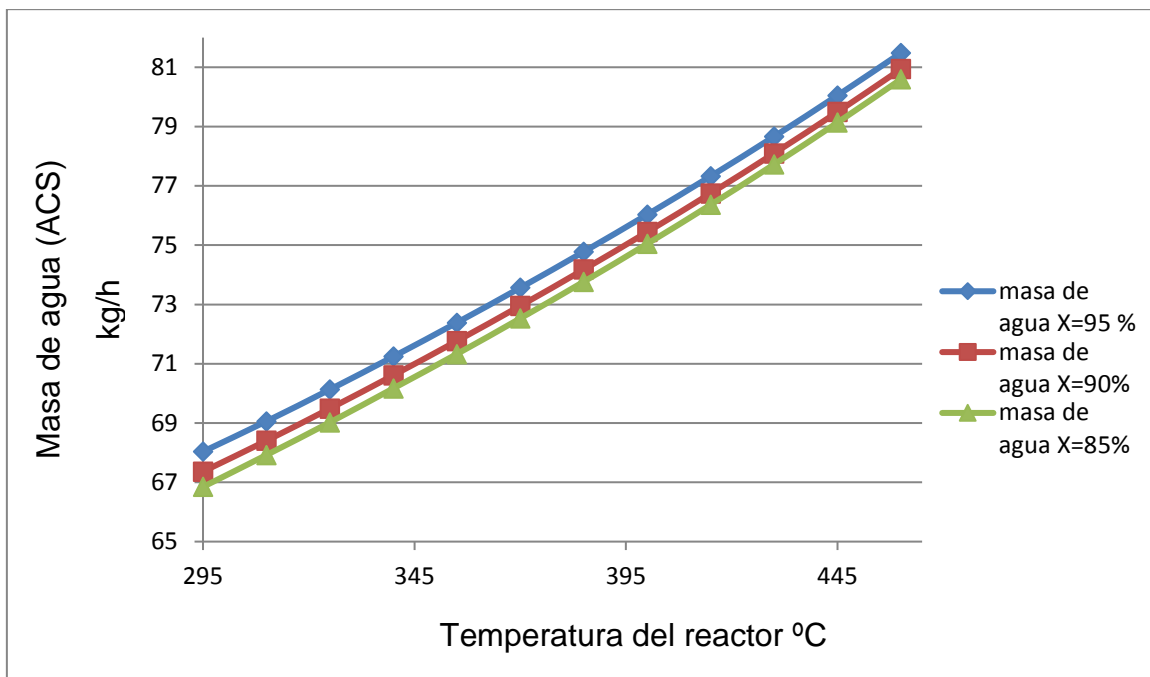


Fig 1.11: Variación de masa de agua (ACS) frente a temperatura del reactor de FP y factor de utilización (conversión) de H₂ de la pila

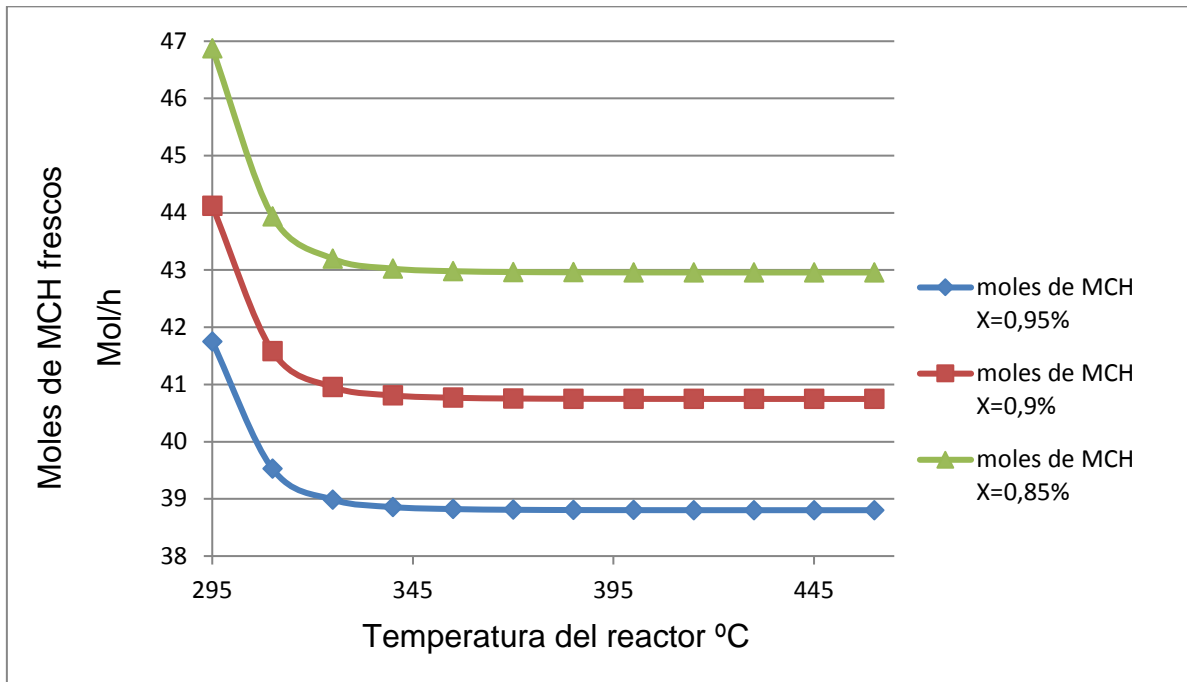


Fig 1.12: Variación de moles de MCH frente a temperatura del reactor de FP y factor de utilización (conversión) de H₂ de la pila

La temperatura del reactor FP óptima es la temperatura en el que el rendimiento eléctrico es máximo que es igual a 324°C (fig 1.7) (tabla 4.20 Anexo IV). Vamos a suponer que la conversión de la reacción redox que ocurre en la pila es igual a 95%. Porque a esta conversión se obtiene el mejor rendimiento del sistema.

Ahora se supone que la temperatura de FP (T=400°C) y conversión de la pila (X_{H₂}=95%) son constantes, y variamos la temperatura de la pila para ver cómo se afecta los rendimientos:

