

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad
Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor
en Tecnología Química

**Modelado y métodos para la síntesis y diseño
óptimos. Aplicaciones a procesos basados en
energías alternativas.**

Autor:

Ing. OLIVA Diego Gabriel

Director:

Dr. AGUIRRE Pío Antonio

Co-Director:

Dr. MUSSATI Miguel Ceferino

Santa Fe, Argentina

2010

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en INGAR Instituto de Desarrollo y diseño CONICET-UTN de Santa Fe, entre 2005 y 2010.

Deseo agradecer a mis directores los Dres. Pio Antonio Aguirre y Miguel Ceferino Mussati por la oportunidad que me dieron de trabajar en INGAR, por el estímulo, la confianza y por su dedicación.

Deseo también agradecer a todos los miembros del grupo Ingeniería de Procesos y Biotecnología por su ayuda y por su amistad. Un especial agradecimiento a las contribuciones de Javier Francesconi.

Muchas gracias a toda la gente de INGAR (administrativos, personal de apoyo, becarios e investigadores) por hacer del ambiente de trabajo un lugar agradable y de amistad.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, por financiar este doctorado.

Un agradecimiento especial a los nuevos amigos y amigas a lo largo de los cinco años de estadía en Santa Fe.

Finalmente quiero agradecer a mi familia por su estímulo y por valorar mi trabajo; especialmente a mi madre, tíos y abuelos.

Resumen

El uso de celdas de combustible ha generado gran interés debido a las buenas eficiencias obtenidas para la producción de energía. Al evaluar la eficiencia de dichos dispositivos es necesario tener en cuenta todos los componentes que conforman el sistema, del cual la celda es un componente, si bien importante, aunque no es el único que requiere atención.

Ciertamente, si el combustible a utilizar es líquido y necesita un procesamiento previo, el sistema en cuestión debe contar con bombas, compresores, intercambiadores de calor, reactor de reformado, sistema de purificación de gases (si fuera necesario) y, según el tipo de celda utilizada, un ciclo de potencia acoplado. Los combustibles líquidos que se analizan en la presente tesis son glicerina y etanol (biocombustibles).

Los sistemas a investigar están basados en celdas de combustible tipo PEM (*proton exchange membrane fuel cell*) que requieren hidrógeno de alta pureza y los sistemas que utilizan celdas de tipo SO (*solid oxide fuel cell*) que utilizan mezclas de hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

Ahora bien, la gran mayoría de los trabajos previos publicados sobre el reformado *in-situ* de compuestos líquidos para producir hidrógeno puro o gas de síntesis para su empleo en celdas de combustible estudian y analizan la eficiencia de los diferentes componentes del proceso (reformador, sistema de purificación de gases, celda de combustible y dispositivos auxiliares) en forma parcial o individual. Uno de los objetivos de la presente tesis es analizar la eficiencia energética global de este tipo de sistemas incluyendo todas sus partes constitutivas, según criterios de óptimo. Para ello se ha recurrido a técnicas de integración energética óptima,

proponiendo modificaciones a las existentes. Más específicamente, se optimizan las variables operativas relevantes de cada componente conjuntamente con la integración energética del proceso.

Dada su importancia en el proceso global de producción de hidrógeno para celdas de tipo PEM se trata el diseño y optimización de un reactor determinante en el sistema de purificación: el reactor de oxidación preferencial de monóxido de carbono.

Si bien los combustibles estudiados y comparados en esta tesis son glicerina y etanol, los aspectos metodológicos, de modelado y optimización son lo suficientemente generales y flexibles para su aplicación a otros combustibles y/o tipo de celdas.

Tabla de Contenido

| | |
|---|-----------|
| TABLA DE CONTENIDO | 7 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 11 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 15 |
| CAPÍTULO I . INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ENERGÍA POR MEDIO DE PILAS DE COMBUSTIBLES | 17 |
| I.1 INTRODUCCIÓN..... | 19 |
| I.2 ANÁLISIS DE LA PRINCIPAL BIBLIOGRAFÍA RELACIONADA CON EL TEMA | 22 |
| <i>I.2.1 Pilas de combustible</i> | 23 |
| <i>I.2.2 Diferentes combustibles para la obtención de hidrógeno</i> | 25 |
| <i>I.2.3 Sistema de recuperación de energía térmica</i> | 31 |
| <i>I.2.4 Modelado de reactores</i> | 33 |
| I.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS | 35 |
| CAPÍTULO II . ANÁLISIS ENERGÉTICO DEL PROCESADOR DE GLICERINA PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA CELDA PEM. COMPARACIÓN CON UN PROCESADOR DE ETANOL | 41 |
| II.1 INTRODUCCIÓN | 43 |
| II.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA (SPG) CON CELDA TIPO PEM | 46 |
| <i>II.2.1 Reformador con vapor de glicerina RVG</i> | 48 |
| <i>II.2.2 Sistema de purificación SP</i> | 50 |
| <i>II.2.3 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico PEM</i> | 51 |
| <i>II.2.4 Unidad de post-combustión UPC</i> | 53 |
| <i>II.2.5 Modelo de intercambio calórico</i> | 53 |
| II.3 DEFINICIÓN DE EFICIENCIAS | 56 |
| II.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 57 |
| <i>II.4.1 Efecto de la presión de operación en la performance del SPG</i> | 58 |
| <i>II.4.2 Modo de operación autosuficiente</i> | 60 |
| <i>II.4.3 Análisis del reformador RVG y reactores del SP</i> | 62 |

| | |
|--|------------|
| II.4.4 <i>Curvas compuestas de las corrientes del proceso</i> | 68 |
| II.4.5 <i>Comparación entre el sistema procesador de glicerina (SPG) con otro a base de etanol (SPE)</i> | 71 |
| II.5 CONCLUSIONES | 74 |
| II.6 NOMENCLATURA | 76 |
| | |
| CAPÍTULO III . MODELADO, SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE REDES DE INTERCAMBIO CALÓRICO. APLICACIÓN A SISTEMAS PROCESADORES DE COMBUSTIBLE | 79 |
| III.1 INTRODUCCIÓN | 81 |
| III.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA | 82 |
| III.3 MODELADO PARA EL DISEÑO DE REDES DE INTERCAMBIO CALÓRICO | 85 |
| III.3.1 <i>Modelo de Yee y Grossmann original (SYNHEAT)</i> | 86 |
| III.3.2 <i>Modelo de Yee y Grossmann modificado</i> | 88 |
| III.4 RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA SISTEMAS PROCESADORES DE COMBUSTIBLE SPC CON CELDA TIPO PEM | 109 |
| III.4.1 <i>Red de intercambiadores de calor para sistemas procesadores de glicerina SPG con celda PEM</i> | 109 |
| III.4.2 <i>Red de intercambiadores de calor para sistemas procesadores de etanol SPE con celda tipo PEM</i> | 112 |
| III.5 CONCLUSIONES..... | 116 |
| III.6 NOMENCLATURA | 117 |
| | |
| CAPÍTULO IV . OPERACIÓN ÓPTIMA DE SISTEMAS PROCESADORES DE GLICERINA Y ETANOL Y SÍNTESIS ÓPTIMA DE SU RED DE INTERCAMBIO CALÓRICO, INTEGRADOS A PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC) | 121 |
| IV.1 INTRODUCCIÓN..... | 123 |
| IV.2 MODELO | 127 |
| IV.2.1 <i>Estimación de las variables en los estados</i> | 132 |
| IV.2.2 <i>Presión parcial de las corrientes</i> | 134 |
| IV.2.3 <i>Reacciones en el reformador</i> | 134 |

| | |
|---|------------|
| IV.2.4 Modelo de celda de combustible | 134 |
| IV.2.5 Combustor..... | 138 |
| IV.2.6 Integración energética acoplada al modelo | 138 |
| IV.2.7 Aspectos de modelado del intercambio energético | 139 |
| IV.2.8 Potencia y eficiencia globales netas del proceso. | 141 |
| IV.2.9 Formulación del modelo de optimización..... | 142 |
| IV.3 METODOLOGÍA DE RESOLUCIÓN. ASPECTOS COMPUTACIONALES | 143 |
| IV.4 RESULTADOS | 148 |
| IV.5 DISCUSIONES | 153 |
| IV.6 CONCLUSIONES | 157 |
| IV.7 NOMENCLATURA..... | 158 |
| | |
| CAPÍTULO V . DISEÑO ÓPTIMO DEL REACTOR DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL | |
| DE MONÓXIDO DE CARBONO (COPROX) BASADO EN MODELOS. | 161 |
| V.1 INTRODUCCIÓN | 163 |
| V.2 OXIDACIÓN PREFERENCIAL DEL CO..... | 164 |
| V.3 MODELO MATEMÁTICO..... | 170 |
| V.3.1 Modelo del reactor..... | 170 |
| V.3.2 Parámetros físico-químicos y propiedades del fluido..... | 171 |
| V.3.3 Modelo de aislación..... | 174 |
| V.3.4 Aspectos cinéticos | 175 |
| V.3.5 Especificaciones del catalizador | 177 |
| V.3.6 Modelo de optimización..... | 178 |
| V.3.7 Aspectos de resolución..... | 180 |
| V.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 180 |
| V.4.1 Diseño para 0.3% de CO a la entrada del reactor..... | 181 |
| V.4.2 Efecto del nivel de potencia generada | 185 |
| V.4.3 Simulación del reactor..... | 189 |
| V.5 CONCLUSIONES | 192 |
| V.6 NOMENCLATURA | 194 |
| | |
| CAPÍTULO VI . CONCLUSIONES | 197 |

Tabla de Contenidos

| | |
|-----------------------------------|------------|
| VI.1 RESULTADOS ENCONTRADOS | 199 |
| VI.2 TRABAJOS FUTUROS | 202 |
| BIBLIOGRAFÍA | 205 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA I.1—1. ESQUEMA DE PROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS PARA OBTENER ENERGÍA LISTA PARA SU UTILIZACIÓN..... | 21 |
| FIGURA II.1—1. <i>FLOW SHEET</i> DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA (SPG) CON CELDA PEM. | 46 |
| FIGURA II.2—1. <i>FLOW SHEET</i> DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG CON EL MÓDULO LNG DE HYSYS..... | 54 |
| FIGURA II.4—1. COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG A 2, 3, 4 Y 5 ATM. LÍNEAS DE MÁXIMA EFICIENCIA ENERGÉTICA NETA. | 60 |
| FIGURA II.4—2. COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG 3 ATM. EFICIENCIA NETA DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL RVG Y RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN. | 61 |
| FIGURA II.4—3. GLICERINA EXTRA QUEMADA EN LA UPC A 3 ATM. IDENTIFICACIÓN DE LA REGIÓN DE OPERACIÓN AUTOSUFICIENTE DEL SISTEMA. | 62 |
| FIGURA II.4—4. RENDIMIENTO DE H ₂ DEL RVG VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG..... | 63 |
| FIGURA II.4—5. DEMANDA DE ENERGÍA PARA EVAPORAR LA MEZCLA VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG..... | 64 |
| FIGURA II.4—6. DEMANDA DE ENERGÍA PARA RECALENTAR LA MEZCLA VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG..... | 65 |
| FIGURA II.4—7. DEMANDA DE ENERGÍA PARA MANTENER LA OPERACIÓN DEL RVG VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y SU TEMPERATURA DE OPERACIÓN..... | 65 |
| FIGURA II.4—8. RENDIMIENTO DE H ₂ EN EL REACTOR HWGS VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG..... | 66 |
| FIGURA II.4—9. RENDIMIENTO DE H ₂ EN EL REACTOR LWGS VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG..... | 67 |
| FIGURA II.4—10. CONSUMO DE H ₂ EN EL REACTOR COPROX POR MOL DE GLICERINA ALIMENTADO AL RVG VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG | 67 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA II.4—11. CONVERSIÓN DE CO EN EL REACTOR COPROX POR MOL DE GLICERINA ALIMENTADO AL RVG VERSUS LA RELACIÓN MOLAR DE AGUA/GLICERINA Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL RVG | 68 |
| FIGURA II.4—12. CURVAS COMPUESTAS FRÍA Y CALIENTE DEL PROCESO PARA LA MÁXIMA EFICIENCIA NETA DEL SISTEMA η_{SPG}^{LHV} A 3 ATM..... | 69 |
| FIGURA III.2—1. <i>FLOW SHEET</i> DEL SISTEMA PROCESADOR DE COMBUSTIBLE SPC CON UNA CELDA TIPO PEM..... | 84 |
| FIGURA III.3—1. ESQUEMA DEL MLO PARA DOS CORRIENTES CALIENTES (H1, H2) Y DOS FRÍAS (C1, C2) | 93 |
| FIGURA III.3—2. REPRESENTACIÓN DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN LO PARA EL EJEMPLO 1..... | 96 |
| FIGURA III.3—3. RED DE INTERCAMBIO CALÓRICO PARA EL EJEMPLO 1 OBTENIDA APLICANDO EL MÉTODO DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN MLO. | 97 |
| FIGURA III.3—4. REPRESENTACIÓN DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN LO PARA EL EJEMPLO 2..... | 99 |
| FIGURA III.3—5. RED DE INTERCAMBIO CALÓRICO PARA EL EJEMPLO 2 OBTENIDA APLICANDO EL MLO. | 100 |
| FIGURA III.3—6. COMPARACIÓN DE ÁREAS DE INTERCAMBIO DE CALOR OBTENIDAS CON EL MODELO SYNHEAT ORIGINAL Y CON EL MODELO DISCRETIZADO PROPUESTO. | 107 |
| FIGURA III.3—7. PERFIL DE TEMPERATURAS EN EL INTERCAMBIADOR DE CALOR “1”..... | 107 |
| FIGURA III.3—8. PERFIL DE TEMPERATURAS EN EL INTERCAMBIADOR DE CALOR “2”..... | 108 |
| FIGURA III.3—9. PERFIL DE TEMPERATURAS EN EL INTERCAMBIADOR DE CALOR “3”..... | 108 |
| FIGURA III.4—1. MÉTODO DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN MLO PARA EL SPG..... | 110 |
| FIGURA III.4—2. RED DE INTERCAMBIO CALÓRICO DEL SPG. COMPARACIÓN DE ÁREAS DE TRANSFERENCIA ESTIMADAS CON EL MODELO CON Y SIN DISCRETIZACIÓN DEL DOMINIO DE TEMPERATURAS. | 111 |
| FIGURA III.4—3. MÉTODO DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN MLO DONDE SE DESTACA LA REGIÓN DEL PAR HUÉRFANO DE LA PRIMERA SOLUCIÓN OBTENIDA Y LAS ETAPAS QUE LO LIMITAN. | 113 |
| FIGURA III.4—4. MÉTODO DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN MLO DONDE SE DESTACA LA REGIÓN DEL PAR HUÉRFANO DE LA SEGUNDA SOLUCIÓN OBTENIDA Y LAS ETAPAS QUE LO LIMITAN. | 114 |
| FIGURA III.4—5. RED DE INTERCAMBIO CALÓRICO DEL SPE. COMPARACIÓN DE ÁREAS DE TRANSFERENCIA ESTIMADAS CON EL MODELO CON Y SIN DISCRETIZACIÓN DEL DOMINIO DE TEMPERATURAS. | 115 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA IV.1—1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA CON COMBUSTIBLES LÍQUIDOS POR MEDIO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO SOFC. | 126 |
| FIGURA IV.2—1. ESQUEMA CONCEPTUAL DE MODELADO. DEFINICIÓN DE LAS CORRIENTES COMO ESTADOS DEL SISTEMA. | 128 |
| FIGURA IV.2—2. REPRESENTACIÓN DE LAS CORRIENTES DEL SISTEMA DE GENERACIÓN DE POTENCIA UTILIZANDO COMBUSTIBLE LÍQUIDO POR MEDIO DE CELDA TIPO SOFC. | 129 |
| FIGURA IV.2—3. PORCIÓN DEL PROCESO DE LA FIGURA IV.2—2. | 139 |
| FIGURA IV.3—1. PRIMERA ETAPA DE INICIALIZACIÓN DEL PROBLEMA. | 144 |
| FIGURA IV.3—2. SEGUNDA ETAPA DE INICIALIZACIÓN DEL PROBLEMA. | 145 |
| FIGURA IV.4—1. CURVA COMPUESTA FRÍA Y CALIENTE PARA EL SISTEMA INVESTIGADO OPERANDO CON ETANOL. | 151 |
| FIGURA IV.4—2. RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA EL SISTEMA INVESTIGADO OPERANDO CON ETANOL. | 151 |
| FIGURA IV.4—3. CURVA COMPUESTA FRÍA Y CALIENTE PARA EL SISTEMA INVESTIGADO OPERANDO CON GLICERINA. | 152 |
| FIGURA IV.4—4. RED DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA EL SISTEMA INVESTIGADO OPERANDO CON GLICERINA. | 152 |
| FIGURA V.3—1. VELOCIDAD DE REACCIÓN ORIGINAL Y MODIFICADA PARA DIFERENTES VALORES DEL PARÁMETRO K. | 176 |
| FIGURA V.3—2. MODELOS DE PARTÍCULA DE CATALIZADOR. (A) MODELO DE PARTÍCULA UTILIZADO PARA EL DISEÑO ÓPTIMO DEL REACTOR; (B) MODELO DE PARTÍCULA TIPO “CÁSCARA DE HUEVO” UTILIZADO PARA LA SIMULACIÓN Y VERIFICACIÓN DE FACTIBILIDAD DE DISEÑO. | 177 |
| FIGURA V.4—1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL REACTOR COPROX. | 182 |
| FIGURA V.4—2. VOLÚMENES RELATIVOS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA PARA CUATRO OBJETIVOS DE POTENCIA Y CONCENTRACIÓN DE CO A LA ENTRADA DE 0.3%. | 188 |
| FIGURA V.4—3. VOLÚMENES RELATIVOS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA PARA CUATRO OBJETIVOS DE POTENCIA Y CONCENTRACIÓN DE CO A LA ENTRADA DE 0.7%. | 188 |
| FIGURA V.4—4. VOLÚMENES RELATIVOS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA PARA CUATRO OBJETIVOS DE POTENCIA Y CONCENTRACIÓN DE CO A LA ENTRADA DE 1%. ARREGLO DE DOS UNIDADES EN SERIE (R1 Y R2) CON ENFRIAMIENTO INTERMEDIO. | 189 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA V.4—5. FRACCIÓN MOLAR DE CO A LO LARGO DEL REACTOR QUE PREDICEN LOS MODELOS DE SIMULACIÓN CONSIDERADOS..... | 191 |
| FIGURA V.4—6. FRACCIÓN MOLAR DE CO EN EL INTERIOR DE LA PARTÍCULA DE CATALIZADOR QUE PREDICEN LOS MODELOS DE SIMULACIÓN CONSIDERADOS | 192 |
| FIGURA V.4—7. PERFILES DE TEMPERATURA A LO LARGO DEL REACTOR QUE PREDICEN LOS MODELOS DE SIMULACIÓN CONSIDERADOS..... | 192 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-----|
| TABLA II.2-1. PRINCIPALES COMPONENTES DEL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG CON CELDA PEM..... | 48 |
| TABLA II.2-2. PRINCIPALES REACCIONES INVOLUCRADAS EN LAS UNIDADES DE PROCESO QUE COMPONEN EL SPG..... | 49 |
| TABLA II.2-3. ESPECIFICACIONES DE LAS CORRIENTES DE PROCESO CONECTADAS AL MÓDULO LNG DE HYSYS, SEGÚN <i>FLOWSHEET</i> DE LA FIGURA II.2—1 | 55 |
| TABLA II.4-1. DATOS DE ENTRADA Y SALIDA DE LAS PRINCIPALES UNIDADES DEL SPG CON CELDA TIPO PEM PARA PRODUCIR 1 kW..... | 70 |
| TABLA II.4-2. TEMPERATURAS DE ENTRADA Y SALIDA Y FLUJO CALÓRICO DE LAS CORRIENTES DE PROCESO INTEGRADAS EN EL MÓDULO LNG PARA PRODUCIR 1 kW EN UNA CELDA PEM A 3 ATM..... | 71 |
| TABLA II.4-3. COMPARACIÓN ENTRE EL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG Y DE ETANOL SPE. RESULTADOS PARA PRODUCIR 1 kW EN LA CELDA PEM A 3 ATM..... | 72 |
| TABLA III.2-1. ESPECIFICACIONES DE LAS CORRIENTES A INTEGRAR EN EL SISTEMA PROCESADOR DE GLICERINA SPG..... | 84 |
| TABLA III.2-2. ESPECIFICACIONES DE LAS CORRIENTES A INTEGRAR EN EL SISTEMA PROCESADOR DE ETANOL SPE | 85 |
| TABLA III.3-1. COSTOS Y DATOS DE LAS CORRIENTES DE PROCESO DEL EJEMPLO 1 | 95 |
| TABLA III.3-2. ETAPAS PROPUESTAS PARA EL EJEMPLO 1 SEGÚN EL MODELO ORIGINAL Y LAS QUE RESULTAN APLICANDO MLO (EN CORRESPONDENCIA CON LA FIGURA III.3—2). | 97 |
| TABLA III.3-3. DATOS DE LAS CORRIENTES Y COSTO DE UTILIDADES DEL EJEMPLO 2. | 99 |
| TABLA III.3-4. ETAPAS PROPUESTAS PARA EL EJEMPLO 2 SEGÚN EL MODELO ORIGINAL Y LAS QUE RESULTAN APLICANDO MLO (EN CORRESPONDENCIA CON LA FIGURA 19). | 100 |
| TABLA III.3-5. COSTO DE UTILIDADES Y ESPECIFICACIONES DE LAS CORRIENTES DE PROCESO PARA EL EJEMPLO DE DISCRETIZACIÓN DEL MODELO. | 106 |
| TABLA III.4-1. COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE MODELO ORIGINAL Y EL MODELO QUE APLICA MLO DISCRETIZADO. | 111 |
| TABLA III.4-2. NÚMERO DE INTERCAMBIADORES SEGÚN EL MODELO ORIGINAL Y EL MODELO QUE APLICA EL MLO DISCRETIZADO. | 114 |