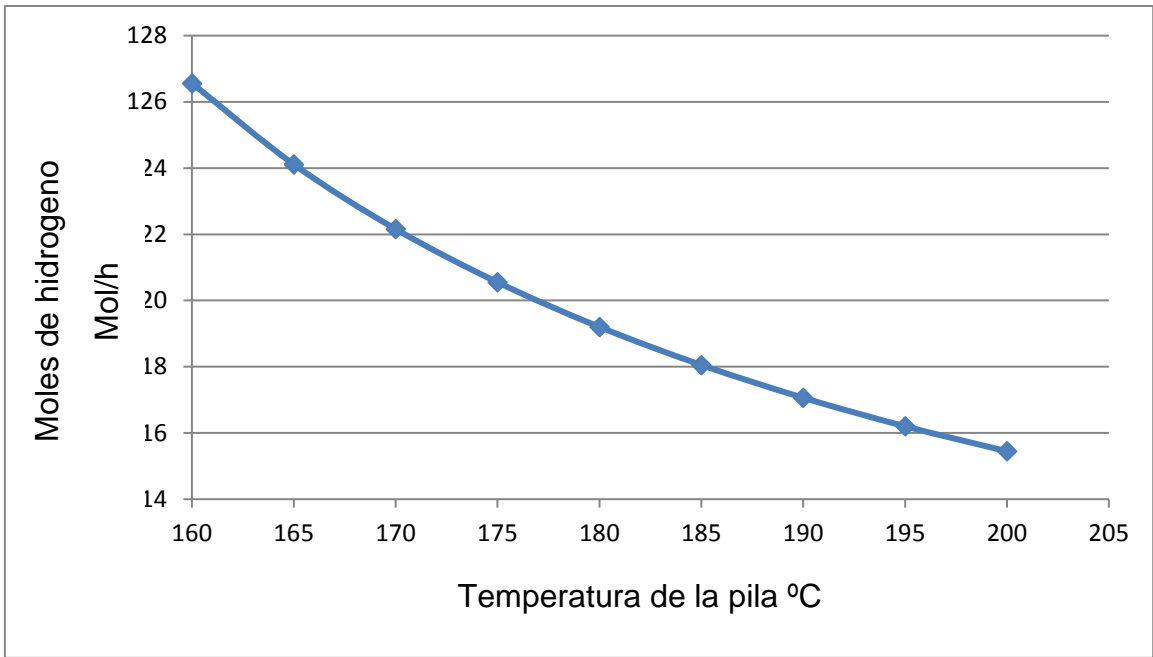


Fig 1.13: variación de moles de hidrogeno con la temperatura de la pila

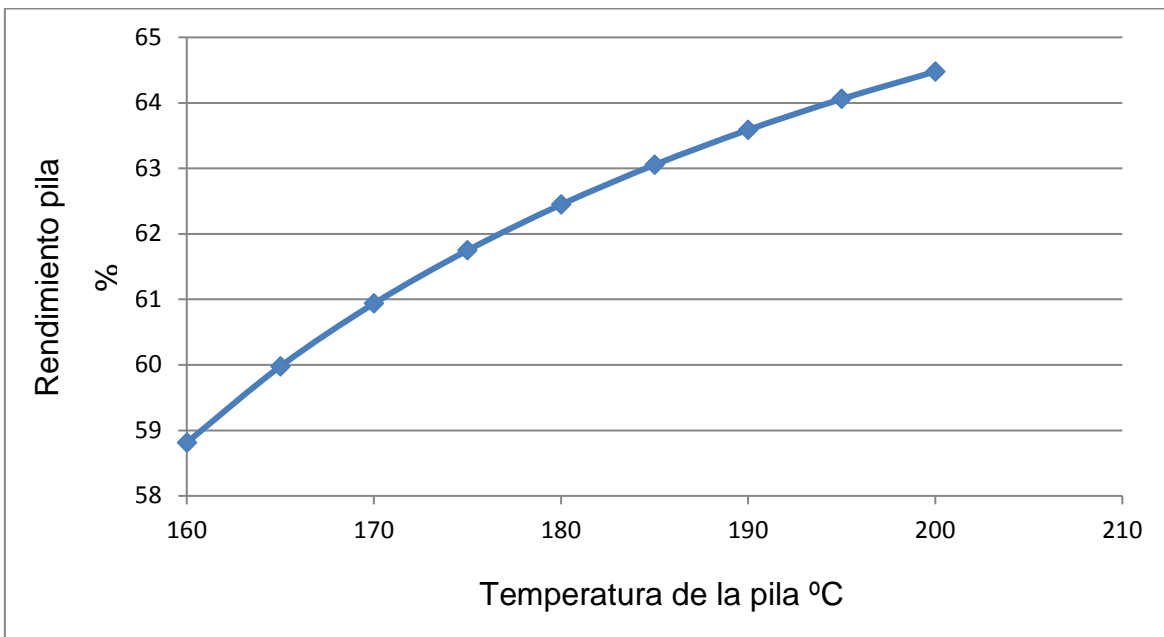


Fig 1.14: variación de rendimiento de pila con la temperatura de la pila

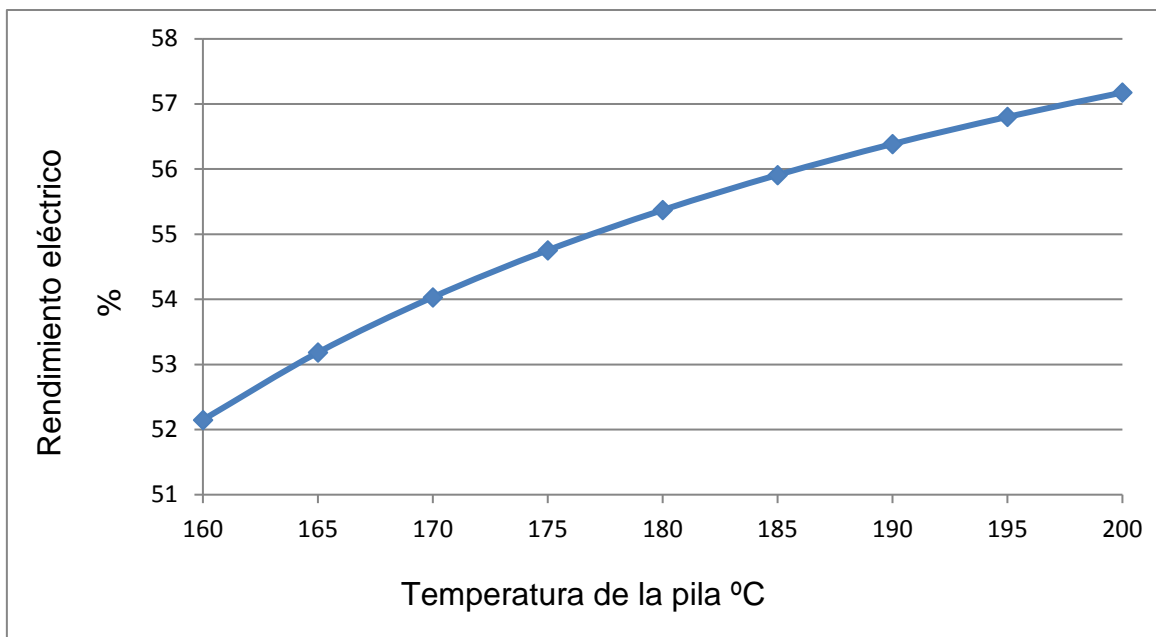


Fig 1.15: variación de rendimiento eléctrico con la temperatura de la pila

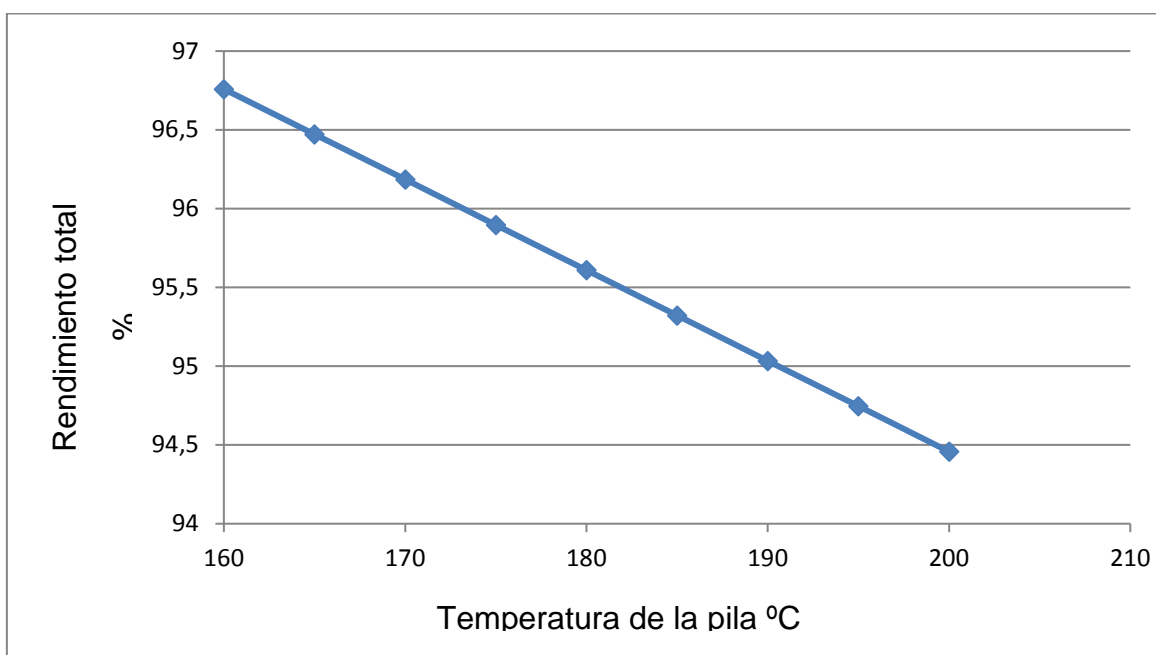


Fig 1.16: variación de rendimiento total con la temperatura de la pila

El aumento de la temperatura de la pila implica disminución de los moles de hidrogeno (fig 1.13), porque como la reacción redox es exotérmica. Entonces al aumentar la temperatura de la pila el valor absoluto de calor desprendido disminuye y según la ecuación (3.11 del anexo III) esto implica que se necesitan menos moles de hidrogeno. Como consecuencia, al aumentar la temperatura de la pila aumenta el rendimiento de la pila (3.8 anexo III) (fig 1.14) y disminuye

los moles de MCH fresco necesario en la alimentación (fig 1.17) lo que implica un aumento de rendimiento eléctrico (fig 1.15).

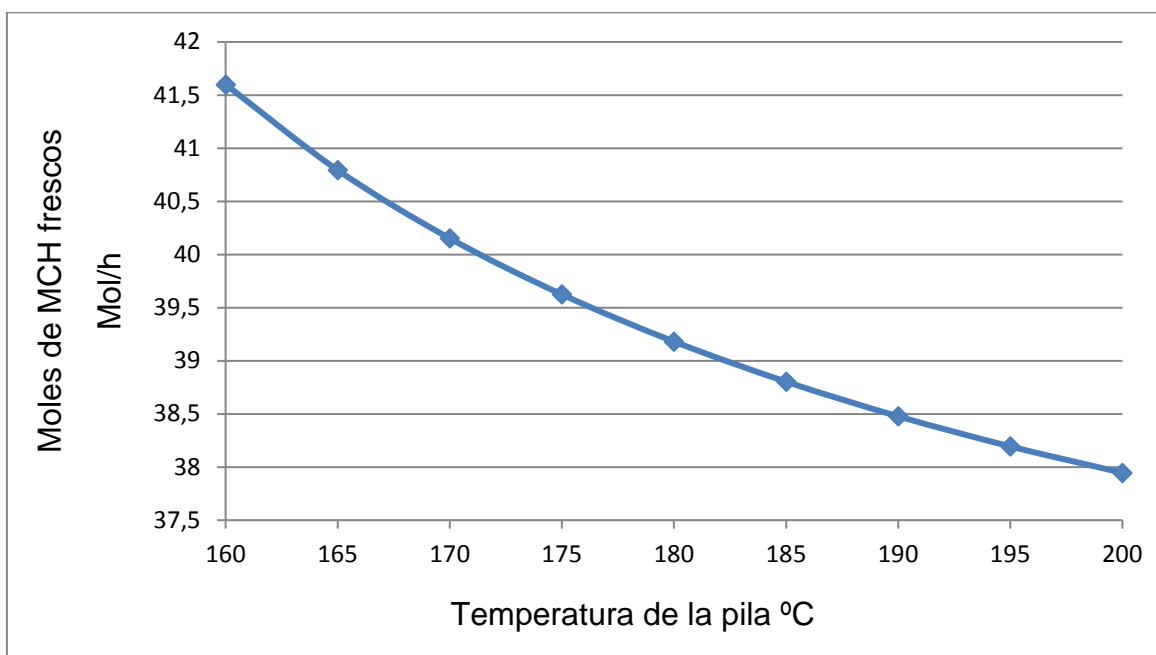


Fig 1.17: variación de moles de MCH fresco con la temperatura de la pila

Si bien el rendimiento eléctrico aumenta con la temperatura de pila, es de destacar que operar la pila a temperaturas más elevadas conduce a un mayor desgaste y desactivación de la misma, así que un compromiso entre temperatura de pila y vida de la misma es necesario. No obstante, en este trabajo no se ha tratado este aspecto, limitándose a la simulación y un estudio preliminar sobre el sistema entero, incluida la pila de combustible.

En la fig 1.16 se observa que, al contrario que el rendimiento eléctrico, el rendimiento global disminuye. La caída no es muy importante y es consecuencia de una menor producción de ACS como resultado de un menor aprovechamiento del calor residual.

Las condiciones de funcionamiento del sistema son la siguiente:

El reactor de deshidrogenación de MCH funciona a temperatura de 324°C, el factor de utilización del hidrógeno en la pila es 95% y la pila funciona a temperatura de 185°C. y estas condiciones la pérdida de MCH “(MCH+Tolueno perdidos en forma gaseosa en el separador)/(MCH alimentado al sistema)” es 0,9728 %.

VI. Conclusiones

Se ha simulado un proceso para proporcionar 5 kW de electricidad y agua corriente sanitaria (ACS) para uso doméstico en instalaciones aisladas o para uso en instalaciones conectadas pero que requieran de una seguridad de suministro eléctrico 100%, mediante producción combinada de calor y electricidad (CHP). Para ello, se han utilizado, como equipos principales: 1) un reactor para generar hidrógeno 2) una pila de combustible para generar electricidad, 3) un combustor alimentado por gas natural y parte de la salida del ánodo de la pila para suministrar el calor necesario al reactor, y 4) cambiadores de calor para aprovechar el calor generado y producir ACS.

Para obtener hidrógeno se ha seleccionado la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano que proporciona, como subproducto tolueno y que se puede recuperar casi totalmente (0,9728 % de pérdidas) volver a hidrogenar en una instalación diseñada para tal efecto. Con ello se consigue que el metilciclohexano actúe como líquido portador de hidrógeno en un ciclo cerrado.

Se ha seleccionado la temperatura y presión óptimas del reactor de deshidrogenación en base a la cinética del proceso para un catalizador típico de Pt soportado en alúmina, lo que ha permitido su diseño y cálculo de sus dimensiones.

Se ha simulado el proceso mediante el programa AspenOneHysys. Para ello se ha buscado la configuración que mayor rendimiento global es capaz de suministrar.

Se ha optimizado el proceso variando los parámetros fundamentales en los rangos realistas de uso: temperatura de pila (T entre 160-200°C) y temperatura del reactor de deshidrogenación de MCH (T entre 295-460°C).

Los mejores valores conseguidos fueron para las condiciones: $T_{\text{pila}} = 185^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{FP}} = 324^{\circ}\text{C}$, con la relación estequiométrica de aire en el cátodo es $\lambda_{\text{aire-pila}} = 2$ y exceso de aire combustores $\lambda_{\text{comb}} = 2$ en los que se obtuvo una eficiencia eléctrica en pila del 63,05 %, una eficiencia eléctrica total de 57,49 % y una eficiencia global de CHP (electricidad + ACS) de 95,86%, todos estos datos para un factor de utilización del hidrógeno en la pila del 95 %. Y el sistema aporta 70,06 kg/h de ASC (70,27 l/h) con consumo de 3,83kg/h (4,951 l/h) de metilciclohexano y 0,1674 kg/h (4,1 l/min, en condiciones normales) de metano.

VII. Bibliografía:

[1]: E. Romero, J. Soler, Modelling of an HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 4053-4059 (2014).

[2]: Serenergy_H3 :

http://serenergy.com/wp-content/uploads/2017/11/H3-30k_datasheet_v1.0-1117.pdf. [Consulta 16/11/2019].

[3]: Alvaro Moreno Lafuente, Proyecto Fin de Carrera: Simulación y diseño preliminar de un sistema de generación de electricidad y calor con pila de combustible HT-PEM de 4 kW alimentado con metanol, EINA, Universidad de Zaragoza (2015).

[4]: Teng He, Qijun Pei, Ping Chen: Liquid organic hydrogen carriers, *Journal of Energy Chemistry* 24, 587–594 (2015).

[5]: Yoshimi Okada, Eiji Sasaki, Eiji Watanabe, Shinji Hyodo, Hiroaki Nishijima: Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1348 – 1356 (2006).

[6]: Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for “On-board” Hydrogen Storage. URL:

https://www.research.manchester.ac.uk/portal/files/54598573/FULL_TEXT.PDF

[Consulta 20/04/2019].

[7]: Javier Almarza Cano, Proyecto de fin de carrera: Diseño y Fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia, Universidad Politècnica de Catalunya (2010).

[8]: A. Arsalis, M.P. Nielsen, S.K. Kaer, Modeling and optimization of a 1 kW_e HT-PEMFC based micro-CHP residential system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2470-2481 (2012).

[9]: Félix Barreras, Antonio Lozano: Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. URL:

<http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf>. [Consulta 17/11/2019].

[10]: D.K. Cromwell, P.T. Vasudevan, B. Pawelec, J.L.G. Fierro:

Enhanced methylcyclohexane dehydrogenation to toluene over Ir/USY catalyst, *Catalysis Today* 259, 119–129 (2015).

[11]: Sevim Yolcular, Özden Olgun: Ni/Al₂O₃ catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production, *Catalysis Today*, 138, 198–202 (2008).

[12]: N. Boufadena, R. Akkaria, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M. Said Zinaa, A. Ghorbela: Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced Mo–SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis A: General* 502, 329–339 (2015).

[13]: Anshu Shukla, Jayshri V. Pande, Rajesh B. Biniwale: Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/V₂O₅ and Pt/Y₂O₃ for hydrogen delivery applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3350-3357 (2012).

[14]: Firman Bagja Juangsaa, Lukman Adi Pranantob, Zahrul Mufrodic, Arief Budimand, Takuya Odab, Muhammad Azizb: Highly energy-efficient combination of dehydrogenation of methylcyclohexane and hydrogen-based power generation: *Applied Energy* 226, 31–38 (2018).

- [15]: Propiedad química de sustancia URL: https://booksite.elsevier.com/9780080966595/content/Appendices/Appendix_C_searchable_spreadsheet.xls.
- [16]: *Levenspiel, O. (1999) Chemical Reaction Engineering. 3rd Edition. John Wiley & Sons, New York.*
- [17]: Tabla de potenciales estandar de reduccion. URL: <http://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf>. [Consulta 28/8/2017].
- [18]: 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).
- [19]: A. de Lucas Martinez, J. Villasenor Camacho, J. Lobato Bajo, *Termotecnia basica para ingenieros quimicos. Procesos termodinamicos y Maquinas*, 1a Edicion, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Tema 10, pags. 392-393 (2007).
- [20]: Anders Risum Korsgaard/Ph.D. Student, Mads Pagh Nielsen / Assistant Professor, Mads Bang/Assistant Professor, Søren Knudsen Kær/Associate Professor: MODELING OF CO INFLUENCE IN PBI ELECTROLYTE PEM FUEL CELLS, Journal publication consideration requested, June 19-21, 2006.
- [21]: J.S. Yi, T. Van Nguyen, An Along-the-Channel Model of Proton Exchange Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1149-1159 (1998).
- [22] 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 posible utilization of the excess heat for fuel processing, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1567-1571 (2007).
- [23] J.S. Yi, T. Van Nguyen, An Along-the-Channel Model of Proton Exchange Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1149-1159 (1998).

ANEXO I

Deshidrogenación del metilciclohexano

Contenido Anexo I

I. Introducción:	3
II. Reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:.....	3
1. Termodinámica de la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:	5
2. Cinética de la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:	6

I. Introducción:

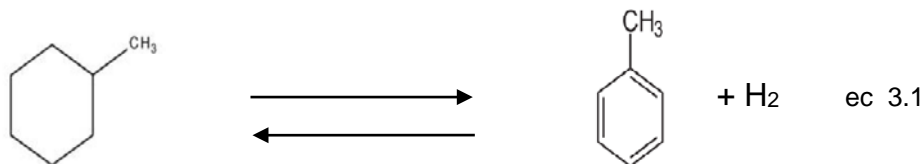
Para lograr una sociedad sostenible, el uso de energías renovables es indispensable. Sin embargo, las fuentes de producción de energía renovable cambian fácilmente según las condiciones del clima o el tiempo. Por lo tanto, es necesario encontrar un suministro de energía estable. El almacenamiento de energía eléctrica en forma de energía química se ha aplicado ampliamente en los últimos tiempos, siendo el hidrógeno el vector de energía más prometedor dado que tiene la mejor proporción de electrones de valencia a protones y, por lo tanto, la ganancia de energía por electrón es alta.

El hidrógeno es combustible no contaminante dado que como producto de combustión solo emite vapor de agua. Sin embargo, el problema del hidrógeno como portador de energía es su manejo y almacenamiento, ya que es de naturaleza extremadamente ligera y gaseosa y tiene una temperatura crítica extremadamente baja (33 K) [1]. En consecuencia, se han propuesto diferentes métodos para el transporte y almacenamiento de hidrógeno, como el reformado de gases, la electrólisis, la gasificación de biomasa, la fotobiología, los hidruros metálicos y los híbridos inorgánicos [2]. En este contexto, la utilización de los portadores orgánicos líquidos (LOHCs, Liquid Organic Hydrogen Carrier en inglés) para el almacenamiento y transporte de hidrógeno mediante la reacción de hidrogenación y deshidrogenación se ha investigado desde la década de los 80 del siglo pasado.

El hidruro orgánico (LOHC) se puede manejar fácilmente porque es líquido a temperatura ambiente a presión atmosférica. Los hidruros orgánicos, como el ciclohexano, el metilciclohexano (MCH) y la decalina, tienen propiedades similares a las de la gasolina. El MCH es el más adecuado porque tiene rango de temperatura más amplio dentro del cual puede existir como producto líquido (178–373 K).

II. Reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:

Para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación del MCH es imprescindible usar un catalizador. La elección del catalizador activo, selectivo (hacia el tolueno) y estable es clave para llevar a cabo esta reacción. Porque además de la reacción principal (ec. 3.1) hay otras reacciones que ocurren en paralelo.



Se han investigado diversos catalizadores para la hidrogenación MCH como:

- Ir soportado en zeolita [10].
- Pd soportado en zeolita [10].
- Ni soportado en zeolita [10].
- Pt soportado en zeolita [10].
- Ni soportado en alúmina [11].
- Mo soportado en SiO₂ [12].
- Pt/V₂O₅ o Pt/Y₂O₃ [13].
- Pt soportado en alúmina [14].

Se ha demostrado que el Pt soportado en alúmina es el mejor catalizador para la deshidrogenación de MCH en términos de actividad, selectividad y estabilidad [14].

Aun usándose un catalizador, la conversión de la reacción es prácticamente nula a 25°C. Entonces, para que haya una buena conversión del MCH, la temperatura de la reacción tiene que ser muy alta. La tabla 1.1 presenta el valor de la conversión en equilibrio y el volumen del reactor necesario para alcanzar la conversión de equilibrio, en el intervalo de temperaturas 275°C a 500°C.

Tabla 1.1: La variación de la conversión de equilibrio con la temperatura

T(°C)	Conversion %	Longitud del reactor (m)	Diametro del reactor (m)	volumen m ³
275	83,97	3,40	0,1	2,67E-02
300	97,40	2,10	0,1	1,65E-02
325	99,60	1,00	0,1	7,85E-03
350	99,93	0,62	0,1	4,87E-03
375	99,99	0,51	0,1	4,01E-03
400	100,00	0,36	0,1	2,83E-03
425	100,00	0,26	0,1	2,04E-03
450	100,00	0,20	0,1	1,57E-03
475	100,00	0,16	0,1	1,26E-03
500	100,00	0,13	0,1	1,02E-03

Como se observa en la tabla 2.1, a partir de la temperatura 400°C la conversión de la reacción es casi 100% (por ejemplo a 400°C es 99,997%) por eso la diferencia de longitud de la reactor entre dos temperaturas es pequeña.

El rendimiento de los subproductos formados a partir de reacción laterales varía con la temperatura. Y como esta variación es muy pequeña vamos a considerarla constantes [6].

1. Termodinámica de la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:

La entalpía de la reacción, a 25°C, es la siguiente:

$$\Delta H_{r,25^{\circ}C} = H_f(C_7H_8) - H_f(C_7H_{14}) = 50,03 - (-154,87) = 204,9 \text{ kJ/mol}$$

Y la entalpía de la reacción, a 400°C, es la siguiente:

$$\Delta H_{r,400^{\circ}C} = \Delta H_{r,25^{\circ}C} + \int_{25^{\circ}C}^{324^{\circ}C} (C_p(C_7H_8) + 3 \cdot C_p(H_2) - C_p(C_7H_{14}))dT$$

con $C_p(C_7H_8) = -24,355 + 0,512 \cdot T - 2,77 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,91 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$

$$C_p(H_2) = 27,143 + 9,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7,65 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

$$C_p(C_7H_{14}) = -61,919 + 0,784 \cdot T - 4,44 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 9,37 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$$

Sustituyendo los valores de C_p:

$$\int_{298K}^{597K} C_p(C_7H_8) dT = \int_{298K}^{597K} (-24,355 + 0,512 \cdot T - 2,77 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,91 \cdot 10^{-8} \cdot T^3) dT$$

$$\int_{298K}^{597K} C_p(C_7H_8) dT = -24,355 \cdot (324 - 25) + \frac{0,512 \cdot (324^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,77 \cdot 10^{-4} \cdot (324^3 - 25^3)}{3} + \frac{4,91 \cdot 10^{-8} \cdot (324^4 - 25^4)}{4}$$

$$\int_{298K}^{597K} C_p(C_7H_8) dT = 45,58 \text{ kJ/mol}$$

De la misma manera se obtiene:

$$\int_{298K}^{597K} C_p(H_2) dT = 8,73 \text{ kJ/mol}$$

$$\int_{298K}^{597K} C_p(C_7H_{14}) dT = 61,64 \text{ kJ/mol}$$

Entonces

$$\int_{298K}^{597K} (C_p(C_7H_8) + 3 \cdot C_p(H_2) - C_p(C_7H_{14})) dT = 10,12 \text{ kJ/mol}$$

Entonces

$$\Delta H_{r,324^{\circ}C} = 215,02 \text{ kJ/mol}$$

La reacción de deshidrogenación es endotérmica.

Nota: Los valores de C_p están en Appendix c [15].

2. Cinética de la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano:

En la tesis "Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for "On-board" Hydrogen Storage" [6] se han utilizado el modelado cinético de datos experimentales para encontrar una ecuación cinética para la reacción de deshidrogenación de MCH.

El modelado cinético de los datos experimentales es una herramienta importante para comprender el mecanismo de reacción y desarrollar una ecuación cinética modelo que se puede aplicar en el diseño de un reactor químico comercial. Este modelado se basa en el conocimiento del mecanismo de reacción para describir lo que realmente está ocurriendo durante el curso de una reacción, lo que permite la extrapolación segura, la optimización de las variables de reacción y ayuda a desarrollar la ecuación cinética [16].

En dicha tesis se han desarrollado varios modelos cinéticos:

- Cinéticas de ley de potencia simple "simple powerlawkinetics".
- Cinéticas de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW): de centro activo único y centro activo dual.
- Cinéticas de Horiuti-Polanyi: mecanismos competitivos y no competitivos

Se encontró que el modelo cinético basado en la cinética de LHHW basado en un mecanismo de sitio único se ajustaba mejor a los datos experimentales.

La ecuación cinética de deshidrogenación de MCH basado en el modelo LHHW es la siguiente:

$$(-r) = \frac{40,907.k.P_A \cdot \left(1 - \frac{P_B \cdot P_C^3}{K \cdot P_A}\right)}{1 + 40,907.P_A + 22,194.P_B + K'.P_B \cdot P_C^2} (1 - 1,4711.t_d)$$

Con

$$K = 3600. e^{\left(\frac{-217650}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650}\right)\right)}$$

$$k = 4,064. 10^{-5} e^{7,652 \cdot \left(1 - \frac{617,2}{T}\right)}$$

$$K' = 6,688. e^{-24,038 \cdot \left(1 - \frac{617,2}{T}\right)}$$

Todas las energías de activación están J/mol.

(-r) tiene unidades de mol.s⁻¹.g-cat⁻¹

K tiene unidades de bar³

k tiene unidades de mol.s⁻¹.g-cat⁻¹

K' tiene unidades de bar⁻³

El termino (1-1,4711.t_d) se debe a que el catalizador de deshidrogenación pierde su actividad tanto por desactivación reversible como irreversible. Sin embargo, en este trabajo se supone que el catalizador no se desactiva, ya que la simulación en HYSYS se hace en estado estacionario.