| | |
|---|-----|
| TABLA III.4-3. PAR HUÉRFANO DE CORRIENTES AGREGADO A LAS ETAPAS VECINAS A SU REGIÓN (SEGUNDO AGREGADO). | 115 |
| TABLA IV.2-1. CORRIENTES DEL PROCESO Y SU ESTADO EN EL SISTEMA | 130 |
| TABLA IV.2-2. REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS DEL SISTEMA. CALORES INTERVINIENTES EN EL CAMBIO DE LOS ESTADOS DE LAS CORRIENTES DEL SISTEMA..... | 131 |
| TABLA IV.2-3. CORRIENTES FRÍAS Y CALIENTES DEL PROCESO A INTEGRAR ENERGÉTICAMENTE. | 141 |
| TABLA IV.4-1. TEMPERATURA DE LOS ESTADOS DE LAS CORRIENTES Y FLUJOS DE CALOR RESULTANTES DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO INTEGRADO ENERGÉTICAMENTE UTILIZANDO ETANOL. | 149 |
| TABLA IV.4-2. TEMPERATURA DE LOS ESTADOS DE LAS CORRIENTES Y FLUJOS DE CALOR RESULTANTES DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO INTEGRADO ENERGÉTICAMENTE UTILIZANDO GLICERINA..... | 150 |
| TABLA IV.4-3. VALORES ÓPTIMOS DE LAS PRINCIPALES VARIABLES OPERATIVAS DEL SISTEMA PROCESANDO ETANOL Y GLICERINA | 153 |
| TABLA V.4—1. FLUJOS MOLARES Y COMPOSICIONES A LA ENTRADA DEL REACTOR COPROX | 181 |
| TABLA V.4—2. DISEÑO ÓPTIMO DEL REACTOR COPROX PARA LOS CUATROS CASOS CONSIDERADOS | 184 |
| TABLA V.4—3. DISEÑO ÓPTIMO DEL REACTOR COPROX PARA DIFERENTES ESCALAS DE GENERACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE CO A LA ENTRADA. (MINIMIZACIÓN DEL VOLUMEN PARA CONCENTRACIÓN DE CO A LA SALIDA DE 10 PPM) | 187 |

**CAPÍTULO I . INTRODUCCIÓN A LOS
PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ENERGÍA POR
MEDIO DE PILAS DE COMBUSTIBLES**

I.1 Introducción

Actualmente la generación de energía contribuye significativamente al sostenimiento y desarrollo de la economía global. Desde las telecomunicaciones hasta el transporte de bienes necesitan energía para ofrecerlos a la sociedad al ritmo y forma en que esta los demanda en los tiempos actuales.

Las fuentes energéticas son variadas y pueden clasificarse según su origen y cantidad disponible. Es innegable que si bien los combustibles fósiles son los preferidos hasta la actualidad, sus reservas conocidas pronostican su escasez en el corto plazo para sostener el crecimiento actual. Por su parte, si bien las reservas estimadas de minerales utilizados para la generación de energía por fisión nuclear hacen posible su disponibilidad y aprovechamiento a mayor plazo que los combustibles fósiles, presentan el inconveniente del tiempo de actividad de los desechos generados. Las “biofuentes” de energía como la proveniente de cultivos constituyen o se presentan como fuentes renovables dentro de una dada escala temporal, ya que poseen el inconveniente de que están sujetas a los cambios naturales que ocurren en el suelo y la atmósfera si no se hace una explotación racional y programada de los recursos.

Ciertamente, en la década pasada se comenzó a estudiar detalladamente el impacto que genera el aprovechamiento de las diferentes fuentes de energía en el medio ambiente a través de su ciclo de vida a fin de facilitar su comparación. En la práctica, tal estudio constituye una tarea minuciosa ya que se analiza la obtención del recurso, su utilización como productor de energía y su destino final, como así también el impacto de la tecnología utilizada para su aprovechamiento. El análisis del ciclo de vida de

las fuentes de energía también es importante a la hora de evaluar los costos incurridos en la utilización de ellas y resultará fundamental para la elección de las tecnologías futuras.

Un aspecto importante a considerar en el análisis del impacto de una determinada tecnología energética es su influencia en la emisión de los gases de efecto invernadero. Los combustibles fósiles poseen un impacto altamente negativo en este aspecto debido a la gran cantidad de CO₂ que emiten a la atmósfera. Por otro lado, la utilización de biocombustibles es una alternativa con menos impactos negativos respecto a los gases de efecto invernadero debido a que, si bien emiten cantidades similares de CO₂ a la atmósfera que los combustibles fósiles, esto se ve compensado por el hecho que los cultivos que proporcionan la "bionenergía" consumen, para su desarrollo, altos niveles de CO₂, lo que resulta en un balance global de emisiones menos desfavorable para el medio ambiente.

Por otro lado, el aprovechamiento integral de la energía contenida en los combustibles es de gran importancia tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Por tal motivo, se ha intensificado la integración energética en los ciclos combinados de potencia, los que producen la mayor parte de la energía utilizada en la actualidad.

El desarrollo tecnológico de automóviles híbridos comerciales ha despertado recientemente gran expectativa e interés. Básicamente, se pretende aprovechar la energía que generalmente se disipa en forma de calor en algún punto del proceso o en algún dispositivo.

Las técnicas de integración energética son bien conocidas en el área de la ingeniería de procesos, recurriéndose a ellas para aumentar la sustentabilidad de diversos procesos tanto químicos como de

transformación de energía, en base a consideraciones económicas y ambientales.

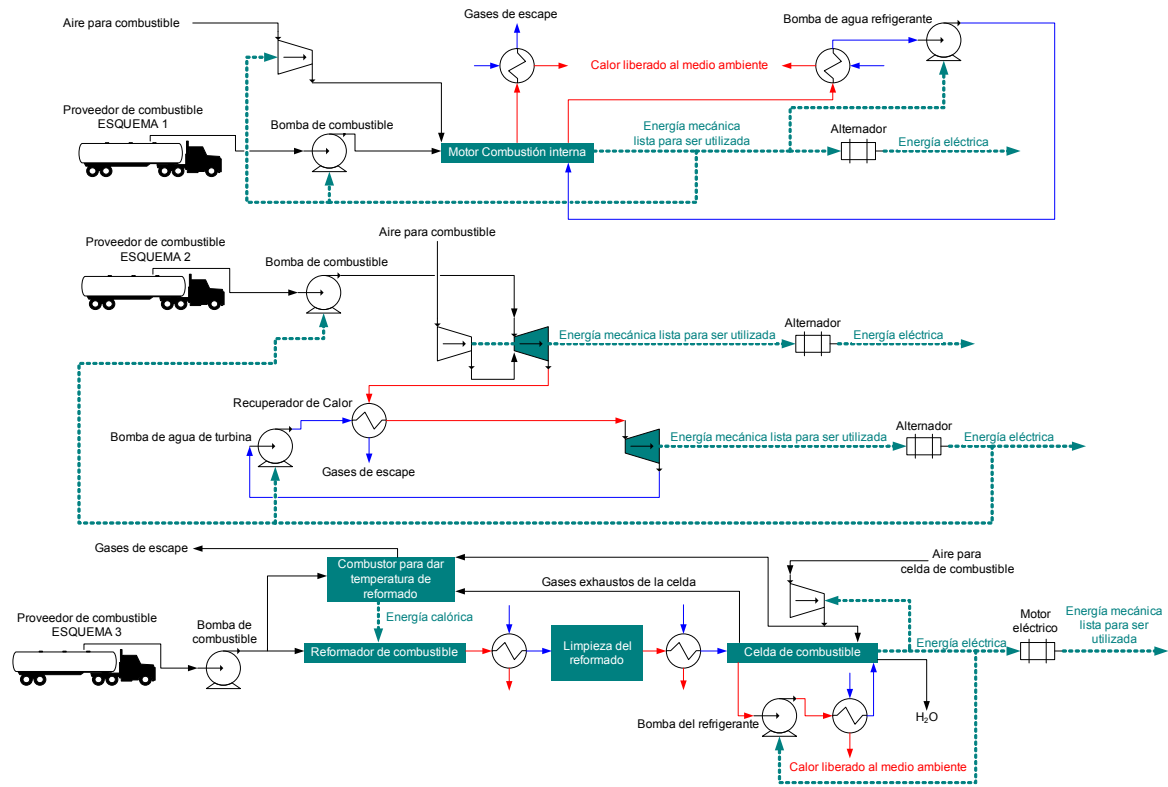


Figura I.1—1. Esquema de procesamiento de combustibles líquidos para obtener energía lista para su utilización.

Se han diseñado diferentes dispositivos para el aprovechamiento de la energía química contenida en los combustibles con el objetivo de aprovechar eficientemente su mayor parte. Entre ellos, las pilas de combustible han generado gran interés como alternativa a la combustión directa de los mismos. Estas pilas transforman la energía química contenida en los combustibles a energía eléctrica. Esta transformación permite la utilización de la energía en motores eléctricos, los que poseen mayor eficiencia que los motores de combustión interna; consecuentemente, es de

relevancia el estudio detallado de las eficiencias en el aprovechamiento energético de estas alternativas. En la Figura I.1—1 se muestran esquemas de procesamiento y transformación de combustibles líquidos para obtener energía.

En la siguiente sección se detalla la bibliografía acerca del tema; notar como los análisis de las eficiencias y comportamientos de los diversos combustibles es enfocada principalmente sobre elementos aislados del proceso (llámese elementos del proceso a reactores, pilas y combustores) sin tener en cuenta la influencia de la integración energética (es decir, intercambio de energía entre corrientes del proceso) ni los elementos auxiliares intervinientes (llámese elementos auxiliares a bombas, compresores y turbinas). Así, el presente trabajo se focaliza en el estudio de la glicerina como combustible, la síntesis energética del proceso, en el diseño de los valores operativos del proceso y en el diseño y modelado de algunos elementos del sistema.

I.2 Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema

Las celdas de combustible han tenido un gran progreso en la última década, y están siendo desarrolladas para su aplicación a la generación de energía eléctrica, tanto en sistemas estacionarios como móviles. Debido a su alta eficiencia como dispositivo convertidor de energía y a los bajos niveles de emisión de contaminantes, las celdas o pilas de combustible son cada vez más atractivas como fuentes generadoras de potencia, especialmente en la industria del transporte [1],[2].

I.2.1 Pilas de combustible

Las celdas de combustible de óxido sólido (*solid oxide fuel cell SOFC*) son celdas de combustibles que operan a altas temperaturas, en el rango de 600 a 1000 °C. La tecnología de las celdas SOFC está basada en el mismo diseño conceptual que las demás celdas; están compuestas por un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. En el caso de las unidades SOFC, el electrolito es un material cerámico sólido, como óxido de circonio estabilizado con óxido de tritio. Durante la operación de la celda, se suministra oxígeno al cátodo a través de aire. El electrolito cerámico conduce los iones oxígeno desde el cátodo al ánodo, mientras que los electrones circulan hacia un circuito externo para producir electricidad. En el ánodo, los iones oxígeno se combinan con hidrógeno para producir agua y con monóxido para producir CO₂, generándose también calor. Es importante destacar que este tipo de celda de combustible no posee problemas de envenenamiento con monóxido de carbono. Existen dos diseños básicos de unidades SOFC: plano y tubular. En el primero los componentes están ensamblados en pilas planas, donde tradicionalmente el aire e hidrógeno fluyen a través de canales construidos en las caras del ánodo y el cátodo, respectivamente. En el diseño tubular, el aire es suministrado en el interior de un largo tubo de óxido sólido (sellado en su extremo), mientras que el combustible circula por el exterior del tubo. El tubo mismo conforma el cátodo y los componentes de la celda están dispuestos en capas alrededor del tubo [3].

Por su parte, la celda de combustible basada en membrana de intercambio protónico (PEMFC) utiliza una fina membrana polimérica como electrolito. La membrana es muy pequeña y liviana, y posee electrodos de

platino en ambos lados de la misma para catalizar la reacción. Dentro de la unidad PEMFC, las moléculas de hidrógeno son alimentadas al ánodo donde se disocia en protones hidrógeno y electrones. Los protones atraviesan la membrana polimérica hacia el cátodo, mientras que los electrones circulan hacia el circuito externo produciendo electricidad. El oxígeno es alimentado en el cátodo (a través de aire) y se combina con los iones hidrógeno produciendo agua. Las PEMFCs operan a temperaturas más bajas (aprox. 80 °C) que aquellas que utilizan otros electrolitos (los cuales requieren temperaturas mayores a 600 °C para operar eficientemente), permitiendo una rápida puesta en marcha. Son pilas de combustibles sensibles al envenenamiento con monóxido de carbono por lo que no soportan concentraciones superiores a las 10 ppm de este compuesto. Esta característica sugiere el diseño de sistemas de reformado de combustibles con un sistema de limpieza de CO acoplado. Una PEMFC alcanza normalmente una eficiencia del 40-60%, y la salida del sistema puede variarse para satisfacer una demanda fluctuante. Las celdas PEM son generalmente livianas y compactas, constituyéndose por tales características en las mejores candidatas para automóviles, edificios y pequeñas aplicaciones estacionarias [4].

En el presente trabajo se abordan modelos de celdas PEMFC presentados en trabajos anteriores, los cuales son integrados a un sistema de reformado de combustibles y tren de purificación para ser optimizados. También se presenta un modelo de celda tipo SOFC, el cual es introducido en un sistema que posee un reformador de combustible incorporado con el objetivo de producción de potencia.

Finalmente se puede decir que estos procesos de generación de energía por medio de celdas de combustible requieren, para mejorar su eficiencia, la integración energética del sistema en su conjunto, incluyendo en ella, la energía requerida por bombas, compresores y calores necesarios para llevar adelante reacciones. Es por ello que se requiere abordar sistemáticamente la síntesis y optimización de los procesos involucrados.

I.2.2 Diferentes combustibles para la obtención de hidrógeno

Diversos combustibles pueden reformarse para obtener el gas de síntesis, el cual a su vez, puede tratarse para su uso en celdas de combustible.

El reformado auto-térmico de hidrocarburos de cadenas largas puede ser operado en forma "termo-neutral", es decir, balanceado energéticamente lo cual resulta ventajoso para el diseño de grandes aplicaciones. Por su parte, la acumulación de coque sobre el catalizador es mucho menor comparada con el reformado con vapor. Debido a que los compuestos aromáticos son más estables que los alifáticos, la temperatura de reacción del reformado auto-térmico tiende a aumentar cuando los combustibles simulados (gasolina simulada a través de n-heptano y n-dodecano imitando a fracciones de los n-alcanos, mientras que tolueno y metilciclohexano, reproduciendo a los aromáticos y cicloalcanos, respectivamente) son usados como alimentación. De todas formas el craqueo térmico se acelera con la temperatura y se torna importante si la conversión de hidrocarburos alifáticos es incompleta. Es por ello que se observa también craqueo térmico en el reformado auto-térmico de los combustibles comerciales si la actividad catalítica no es la suficiente y si las

reacciones no pueden ser operadas a bajas temperaturas [5]. Se ha estudiado la cinética de reformado con vapor del iso-octano con un catalizador basado en Ni como función de las presiones parciales de vapor e iso-octano a varias temperaturas [6].

El Laboratorio Nacional de Los Álamos, Estados Unidos, estudió y comparó el reformado de diversos combustibles para obtener hidrógeno para celdas de combustibles. Para tal estudio se consideraron dos métodos: el reformado con vapor y la oxidación parcial, y los combustibles más comunes: metanol, etanol, metano, gasolina, diesel y combustible para jet. Se concluyó que: a) el reformado con vapor de metanol requiere aprox. la misma cantidad de energía teórica por kilogramo de H₂ usable que los otros combustibles considerados (145 J kg⁻¹ para metanol y 148 J kg⁻¹ para los otros); b) esta energía es menor que la requerida por la oxidación parcial usando gasolina, diesel o combustible para jet (169 J kg⁻¹); y c) el reformado de metanol produce un contenido de CO menor a los otros combustibles, siendo aproximadamente 1 orden de magnitud (0.8% versus 10-25%) [7]. Por medio de ejemplos, Kolios et al. [8] efectuaron análisis de eficiencia del sistema acoplando reacciones exotérmicas y endotérmicas con el objeto de mejorar los tiempos de respuesta y el diseño.

El procesamiento de la corriente reformada y las unidades involucradas (para acondicionar la corriente a las exigencias de composición para su uso en celdas de combustible) están siendo investigadas por diversos grupos de investigación procurando nuevos diseños de reactores y catalizadores de manera de optimizar sus volúmenes y/o pesos y los tiempos de reacción, como así también alternativas para mejorar su rendimiento energético. Ciertamente, se han efectuado tales estudios

abordando tanto el tren de procesamiento integrado energéticamente hasta la pila de combustible [9] como de cada uno de los componentes intervinientes, como por ejemplo la unidad de WGS [10-15] y COProX [16-24].

Metanol. El metanol tiene una alta relación H/C (4:1), igual a la del metano. Es un líquido a presión y temperatura atmosférica, y posee un bajo punto de ebullición (65 °C) lo que facilita su vaporización. El metanol puede ser convertido a hidrógeno a bajas temperaturas (150 – 350 °C) [25]. Mientras la obtención de metanol a partir de biomasa no sea económicamente viable, su aplicación no representa una posibilidad atractiva. Sin embargo, en equipos demostrativos y ensayos a escala piloto se está produciendo metanol a partir de diversas fuentes de biomasa, como gases de depósito de basura, abono de cerdo, remolachas, madera húmeda, paja de arroz y licor negro del proceso del papel [26]. El metanol es miscible con agua, lo cual facilita su manipulación y manejo como combustible. Es por ello que si no es requerido el reciclaje de agua, el combustible puede ser mezclado precisamente y envasado en cartuchos [25].

Las alternativas del proceso de reformado de metanol para su uso en celdas de combustibles son muy variadas y dependen de las condiciones de temperatura y presión en la conversión primaria. El reformado con vapor a baja temperatura seguramente debe incluir una segunda etapa de conversión como la reacción de desplazamiento de agua (*water gas shift* WGS), seguida de una reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono (*CO preferential oxidation* COProX), acopladas a una celda de membrana de intercambio polimérica (*polymeric exchange membrane* PEM)

estándar; en cambio, el reformado con vapor a altas temperaturas debe incluir una membrana selectiva de separación y utilizar una PEM con tolerancia en el ánodo para reducir el contenido de CO de la corriente. Finalmente, el reformado a altas presiones requiere la reducción del contenido de CO, ya sea por medio de una metanación selectiva para facilitar el uso del hidrógeno en una PEM de alta temperatura, o bien por absorción de CO para usar el hidrógeno en una SOFC u otra celda de combustible de alta temperatura [25].

Se han desarrollado catalizadores de Pd/ZnO y obtenido sus cinéticas para el reformado con vapor de metanol, válidas en un amplio rango de temperaturas (160-310 °C) [27]. También se han propuesto otras cinéticas con distintos catalizadores, basadas en una detallada descripción de la reacción [28],[29].

Diferentes estudios de modelado de reactores muestran el comportamiento de la reacción de reformado con vapor para diferentes configuraciones y alimentaciones [30],[31]. Se ha avanzado en el reformado de metanol con vapor por medio de un diseño de reactor del tipo plegado, cuya geometría permite una excelente transferencia de calor y eficiente recuperación entre los canales de la corriente reformada y los gases de combustión, evaluando los flujos tanto en co-corriente como en contra-corriente [8].

Los catalizadores basados en cobre para reformar metanol a hidrógeno tienen como ventaja una gran actividad y baja selectividad para la formación de CO. El reformado auto-térmico de metanol sobre catalizadores de cobre es factible debido a que la máxima temperatura puede controlarse en 300 °C. La distribución axial de aire dentro del lecho

de catalizadores permite la reacción de oxidación exotérmica. La reacción endotérmica de reformado ocurre en esa misma zona. Se han experimentado operaciones estables en el reformado auto-térmico de metanol con las condiciones de operación fijas [32].

Gasolina. Si bien la gasolina es un combustible de origen fósil, se ha estudiado su reformado para su uso en celdas de combustibles para diversas aplicaciones tales como militares. Se presentó un modelo matemático para el reformado auto-térmico de gasolina para estudiar su respuesta en estado no estacionario. El modelo se desarrolló en base a perfiles experimentales de temperatura a lo largo del reactor y composición de los productos (CO_2 , CO y H_2). Las predicciones del modelo se compararon con resultados experimentales obtenidos para tres procesos de reformado: a) oxidación parcial, b) reformado auto-térmico (*autothermal reforming* ATR) usando inyección de vapor, c) ATR usando agua líquida pulverizada. Las predicciones del modelo se utilizaron, además, para analizar la performance de tales procesos y desarrollar un sistema de control para mejorar la respuesta dinámica del sistema [33].

Respecto a la desactivación de catalizadores debido a la formación de coque, se observó un efecto importante en un catalizador basado en Ni/Pt. Si se reduce el catalizador previamente, es posible iniciar una oxidación sobre Pt/CeO₂ a temperatura ambiente. Se consume todo el oxígeno y la temperatura del lecho se incrementa a 580 °C aproximadamente. El reformado posterior con vapor sobre un catalizador basado en Ni proporciona una conversión del 70% aprox. para una relación molar de vapor a carbono entre 2 y 3.4 con una selectividad a hidrógeno cercana a

65-70%. Los gases producidos requieren de una posterior remoción de CO [34].

Etanol. Asumiendo una correcta gestión y utilización de los recursos requeridos, la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol se presenta *a priori* como una alternativa ambientalmente deseable, ya que abre oportunidades para la utilización de recursos renovables que se encuentran globalmente disponibles. Dependiendo del catalizador y su forma de preparación, la conversión de C_2H_5OH y producción de H_2 muestra grandes variantes en los resultados obtenidos. Se ha observado que los catalizadores de Co/ZnO , ZnO , Rh/Al_2O_3 , Rh/CeO_2 , y $Ni/La_2O_3-Al_2O_3$ funcionan satisfactoriamente para el reformado con vapor de C_2H_5OH . La mayoría de los catalizadores producen CO durante su reformado con vapor. Por tal razón, los catalizadores de la reacción WGS son tan importantes en el procesamiento de etanol para obtener hidrógeno mediante el proceso de reformado. Recientes trabajos se han focalizado en el estudio de las reacción WGS a baja temperatura (*low temperature LT*) y alta temperatura (*high temperatura HT*) en reactores en serie. Se ha encontrado que los catalizadores de Ru/ZrO_2 , Pt/CeO_2 , Cu/CeO_2 , Pt/TiO_2 , Au/CeO_2 y Au/Fe_2O_3 son los que presentan mejor performance para las reacciones LT y HT en serie. En aplicaciones comerciales se utilizan catalizadores de Cu/ZnO para la reacción LT y de Fe/Cr_2O_3 para la reacción HT [35].

Glicerina. La producción de biodiesel se ha incrementado notablemente en estos últimos años. Al igual que el etanol, y asegurando una adecuada gestión y utilización de los recursos requeridos, su producción puede o no considerarse como ambientalmente amigable dependiendo de las condiciones locales donde se requiera implementar su utilización. La

glicerina es un subproducto de la producción de biodiesel, cuya demanda es comparativamente mucho menor que la cantidad que se produce concomitantemente a la obtención del biodiesel, resultando en una sobresaturación del mercado a muy corto plazo. Es por ello que recientemente se han presentado estudios evaluando la utilización de la glicerina como combustible para la generación de energía. El quemado y generación de energía está en desarrollo y posee el inconveniente de la producción de gases cancerígenos. Una alternativa para tal aprovechamiento energético es realizar su reformado para la obtención de hidrógeno para su utilización en celdas de combustible.

I.2.3 Sistema de recuperación de energía térmica

La síntesis de redes de intercambiadores de calor (*heat exchangers network HENS*) ha recibido suma atención, la que queda reflejada por el gran número de trabajos en la temática publicados durante los últimos 40 años. A partir de la década del 90, los avances en el desarrollo de *hardware* y *software* posibilitaron la solución de problemas de síntesis y de integración energética. No obstante, actualmente el número de publicaciones sobre HENS continúa creciendo y diversificándose. Una extensa revisión del tema fue realizada por Furman y Sahinidis [36]. Se han desarrollado modelos matemáticos del tipo MINLP (*mixed integer non linear programming*) para sintetizar y optimizar las redes de intercambiadores de calor [37]. Otros modelos del mismo tipo basados en aproximaciones exteriores se han usado para encontrar los óptimos globales de redes de intercambiadores de calor ayudados por conocimientos físicos (*physical insights*) del problema [38]. Es posible realizar la síntesis de una red de

intercambiadores de calor flexible (temperatura y caudal de entrada variables) por medio de algoritmos iterativos [39]. También existen algoritmos para minimizar el área de intercambio calórico, particularmente cuando existen grandes diferencias entre los coeficientes peliculares de transferencia de calor [40]. Por otro lado, se han propuesto modelos para optimizar tanto la red de intercambio calórico como el diseño de los intercambiadores de calor del tipo carcaza y tubo [41]. Existen trabajos que presentan metodologías para determinar el impacto relativo que causan los cambios en un proceso y que afectan de forma directa a la red, evaluándose las condiciones más favorables [42]. Como puede apreciarse, existe una gran cantidad de herramientas computacionales disponibles para la síntesis de los procesos en cuestión. En el presente trabajo primeramente se realizará un análisis de la integración energética de un sistema PEMFC utilizando glicerina que luego será comparado con los resultados obtenidos en trabajos previos con etanol. Seguidamente se presentarán modificaciones a modelos ya probados de diseño de redes de intercambiadores de calor. En ese capítulo se sintetizarán las redes de intercambiadores de calor de los sistemas PEMFC anteriormente integrados energéticamente. Por último se acoplará un modelo de optimización de las variables operativas de un sistema SOFC (operando con glicerina o etanol) con un modelo de síntesis de intercambiadores de calor, de manera de resolverlos simultáneamente y obtener su integración energética y los valores que adoptan las variables operativas cuando estos sistemas alcanzan su máxima eficiencia.

I.2.4 Modelado de reactores

Se han publicado numerosos trabajos referidos a modelos matemáticos para reactores heterogéneos catalíticos de lecho fijo, adiabáticos y no adiabáticos [43-46]. Debido a la complejidad de los fenómenos físico-químicos que tienen lugar en los reactores catalíticos de lecho relleno, su descripción fenomenológica “exacta” es ciertamente dificultosa o conlleva problemas matemáticos muy complejos de resolver.

El mejor modelo debe seleccionarse en base a las propiedades y características del sistema particular bajo consideración, la disponibilidad de parámetros incluidos en el modelo, y la perspectiva de un tratamiento numérico exitoso de las ecuaciones del mismo.

Como se mencionó, existen numerosos modelos utilizados en la descripción de reactores de lecho fijo. El primero y más utilizado es aquél donde el sistema heterogéneo es tratado como uno continuo. Esta estrategia resulta en un conjunto de ecuaciones algebraico-diferenciales (*differential algebraic equations DAEs*) que describen los perfiles de las variables que modelan la fase fluida y la fase sólida [46-48]. Es necesario extender o aumentar el grado de detalle de los modelos si se quiere analizar la influencia de (otras) variables constructivas sobre el peso y el volumen del sistema, como ser espesores de aislantes y material refractario, volumen de la cámara de gases, etc. [39]. La aplicación de técnicas de optimización basada en modelos en el área de diseño de reactores catalíticos heterogéneos reportada en la literatura es limitada [30],[8],[32],[48-66], y más aún si se consideran modelos detallados del sistema. Basados en estudios sobre un reactor de oxidación de etileno, Hwang y Smith [58] desarrollaron un método genérico para el diseño de

reactores con perfiles de temperatura óptimos incorporando corrientes laterales o de material inerte. Utilizan tanto el modelo de reactor pseudohomogéneo 1D y heterogéneo 1D aplicando técnicas de optimización de tipo Programación Cuadrática Sucesiva (*Successive Quadratic Programming SQP*). Aplicando el mismo método, Hwang y col. [67] incorporan características del catalizador, tales como tamaño y forma de la partícula y distribución no uniforme, para maximizar el rendimiento del reactor. Las características del catalizador son “manipuladas” para obtener un perfil de temperatura con máximo rendimiento o selectividad. Sin embargo, las dimensiones del reactor propiamente dicho están prefijadas y no son consideradas como variables de optimización.

La programación matemática (*mathematical programming*) es considerada una técnica efectiva para abordar sistemáticamente la síntesis de procesos con criterios de óptimo. En el contexto de esta tesis, el concepto fundamental es representar sistemas complejos mediante un modelo de superestructura; resolver luego simultáneamente el problema de la síntesis del proceso y el problema de integración energética mediante optimización, obteniendo de esta manera la configuración (flowsheet) del proceso. La optimización estructural generalmente constituye un problema de programación mixta entera no lineal (MINLP), y la formulación matemática asociada con la superestructura contiene un número finito de alternativas topológicas. Se han propuesto en la literatura un número de técnicas para resolver ciertas clases de problemas MINLP. El algoritmo de aproximaciones exteriores (*Outer Approximations OA*) y sus variaciones [68-70] trata problemas separados en los cuales las variables binarias intervienen en relaciones lineales y las variables continuas intervienen en

funciones convexas. El algoritmo generalizado de aproximación exterior (*generalized outer approximation GOA*) [71] es aplicable a problemas con funciones convexas teniendo variables continuas y no necesariamente variables binarias separables. El algoritmo de descomposición de Benders generalizado (*Generalized Benders Decomposition GBD*) [72],[73] es aplicable a problemas con partes continuas convexas y variables binarias en términos lineales o no lineales. Se pueden encontrar descripciones detalladas de algunos de estos métodos en Floudas [74].

I.3 Organización de la tesis

En el **Capítulo II** se ha investigado un sistema procesador de glicerina con celda tipo PEM integrado energéticamente, apto para su aplicación en dispositivos móviles o estacionarios. Se describió el *flow sheet* del proceso propuesto y se analizó la performance energética del mismo evaluando las principales variables mediante simulaciones computacionales llevadas adelante en el entorno HYSYS. Las variables analizadas son la relación molar de agua/glicerina, la temperatura del reformador de glicerina, la presión del sistema y la cantidad de glicerina extra quemada en la unidad de postcombustión (si es necesario). La integración energética del proceso se realizó por medio del módulo LNG provisto por el entorno HYSYS el cual utiliza la tecnología *pinch*. Finalmente se realizó la comparación con el sistema operando con etanol.

En el **Capítulo III** se diseña la red de intercambio calórico de los sistemas de producción de energía por medio de PEM, estudiados en el Capítulo II (o sea el sistema PEM alimentado con glicerina en un primer caso y luego con etanol). Notar que en el Capítulo II se ha focalizado en el

estudio de la eficiencia del proceso que transforma la energía química contenida en los combustibles en energía eléctrica y una curva compuesta fue usada para integrar energéticamente todas las corrientes del proceso (módulo LNG de HYSYS). Como se ha notado, no se ha atacado el desarrollo de la red de intercambio calórico. Dos tendencias metodológicas para la confección de la red de intercambio calórico pueden diferenciarse claramente: simultánea y secuencial. La secuencial es aquella que utilizando tecnología *pinch* y una serie de heurísticos llega al diseño de la red. En este capítulo se sigue la línea simultánea, que desarrolla la integración energética y la red de intercambiadores de calor en un solo paso por medio de la programación matemática. A partir del modelo matemático tradicional para este tipo de síntesis, se desarrolla una nueva superestructura y una nueva forma de descripción de las variables del proceso. De ello surgen dos modificaciones, la primera ayuda a la reducción del espacio de búsqueda de las soluciones mientras que la segunda ayuda a describir de mejor manera las corrientes isotérmicas y también a ganar precisión en el cálculo de los intercambiadores de las corrientes en general. Finalmente se muestra la síntesis de la red de intercambio calórico de los dos procesos comparados en el capítulo anterior y se discuten sus diferencias.

En el **Capítulo IV** se propone un esquema de procesamiento que consta de un reformador de combustible, la pila SOFC, un combustor, turbina expansora, bombas para el combustible y compresores para el aire. También se desarrolla la síntesis y optimización energética de la red de intercambiadores de calor del proceso. Para ello se propone resolver la síntesis de la red conjuntamente con la optimización de las variables operativas del proceso, logrando de esta forma no recurrir al tradicional

esquema de resolución de este tipo de problemas (esquema de resolución cáscara de cebolla). Notar que en el capítulo anterior se ha procedido de la manera tradicional para la síntesis de la red de intercambiadores de calor del sistema PEM. La implementación del modelo de optimización del proceso y la síntesis de la red de intercambiadores de calor es realizada en GAMS que es un entorno matemático de modelado orientado a ecuaciones. Es importante recordar que el modelo de optimización del proceso y la síntesis de la red de intercambiadores son optimizados simultáneamente.