Entonces la ecuación 2.1 queda:

$$(-r) = \frac{40,907. k. P_A \cdot \left(1 - \frac{P_B \cdot P_C^3}{K \cdot P_A}\right)}{1 + 40,907.P_A + 22,194.P_B + K'.P_B \cdot P_C^2}$$

Reordenamos las ecuaciones la ec 2.2:

$$K = 3600. e^{\left(\frac{-217650}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650}\right)\right)}$$

$$K = 3600. e^{\frac{-217650}{R.T} + \frac{217650}{650.R}}$$

$$K = 3600. e^{\frac{-217650}{R.T}} \cdot e^{\frac{217650}{650.R}} = 3600. e^{\frac{217650}{650 \cdot 8,3144}} \cdot e^{\frac{-217650}{R.T}}$$

$$K = 1,113.10^{21} \cdot e^{\frac{-217650}{R.T}}$$

Reordenamos las ecuaciones la ec 2.3:

$$k = 4,064. 10^{-5} e^{7,652 \cdot \left(1 - \frac{617,2}{T}\right)}$$

$$k = 4,064. 10^{-5} e^{7,652 - 7,652 \cdot \frac{617,2}{T}} = 4,064. 10^{-5} \cdot e^{7,652} \cdot e^{\frac{-7,652 \cdot 617,2.R}{R.T}}$$

$$k = 0,085541. e^{\frac{-39270}{R.T}} \quad \text{mol.s}^{-1} \cdot \text{g-cat}^{-1}$$

Como en HYSYS no se puede introducir la velocidad con unidad $mol.s^{-1}.g-cat^{-1}$ entre las unidades de la velocidad que hay en HYSYS, por ejemplo, $mol.s^{-1}.l^{-1}$. Por eso se multiplica la ecuación anterior por la densidad del catalizador, y la densidad del catalizador es la densidad del lecho (ρ_b) dividido por la porosidad del lecho (ϵ_b).

$$k = 0,085541 \cdot \frac{\rho_b}{\epsilon_b} \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}}$$

Con: $\rho_b = 680,3 \text{ g.l}^{-1}$ y $\epsilon_b = 0,434$

Entonces $k = 134,11 \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}} \text{ mol.s}^{-1}.l^{-1}$

Reordenamos las ecuaciones la ec 2.4:

$$K' = 6,688 \cdot e^{-24,038 \cdot \left(1 - \frac{617,2}{T}\right)} = 6,688 \cdot e^{-24,038} \cdot e^{\frac{24,038 \cdot 617,2 \cdot 8,314}{T.R}}$$

$$K' = 2,4307 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{123350}{R.T}}$$

Reordenamos las ecuaciones la ec 2.1:

$$(-r) = \frac{40,907 \cdot k \cdot P_A \cdot \left(1 - \frac{P_B \cdot P_C^3}{K \cdot P_A}\right)}{1 + 40,907 \cdot P_A + 22,194 \cdot P_B + K' \cdot P_B \cdot P_C^2}$$

$$(-r) = \frac{40,907 \cdot k \cdot P_A - 40,907 \cdot k \cdot \frac{P_B \cdot P_C^3}{K}}{1 + 40,907 \cdot P_A + 22,194 \cdot P_B + K' \cdot P_B \cdot P_C^2}$$

Sustituyamos cada constante por su expresión, la ec 2.1 queda:

$$(-r) = \frac{5490,1 \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}} \cdot P_A - 40,907 \cdot 134,11 \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}} \cdot \frac{P_B \cdot P_C^3}{1,113 \cdot 10^{21} \cdot e^{\frac{-217650}{R.T}}}}{1 + 40,907 \cdot P_A + 22,194 \cdot P_B + 2,4307 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{123350}{R.T}} \cdot P_B \cdot P_C^2}$$

$$(-r) = \frac{5490,1 \cdot e^{\frac{-39270}{R.T}} \cdot P_A - 4,933 \cdot 10^{-18} \cdot e^{\frac{178380}{R.T}}}{1 + 40,907 \cdot P_A + 22,194 \cdot P_B + 2,431 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{123350}{R.T}} \cdot P_B \cdot P_C^2}$$

ANEXO II

Funcionamiento de la pila

Contenido Anexo II

I. Introducción:.....	3
II. Funcionamiento básico de una pila:	3
III. Estructura de la pila de combustible:.....	5
1. La placa bipolar, BPP:	6
2. Juntas:	8
3. Capas difusoras GDL:.....	9
4. Membrana de Intercambio de Protones:.....	9
5. Capa catalítica:	10
IV. El proceso operativo de la pila:	10

I. Introducción:

Una pila de combustible produce corriente directa como una batería, pero al contrario de una batería, no requiere de ciclos carga-descarga; y la celda proporciona energía continuamente mientras se dispone de combustible.

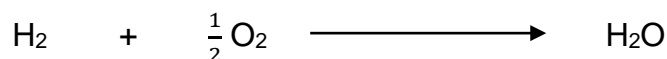
Existen varios tipos de las pilas de combustible, su clasificación depende principalmente de la naturaleza del electrolito (líquido o sólido) y temperatura en la que opera la pila. A continuación, se cita algunos ejemplos:

- **Pilas de combustible alcalina (AFC):** usan una solución concentrada de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito.
- **Pilas de Oxido sólido (SOFC):** usan un metal oxido sólido, no poroso, usualmente Y_2O_3 -estabilizado ZrO_2 como electrolito.
- **Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC):** usan ácido fosfórico concentrado como electrolito.
- **Pilas de carbonatos fundidos (MCFC):** tienen un electrolito compuesto de una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), la cual es retenida en una matriz de cerámica de $LiAlO_2$.
- **Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM).**

En este trabajo la pila será una pila de membrana intercambio protónico (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana polimérica, pues usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Este tipo de pilas operan a temperaturas relativamente bajas.

II. Funcionamiento básico de una pila:

Una pila de combustible es un equipo que a través de una reacción electroquímica transforma la energía química de los reactivos en energía eléctrica, de acuerdo con una reacción química global:



La pila está formada principalmente por dos electrodos (ánodo y cátodo) y una membrana. El ánodo es donde ocurre la reacción de oxidación de combustible, generalmente hidrogeno. El cátodo es donde ocurre la reacción de reducción de oxidante (oxígeno). Ambas reacciones están favorecidas por un catalizador, generalmente platino. La membrana electrolítica sólida es una conductora de

protones teóricamente impermeable a los gases reactivos (hidrógeno y oxígeno). La membrana se encuentra entre dos electrodos. El conjunto de electrodo y membrana (MEA) se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1.

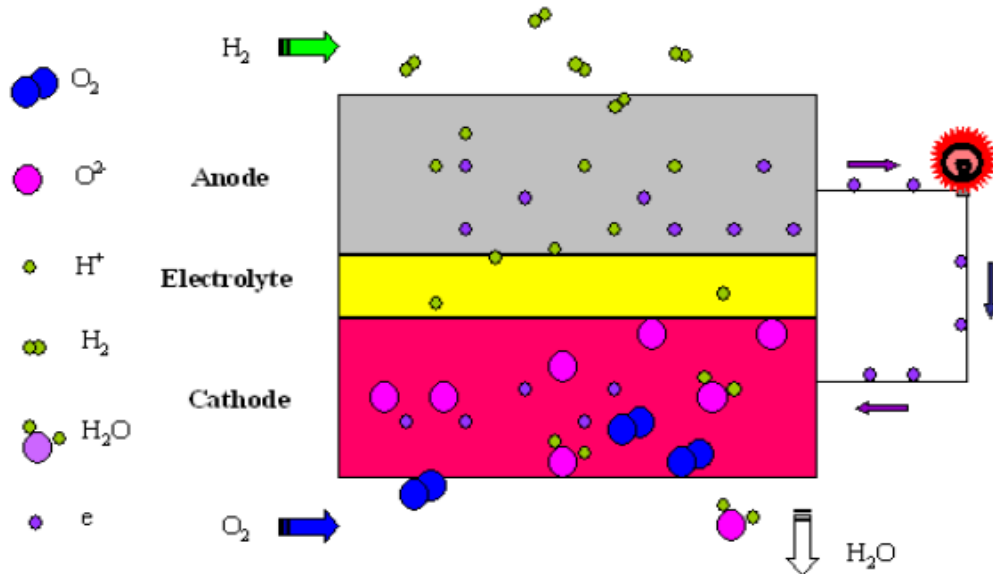
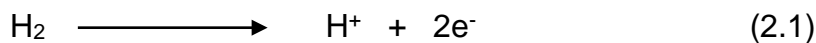


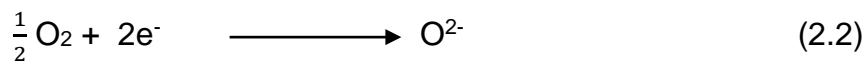
Fig 2.1: Esquema de la MEA

La oxidación del hidrogeno en el ánodo produce electrones de acuerdo con la ecuación 2.1. Los electrones producidos se unen al oxidante localizado en el cátodo a través de un circuito eléctrico externo a la celda de combustible, lo que permite la recuperación de la energía convertida y la reducción del oxígeno de aire según la ecuación 2.2:

En el ánodo:

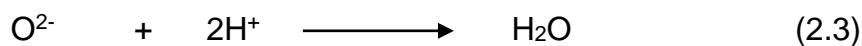


En el cátodo:



Como el electrolito es un conductor de protones, el material solo permite el paso de iones H^+ . Los protones producidos en el ánodo siempre se transfieren del ánodo al cátodo. Finalmente, en el cátodo, los iones se combinan con los iones de oxígeno O^{2-} para dar moléculas de agua. La reacción se puede representar esquemáticamente por la Ecuación 2.3.

En el cátodo:



III. Estructura de la pila de combustible:

La estructura de la pila de PEM es simple comparando con otros tipos de celdas de combustible porque los componentes de la pila son sólidos y modulares. La Figura 2.2 muestra un esquema de la estructura típica de la pila de PEM.

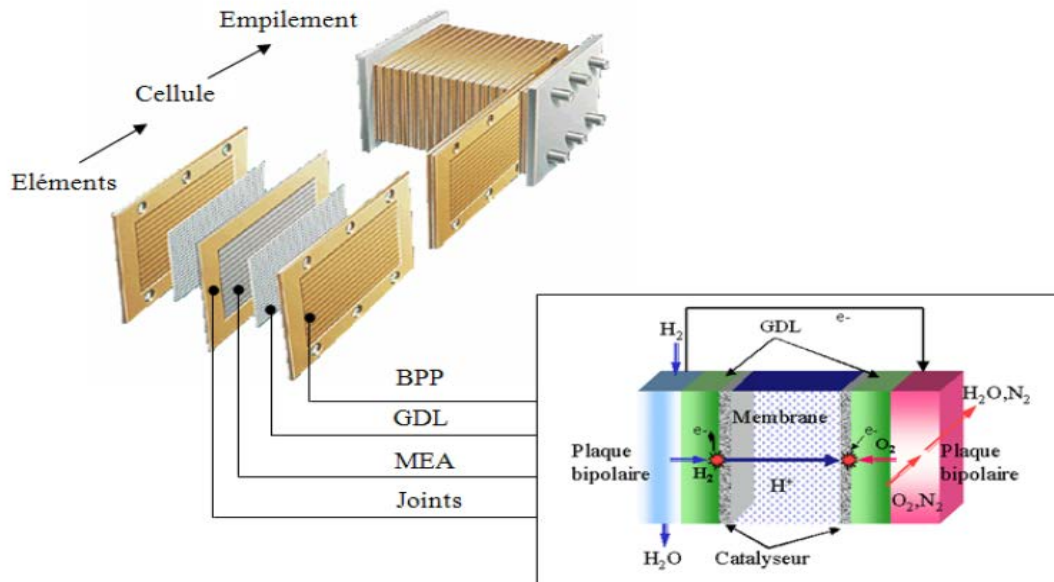


Fig 2.2: La estructura de una pila PEM

El voltaje de una sola celda (185°C, 1 atm) es de 1,299 V. Por lo tanto, es necesario tener varias celdas en serie, formando un "apilamiento" para alcanzar el voltaje deseado. El voltaje de la pila será entonces la suma de todos los voltajes de las celdas.