A lo largo del capítulo se mostrará primeramente el modelo matemático que se utiliza para representar el proceso de obtención de energía utilizando una celda de combustible tipo SOFC como así también el de la síntesis de la red de intercambiadores de calor acoplada que se resolverán simultáneamente, para luego en secciones siguientes mostrar los resultados del modelo dependiendo de que si el combustible es etanol o bien glicerina. Finalmente se discutirán los resultados obtenidos.

En el **Capítulo V** se aborda el modelado detallado del reactor COPrOx involucrado en el proceso de purificación de hidrógeno para su uso en celdas PEM. Se optimiza el modelo para encontrar su configuración geométrica y de variables operativas que minimicen el volumen del reactor y que eviten aumentos de temperatura bruscos que puedan afectar su funcionamiento. Dependiendo de la potencia requerida por la PEM se obtienen diferentes configuraciones. Finalmente se prueban los resultados de las optimizaciones en modelos con mayor grado de detalle con el objetivo de justificar el uso del modelo que se ha optimizado.

En el **Capítulo VI** se puntualizan las conclusiones más importantes de la presente tesis y se comentan las futuras líneas de investigación que se derivan de la misma.

Dentro de este contexto, el contenido de la tesis está relacionado con las siguientes publicaciones:

- *Optimización de la red de intercambio calórico del proceso de reformado de etanol. HYFUSEN, 2007 Posadas Argentina. Diego G. Oliva, Javier A. Francesconi, Scenna Nicolás, Pio A. Aguirre.*

- *Diseño del reactor CO-PROX mediante optimización basada en modelos. IV Congreso de Catálisis del Mercosur - XV Congreso Argentino de Catálisis, 2007 La Plata Argentina. Diego G. Oliva, Javier A. Francesconi, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.*

- *Optimal CO clean-up reactors design. Modeling and optimization aspects. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18, 2008 Lyon Francia. Javier A. Francesconi, Diego G. Oliva, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.*

- *CO-PrOx reactor design by model-based optimization. Journal of Power Sources Vol. 182, 2008, Pág. 307-316. Diego G. Oliva, Javier A. Francesconi, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.*

- *Simultaneous flowsheet optimization and heat integration of a bioethanol processor for PEM fuel cell system. 10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009, 2009 Bahia Brasil. Javier A. Francesconi, Diego G. Oliva, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.*

- *Optimal synthesis of heat exchange networks using enthalpy-temperature functions to describe streams. 10th International Symposium*

on Process Systems Engineering - PSE2009, 2009 Bahia Brasil. Diego G. Oliva, Javier A. Francesconi, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.

- Energy efficiency analysis of an integrated glycerin processor for PEM fuel cells: Comparison with an ethanol-based system. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 35, 2010, Pág. 709-724. Diego G. Oliva, Javier A. Francesconi, Miguel C. Mussati, Pio A. Aguirre.

**CAPÍTULO II . ANÁLISIS ENERGÉTICO DEL
PROCESADOR DE GLICERINA PARA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO PARA CELDA
PEM. COMPARACIÓN CON UN PROCESADOR DE
ETANOL.**

II.1 Introducción

En años recientes ha aumentado notablemente el interés en desarrollar nuevas aplicaciones para la glicerina. Aproximadamente el 10% p/p de glicerina se produce como un subproducto de la conversión de aceites vegetales a biodiesel. La alta demanda de biodiesel en el mercado mundial ha determinado un abrupto crecimiento concomitante de la producción de glicerina. Se espera, entonces, que el exceso de glicerina sobrepase el mercado en un futuro cercano, imponiendo la necesidad de encontrar nuevas aplicaciones para tal exceso.

La glicerina se utiliza actualmente para producir una variedad de productos tales como el ácido succínico, poliésteres, 1-3 propanodiol, ácido láctico, y algunos poligliceroles. Una detallada revisión sobre los usos de la glicerina puede encontrarse en el trabajo de Xu y col. [75]. Una nueva y promisorio aplicación de la glicerina es su utilización como materia prima para la producción de hidrógeno por medio de su reformado con vapor o bien por su reformado autotérmico. El hidrógeno producido puede usarse para la generación de potencia en celdas de combustible, o bien para la producción de gas de síntesis. El reformado de glicerina para producir hidrógeno involucra reacciones complejas, generando una gran cantidad de intermediarios y subproductos que afectan la calidad final del hidrógeno producido. Además, el rendimiento en la producción de hidrógeno depende de muchas variables, tales como temperatura, relación de reactivos y presión del sistema [76]. Se efectuaron varios análisis experimentales y termodinámicos con el objetivo de examinar el proceso de su reformado con vapor [76-82]. Actualmente se están estudiando y ensayando catalizadores

para el reformado de glicerina con vapor. Las primeras contribuciones en ese sentido remarcan similitudes con el catalizador utilizado para el reformado con vapor de etanol [83-86]. Adhikari y col. [80] presentaron un análisis termodinámico del reformado de glicerina con vapor para relaciones molares de agua/glicerina comprendidas entre 1:1 y 9:1 y rango de temperatura entre 600 y 1000 K. Los resultados mostraron que las mejores condiciones para producir hidrógeno son temperaturas mayores a 900 K, presión atmosférica y relaciones molares de agua/glicerina de 9:1. Por su parte, Rossi y col. [81] también efectuaron un análisis termodinámico para el reformado con vapor de etanol y glicerina, en base a la minimización de la energía libre de Gibbs. El modelo propuesto se resolvió recurriendo a la metodología de programación matemática no lineal. Los resultados termodinámicos obtenidos para el reformado de glicerina con vapor en tal estudio son coincidentes con los de Adhikari y col. [76]. Aquellos resultados se compararon con resultados experimentales obtenidos en base a catalizadores de Ni/MgO. Adhikari y col. [86] han extendido el estudio experimental a catorce catalizadores, arribando a resultados promisorios con catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Rh/CeO₂/Al₂O₃, obteniendo una selectividad hidrógeno cercana al 80% y 71%, respectivamente, para una relación molar de agua/glicerina de 9:1 a 1173 K. Finalmente, Adhikari y col. [83] reportaron resultados de experimentos con catalizadores basados en Ni con MgO, CeO₂ y TiO₂, obteniendo la mejor performance con catalizadores soportados en MgO con 4 moles de H₂ obtenidos sobre los 7 moles estequiométricos que se pueden obtener teóricamente. Wang y col. [78] efectuaron un estudio termodinámico para composiciones de equilibrio, determinando las regiones de formación de coque en función de la relación

molar de agua/glicerina en el rango 1:1-12:1, temperatura en el rango 550-1200 K, y presión de reformado en el rango 1-50 atm.. Los resultados muestran que las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno se encuentran en el rango de temperatura comprendido entre 925 y 975 K y una relación molar de agua/glicerina comprendida entre 9 y 12, a presión atmosférica. Se requieren temperaturas superiores a 1035 K y relaciones molares de agua/glicerina entre 2 y 3, a 20-50 atm, para la producción de gas de síntesis que favorece la producción de metanol y la reacción de Fischer-Tropsch de baja temperatura. Se efectuó la simulación computacional de la dinámica de flujo para investigar el reformado con vapor de glicerina. Los resultados mostraron que la conversión de glicerina se incrementa cuando se incrementa el tiempo de reacción, y que la mayoría de los productos gaseosos se forman durante los primeros 2 segundos de reacción [87].

Por otro lado, Wang y col. [82] investigan el reformado autotérmico de la glicerina para generar hidrógeno desde el punto de vista termodinámico, mientras que Swami y Abraham [88] utilizando catalizadores de Ni/Pd/Cu a una presión de 1 atm. y un rango de temperatura comprendido entre 723-1023 K desarrolla un experimento para el reformado autotérmico catalítico y con vapor de la glucosa, glicerina y desechos industriales.

Debido a las similitudes entre el reformado con vapor de glicerina y etanol, se propone aquí el diseño conceptual del proceso desarrollado en trabajos anteriores para etanol y celdas PEM [9],[89], que consiste, básicamente, de un reformador con vapor del combustible (en este caso glicerina) (RVG), seguido de un sistema de purificación (SP) de la corriente

reformada, acoplado a una celda de combustible tipo PEM para la generación de energía eléctrica, y una unidad de post-combustión (UPC). La Figura II.1—1 representa el *flow sheet* del sistema procesador de glicerina (SPG) con celda tipo PEM considerado.

El objetivo del presente capítulo es simular, analizar, integrar energéticamente y mejorar la eficiencia del SPG propuesto.

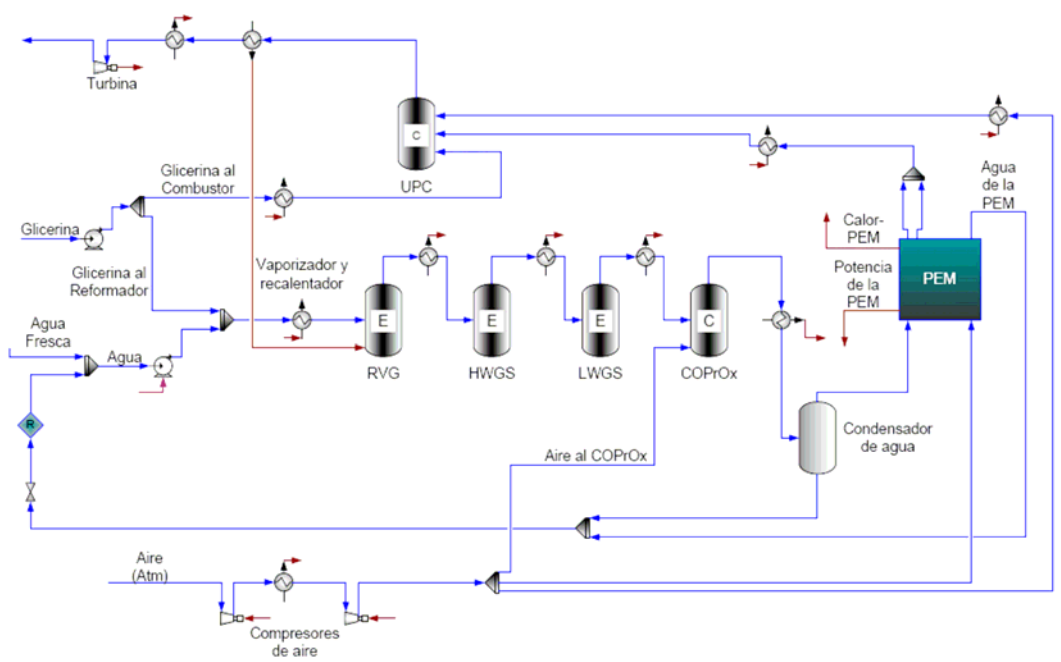


Figura II.1—1. Flow sheet del sistema procesador de glicerina (SPG) con celda PEM.

II.2 Descripción del sistema procesador de glicerina (SPG) con celda tipo PEM

El reformado de glicerina con vapor produce H_2 acompañado mayoritariamente de CO , H_2O , CH_4 y CO_2 , y de trazas de otros componentes. Debido a que el CO produce el envenenamiento de las celdas tipo PEM, se requiere un sistema de purificación PS de la corriente reformada previo a la utilización del H_2 en las celdas. El PS consiste de (a)

dos reactores de *water-gas-shift* en serie: el primero de baja temperatura (LWGS) y el segundo de alta temperatura (HWGS) [13-15],[90],[91], y (b) un reactor de oxidación preferencial de CO (COPrOx) [16],[17],[19-24]. El PS debe reducir el nivel de CO a una concentración menor a 10 ppm. La unidad de post-combustión UPC está diseñada para proveer la energía térmica necesaria al reactor de reformado, ya que las reacciones que se producen son altamente endotérmicas. La PEM produce energía eléctrica consumiendo H₂ de la corriente que proviene del PS y O₂ de la corriente de aire suministrada. La energía térmica de los componentes que no reaccionan en la PEM es aprovechada en la unidad de post-combustión UPC.

Se pueden alcanzar aceptables niveles de potencia neta generada y de eficiencia energética si se procura la máxima integración calórica del proceso global, es decir, de las etapas de reformado del combustible, de purificación de la corriente reformada y de generación de energía eléctrica por medio de la celda. Esto requiere identificar las oportunidades de intercambio de calor más convenientes y determinar las condiciones óptimas de operación del sistema de purificación PS para obtener la mayor eficiencia del sistema. Figura II.1—1 representa el *flow sheet* del SPG para celda tipo PEM. Se observa que agua fresca, glicerina y aire son las corrientes de entrada del proceso, suponiendo para las mismas una temperatura de 298 K a lo largo de la presente tesis; mientras que la corriente de salida del mismo son los gases exhaustos y se supone que lo hacen a 1 atm. Se considera una corriente de recirculación de agua generada en la celda de combustible hacia el reformador. El proceso se evaluará a diferentes valores de presión de trabajo (2, 3, 4 y 5 atm). Los compresores de aire son potenciados por un expansor colocado a la salida

de la unidad post-combustión UPC. Se supone que los compresores, expansores y bombas poseen una eficiencia isoentrópica de 75%.

En la Tabla II.2-1 se listan los principales componentes del sistema procesador de glicerina SPG con celda PEM y sus funciones; mientras que en la Tabla II.2-2 se incluyen las principales reacciones que ocurren en los mismos.

Tabla II.2-1. Principales componentes del sistema procesador de glicerina SPG con celda PEM.

| Componente | Abreviación | Tipo | Función |
|---|-------------|----------------------------|--|
| Reformador con vapor de glicerina | RVG | Reactor químico catalítico | Transforma la glicerina en una mezcla gaseosa con alto contenido de H ₂ que requiere purificación |
| Reactor <i>Water Gas Shift</i> de alta temperatura | HWGS | Reactor químico catalítico | Convierte CO de la corriente reformada a CO ₂ y H ₂ |
| Reactor <i>Water Gas Shift</i> de baja temperatura | LWGS | Reactor químico catalítico | Convierte CO de la corriente reformada a CO ₂ y H ₂ |
| Reactor de oxidación preferencial de CO | COPrOx | Reactor químico catalítico | Reduce CO no convertido en reactores WGS a < 10 ppm. |
| Celda de combustible de membrana de intercambio protónico | PEM | Reactor electroquímico | Convierte energía química en energía eléctrica |
| Unidad de post-combustión | UPC | Quemador | Provee energía térmica al reformador |

Seguidamente se describen las principales unidades de proceso involucradas en el SPG.

II.2.1 Reformador con vapor de glicerina RVG

La función del reformador con vapor de glicerina RVG es obtener H₂ a partir de una corriente compuesta por glicerina vaporizada y vapor de agua. Para este trabajo, y a los fines de su representación, se considera el

esquema de reacciones que ocurren en el RVG propuesto por Hirai y col. [85], las que se presentan en la Tabla II.2-2. La distribución de productos que se obtiene para condiciones de equilibrio termodinámico permite estimar un límite superior de la máxima eficiencia que el sistema puede alcanzar. Se desprecian los compuestos intermediarios y trazas de subproductos.

Tabla II.2-2. Principales reacciones involucradas en las unidades de proceso que componen el SPG.

| Unidad de proceso | Reacciones | | |
|---|---|----------------|---------------------------------------|
| Reformador con vapor de glicerina (RVG) | $C_3H_8O_3 + 2H_2O \rightleftharpoons$ | $7H_2 + 3CO_2$ | $\Delta H = +128 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| | $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons$ | $CO + H_2O$ | $\Delta H = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| | $CO + 3H_2 \rightleftharpoons$ | $CH_4 + H_2O$ | $\Delta H = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| Reactor <i>water gas shift</i> de alta temperatura (HWGS) | $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons$ | $CO + H_2O$ | $\Delta H = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| Reactor <i>water gas shift</i> de baja temperatura (LWGS) | | | |
| Reactor de oxidación preferencial de CO (COPrOx) | $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons$ | CO_2 | $\Delta H = -280 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| | $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons$ | H_2O | $\Delta H = -240 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

La unidad RVG se modela como un reactor de equilibrio que opera isotérmicamente. La energía térmica que se requiere en el RVG para facilitar las reacciones fuertemente endotérmicas proviene de la unidad de postcombustión UPC, la que, a su vez, aprovecha los gases sin reaccionar provenientes de la PEM. Ahora bien, si ese calor transferido desde la UPC al RVG no es suficiente, es decir los niveles de temperatura de la UPC y RVG no son apropiados para el intercambio de calor, se requiere oxidar (quemar) una cantidad extra de glicerina en el combustor. Para transferir calor desde la UPC al RVG, el nivel de temperatura de la corriente de salida de la UPC debe ser 100 K mayor que la temperatura de operación isotérmica del RVG. La selección de la temperatura apropiada de funcionamiento del RVG se ha

discutido en trabajos previos [76-79]. Como resultado de estos trabajos, se adopta aquí un rango de temperatura de operación comprendido entre 500 y 1200 K para realizar la optimización del sistema global, es decir del procesador SPG integrado energéticamente. De esta manera, la temperatura de operación del RVG se convierte en una variable de decisión de sumo interés desde el punto de vista energético ya que afecta directamente la eficiencia global del sistema.

Por su parte, la presión de operación del proceso (SPG) afecta particularmente las reacciones que ocurren en el RVG [76], considerándose en este estudio un rango de presión de operación del sistema ente 2 y 5 atm a fin de analizar su influencia en la performance energética del SPG.

Según se expresó anteriormente, la corriente de entrada al RVG consiste en una mezcla vaporizada de glicerina y agua. La relación molar de agua/glicerina de esa mezcla es otra variable de decisión sumamente importante [76-79], ya que involucra calores sensibles y latentes de vaporización que demandan energía, incidiendo consecuentemente en la eficiencia energética global del SPG. Aquí se considera un rango de operación de la relación molar agua/glicerina comprendido entre 3:1 y 9:1. Notar que relaciones molares de agua/glicerina cercanas a 1 favorecen la formación de coque en el RVG que se deposita sobre el catalizador, conduciendo a su desactivación.

II.2.2 Sistema de purificación SP

La función principal del SP es proveer una corriente con una concentración de CO menor a 10 ppm, límite requerido para alimentar sin perjuicios a la celda PEM. Durante esa tarea de acondicionamiento de la

corriente reformada, se produce una cantidad extra de H_2 por oxidación del mismo CO. Para el proceso aquí adoptado, la reducción del contenido de CO se efectúa a través de tres reactores catalíticos en serie. Tal como se expresara anteriormente, el primero es el reactor de *water gas shift* de alta temperatura (HWGS), seguido del de baja temperatura (LWGS), y finalmente, el reactor de oxidación preferencial de CO (COPrOx). Las reacciones que intervienen en cada reactor del SP están listadas en la Tabla II.2-2 [9],[85]. Las unidades HWGS y LWGS son modeladas como reactores de equilibrio que operan adiabáticamente. Entre ambas unidades, se dispone un intercambiador de calor para enfriar la corriente de salida del primer reactor (HWGS) de manera que ingrese al segundo (LWGS) a baja temperatura, favoreciendo así el equilibrio hacia una mayor conversión de los reactivos. En este capítulo, las temperaturas de entrada al primer y al segundo son 773 K y 423 K, respectivamente [9].

Finalmente, el reactor COPrOx opera adiabáticamente con una temperatura de entrada de 510 K [9]. El reactivo oxígeno es suministrado por medio de una corriente de aire, cuya velocidad de flujo se fija asumiendo dos moles de O_2 por mol de CO a la entrada del reactor. Los valores de conversión de CO e H_2 son calculados con el objetivo de alcanzar una concentración de CO a la salida del reactor de 10 ppm y una conversión de O_2 del 100%.

II.2.3 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico PEM

El modelo de la celda de combustible tipo PEM considerado aquí es el propuesto en trabajos publicados previamente [9],[92]. El cátodo y el

ánodo son considerados separadamente. El voltaje ideal de una celda se calcula como sigue:

$$E_{\text{Rev}} = E_{\text{Rev}}^0(T_{\text{PEM}}) + \frac{R_g \cdot T_{\text{PEM}}}{2 \cdot F} \left[\ln(p_{\text{H}_2, \text{a}}^*) + \frac{1}{2} \cdot \ln(p_{\text{O}_2, \text{c}}^*) \right] \quad (\text{II.1})$$

donde E_{Rev} es el voltaje de la celda correspondiente a la temperatura T_{PEM} de la misma. $p_{\text{H}_2, \text{a}}^*$ y $p_{\text{O}_2, \text{c}}^*$ son la media aritmética de las presiones parciales de H_2 en el ánodo (a) y O_2 en el cátodo (c), evaluadas en las condiciones de entrada y salida.

Cuando circula una corriente por la celda de combustible, se obtiene trabajo útil a través de la energía eléctrica generada, pero el voltaje de la celda (V_{PEM}) disminuye debido a las pérdidas por irreversibilidades, lo que influye sobre el potencial de equilibrio termodinámico (E_{Rev}). Esta desviación del valor teórico de operación puede considerarse como:

$$V_{\text{PEM}} = E_{\text{Rev}} - \varphi \quad (\text{II.2})$$

donde φ es la caída de potencial debido a irreversibilidades en el proceso, cuyo valor se fija en 0.5 V según Marechal y col. [93].

La potencia de operación queda definida por la siguiente relación:

$$P_{\text{PEM}} = V_{\text{PEM}} \cdot I_{\text{PEM}} \quad (\text{II.3})$$

donde

$$I_{\text{PEM}} = 2 \cdot F \cdot (f_{\text{H}_2, \text{a}}^{\text{entrada}} - f_{\text{H}_2, \text{a}}^{\text{salida}}) \quad (\text{II.4})$$

I_{PEM} es la corriente relacionada con la velocidad molar de consumo de H_2 en el ánodo, $f_{\text{H}_2, \text{a}}^{\text{entrada}}$ es el flujo de entrada de H_2 al ánodo y $f_{\text{H}_2, \text{a}}^{\text{salida}}$ el flujo de salida de H_2 también en el ánodo. Se considera una utilización de H_2 de 80%.

Se supone que la PEM opera isotérmicamente a 353 K e isobáricamente a 2, 3, 4 y 5 atm. La corriente oxidante de entrada al cátodo se humidifica con una humedad relativa de 80%, mientras que la corriente que ingresa al ánodo lo hace en condiciones de saturación. Se supone una utilización del oxidante de 50%.

Los requerimientos de refrigeración de la PEM se calculan mediante un balance de energía sobre ella. El calor generado por la celda a ser disipado se computa como sigue:

$$Q_{PEM} = \sum_{i=1}^{\text{entradas}} f_i \cdot h_i \cdot (T_{PEM}) - \sum_o^{\text{salidas}} f_o \cdot h_o \cdot (T_{PEM}) - P_{PEM} \quad (\text{II.5})$$

II.2.4 Unidad de post-combustión UPC

Según se expresó en secciones anteriores, para satisfacer la demanda energética del reformador RVG y los compresores del SPG puede requerirse el quemado en la unidad de post-combustión UPC de una fracción de glicerina y de gases sin reaccionar que salen de la PEM. Para transferir calor desde la UPC al RVG, la temperatura de los gases de la corriente que abandona la UPC debe ser 100 K mayor que la temperatura de operación del RVG. Este alto valor de ΔT toma en cuenta las resistencias y limitaciones a la transferencia de energía al RVG. Algunos problemas operativos con la UPC están relacionados con la formación de acroleína [94], que es un aldehído formado en la descomposición térmica de la glicerina, tóxico a muy bajas concentraciones.

II.2.5 Modelo de intercambio calórico

La simulación computacional de procesos ha sido ampliamente utilizada por investigadores para estudiar la performance de la secuencia de

Por otro lado, la metodología *pinch* está basada en reglas heurísticas, siendo el esfuerzo computacional necesario para estimar preliminarmente la máxima integración calórica del proceso, usando el procedimiento de las curvas compuestas, considerablemente menor que las otras técnicas. Existe una herramienta computacional en el entorno de trabajo del simulador de procesos HYSYS [110] que aplica la metodología *pinch*, llamada módulo LNG. Figura II.2—1 muestra el *flow sheet* del proceso con el módulo LNG incorporado. Las temperaturas de entrada y salida de las corrientes están listadas en la Tabla II.2-3. Algunos aspectos del uso de esta herramienta para integración de procesos se comentan en trabajos previos [9]. Los experimentos computacionales se efectuaron variando la temperatura del RVG, presión de trabajo del SPG y la relación molar de agua/glicerina en la corriente de entrada al sistema (corriente #3 en Figura II.2—1 y Tabla II.2-3).

Tabla II.2-3. Especificaciones de las corrientes de proceso conectadas al módulo LNG de HYSYS, según *flowsheet* de la Figura II.2—1

| ID corriente | Tipo | Descripción | T_{entrada} (K) | T_{salida} (K) |
|---------------|----------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|
| #3 | Fría | Mezcla de agua/glicerina alimentada al RVG | T_{Mix} | T_{Ref} |
| #9 | Fría | Gases no convertidos en la celda que se queman en la unidad de post-combust. UPC | 353 | 773 |
| #10 | Fría | Glicerina extra quemada en UPC (no reformada) | 298 | 573 |
| #12 | Fría | Aire para combustión en UPC | $T_{\text{Comp}}^{\text{entrada}}$ | 573 |
| Utilidad fría | Fría | Utilidad fría | 293 | 298 |
| #4 | Caliente | Corriente que conecta el RVG con el HWGS | T_{Ref} | 773 |
| #5 | Caliente | Corriente que conecta HWGS con LWGS | $T_{\text{HWGS}}^{\text{salida}}$ | 423 |
| #6 | Caliente | Corriente que conecta LWGS con COPrOx | $T_{\text{LWGS}}^{\text{salida}}$ | 510 |
| #7 | Caliente | Corriente que conecta COPrOx con PEMFC | $T_{\text{COPrOx}}^{\text{salida}}$ | 353 |
| #11 | Caliente | Gases de escape de UPC hacia la turbina | T_{ge} | $T_{\text{Tur}}^{\text{entrada}}$ |
| Calor-PEM | Caliente | Calor removido de la PEM | 338 | 328 |

Si es necesario, y a fin de satisfacer los requerimientos energéticos y los balances de masa del SPG, se varía la cantidad de glicerina alimentada a la UPC (corriente #10).

II.3 Definición de eficiencias

Seguidamente se definen las eficiencias energéticas que se utilizan en este capítulo para evaluar la performance del SPG (es decir, del proceso global incluyendo la celda de combustible) y del procesador de glicerina sólo PG (es decir, del procesador de glicerina desacoplado de la celda). La potencia neta generada por el SPG se calcula como sigue:

$$P_{SPG} = P_{PEM} - P_{Bomba}^{Agua} - P_{Bomba}^{Glicerina} - \frac{Q_{Enfriamiento}}{\eta_c} - P_{Compresor} + P_{Turbina} \quad (II.6)$$

donde P_{PEM} es la potencia eléctrica generada por la PEM, P_{Bomba}^{Agua} y $P_{Bomba}^{Glicerina}$ son las potencias demandadas por la bomba de glicerina y agua, respectivamente. $Q_{Enfriamiento}$ es la demanda de enfriamiento del proceso que se requiere para disipar el calor generado por la PEM y para acondicionar la corriente saliente del reactor COPrOx a la temperatura de operación de la PEM. η_c es la eficiencia de enfriamiento, y está definida como la relación entre la velocidad de disipación de calor y la potencia eléctrica consumida por las bombas y compresores asociados al sistema de enfriamiento, la que se fija en 25%. $P_{Compresor}$ es la potencia consumida por los compresores, y $P_{Turbina}$ es la generada por la turbina que utiliza los gases de escape de la UPC (corriente #11).

En este capítulo, se define el flujo de energía de un componente como el producto de su poder calorífico (*heating value HV*) y su flujo molar f . En base a esta definición, se define la eficiencia total del SPG (η_{SPG}^{HV})

como la relación entre la potencia generada por el SPG P_{SPG} (ec. (II.6)) y el flujo de energía de la glicerina consumida en el RVG y la quemada en la UPC [9]:

$$\eta_{SPG}^{HV} = \frac{P_{SPG}}{(HV_{Glicerina} \cdot (f_{Glicerina}^{RVG} + f_{Glicerina}^{UPC}))} \quad (II.7)$$

donde HV puede ser el poder calorífico superior (*high heating value HHV*) o bien el poder calorífico inferior (*low heating value LHV*); $f_{Glicerina}^{RVG}$ y $f_{Glicerina}^{UPC}$ son los flujos molares de glicerina consumidos en el RVG y en la UPC, respectivamente [9]. (Se consideran ambos poderes caloríficos a fin de facilitar la comparación con otros trabajos publicados, ya que refieren sus resultados en base o uno u otro indistintamente).

Si se considera el procesador de glicerina sólo PG (es decir el SPG sin la celda), la eficiencia se define como la relación entre el flujo de energía del gas que llega al ánodo (corriente #8) y la suma del flujo de energía de la glicerina alimentada al procesador (corrientes #01 y #10) y la contribución de los gases de escape (corriente #9):

$$\eta_{PG}^{HV} = \frac{HV_{Corriente \#14}}{HV_{Corriente \#01} + HV_{Corriente \#10} + HV_{Corriente \#09}} \quad (II.8)$$

II.4 Resultados y discusión

Seguidamente se presentan y discuten los resultados obtenidos en base al modelo del proceso integrado energéticamente. En este capítulo se procura optimizar el sistema mediante simulaciones sucesivas en el entorno de HYSYS, usando el módulo LNG para integración calórica. En el Capítulo IV, se abordará la optimización del sistema recurriendo a técnicas de optimización algorítmica propiamente dichas, en lugar de hacerlo mediante simulaciones sucesivas, lo cual plantea un desafío más ambicioso.

Aquí se evalúa la influencia de la presión de trabajo del SPG, la relación molar de agua/glicerina de la mezcla alimentada, y la temperatura de operación del RVG sobre la eficiencia del sistema.

Se explicó previamente que el RVG se modela como un reactor isotérmico, y que la energía necesaria para facilitar las reacciones endotérmicas que ocurren en él es provista por la UPC, la cual aprovecha la fracción de los reactivos que no han reaccionado en la celda de combustible. No obstante, si la temperatura de los gases de salida de la UPC no es suficientemente alta para transferir la energía requerida por el RVG, se quema una cantidad extra de glicerina vaporizada en la UPC. Se comentó también que la transferencia de calor desde la UPC al RVG requiere que se adopte una temperatura de los gases de salida de la UPC mayor a 100 K que la temperatura de operación isotérmica del RVG. Se considera también la posibilidad de quemar una porción extra de glicerina si la potencia generada por la turbina expansora (en la corriente #11) no es suficiente para satisfacer la potencia requerida por los compresores.

Los resultados de las simulaciones presentados en las siguientes secciones corresponden a valores fijos de temperatura de entrada de 773, 423 y 510 K para el reactor HWGS, el reactor LWGS y el reactor COPrOx, respectivamente, que se seleccionaron según criterios discutidos en trabajos previos [9].

II.4.1 Efecto de la presión de operación en la performance del SPG

En la Figura II.4—1 se grafica (en escala de grises) la eficiencia neta del SPG en función de la temperatura de operación del RVG y la relación

molar de agua/glicerina que se alimenta, en forma paramétrica con la presión de operación del SPG. Más específicamente, se muestra la máxima eficiencia neta del SPG basada en el LHV (η_{SPG}^{LHV}) que se obtiene a una determinada temperatura de operación del RVG para una dada relación molar agua/glicerina R a 2, 3, 4 y 5 atm.

Notar que la región de operación óptima, definida para η_{SPG}^{LHV} superiores al 32%, se obtiene para valores de R comprendidos entre 3 y 9, y de temperatura comprendidos entre 900 y 1250 K, dependiendo del valor de presión de operación y de la combinación de esas dos variables. Claramente, a altas presiones de operación del sistema, el rango de operación deseado se “mueve” hacia altas temperaturas de operación del RVG. En las secciones siguientes del presente capítulo, la presión del sistema se fija en 3 atm, dado que es la presión de trabajo a la que comúnmente operan las PEMFC en la práctica. La Figura II.4—2 muestra la eficiencia neta del SPG para el dominio entero de variación de la relación molar de agua/glicerina (R) y la temperatura del RVG, a una presión de operación del SPG a 3 atm. Se observa que el valor de eficiencia neta máxima a 3 atm es $\eta_{SPG}^{LHV} = 37.7\%$ y $\eta_{SPG}^{HHV} = 34\%$ en base a LHV y HHV, respectivamente, obtenido a 978 K y R=4.2, fijando una eficiencia térmica para el RVG y los reactores del SP de $\eta_{(SPG \text{ y } SP)}^{LHV} = 80\%$.

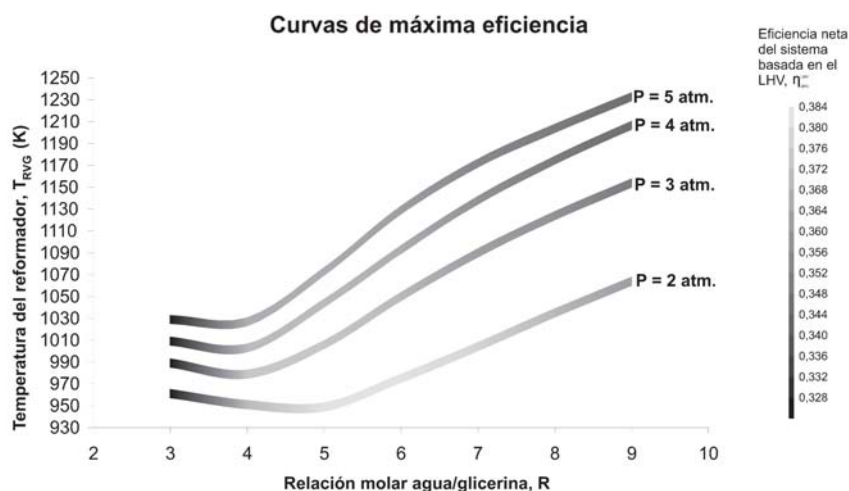


Figura II.4—1. Comportamiento del sistema procesador de glicerina SPG a 2, 3, 4 y 5 atm. Líneas de máxima eficiencia energética neta.

II.4.2 Modo de operación autosuficiente

La Figura II.4—3 muestra la superficie de operación autosuficiente del sistema; esto es, distingue la región de operación en la que el sistema requiere el aporte de glicerina extra que debe quemarse en la UPC para satisfacer las necesidades energéticas de todo el proceso, de la región que no requiere tal aporte (llamada región de operación autosuficiente). Más específicamente, se grafica el caudal molar de glicerina extra quemada en la UPC por kW de potencia generada por el sistema a 3 atm, versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG. De la Figura II.4—2 y Figura II.4—3 puede observarse para la relación molar de agua/glicerina estudiada y un rango de temperatura entre 850 y 980 K, se alcanza una operación autosuficiente del sistema con valores de eficiencia cercanos al 33%.

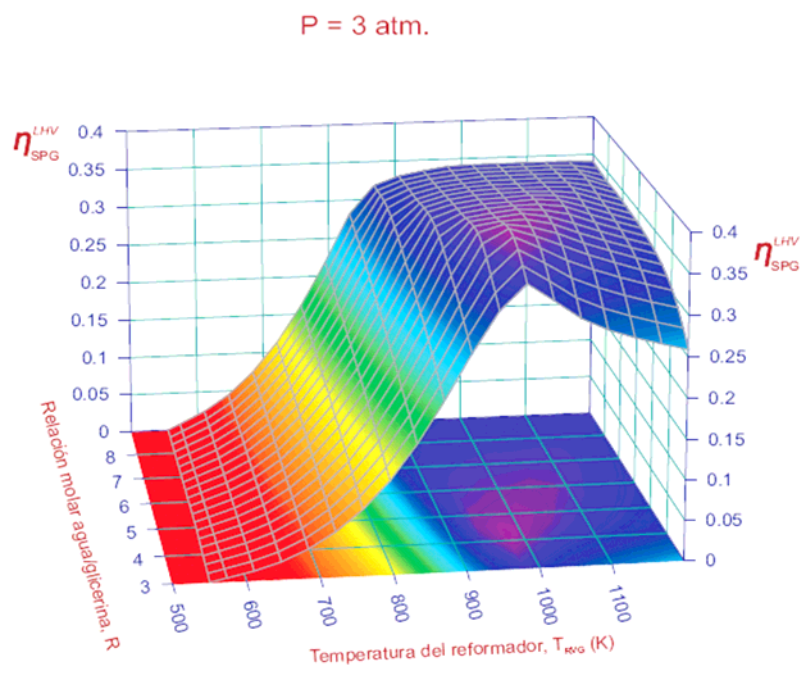


Figura II.4—2. Comportamiento del sistema procesador de glicerina SPG 3 atm. Eficiencia neta del sistema en función de la temperatura del RVG y relación molar de la alimentación.