Las varias celdas unitarias están sujetadas por placas de sujeción (PS) en ambos extremos para que haya la conductividad eléctrica entre estas celdas.

Una celda unitaria comprende los siguientes elementos (Fig 2.2) [9]:

- Una membrana (MEA).
- Dos capas difusoras de gas (GDL).
- Dos placas bipolares (BPP).
- Capas catalíticas.
- Dos juntas, una para ánodo y otra para cátodo.

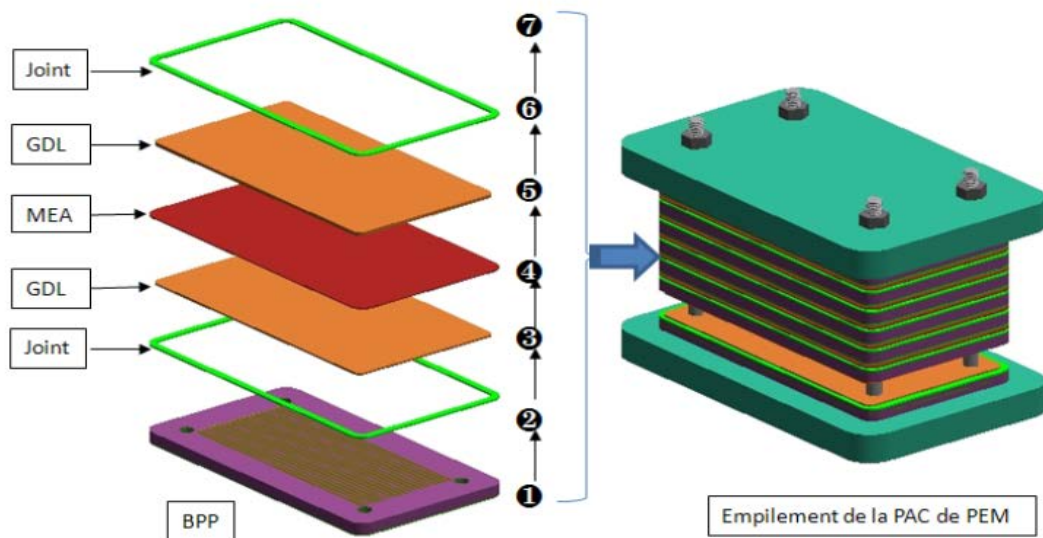


Fig 2.3: Montaje de una célula PEM con todos los componentes.

La placa de MEA está insertada entre dos GDL de carbono poroso recubiertos con PTFE para la buena distribución de los combustibles en los electrodos. Las GDL y la placa de MEA se encuentran entre dos BPP de grafito. El ensamblaje de celda de combustible se muestra en la Figura 2.3.

1. La placa bipolar, BPP:

En una celda de combustible, las placas bipolares son el último componente que conforma la pila y también están entre dos celdas. Las placas son hechas de material ligero, resistente, impermeable a gases, conductor de electrones. El grafito o algún metal (aluminio tratado contra la corrosión) son comúnmente utilizados, aunque en la actualidad se desarrollan placas de compuestos. Constituyen el 80% del peso de una pila de pilas.

Las placas bipolares tienen varias misiones como:

- El suministro de reactivos (hidrógeno y oxígeno) a los electrodos a través de los microcanales. La distribución de los microcanales de BPP son clave para una distribución homogénea de los gases en la superficie de los electrodos.
- La resistencia mecánica de las celdas elementales.
- La conductividad de los electrones del ánodo de una celda al cátodo de la celda siguiente.
- La conducción térmica para distribuir homogéneamente el calor y evitar puntos calientes que dañarían la pila.

- Evacuación de los gases no consumidos y el agua producida por la reacción electroquímica.

Las placas bipolares pueden adoptar diversas formas: entablero de ajedrez, en paralelo, discontinuo, en serpentín simple y en serpentín múltiple etc. La Figura 2.4 muestra unos ejemplos de las BPP comerciales y la figura 2.5 muestra un esquema simplificada de estas configuraciones [7].

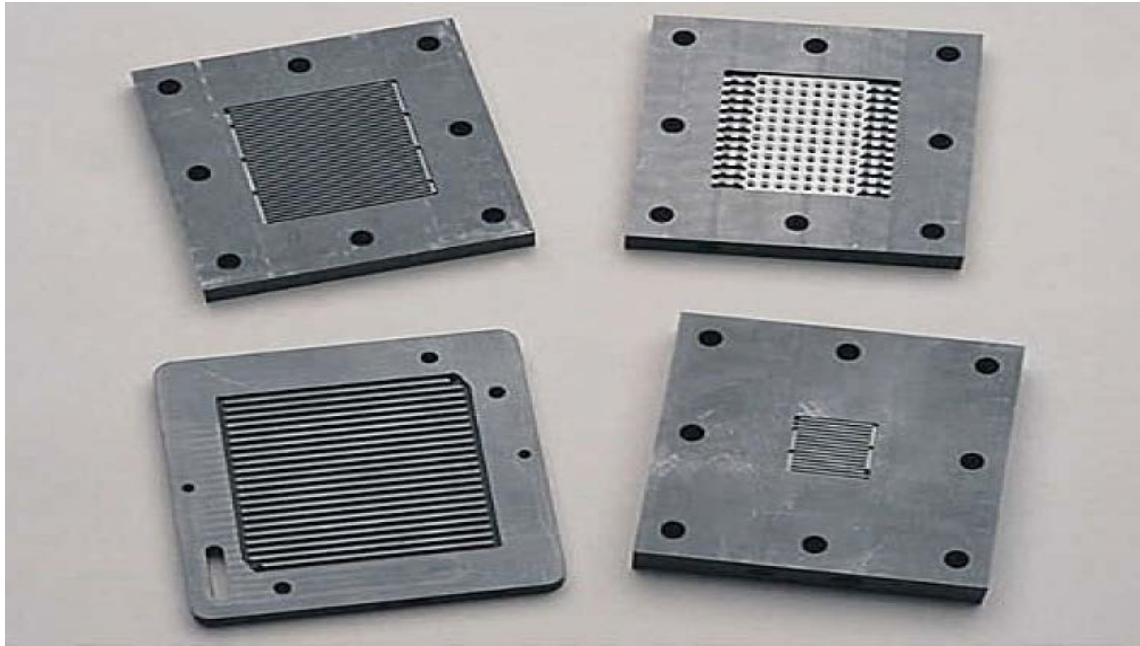


Fig 2.4: Perfiles de placas bipolares comerciales

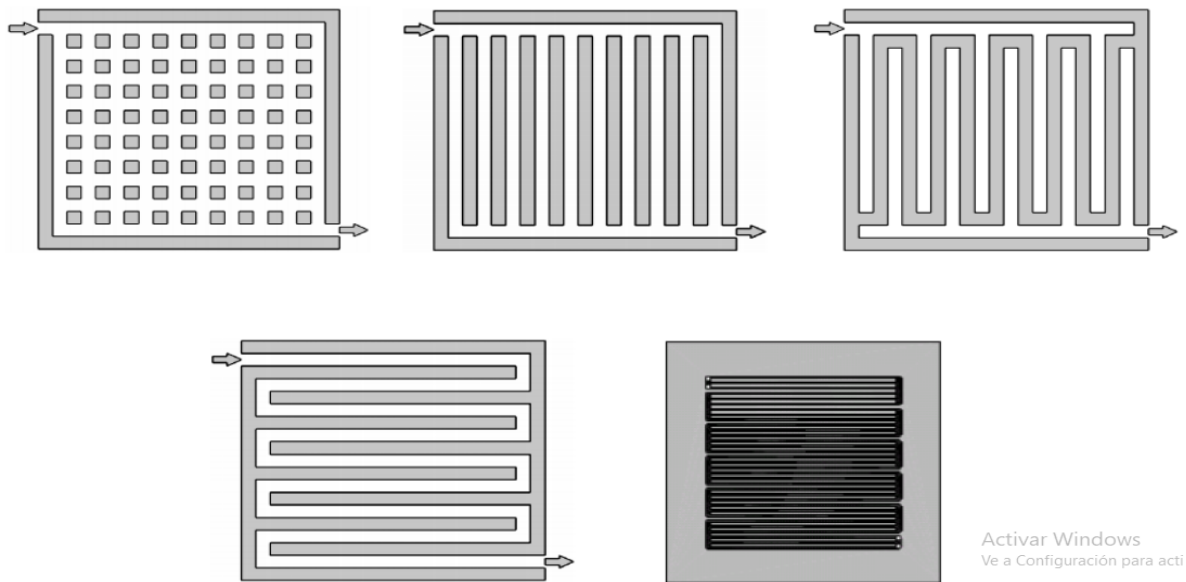


Fig 2.5: Diferentes tipologías para placas bipolares

2. Juntas:

El sellado perfecto es un requisito previo para el buen funcionamiento de la celda de combustible. Las juntas deben ser insertadas periféricamente entre los BPP para evitar cualquier pérdida de gases. De hecho, la pérdida de gases puede reducir el rendimiento de la pila y el encuentro directo de oxígeno e hidrógeno conduce a una explosión en la pila. El tamaño de las juntas corresponde al tamaño del BPP y están diseñados con una dimensión interna del tamaño de la GDL. El grosor de las juntas debe corresponder a los grosores de MEA y GDL como se muestra en la Figura 2.6.

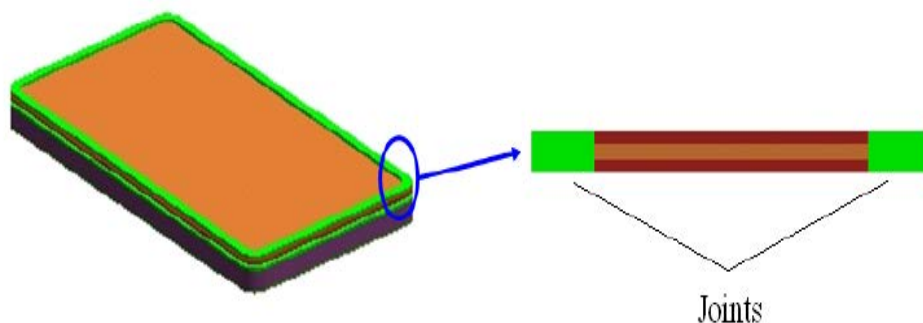


Fig 2.6: Ubicación de las juntas

3. Capas difusoras GDL:

Las capas de difusión de gas sirven como soporte mecánico para los electrodos. Consisten en materiales porosos, no corrosivos, hidrófobos, químicamente estables y que ofrecen una buena conducción eléctrica.

La capa de difusión sirve, por un lado, para asegurar una distribución uniforme del gas en toda la superficie del catalizador, por otro lado, para evacuar el agua producida en el cátodo durante la reacción electroquímica.

En la capa de difusión suele incorporar un material hidrófobo, normalmente teflón, para evitar que se acumule el agua en el interior de los poros de esta capa y se bloquee la circulación de gases.

Se suele utilizar telas carbonosas o papeles carbonosos para GDL, el espesor es de 100-300 μm , capaces de dar el necesario soporte mecánico a la membrana y a la capa catalítica.

4. Membrana de Intercambio de Protones:

El electrolito utilizado en estas celdas es una membrana polimérica que permite la conducción de protones (iones H^+) en su interior. También actúa como separadora de gases combustibles y oxidantes y un aislante eléctrico. Estas últimas características son fundamentales para el funcionamiento de la célula, en caso de que la membrana polimérica presenta conductividad eléctrica, los electrones migrarían por ella, en lugar de por el circuito externo, causando un cortocircuito en la célula.

A bajas temperaturas el electrolito comercial más común es el Nafion desarrollado por Dupont, que cuando se hidrata posee un gran grado de conducción protónica, Pero cuando la pila trabaja en temperaturas superior a la temperatura de ebullición del agua (pilas HTPEM) se usa el polimeropolibencimidazol (PBI) o un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno (PTFE), que permiten el paso de protón sin que esté hidratado.

Se denomina MEA a una única unidad llamada "sistema membrana-electrodo", que consiste en la membrana polimérica, las dos capas catalíticas y las dos capas difusoras. Este elemento se fabrica mediante el prensado en caliente de sus componentes.