Se obtiene así en el plano coordinado formado por la temperatura del RVG y la relación molar de la mezcla una "línea frontera" que divide la zona de operación autosuficiente de aquélla que necesita quemar glicerina extra. Para evitar una región de operación inestable y obtener altas eficiencias, es conveniente operar el RVG a temperatura comprendidas entre 913 y 1173 K y a relaciones molares de agua/glicerina entre 5 y 9; en estas regiones estables debe quemarse glicerina extra en la UPC, por lo que el SPG deja de operar en forma autosuficiente (Figura II.4—2 y Figura II.4—3).

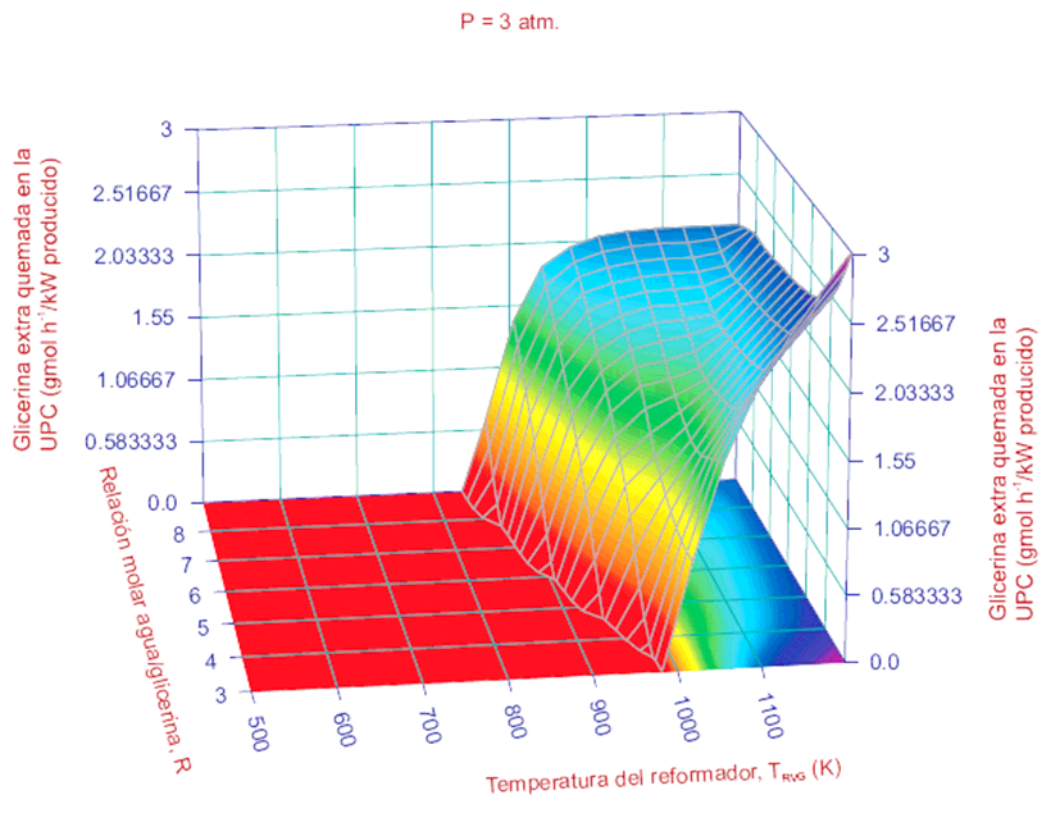


Figura II.4—3. Glicerina extra quemada en la UPC a 3 atm. Identificación de la región de operación autosuficiente del sistema.

II.4.3 Análisis del reformador RVG y reactores del SP

La Figura II.4—4 muestra los moles de H₂ producidos por mol de glicerina suministrado al RVG; es decir, el rendimiento de H₂ del RVG versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG. Se puede observar que los rendimientos más altos de H₂ en el RVG se obtienen a temperaturas cercanas a 900 K y relaciones molares de agua/glicerina próximas a 9, lo que coincide con estudios termodinámicos previos [76-82].

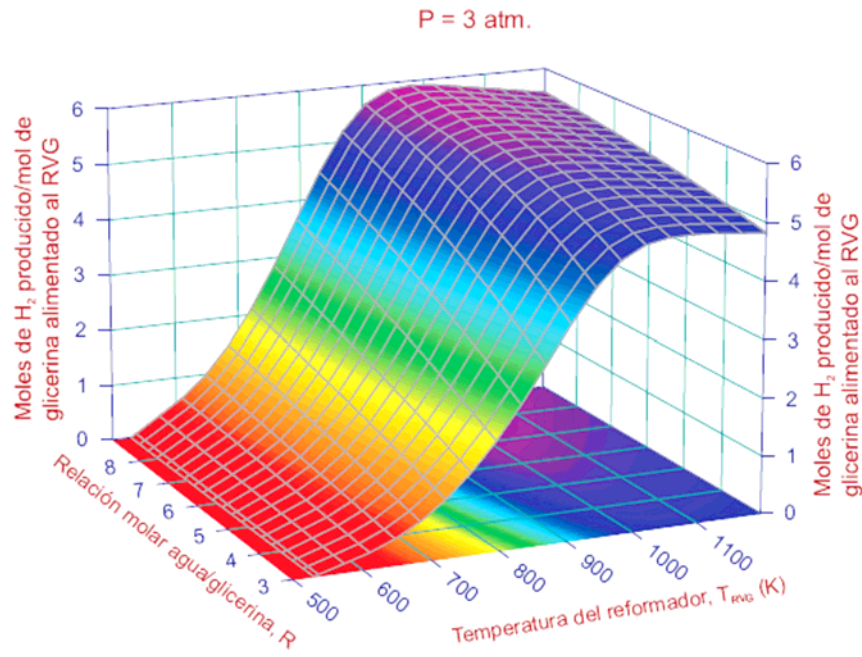


Figura II.4—4. Rendimiento de H₂ del RVG versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

La diferencia que se advierte al comparar las regiones de operación con altos valores de eficiencia neta del SPG η_{SPG}^{LHV} (Figura II.4—2) y las regiones con altos valores de rendimiento de hidrógeno en el RVG (Figura II.4—4) puede explicarse analizando la cantidad de calor necesario para evaporar y recalentar la mezcla de agua/glicerina alimentada, como así también la energía requerida en el RVG para promover las reacciones endotérmicas. La demanda de energía requerida para evaporación de la mezcla, para recalentamiento de la misma, y para mantener la operación del RVG, versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG, se grafica en la Figura II.4—5, Figura II.4—6 y Figura II.4—7 respectivamente.

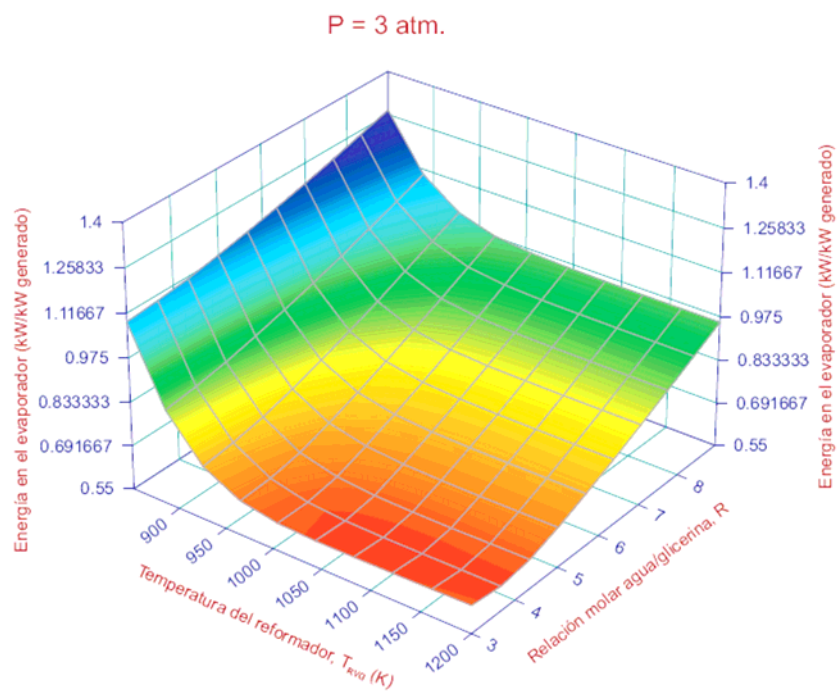


Figura II.4–5. Demanda de energía para evaporar la mezcla versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

Se puede advertir que las regiones con alto rendimiento de H_2 en el RVG (Figura II.4–5) son típicamente regiones con una gran demanda energética. Esto indica que no pueden incrementarse los valores de eficiencia neta del sistema η_{SPG}^{LHV} en regiones donde se favorece el rendimiento de H_2 del RVG. Sin embargo, en regiones donde la relación molar de agua/glicerina está cercana a 4, la demanda de energía disminuye, por lo que el valor de η_{SPG}^{LHV} se ve menos afectado por el bajo rendimiento de H_2 en el RVG, alcanzando así su máximo valor en esa región.

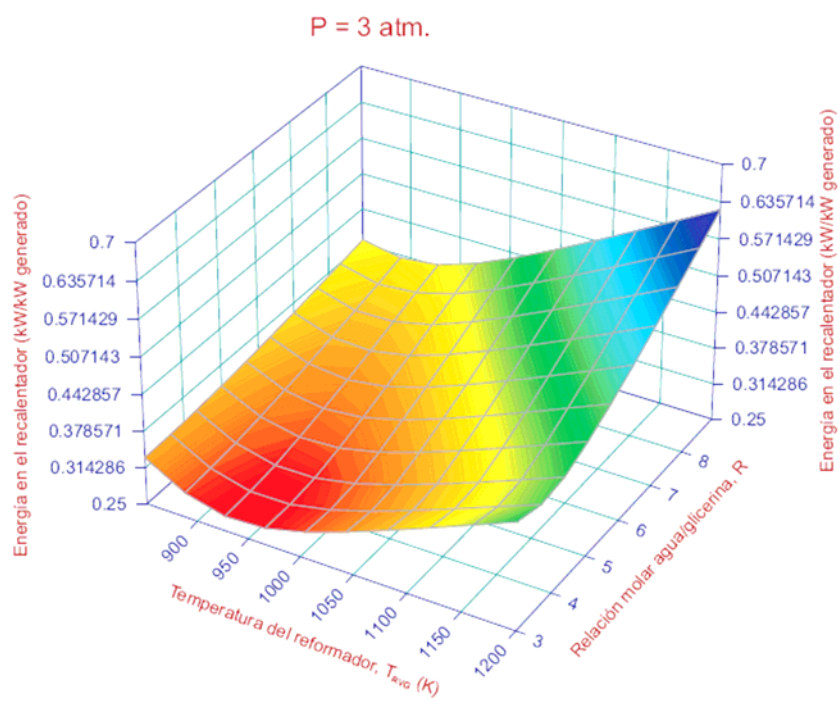


Figura II.4–6. Demanda de energía para recalentar la mezcla versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

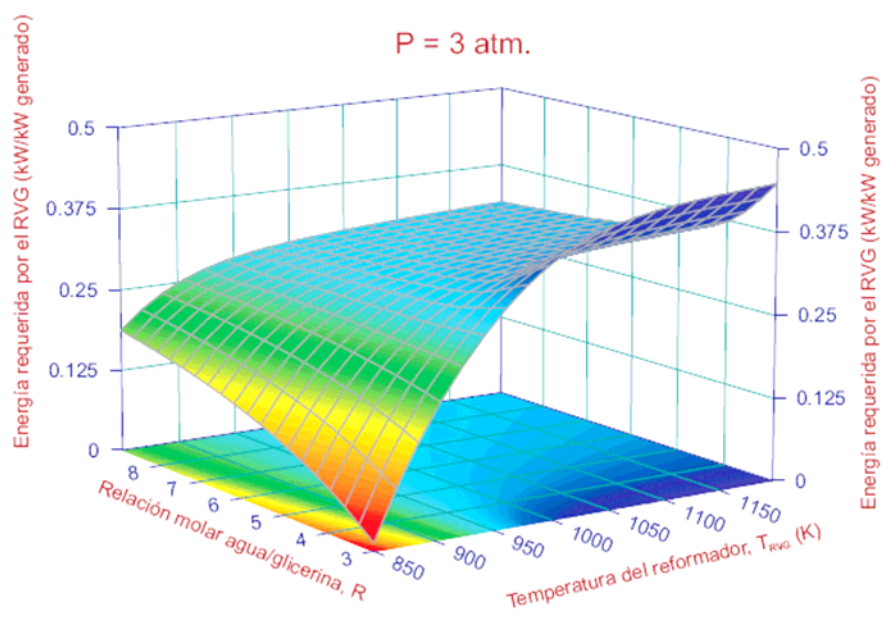


Figura II.4–7. Demanda de energía para mantener la operación del RVG versus la relación molar de agua/glicerina y su temperatura de operación.

En el sistema de purificación SP, los reactores HWGS y LWGS “compensan” sus efectos (Figura II.4—8 y Figura II.4—9 respectivamente), mostrando altos rendimientos de H_2 en regiones de operación opuestas. Más claramente, el primero exhibe mejores valores de rendimiento de H_2 en regiones con altas relaciones molares de agua/glicerina; mientras que el segundo lo hace en regiones con bajas relaciones molares de agua/glicerina.

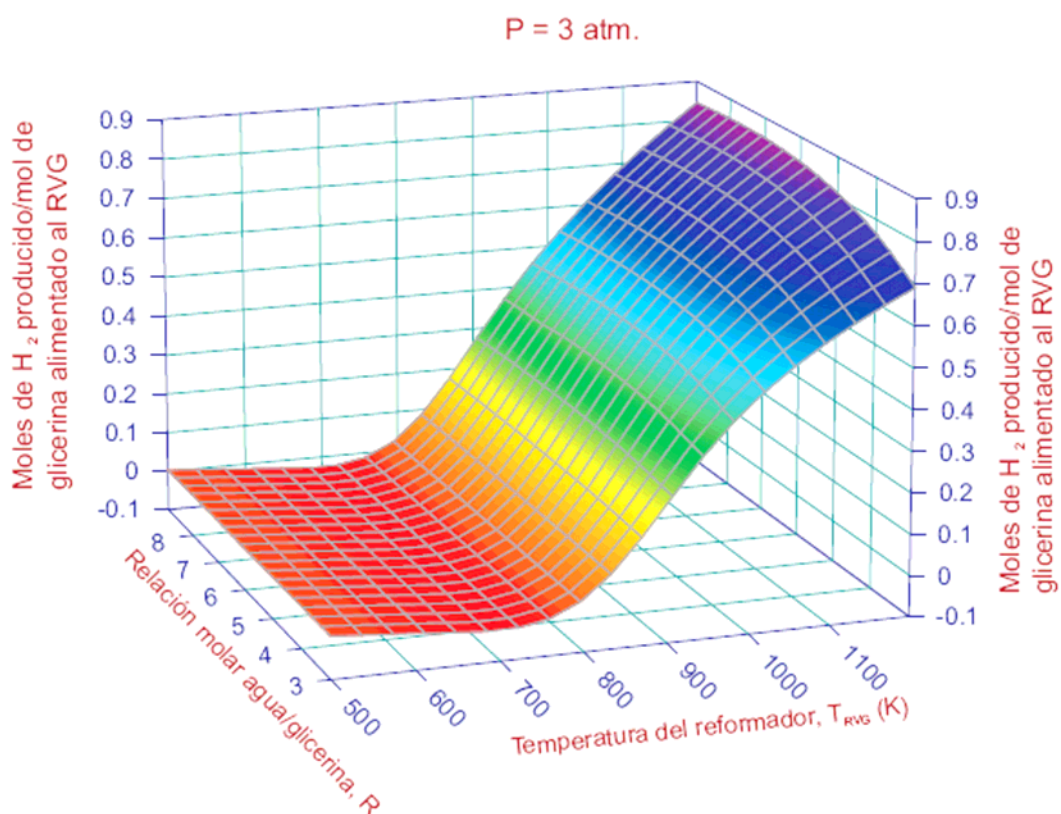


Figura II.4—8. Rendimiento de H_2 en el reactor HWGS versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

La última unidad que compone el SP es el reactor COPrOx, el cual debe reducir la concentración de CO a menos de 10 ppm para evitar el envenenamiento de la PEM. Además de la conversión de CO, el reactor COPrOx consume H_2 . Las Figura II.4—10 y Figura II.4—11 grafican, respectivamente, la cantidad de H_2 y CO convertida por mol de glicerina

alimentada, versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

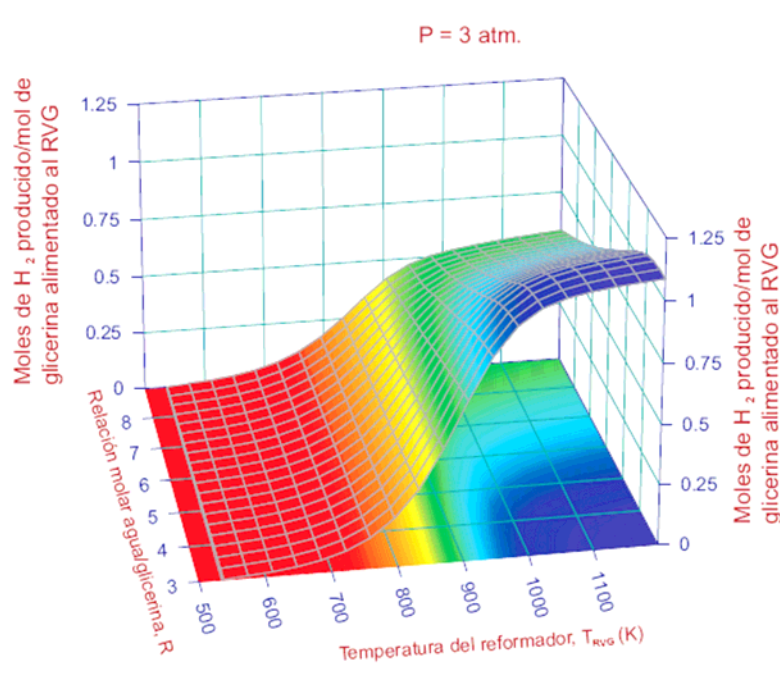


Figura II.4—9. Rendimiento de H₂ en el reactor LWGS versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG.

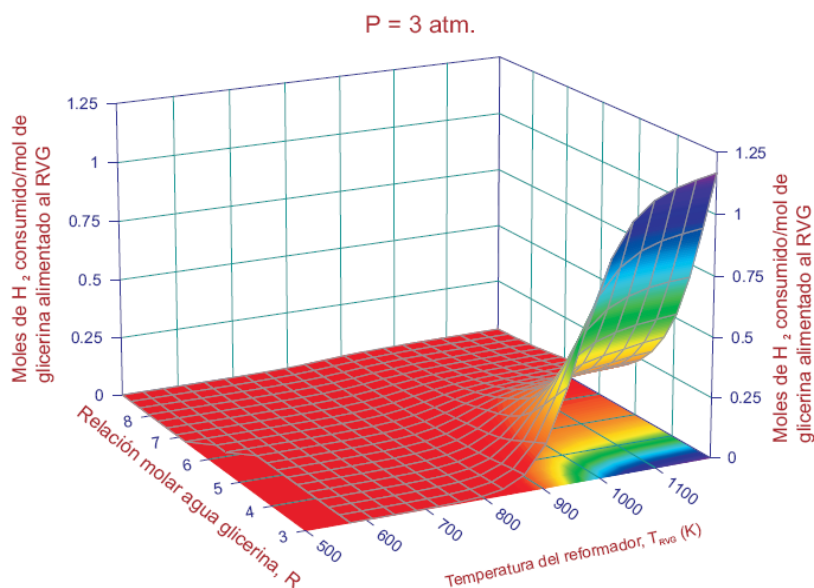


Figura II.4—10. Consumo de H₂ en el reactor COPrOx por mol de glicerina alimentado al RVG versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG

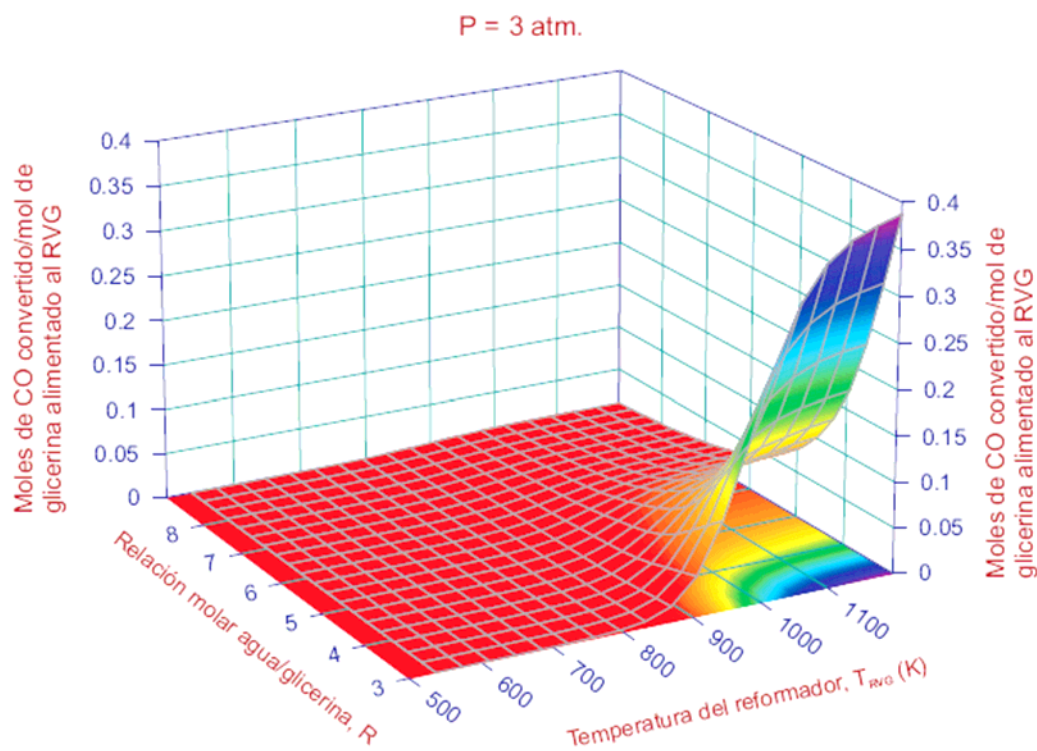


Figura II.4—11. Conversión de CO en el reactor COPrOx por mol de glicerina alimentado al RVG versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG

Puede observarse que para bajas relaciones molares de agua/glicerina y altas temperaturas de operación del RVG, se debe convertir más CO en el reactor COPrOx para satisfacer los requerimientos de concentración de CO en la PEMFC.

II.4.4 Curvas compuestas de las corrientes del proceso

Según se comentó previamente, se utiliza el módulo para integración calórica LNG del simulador HYSYS, basado en la metodología *pinch* [103], para calcular las curvas compuestas fría y caliente del proceso, como así también las utilidades fría y caliente que permiten cerrar el balance global de energía. La Figura II.4—12 representa dichas curvas compuestas cuando el sistema alcanza su máxima eficiencia neta η_{GPS}^{LHV} a 3 atm (37.7%), y la

Tabla II.4-1 muestra la composición de las mismas en esas condiciones de operación. La temperatura de entrada a cada reactor se fija según los valores de operación recomendados por Francesconi y col. [9].

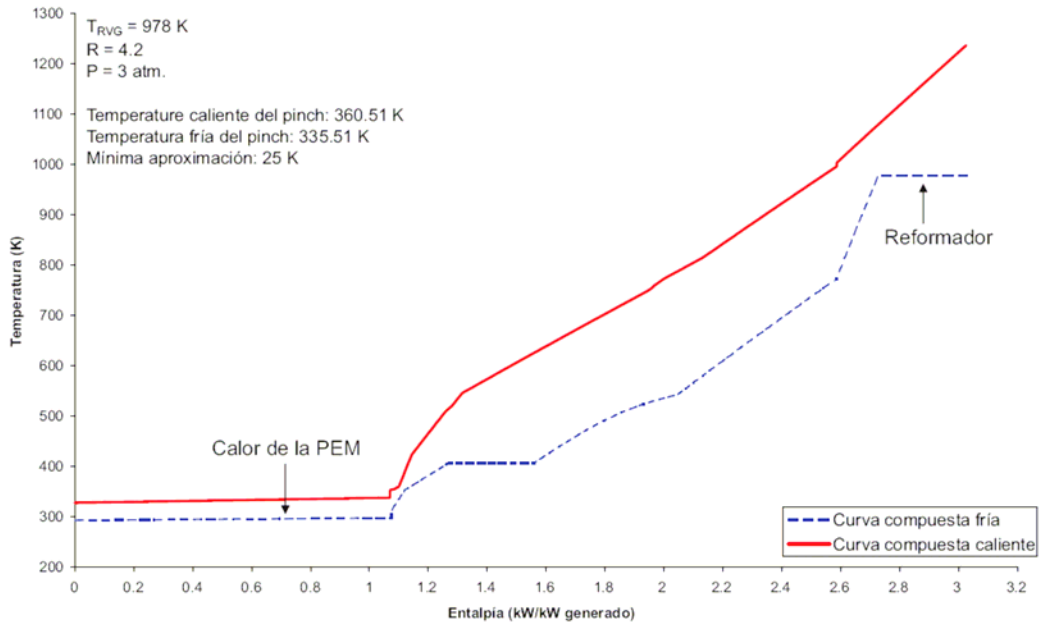


Figura II.4—12. Curvas compuestas fría y caliente del proceso para la máxima eficiencia neta del sistema η_{SPG}^{LHV} a 3 atm

Siguiendo la definición de flujo de energía de un componente o mezcla en base al poder calorífico superior HHV dada en la subsección II.2, la glicerina alimentada al SPG aporta 2.94 kW por kW generado. Luego del reformado, la mezcla gaseosa resultante se purifica para su utilización en la PEMFC. La energía de esta corriente es 3.37 kW por kW generado. El flujo energético de los gases de salida de la PEMFC es 1.28 kW por kW generado. Finalmente, cuando se quema glicerina extra (0.015 kW por kW generado) y también los componentes sin reaccionar de la PEMFC, la corriente gaseosa que sale de la UPC, formada por H_2O , CO_2 , O_2 y N_2 , tiene un flujo energético de 0.445 kW por kW generado. La UPC provee al RVG 0.2989 kW por kW generado. El expansor provee energía a los compresores de aire a razón de

0.1619 kW por kW generado. Las bombas son accionadas por una fracción de la potencia generada por la PEMFC: $7.15 \cdot 10^{-5}$ kW por kW generado. Se utiliza agua fresca para extraer el calor que genera la PEMFC, y mantenerla a una temperatura de operación de 353 K. El flujo de calor disipado desde el agua de enfriamiento al medio ambiente es 1.070 kW por kW generado.

Tabla II.4-1. Datos de entrada y salida de las principales unidades del SPG con celda tipo PEM para producir 1 kW

| ID de corriente | #04 | #05 | #07 | #09 | #12 | #14 | #28 |
|--|----------------|---------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|
| Descripción | RVG entrada | RVG salida | HWGS salida | LWGS salida | COPrOx salida | PEMFC entrada | PEMFC salida |
| Temperatura (K) | 989.00 | 989.00 | 816.00 | 518.00 | 719.10 | 353.00 | 353.00 |
| Presión (atm) | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Flujo molar (kmol h ⁻¹) | 0.0236 | 0.0658 | 0.0658 | 0.0658 | 0.0698 | 0.0698 | 0.1746 |
| Fracción molar | | | | | | | |
| H ₂ | 0.0000 | 0.4342 | 0.4752 | 0.5532 | 0.4990 | 0.4990 | 0.0399 |
| H ₂ O | 0.8200 | 0.2979 | 0.2568 | 0.1789 | 0.1914 | 0.1914 | 0.1560 |
| CH ₄ | 0.0000 | 0.0160 | 0.0160 | 0.0160 | 0.0151 | 0.0151 | 0.0060 |
| CO | 0.0000 | 0.1270 | 0.0860 | 0.0080 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| CO ₂ | 0.0000 | 0.1249 | 0.1660 | 0.2439 | 0.2376 | 0.2376 | 0.0950 |
| Glicerina | 0.1800 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| O ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0798 |
| N ₂ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0569 | 0.0569 | 0.6233 |

Considerando los valores de los flujos energéticos arriba detallados y el flujo de energía suministrado al sistema en base al HHV de la glicerina, la potencia disponible en el combustible se distribuye como sigue: 34.01% corresponde a la potencia (eléctrica) generada por la PEMFC; 5.51% a la potencia demandada por los equipos auxiliares; 10.17% al flujo de calor requerido por el RVG; 36.39% al flujo de calor disipado al medio ambiente por el sistema de enfriamiento de la PEMFC, y el resto (13.91%) abandona el sistema a través de la corriente #11 a 446 K y 1 atm. Tabla II.4-2 lista las temperaturas de entrada y salida y los flujos calóricos de las corrientes

que componen las curvas compuestas obtenidas por el módulo LNG de HYSYS para producir 1 kW en una celda PEM a 3 atm.

Tabla II.4-2. Temperaturas de entrada y salida y flujo calórico de las corrientes de proceso integradas en el módulo LNG para producir 1 kW en una celda PEM a 3 atm.

| ID de corriente | Tipo | T _{Entrada} (K) | T _{Salida} (K) | Q (kW) |
|-------------------------------------|----------|--------------------------|-------------------------|--------|
| #3 (Vaporizado) | Fría | 312.59 | 542.00 | 0.6598 |
| #3 (Recalentamiento) | Fría | 542.66 | 978.00 | 0.2856 |
| #10 | Fría | 298.00 | 573.00 | 0.0008 |
| #12 | Fría | 389.07 | 573.00 | 0.0000 |
| #9 | Fría | 353.00 | 773.00 | 0.7062 |
| Utilidad fría | Fría | 293.00 | 298.00 | 1.0752 |
| RVG demanda | Fría | 978.00 | 978.00 | 0.2989 |
| #4 | Caliente | 978.00 | 773.00 | 0.1434 |
| #5 | Caliente | 815.14 | 423.00 | 0.2606 |
| #6 | Caliente | 520.36 | 510.00 | 0.0068 |
| #7 | Caliente | 744.31 | 353.00 | 0.3042 |
| #11 | Caliente | 1079.55 | 545.82 | 0.9425 |
| Q-PEMFC | Caliente | 338.00 | 328.00 | 1.0701 |
| Energía desde combustor a RVG (#11) | Caliente | 1237.00 | 1079.55 | 0.2989 |

II.4.5 Comparación entre el sistema procesador de glicerina (SPG) con otro a base de etanol (SPE)

Dado que el diseño conceptual del sistema procesador de glicerina SPG considerado en este capítulo está basado en el sistema procesador de etanol propuesto por Francesconi y col. [9], se discuten aquí algunos aspectos de la performance de ambos. Tabla II.4-3 compara los resultados obtenidos a 3 atm para generar 1 kW de potencia en la celda PEM, cuando cada uno alcanza la máxima eficiencia neta en base al poder calorífico inferior LHV.

Tabla II.4-3. Comparación entre el sistema procesador de glicerina SPG y de etanol SPE. Resultados para producir 1 kW en la celda PEM a 3 atm

| Variable | Procesador de glicerina SPG | Procesador de etanol SPE | Unidades |
|---|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| Máxima eficiencia neta del sistema (η_{SPG}^{LHV}) | 37.79 | 38.34 | - |
| Relación molar agua/glicerina (R) | 4.2 | 4 | - |
| Fórmula molecular combustible | $C_3H_8O_3$ | C_2H_6O | - |
| Relación H/C del combustible | 2.66 | 3 | - |
| Temp. de reformador RV (T_{RV}) | 978 | 982 | K |
| Combustible alimentado al RV (flujo molar) | 6.417 | 7.337 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Combustible alimentado a UPC (flujo molar) | 0.03391 | 0.2623 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Agua de refrigeración (flujo molar) | 13.73 | 13.66 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Agua recirculada al proceso (flujo molar) | 13.22 | 15.68 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Agua total suministrada (flujo molar) | 26.96 | 29.34 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Agua en gases de combustión (flujo molar) | 39.02 | 38.45 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Combustible alimentado al RV, (flujo volumétrico) | 0.46 | 0.43 | $l\ h^{-1}$ |
| Combustible alimentado a UPC (flujo volumétrico) | 0.0024 | 0.0153 | $l\ h^{-1}$ |
| Agua total suministrada (flujo volumétrico) | 0.4921 | 0.5353 | $l\ h^{-1}$ |
| H ₂ en gases de salida COPrOx (flujo molar) | 36.13 | 36.01 | $gmol\ h^{-1}$ |
| CO ₂ en gases escape de UPC (flujo molar) | 19.34 | 15.19 | $gmol\ h^{-1}$ |
| Calor requerido por RV (flujo energético) | 0.2989 | 0.4049 | kW |

Debido al mayor contenido de hidrógeno en la molécula de glicerina, el RVG requiere menos combustible que el RVE para alcanzar la misma producción de hidrógeno, y consecuentemente, la misma potencia generada por la celda PEM.

En ambos procesos se necesita agua para el reformado del combustible y producir hidrógeno a través de la reacción *water gas shift*. Se calcula un mayor requerimiento de agua para el sistema procesador de etanol SPE. Ahora bien, como una mayor cantidad de agua está presente en

el SPE, se debe suministrar más combustible a la UPC para que proporcione el calor necesario para evaporar la mezcla “más rica” en agua alimentada al RVE.

La producción de hidrógeno (el caudal de hidrógeno que sale del reactor COPrOx y alimenta la celda) es similar en ambos casos, ya que los sistemas deben producir la misma potencia deseada (1 kW). Sin embargo, como se mencionó en secciones previas, no es el máximo rendimiento de H₂ que pueden alcanzar ambos procesadores.

La diferencia que se observa entre los valores de máxima eficiencia neta del SPG y SPE (η_{SPG}^{LHV} y η_{SPE}^{LHV} , respectivamente) se deben, en parte, a que el $LHV_{Glicerina}$ es mayor que el LHV_{Etanol} , lo que determina que la eficiencia del SPG sea más “difícil” de mejorar.

Como es de esperar, el contenido de CO₂ en los gases de combustión de la UPC correspondiente al SPG es mayor que en el SPE debido a la mayor cantidad de carbono que contiene la molécula de glicerina.

Aquí, la comparación de la performance del sistema procesando glicerina y etanol se efectúa desde el punto de vista energético solamente; esto es, sin considerar costos operativos ni, fundamentalmente, de materia prima. Sin embargo es importante destacar que la glicerina es un subproducto de la producción de biodiesel; como tal, su precio es relativamente bajo. Por otra parte, su utilización, como se le da en esta tesis, podría, además, mejorar sustancialmente la economía global del mismo biodiesel. Por otro lado, el etanol es un combustible que debe obtenerse como producto deseado; es decir, no puede considerarse un subproducto; su costo de producción es aún incierto, lo que genera opiniones diversas sobre la conveniencia de su aplicación.

II.5 Conclusiones

En este capítulo se ha investigado un sistema procesador de glicerina con celda tipo PEM integrado energéticamente, apto para su aplicación en dispositivos móviles o estacionarios.

Se describió el *flow sheet* del proceso propuesto y se analizó la performance energética del mismo evaluando las principales variables mediante simulaciones computacionales. Las variables analizadas son la relación molar de agua/glicerina, la temperatura del reformador de glicerina, la presión del sistema y la cantidad de glicerina extra quemada en la unidad de postcombustión (si es necesario).