5. Capa catalítica:

Básicamente el electrodo es una delgada capa catalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica) en el cual se soportan las moléculas de catalizador homogéneamente distribuidas. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo. En general, cuanto mayor sea el número de estos puntos de contacto, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, por lo tanto, el voltaje efectivo obtenido será más alto.

En la celda de tipo PEM el platino es el catalizador más empleado. La optimización de la cantidad de catalizador a emplear es un parámetro crítico, ya que una mayor cantidad de catalizador no implica un mayor rendimiento, pero sí un mayor coste económico.

IV. El proceso operativo de la pila:

La pila comprende 4 etapas principales:

- El suministro de reactivos;
- las reacciones electroquímicas;
- la conductividad iónica por el electrolito y la conductividad eléctrica del ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo.
- evacuación del agua producida y los reactivos que no han reaccionado.

El hidrógeno se introduce a través de los canales mecanizados en la placa bipolar en el lado del ánodo y se guía a través de una capa difusora hasta la capa catalítica, donde ocurre la reacción de oxidación del hidrógeno. Los protones generados pasan a través de la membrana de intercambio de protones poliméricos, pero como la membrana es un aislante eléctrico, los electrones fluyen a través de un circuito externo, creando una corriente eléctrica. Por otro lado, el aire entra a través de los canales del cátodo, pasa a través de la capa difusora, luego se combina con los protones que cruzan la membrana y los electrones, generando agua y calor. Estos dos subproductos son evacuados por el flujo de gas en el cátodo.

ANEXO III:

Calculo de los parámetros de la pila

Contenido

I. Introducción:	3
II. El potencial ideal en la pila:.....	3
III. Las pérdidas en la pila:	4
1. Pérdidas óhmicas η_{ohm} :.....	5
2. Perdida por difusión η_{dif} :	5
3. Polarización por activación η_{act} :.....	6
4. Perdida por polarización anódica η_a :	7
5. Potencial real de la Pila:	9
IV. Rendimientos de la pila:	9
1. Eficiencia eléctrica:	9
2. Calculo de la eficiencia eléctrica total:	10
3. Calculo de la eficiencia global:.....	10
V. Moles de hidrogeno que entran a la pila:.....	11

I. Introducción:

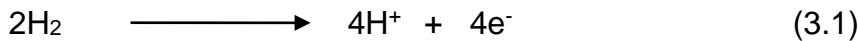
Para poder diseñar una pila de combustible será preciso comprender y cuantificar los factores que afectan a los procesos químicos y termodinámicos que tienen lugar en las celdas, cuando se conozca los variables que afectan al funcionamiento de la pila como temperatura, presión y composición de los gases de entrada, podrá predecirse y manipularse su comportamiento. Por eso sería preciso definir el funcionamiento ideal de la pila, y una vez determinado, podrán calcularse las diferentes pérdidas y así describir el comportamiento real.

En este anexo se pretende exponer las formulas y los cálculos que se han empleado para el cálculo de pérdidas y rendimiento.

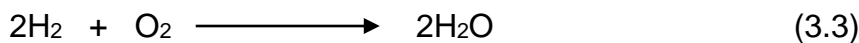
II. El potencial ideal en la pila:

El potencial ideal de una pila de combustible depende de las reacciones electroquímicas que ocurren en su interior.

Como hemos explicado en el Anexo II, en la pila ocurre dos semireacciones: la oxidación de H_2 (3.1), en el ánodo, y la reducción de O_2 (3.2), en el cátodo, según las dos semirreacciones siguientes:



Entonces la reacción global será:



La ecuación de Nernst (3.4) proporciona una relación entre el potencial ideal estándar, ε^0 (a 1 atm. y 25°C) para la reacción de la celda y el potencial ideal de equilibrio para otras condiciones de temperatura y presión parcial de los gases.

$$\varepsilon = \varepsilon_{pila}^0 - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln(Q) \quad (3.4)$$

ε : El potencial a una temperatura dada.

ε^0 : El potencial estándar, a 0°C y 1atm.

R: La constante universal de los gases, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

T: la temperatura de la pila.

n: La cantidad de electrones transferidos en la reacción Red-OX, en este caso es igual a 4.

F: La constante de Faraday, $F = 96.500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Q: Cociente de concentraciones elevada a sus correspondientes coeficientes estequiométricos (productos/reactantes).

Consideramos que los reactivos y los productos se comportan como un gas ideal, lo que implica que Q se puede expresar en función de las concentraciones.

Entonces:

$$Q = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]}$$

✓ **Calculo del potencial ideal estándar, ε^0 (a 1 atm. y 25°C):**

El potencial ideal estándar, ε^0 (a 1 atm. y 25°C) de una celda electroquímica se expresa mediante la siguiente ecuación (3.5).

$$\varepsilon_{pila}^0 = \varepsilon_{Cátodo}^0 - \varepsilon_{Ánodo}^0 \quad (3.5)$$

Con [17]:

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

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

Entonces el potencial estándar teórico de pila:

$$\varepsilon_{pila}^0 = 1,23 \text{ V}$$

✓ **Voltaje de pila con la corrección de la ecuación de Nernst:**

Aplicando la ecuación de Nernst (3.4) a temperatura de funcionamiento de la pila $T=185^\circ\text{C}$, la potencia ideal de la pila es igual a:

$$\varepsilon = 1,207 \text{ V}$$

III. Las pérdidas en la pila:

El reactor de deshidrogenación de MCH funciona a temperatura 324°C y la pila a 185°C . La conversión de la pila es 95%

La energía útil que se puede obtenerse de la pila, potencial ideal, se ve reducida por causa de diversos tipos de pérdidas irreversibles. Estas pérdidas, también llamadas polarizaciones, son originadas fundamentalmente por cuatro causas diferentes [7], que lo vamos detallándolos en los apartados siguientes:

- Pérdidas óhmicas.
- Pérdida por difusión.
- Polarización por activación.
- Pérdida por polarización anódica.

El voltaje real es el voltaje ideal ε_{pila} de la pila restándole las pérdidas generadas en la pila (3.6). Las ecuaciones que se utiliza en este anexo, están basadas en el modelo semiempírico de Korsgaard y cols, 2008 [18]:

$$\varepsilon_{pila} = \varepsilon_{pila}^0 - \eta_{ohm} - \eta_{dif} - \eta_{act} - \eta_a \quad (3.6)$$

1. Pérdidas óhmicas η_{ohm} :

Se trata de las pérdidas que tienen lugar debido a la resistencia del flujo a su paso por los distintos componentes de la pila.

La pérdida óhmica depende de tres factores: espesor del material, conductividad del mismo y resistencia de contacto. Ésta última, es la resistencia de contacto entre la placa bipolar y la capa difusora. El contacto entre ambos elementos no es perfecto lo que provoca cierta resistencia al paso del flujo. Por otro lado, la conductividad y el espesor tienen que estar de acuerdo con las características de cada uno de los elementos. Se buscará siempre espesores pequeños, puesto que las pérdidas óhmicas son proporcionales a este parámetro. Y la conductividad dependerá de cada componente: las placas bipolares, los catalizadores y la capa difusora deben tener alta conductividad eléctrica, mientras que la membrana y, nuevamente, los catalizadores, deben tener la mayor conductividad iónica posible.

Debido a que tanto el electrolito como los electrodos de la pila de combustible obedecen a la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden expresarse como [19]:

$$\eta_{ohmica} = R_{ohmica} \cdot i$$

Con

i : la densidad de corriente en $A \cdot cm^{-2}$

R_{ohmica} : la resistencia óhmica que se calcula a partir de la siguiente ecuación empírica

$$R_{ohmica} = -0,0001667 \cdot T_{pila} + 0,2289$$

Entonces

$$R_{ohmica} = 0,1526 \Omega$$

$$\eta_{ohmica} = 5,803 \cdot 10^{-2} V$$

2. Pérdida por difusión η_{dif} :

Dado que, debido a las reacciones químicas, los reactantes son continuamente consumidos en los electrodos, esta pérdida está directamente relacionada con las dificultades del sistema de alimentación de los gases de entrada para mantener las concentraciones iniciales de éstos. Por tanto se forman unos gradientes de concentraciones que disminuyen el rendimiento final.

Muchos factores pueden contribuir a las pérdidas por difusión:

- La lenta difusión de la fase gaseosa en los poros de los electrodos.
- La solución-disolución de reactivos/productos dentro/fuera del electrolito.
- La difusión de los reactivos/productos a través del electrolito hacia/desde los lugares de las reacciones electroquímicas.
- El lento transporte de los reactivos o productos hacia o desde los lugares de las reacciones electroquímicas proporciona una gran contribución a la pérdida por difusión.

Las pérdidas por difusión se calculan a partir de la siguiente ecuación [19]:

$$\eta_{dif} = \frac{R_{dif} \cdot i}{\lambda_{aire} - 1}$$

con

λ_{aire} : la relación estequimétrica de aire en el cátodo, en este caso vale 2.

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

$$R_{dif} = 0,4306 - 0,0008203 \cdot T_{pila}$$

Entonces

$$R_{dif} = 5,492 \cdot 10^{-2} \Omega$$

$$\eta_{dif} = 2,089 \cdot 10^{-2} V$$

3. Polarización por activación η_{act} :

La mayoría de las reacciones electroquímicas tienen una barrera energética que de no superarse no permite la reacción. La polarización de activación es producida cuando las reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo son limitadas por la lenta cinética de éstos. Estas pérdidas están directamente relacionadas con el ritmo de la reacción electroquímica, donde se precisa una cierta energía de activación para que el proceso tenga lugar.

La siguiente ecuación permite de calcular las pérdidas por activación:

$$\eta_{act} = \frac{T_{pila} \cdot R}{n \cdot \alpha_{cátodo} \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_0 + i}{i_0}\right)$$

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

n: cantidad de electrones transferidos en la reacción Red-OX, en este caso es igual a 4.

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

$$\alpha_{cátodo} = 2,761 \cdot 10^{-3} \cdot T_{pila} - 0,9453$$

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

$$i_0 = 33.300 \cdot e^{-0,04368 \cdot T_{pila}} = 6,834 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{cátodo}} = 0,3192$$

$$i = 0,3804 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\eta_{act} = 0,2666 \text{ V}$$

4. Pérdida por polarización anódica η_a :

La polarización anódica se debe al hecho de que no todos los centros activos del catalizador del ánodo se utilizan para la oxidación del hidrógeno. Y esto debido a la presencia de monóxido de carbono, envenenamiento del catalizador, resulta que queda menos centros activos para la adsorción de H_2 , o por la presencia de una gran cantidad de hidrogeno, lo que dificulta el paso del hidrogeno restante a los centros libres.

La pérdida por polarización se calcula de la siguiente manera [20]:

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

Con

$\alpha_{\text{ánodo}}$ y $\alpha_{\text{cátodo}}$ que tienen el mismo valor.

K_{eh} que se calcula con la siguiente ecuación:

$$K_{eh} = 25.607 \cdot e^{-34,777 \cdot T_{pila}}$$

θ_{H_2} : La fracción de centros activos ocupados por hidrógeno.

θ_{CO} : La fracción de centros activos ocupados por monóxido de carbono.

De tal forma: $\theta_{H_2} + \theta_{CO} + \theta_{\text{libre}} = 1$

θ_{H_2} y θ_{CO} se calculan resolviendo la expresión matemática del mecanismo de reacción en el ánodo, desarrollado por Korsgaard y cols, 2008 [18], formado por un sistema de dos ecuaciones:

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

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

Donde:

$$k_{fh} = 2,743 \cdot 10^{24} \cdot e^{\frac{-189,900}{R \cdot T_{pila}}}$$

$$b_{fh} = 2,038 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-47,904}{R \cdot T_{pila}}}$$

En nuestro caso, el CO no entra en la pila entonces: $\chi_{CO} = 0$ y $\theta_{CO} = 0$ resulta que $\frac{d}{dt}\theta_{CO} = 0$

Lo que implica que queda solamente una ecuación:

$$\rho \cdot \frac{d}{dt}\theta_{H_2} = k_{fh} \cdot \chi_{H_2} \cdot p \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO})^2 - b_{fh} \cdot k_{fh} \cdot \theta_{H_2}^2 - i = 0 \quad (3.7)$$

Para el cálculo de los valores (θ_{H_2} , i) se realiza una iteración hasta que convergen el sistema. La densidad de corriente, que aparece en todas las fórmulas de pérdidas, depende de la cantidad de hidrogeno que se oxida y este último depende de centro activo del catalizador, es decir depende de θ_{H_2} , y el valor de θ_{H_2} se calcula a partir de la ecuación (3.7) que es una ecuación de segundo orden y de dos incógnitas (θ_{H_2} , i).

Entonces

$$k_{eh} = 2,765$$

$$k_{fh} = 600,1 \text{ A.cm}^{-2}.\text{bar}^{-1}.$$

$$b_{fh} = 7,003 \text{ bar}$$

$$\theta_{H_2} = 0,281$$

$$\eta_a = 2,997 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

Nota: En Hysys no existe la función inversa de sinh por eso lo vamos a demostrar:

Sabemos que:

$$\text{Sinh}(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} = y$$

Ahora vamos a despajar x en función de y :

$$2 \cdot y = e^x - e^{-x} = \frac{e^{2x} - 1}{e^x} \quad \text{entonces} \quad 2e^x y = e^{2x} - 1$$

$$e^{2x} - 2e^x y - 1 = 0$$

Cambio de variable: $G = e^x$

$$G^2 - 2Gy - 1 = 0 \quad \text{entonces} \quad G = \frac{2y \mp \sqrt{4y^2 + 4}}{2} = y \mp \sqrt{y^2 + 1}$$

Como e^x siempre es positiva: $G = e^x = y + \sqrt{y^2 + 1}$

$$X = \ln(y + \sqrt{y^2 + 1})$$

Al final queda: $\text{Sinh}^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$

El voltaje real de la pila (3.6) es igual a 0,8316 V

5. Potencial real de la Pila:

Nuestra pila tiene 350 celdas, su área de cada es 45,16 cm². La temperatura de funcionamiento es 185°C y su conversión es 95%.

La potencia total producida por una pila:

$$P_{total} = V_{total} \cdot I_{total}$$

Una pila está formada por un número determinado de celdas entonces:

$$V_{total} = V_{celda} \cdot n^{o}celdas$$

V_{total} es el voltaje real de una celda, y es igual al voltaje ideal (3.6) de una celda menos las pérdidas que se produce en la celda [21]:

Luego: $V_{celda} = 0,8316 \text{ V}$

Entonces: $V_{total} = 291,00 \text{ V}$

y la intensidad total es igual a:

$$I_{total} = i \cdot \text{área} = 17,18 \text{ A}$$

Con $i = 0,3804 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Por tanto, La potencia real de la pila es igual a:

$$P_{total} = 5 \text{ kW}$$

IV. Rendimientos de la pila:

El rendimiento de la pila es generalmente notado como uno de sus principales beneficios. Aunque esto sea verdad en principio, es importante distinguir entre eficiencia de la pila de combustible y eficiencias del sistema.

Como hemos señalado en el apartado anterior, la temperatura de la pila es 185°C, está formada por 350 celdas, el área de cada celda es 45,16 cm² y su conversión es 95%.

1. Eficiencia eléctrica:

La eficiencia de la pila es tomada como la eficiencia real de la reacción electroquímica. Es decir, la proporción de la cantidad de energía liberada, cuando el hidrógeno se combina con el oxígeno para formar agua, que se convierte en electricidad. Porque la otra parte se disipa en forma de calor, efecto de Joule [22], [23].

La eficiencia eléctrica se calcula de la manera siguiente:

$$\eta_{pila} = \frac{P_{electrica}}{\dot{n}(H_2) \cdot PCI(H_2)} \quad (3.8)$$

con:

$$\begin{aligned}
 P_{total} &= 5 \text{ kW} \\
 \dot{n}(H_2) &= 118,0587 \text{ mol/h} \\
 PCI(H_2) &= 241,814 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Entonces: $\eta_{pila} = 63,05 \%$

2. Calculo de la eficiencia eléctrica total:

Otro parámetro de interés es el cálculo de esta eficiencia eléctrica total del sistema de CHP que se calcula de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{eléctrica total}} = \frac{P_{\text{eléctrica}}}{\dot{n}(MCH) \cdot \Delta H_r^{\circ}(\text{sistema})} \quad (3.9)$$

con:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}(MCH) &= 39 \text{ mol/h} \\
 \Delta H_r^{\circ}(\text{sistema}) &= 523,3 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Entonces: $\eta_{\text{eléctrica total}} = 57,49 \%$

3. Calculo de la eficiencia global:

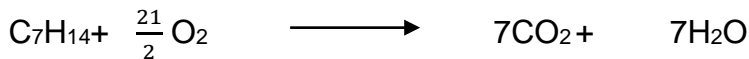
La eficiencia global del sistema se relaciona con el desempeño total de una planta generadora de potencia. Es decir, la energía total (calor más electricidad) obtenida respecto a la energía obtenida de la reacción de deshidrogenación de MCH. Y se calcula de esta manera:

$$\eta_{\text{global}} = \frac{P_{\text{total}}}{\dot{n}(MCH) \cdot \Delta H_r^{\circ}(\text{sistema}) + \sum_i \dot{n}_i \cdot \Delta H_{i, \text{combustion}}} \quad (3.10)$$

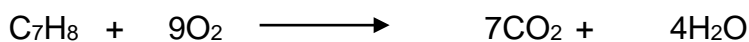
con:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{total}} &= P_{\text{eléctrica}} + \\
 &\quad + \text{Potencia calorífica generada en la pila (aprovechada para ACS)} \\
 &\quad + \text{Potencia calorífica aprovechada en ACS en diversas corrientes del proceso}
 \end{aligned}$$

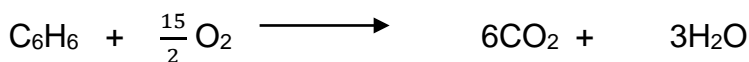
Las combustiones que ocurren son:



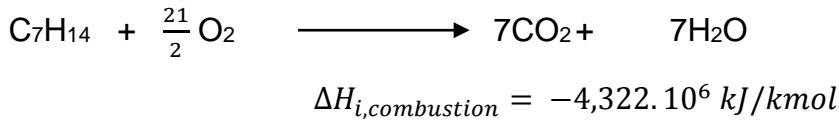
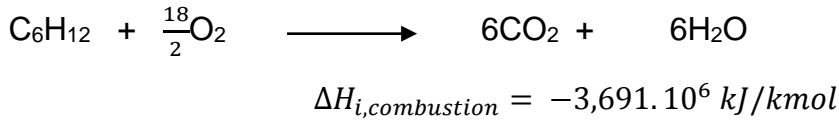
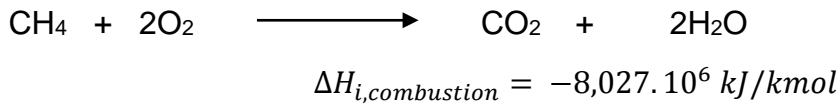
$$\Delta H_{i, \text{combustion}} = -4,295 \cdot 10^6 \text{ kJ/kmol}$$



$$\Delta H_{i, \text{combustion}} = -3,774 \cdot 10^6 \text{ kJ/kmol}$$



$$\Delta H_{i, \text{combustion}} = -3,171 \cdot 10^6 \text{ kJ/kmol}$$



$$E_{total} = 8,337 \text{ kW}$$

Entonces: $\eta_{global} = 95,86 \%$

V. Moles de hidrogeno que entran a la pila:

Para el buen funcionamiento de la pila, se debe introducir una cantidad mínima de hidrogeno que se calcula de la siguiente manera:

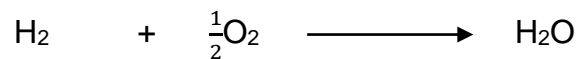
$$\dot{n}_{min}(H_2) = \frac{E_{pila}}{\Delta h_r^{\circ}(pila)} \quad (3.11)$$

con:

E_{pila} : es la energía total liberada en la pila se calcula de esta manera:

$$E_{pila} = \frac{N^{\circ}celdas \cdot \text{Área}_{celda} \cdot i \cdot \Delta h_r(pila)}{n \cdot F}$$

$\Delta h_r^{\circ}(pila)$: es la entalpia de la reacción de formación de agua a partir del hidrogeno y oxígeno a 25°C:



Entonces: $\Delta h_r^{\circ}(pila) = h_f(H_2O) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Calculando: $E_{pila} = 7,533 \text{ kW}$
 $\dot{n}_{min}(H_2) = 112,2 \text{ mol/h}$

Y como la conversión de hidrógeno en la pila es igual a 95%

Calculando: $\dot{n}_{min}(H_2) = 118,07 \text{ mol/h}$

ANEXO IV

Resultado de simulación

Como hemos señalado antes (Memoria) la presión de todos los equipos de sistema CHP es igual a 1 atm, el reactor FP funciona a 324°C y la pila funciona a 185°C.

Una parte de la mezcla gaseosa que sale del separador se recicla al reactor FP, pero antes de entrar al reactor FP, se mezcla con un corriente que contenga MCH puro para conseguir la cantidad de hidrogeno necesaria para el buen funcionamiento de la pila. La corriente que entra al reactor contiene 5% del total de hidrogeno y MCH. Se calienta la mezcla hasta 324°C, pasándola por tres intercambiadores.

La conversión de equilibrio de la reacción de des hidrogenación de MCH, a una temperatura de 324°C y presión de 1 atm, es 99,47%.

Al reactor FP entra 41,03 mol/h de reactivos y sale 157,40 mol/h de productos. La tabla 4.1 presenta la composición de las corrientes que entran y salen del reactor FP:

Tabla 4.1: composición de las corrientes de entrada y salida al reactor FP

	<i>Composición molar a la entrada del reactor FP</i> %	<i>Composición molar a la salida del reactor FP</i> %
MCH	95,06	0,13
Tolueno	0,41	24,67
Hidrogeno	4,40	75,01
Benceno	0,00	0,08
Metano	0,12	0,11
Xileno	0,00	0,00
Ciclohexano	0,00	0,00
Etilciclohexano	0,00	0,01

Nota: En estas corrientes también hay trazas de todos los compuestos que están en la tabla por eso no suma 100.

La energía que hay que suministrar al reactor para mantenerlo a 324°C es de 8312 kJ/h.

El sistema entra 39,00 mol/h de MCH fresco

La mezcla que sale del reactor FP se enfría hasta 185°C, pasándola por dos intercambiadores. La pila tiene dos entradas y dos salidas. Por una entrada (la entrada al ánodo) entran los productos de la de des hidrogenación de MCH enfriados (157,4 mol/h) y, por la otra (la entrada al cátodo), se introduce el aire (562,2) calentado hasta 185°C. En la salida del ánodo fluyen los productos que

no han reaccionado (benceno, MCH, tolueno,...) (45,25 mol/h). En la salida del cátodo sale el oxígeno que no ha reaccionado (porque empleamos un exceso de oxígeno), el nitrógeno y el agua (618,3 mol/h). En la tabla 4.2 se presenta las condiciones de operación de la pila.

Tabla 4.2: Condición de operación de la pila

Temperatura de trabajo	185°C
Potencia requerida	5 KW
Conversión de hidrogeno	95%
Densidad de corriente máxima	1 A/cm ²
La relación estequiometria de aire e hidrogeno en el cátodo λ_{aire}	2

Los resultados de simulación de la pila se presentan en las tablas 4.3 y 4.4:

Tabla 4.3: Parámetros de operación de la pila

Número de celdas	350
Área de un celda	45,16 cm ²
Voltaje real por celda	0,8316 V
Hidrógeno necesario para 5 kW	112,2 mol/h
Hidrógeno que entra a la pila	118,1 mol/h
θ_{H_2}	0,281
Densidad de corriente	0,3804 A.cm ⁻²
Agua para refrigerar pila	53,97 l/h

Tabla 4.4: resultado de simulación de la pila

	<i>Fracción molar a la entrada del ánodo de la pila %</i>	<i>Fracción molar a la entrada del cátodo de la pila %</i>	<i>Fracción molar a la salida del ánodo de la pila %</i>	<i>Fracción molar a la salida del cátodo de la pila %</i>
MCH	0,13	0,00	0,45	0,00
Tolueno	24,67	0,00	85,84	0,00
Hidrógeno	75,01	0,00	13,05	0,00
Benceno	0,08	0,00	0,26	0,00
Metano	0,11	0,00	0,37	0,00
Xileno	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclohexano	0,00	0,00	0,00	0,00
Etilciclopentano	0,01	0,00	0,02	0,00
Oxígeno	0,00	21,00	0,00	10,03
Nitrógeno	0,00	79,00	0,00	71,83
Agua	0,00	0,00	0,00	18,14

El calor disipado por la pila es igual a $-2,729 \cdot 10^4$ kJ/h.

Los rendimientos de la pila se presentan en la tabla 4.5

Tabla 4.5: Rendimientos de la pila

Eficiencia eléctrica en pila	63,05%
Eficiencia eléctrica total de CHP	57,49%
Eficiencia global de CHP	95,86%

Los productos que salen del ánodo de la pila (45,25 mol/h) se enfrían hasta 40°C y entran al separador. La tabla 4.6 presenta la composición de los corrientes que entra y salen del separador.

Tabla 4.6: Composición de los corrientes de entrada y salida del separador

	<i>Fracción molar a la entrada al separador</i> %	<i>Fracción molar a la salida líquida del separador</i> %	<i>Fracción molar a la salida gas del separador</i> %
MCH	0,45	0,52	0,07
Tolueno	85,84	99,12	8,21
Hidrógeno	13,05	0,03	89,12
Benceno	0,26	0,30	0,07
Metano	0,37	0,01	2,52
Xileno	0,00	0,00	0,00
Ciclohexano	0,00	0,00	0,00
Etilciclopentano	0,02	0,03	0,00

Una parte de los productos que salen del separador en forma de gas entran al combustor para generar el calor necesario para el reactor FP y la otra se recicla al reactor FP.

Al combustor entra un 69,30% de la corriente que sale del separador en forma de gas (4,58 mol/h) y el aire (253,20 mol/h) y salen 266,6 mol/h de productos. La composición de estas corrientes está en la tabla 4.7:

Tabla 4.7: composición de las corrientes de entrada y salida al combustor

	<i>Composición molar a la entrada del combustor</i> %	<i>Composición molar a la salida del combustor</i> %
MCH	0,00	0,00
Tolueno	0,14	0,00
Hidrogeno	1,52	0,00
Benceno	0,00	0,00
Metano	3,93	0,00
Xileno	0,00	0,00
Ciclohexano	0,00	0,00
Etilciclohexano	0,00	0,00
Oxigeno	19,82	9,97
Nitrógeno	74,58	75,04
Agua	0,00	10,02
Dióxido de carbono	0,00	4,96

Tabla 4.8: composición de la purga

	<i>Composición molar a la entrada del combustor %</i>
MCH	0,07
Tolueno	8,21
Hidrogeno	89,12
Benceno	0,07
Metano	2,52
Xileno	0,00
Ciclohexano	0,00
Etilciclohexano	0,00

Tabla 4.9: Resultado de simulación para conversión de la pila =0,95, T_{pila} = 185°C

T °C	Conversión reactor FP (%)	Conversión reactor FP general (%)	moles de MCH mol/h	masa de agua kg/h	calor reactor kJ/h	calor pila kJ/h	Rendimiento de la pila %	Rendimiento eléctrico %	Rendimiento total %	mol H2 mol/h	mol de metano mol/h	%MCH perdido
460	99,9999	99,9999	38,8019	81,4838	8341,7602	27292,2807	63,0544	54,3882	96,4763	118,0527	12,7912	0,9763
445	99,9997	99,9997	38,8020	80,0502	8341,9950	27292,2807	63,0543	54,7803	96,4413	118,0527	12,4960	0,9763
430	99,9994	99,9994	38,8021	78,6629	8341,4202	27292,2807	63,0543	55,1655	96,4076	118,0527	12,2101	0,9763
415	99,9987	99,9987	38,8024	77,3240	8340,0134	27292,2811	63,0543	55,5421	96,3739	118,0527	11,9343	0,9763
400	99,9969	99,9969	38,8030	76,0296	8337,7513	27292,2809	63,0543	55,9108	96,3405	118,0527	11,6676	0,9763
385	99,9925	99,9926	38,8047	74,7762	8334,6111	27292,2808	63,0543	56,2714	96,3058	118,0527	11,4094	0,9763
370	99,9811	99,9811	38,8092	73,5615	8330,5689	27292,2805	63,0543	56,6227	96,2674	118,0527	11,1590	0,9763
355	99,9494	99,9496	38,8216	72,3841	8325,6451	27292,4255	63,0540	56,9601	96,2169	118,0533	10,9158	0,9762
340	99,8538	99,8543	38,8567	71,2406	8319,3596	27292,6329	63,0535	57,2702	96,1317	118,0542	10,6812	0,9750
325	99,5167	99,5183	38,9869	70,1314	8312,3931	27293,5570	63,0514	57,4816	95,8934	118,0582	10,4498	0,9731
324	99,4734	99,4751	39,0061	70,0673	8312,4013	27295,3918	63,0505	57,4876	95,8643	118,0662	10,4347	0,9728
315	98,8255	98,8293	39,2551	69,4111	8306,7404	27295,3844	63,0472	57,4440	95,4460	118,0662	10,2961	0,9688
310	98,1365	98,1425	39,5276	69,0584	8303,7886	27297,2465	63,0429	57,2912	95,0043	118,0743	10,2190	0,9642
295	92,8343	92,8544	41,7502	68,0353	8291,2491	27312,0149	63,0086	55,5456	91,5826	118,1384	9,9769	0,9264

Tabla 4.10: Resultado de simulación para conversión de la pila $\eta=0,90$, $T_{pila} = 185^{\circ}\text{C}$

T °C	Conversión reactor FP (%)	Conversión reactor FP general (%)	moles de MCH mol/h	masa de agua kg/h	calor reactor kJ/h	calor pila kJ/h	Rendimiento de la pila %	Rendimiento eléctrico %	Rendimiento total %	mol H2 mol/h	mol de metano mol/h	%MCH perdido
460	99,9999	99,9999	40,7467	80,9382	8759,8579	27151,8959	60,0444	52,0814	92,1077	123,9706	8,6780	2,3461
445	99,9997	99,9997	40,7467	79,4921	8760,1046	27151,8963	60,0444	52,4442	92,0439	123,9706	8,3801	2,3461
430	99,9994	99,9994	40,7469	78,0960	8759,5014	27151,8972	60,0444	52,7992	91,9813	123,9706	8,0925	2,3461
415	99,9987	99,9987	40,7472	76,7468	8758,0247	27151,8993	60,0444	53,1468	91,9197	123,9706	7,8146	2,3461
400	99,9969	99,9969	40,7479	75,4417	8755,6510	27151,9043	60,0444	53,4870	91,8588	123,9706	7,5456	2,3461
385	99,9925	99,9925	40,7497	74,1775	8752,3521	27151,9000	60,0444	53,8197	91,7973	123,9706	7,2851	2,3461
370	99,9810	99,9811	40,7544	72,9526	8748,1187	27151,9341	60,0443	54,1437	91,7329	123,9707	7,0322	2,3460
355	99,9489	99,9491	40,7676	71,7642	8742,9357	27152,0405	60,0441	54,4542	91,6570	123,9712	6,7859	2,3458
340	99,8493	99,8498	40,8082	70,6105	8736,7999	27152,3074	60,0435	54,7349	91,5421	123,9724	6,5437	2,3452
325	99,4836	99,4853	40,9551	69,4894	8729,1428	27153,3375	60,0412	54,9168	91,2738	123,9772	6,3038	2,3408
310	97,9624	97,9689	41,5827	68,4034	8720,0845	27157,6919	60,0315	54,6706	90,3126	123,9971	6,0292	2,3259
295	92,2469	92,2684	44,1204	67,3623	8706,7718	27174,8605	59,9934	52,8250	86,7539	124,0759	5,6398	2,2585

Tabla 4.11: Resultado de simulación para conversión de la pila =0,85, T_{pila} = 185°C

T °C	Conversión reactor FP (%)	Conversión reactor FP general (%)	moles de MCH mol/h	masa de agua kg/h	calor reactor kJ/h	calor pila kJ/h	Rendimiento de la pila %	Rendimiento eléctrico %	Rendimiento total %	mol H2 mol/h	mol de metano mol/h
460	99,9999	99,9999	42,9572	80,5958	9235,1229	27034,7581	56,9542	49,6784	87,6897	130,6970	4,1393
445	99,9997	99,9997	42,9573	79,1359	9235,3829	27034,7581	56,9542	50,0116	87,5986	130,6970	3,8386
430	99,9994	99,9994	42,9574	77,7243	9234,7468	27034,7585	56,9542	50,3379	87,5092	130,6970	3,5478
415	99,9987	99,9987	42,9578	76,3616	9233,1892	27034,7585	56,9542	50,6569	87,4216	130,6970	3,2671
400	99,9969	99,9969	42,9585	75,0434	9230,6849	27034,7581	56,9542	50,9690	87,3353	130,6970	2,9953
385	99,9925	99,9925	42,9604	73,7658	9227,2085	27034,7582	56,9542	51,2742	87,2489	130,6970	2,7319
370	99,9809	99,9810	42,9655	72,5287	9222,7721	27034,8689	56,9541	51,5710	87,1602	130,6976	2,4760
355	99,9480	99,9482	42,9797	71,3262	9217,2709	27034,8685	56,9539	51,8552	87,0607	130,6976	2,2260
340	99,8419	99,8424	43,0249	70,1689	9210,6964	27036,3322	56,9529	52,1106	86,9256	130,7047	1,9819
325	99,4358	99,4377	43,1985	69,0218	9202,8985	27036,3267	56,9508	52,2565	86,6146	130,7047	1,7199
310	97,7337	97,7409	43,9394	67,9213	9192,9393	27041,2036	56,9405	51,9474	85,5709	130,7284	1,3909
295	91,5304	91,5536	46,8736	66,8466	9178,6946	27060,1470	56,9004	49,9927	81,8528	130,8204	0,8107

Tabla 4.12: Resultado de simulación para conversión de la pila =0,95, T_{FP} = 400°C

T °C	Conversión reactor FP (%)	Conversión reactor FP general (%)	moles de MCH mol/h	masa de agua kg/h	calor reactor kJ/h	calor pila kJ/h	Rendimiento de la pila %	Rendimiento eléctrico %	Rendimiento total %	mol H2 mol/h	mol de metano mol/h
160	99,9969	99,9969	41,6001	89,8959	8938,7697	29232,3398	58,8142	52,1500	96,7589	126,5637	12,5098
165	99,9969	99,9969	40,7940	85,5454	8765,5468	28671,2457	59,9765	53,1826	96,4718	124,1109	12,2658
170	99,9969	99,9969	40,1518	81,9892	8627,5655	28225,2667	60,9357	54,0330	96,1858	122,1573	12,0729
175	99,9969	99,9969	39,6243	78,9668	8514,2150	27859,2919	61,7478	54,7543	95,8964	120,5507	11,9129
180	99,9969	99,9969	39,1810	76,3666	8418,9594	27552,7726	62,4465	55,3716	95,6093	119,2019	11,7812
185	99,9969	99,9969	38,8030	74,0721	8337,7513	27292,2809	63,0543	55,9108	95,3223	118,0527	11,6676
190	99,9969	99,9969	38,4774	72,0179	8267,7888	27068,4189	63,5878	56,3859	95,0334	117,0624	11,5683
195	99,9969	99,9969	38,1942	70,1822	8206,9347	26874,2798	64,0592	56,8024	94,7465	116,2009	11,4842
200	99,9969	99,9969	37,9459	68,4977	8153,5721	26704,6832	64,4781	57,1762	94,4576	115,4460	11,4081