Las diferencias observadas en las eficiencias calculadas para el sistema procesador de glicerina SPG y el reformador de glicerina con vapor (RVG) son evidentes al comparar sus respectivas regiones de operación; es decir, la del sistema completo SPG y la del reformador RVG solo.

Mediante simulaciones sucesivas, siguiendo un procedimiento iterativo, el módulo LNG de HYSYS, basado en la metodología pinch para integración calórica, permite mantener la factibilidad del balance energético (quemando glicerina extra en la UPC si es necesario), procurando la mejor integración calórica del proceso.

Una significativa cantidad de energía se disipa al medio ambiente, siendo la mayor fracción la extraída de la celda PEM por el sistema de enfriamiento, y el resto abandona el sistema con los gases de escape. Estos dos puntos de disipación de energía están a niveles términos bajos; como tales, pueden aprovecharse en sistemas de calefacción en aplicaciones estacionarias, con lo que se mejoraría la eficiencia neta del sistema.

La mayor eficiencia neta del sistema procesador de glicerina SPG para producir 1 kW resultó 38.56% en base al poder calorífico inferior LHV, y 34.71% en base al poder calorífico superior HHV. Estos valores de eficiencia corresponden a una presión de operación del sistema de 2 atm, una relación molar de agua/glicerina de 5, una temperatura del reformador de glicerina RVG de 953 K, y un flujo de glicerina extra quemada en la UPC de 0.27 mol h⁻¹. La máxima eficiencia neta del sistema para una presión de 3 atm –que es la presión de operación típica de las celdas PEM en la práctica–, resultó $\eta_{SPG}^{LHV} = 37.7\%$ ($\eta_{SPG}^{HHV} = 34\%$), con una temperatura del reformador RVG de 978 K y una relación molar de agua/glicerina de 4.2.

A presiones de operación del sistema de 2 y 3 atm, el proceso es deficitario en agua en las condiciones óptimas de operación; esto es, la cantidad de agua que se recicla desde la celda no es suficiente para alcanzar la relación molar de agua/glicerina requerida; por lo tanto, se debe alimentar agua fresca al sistema.

La representación gráfica del caudal molar de glicerina extra quemada en la UPC por kW de potencia generada versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG permitió identificar claramente una “línea frontera” que divide la región de operación autosuficiente del sistema de aquélla que necesita quemar glicerina extra para satisfacer las necesidades energéticas operando a una alta eficiencia neta. Este resultado es sumamente interesante desde el punto de vista práctico.

La comparación de los resultados obtenidos del procesador operando con glicerina y etanol mostró que la diferencia en el valor de eficiencia neta del sistema no es significativa, siendo mayor cuando el procesador opera

con etanol. Tal diferencia es atribuida, fundamentalmente, a los diferentes valores de poder calorífico del combustible. Un resultado que parece *a priori* trivial pero que reviste importancia desde el punto de vista ambiental, es que el sistema a base de glicerina emite más CO₂ debido al mayor contenido de carbono que posee la molécula de glicerina respecto a la de etanol.

Finalmente, es importante destacar que la aplicación de técnicas de programación matemática para la optimización simultánea del *flow sheet* del proceso completo, es decir considerando la red de intercambio calórico acoplada al proceso como parte del él, abre la posibilidad de encontrar configuraciones novedosas, dependiendo de las funciones objetivo propuestas. Tales funciones objetivo pueden ser la eficiencia neta del sistema (siguiendo la idea rectora de este capítulo), el costo operativo total anual, o bien la relación potencia/peso o potencia/volumen del sistema para dispositivos móviles o de transporte.

II.6 Nomenclatura

| | |
|-----------------------|---|
| E_{Rev} | Voltaje reversible de circuito abierto (V) |
| E_{Rev}^0 | Potencial reversible a presión estándar (V) |
| PE | Procesador de etanol |
| RVE | Reformador con vapor de etanol |
| F | Constante de Faraday (96,487 C mol ⁻¹) |
| $f_{Glicerina}^{RVG}$ | Flujo molar de glicerina alimentado al reformador (kmol s ⁻¹) |
| $f_{Glicerina}^{UPC}$ | Flujo molar de glicerina quemado en la PCU (kmol s ⁻¹) |
| I_{PEMFC} | Corriente de la celda (A) |

| | |
|---------------------------------------|---|
| PG | Procesador de glicerina |
| SPG | Sistema procesador de glicerina |
| RVG | Reformador con vapor de glicerina |
| HWGS | Water gas shift de alta temperatura |
| LHV_{Etanol} | Poder calorífico inferior del etanol ($1235000 \text{ kJ kgmol}^{-1}$) |
| $LHV_{\text{Glicerina}}$ | Poder calorífico inferior de la glicerina ($1477000 \text{ kJ kgmol}^{-1}$) |
| LWGS | Water Gas Shift de baja temperatura |
| P_{SPG} | Potencia neta producida por el sistema (kW) |
| $P_{\text{Compresor}}$ | Potencia del compresor (kW) |
| P_{Turbina} | Potencia de la turbina (kW) |
| P_{PEMFC} | Potencia de la celda (kW) |
| UPC | Unidad de post combustión |
| SP | Sistema de purificación |
| Q_{PEMFC} | Calor generado por la PEMFC (kW) |
| $Q_{\text{Enfriamiento}}$ | Calor removido del sistema (kW) |
| R | Relación molar agua/glicerina |
| R_g | Constante universal de los gases ($8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| T_{RVG} | Temperatura a la que opera el RVG (K). |
| T_{PEMFC} | Temperatura de la PEMFC (K). |
| V_{PEMFC} | Voltaje de la PEMFC (V) |
| $P_{\text{Bomba}}^{\text{Agua}}$ | Potencia demandada por la bomba de agua (kW) |
| $P_{\text{Bomba}}^{\text{Glicerina}}$ | Potencia demandada por la bomba de combustible (kW) |

Letras griegas

η_{SPG} Eficiencia del sistema procesador de glicerina

η_{PG} Eficiencia del procesador de glicerina

η_C Eficiencia del sistema de refrigeración

φ Sobrepotencial (V)

Subíndices

Entrada Entrada

Salida Salida

LHV Poder calorífico inferior

HHV Poder calorífico superior

Superíndices

a Ánodo

c Cátodo

**CAPÍTULO III . MODELADO, SÍNTESIS Y
OPTIMIZACIÓN DE REDES DE INTERCAMBIO
CALÓRICO. APLICACIÓN A SISTEMAS
PROCESADORES DE COMBUSTIBLE.**

III.1 Introducción

Como se mencionó en el capítulo introductorio, los desarrollos y aplicaciones de procesos basados en biocombustibles han ganado mucho interés en años recientes, evidenciado a través de las numerosas publicaciones científicas y cuantiosas inversiones del sector público y privado en proyectos de investigación y desarrollo en la temática.

El capítulo anterior se focalizó en el estudio de la eficiencia de un proceso integral para transformar la energía química contenida en los combustibles en energía eléctrica. Tal proceso consistió en el reformado con vapor del combustible (glicerina o etanol alternativamente), su purificación y acondicionamiento catalítico para obtener un corriente enriquecida en H_2 y niveles aptos de CO para alimentar una celda de combustible tipo PEM; y la integración energética del mismo recurriendo a las curvas compuestas fría y caliente de las corrientes frías y calientes, respectivamente, del proceso. De esta manera, no se abordó hasta aquí la síntesis (configuración) de la red de intercambio calórico.

Se pueden diferenciar claramente dos enfoques metodológicos para la síntesis de la red de intercambio calórico: el procedimiento simultáneo y el secuencial. El método de diseño *pinch* [111] es uno de los más conocidos, y responde al enfoque secuencial. En él, la demanda mínima de servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento, el mínimo número de intercambiadores de calor y el mínimo costo de capital se obtienen secuencialmente aplicando reglas heurísticas. Por otro lado, las metodologías basadas en la programación matemática responden al enfoque simultáneo. Furman y Sahinidis presentan una completa revisión y

clasificación de los diferentes métodos existentes en la programación matemática para la resolución de redes de intercambiadores de calor [36].

Yee y Grossmann [107] presentaron un marco básico, de enfoque simultáneo, para el problema de la síntesis de intercambiadores de calor usando superestructuras, formulado como un modelo de programación mixto entero no lineal (*Mixed Integer Non Linear Programming MINLP*) para minimizar simultáneamente los servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento, el costo operativo e inversión de los intercambiadores de calor requeridos. Posteriormente se introdujeron algunas variantes a aquella proposición inicial procurando más flexibilidad del modelo [39],[112], detalles en el diseño de los intercambiadores [41],[113],[114], y aspectos referidos al problema de la optimalidad global [115],[116].

En este capítulo se aborda la síntesis y diseño de la red de intercambio calórico del proceso investigado en el capítulo anterior para la condición de operación que determina la mayor eficiencia neta del sistema, utilizando el modelo *SYNHEAT* propuesto por Yee y Grossman [107]. Posteriormente, se proponen dos modificaciones a tal modelo a fin de abordar situaciones no contempladas por el mismo. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos por el modelo original y el modelo modificado.

III.2 Definición del problema

En el capítulo anterior se determinaron las condiciones de operación que permiten alcanzar los más altos valores de eficiencia neta del sistema procesador de combustible (SPC) utilizando procedimientos iterativos, e integrando las corrientes energéticamente por medio del módulo LNG

disponible en el ambiente de simulación de HYSYS. Si bien es una información muy valiosa que se obtiene fácil y rápidamente, el módulo LNG integra el proceso energéticamente permitiendo solamente identificar las demandas "globales" de servicios de calefacción y enfriamiento. Para conocer la configuración (o estructura o disposición) de los intercambiadores de calor del proceso y sus dimensiones debe resolverse el problema de la síntesis de la red y el problema de diseño de los intercambiadores.

La Figura III.2—1 reproduce el *flow sheet* del SPC. Notar que el combustible procesado puede ser alternativamente glicerina o etanol. Las Tabla III.2-1 y Tabla III.2-2 listan las especificaciones de las temperaturas de operación y flujos calóricos de las corrientes del proceso cuando se alimenta glicerina (SPG) y etanol (SPE), respectivamente.

Se definen las corrientes frías del proceso (*cold streams CS*) como aquellas corrientes que pasan de un nivel energético menor a uno mayor (una corriente fría debe calentarse); mientras que las corrientes calientes del proceso (*hot streams HS*) se definen como aquellas que pasan de un nivel energético mayor a uno menor (una corriente caliente debe enfriarse). Se entiende aquí que cuando una corriente cambia su nivel de energía variando su temperatura transfiere o recibe calor sensible, y que cuando cambia su nivel de energía sin variar su temperatura está en juego calor latente. La integración calórica del proceso consiste en el enfriamiento de corrientes calientes del proceso con corrientes frías del mismo, y viceversa, para alcanzar las condiciones de operación deseadas.

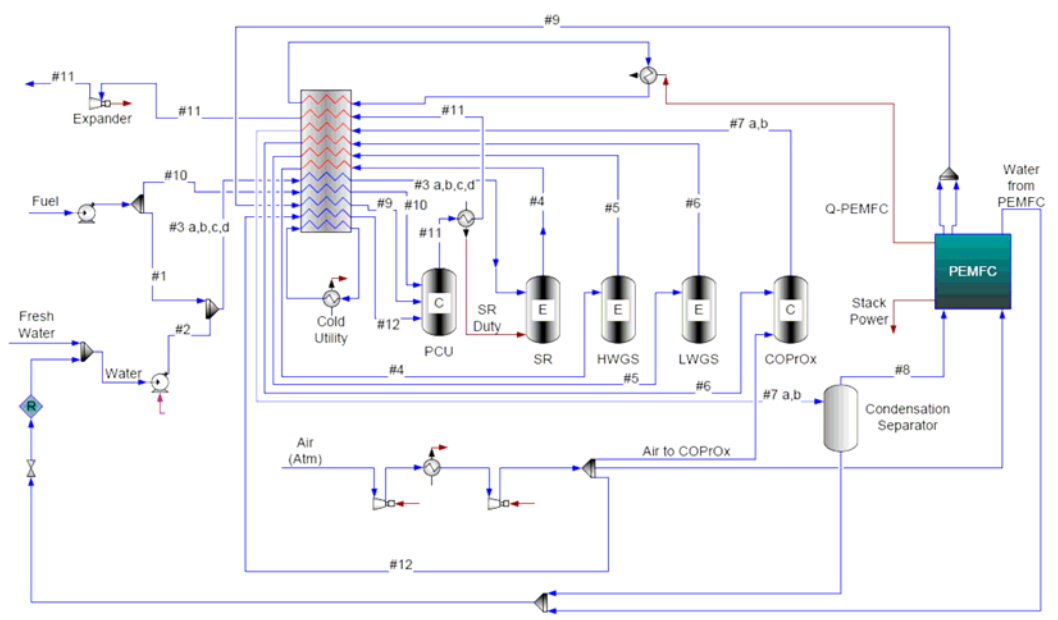


Figura III.2—1. Flow sheet del sistema procesador de combustible SPC con una celda tipo PEM.

Tabla III.2-1. Especificaciones de las corrientes a integrar en el sistema procesador de glicerina SPG.

| ID (Figura III.2—1) | Tipo | Nombre | Tin (°C) | Tout (°C) | Flujo de calor por unidad de temperatura (W °C ⁻¹) | Coef. transf. h (W °C ⁻¹ m ⁻²) |
|---------------------------|------|--------|----------|-----------|---|--|
| | | CU | 25 | 28 | | 87.77 |
| | | HU | 807 | 807 | | 10.22 |
| #4 | HS | H1 | 705.00 | 500.00 | 0.700 | 87.15 |
| #5 | HS | H2 | 542.14 | 150.00 | 0.665 | 31.54 |
| #6 | HS | H3 | 247.36 | 237.00 | 0.656 | 57.21 |
| #7a | HS | H4 | 471.31 | 87.51 | 0.712 | 34.41 |
| #7b | HS | H5 | 87.51 | 80.00 | 4.109 | 97.43 |
| #11 | HS | H6 | 806.55 | 272.82 | 1.766 | 10.22 |
| #3a | CS | C1 | 39.00 | 133.93 | 1.129 | 190.01 |
| #3b | CS | C2 | 132.93 | 133.93 | 289.230 | 190.01 |
| #3c | CS | C3 | 133.93 | 269.66 | 1.940 | 31.77 |
| #3d | CS | C4 | 269.66 | 705.00 | 0.656 | 9.78 |
| #10 | CS | C5 | 25.00 | 300.00 | 0.003 | 194.02 |
| #9 | CS | C6 | 80.00 | 500.00 | 1.681 | 13.23 |

Tabla III.2-2. Especificaciones de las corrientes a integrar en el sistema procesador de etanol SPE

| ID (Figura III.2—1) | Tipo | Nombre | T _{in} (°C) | T _{out} (°C) | Flujo de calor por unidad de temperatura (W °C ⁻¹) | Coef. transf. h (W °C ⁻¹ m ⁻²) |
|---------------------------|------|--------|----------------------|-----------------------|---|--|
| | | CU | 20 | 25 | | 87.77 |
| | | HU | 810.84 | 810.84 | | 10.22 |
| #4 | HS | H1 | 709.00 | 500.00 | 0.6268 | 87.15 |
| #5 | HS | H2 | 538.92 | 150.00 | 0.5966 | 31.54 |
| #7a | HS | H3 | 405.67 | 94.98 | 0.6223 | 34.41 |
| #7b | HS | H4 | 94.98 | 80.00 | 2.3012 | 97.43 |
| #11 | HS | H5 | 810.84 | 286.64 | 1.6787 | 10.22 |
| #3a | CS | C1 | 41.76 | 98.25 | 0.9482 | 190.01 |
| #3b | CS | C2 | 98.25 | 99.25 | 111.9641 | 190.01 |
| #3c | CS | C3 | 98.25 | 126.50 | 10.8001 | 31.77 |
| #3d | CS | C4 | 126.50 | 709.00 | 0.5482 | 9.78 |
| #10 | CS | C5 | 25.00 | 300.00 | 0.0178 | 194.02 |
| #9 | CS | C6 | 80.00 | 500.00 | 1.5921 | 13.23 |

Dado este contexto, el objetivo que se persigue en este capítulo es: dados (i) un conjunto de corrientes frías y un conjunto de corrientes calientes de un proceso; (ii) sus niveles de temperatura a la entrada y salida de las unidades de proceso; (iii) disponibilidad de servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento (utilidades fría y caliente, resp.); (iv) un modelo de costo que incluye el costo de las áreas de intercambio de calor, el costo de instalación de cada intercambiador, y los costos de los servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento, diseñar y sintetizar la red de intercambio calórico que minimice el costo total anual (CTA).

III.3 Modelado para el diseño de redes de intercambio calórico

Se debe destacar que los modelos y metodologías descriptos en esta sección son de aplicación general, y no particularmente para sistemas procesadores de combustible.

III.3.1 Modelo de Yee y Grossmann original (SYNHEAT)

Yee y Grossmann propusieron un modelo de programación matemática mixto entero no lineal MINLP para resolver el problema de síntesis y diseño de redes de intercambio calórico de procesos, conocido como modelo SYNHEAT [107].

En esta subsección se incluye el modelo de Yee y Grossmann (en adelante llamado "modelo original") y en la siguiente subsección las modificaciones introducidas al mismo, para ganar mayor generalidad de aplicación, lo que deriva en el modelo de Yee y Grossmann modificado, llamado en adelante para brevedad "modelo modificado".

Restricciones:

- Balance global de energía para cada corriente caliente i y fría j :

$$(T_{IN_i} - T_{OUT_i}) \cdot \dot{m}_i \cdot cp_i = \sum_{k \in ST} \sum_{j \in CS} q_{i,j,k} + q_{CU,i} \quad i \in HS \quad (III.1)$$

$$(T_{OUT_j} - T_{IN_j}) \cdot \dot{m}_j \cdot cp_j = \sum_{k \in ST} \sum_{i \in HS} q_{i,j,k} + q_{HU,j} \quad j \in CS \quad (III.2)$$

- Balance de energía para cada etapa k :

$$(T_{i,k} - T_{i,k+1}) \cdot \dot{m}_i \cdot cp_i = \sum_{j \in CS} q_{i,j,k} \quad i \in HS, k \in ST \quad (III.3)$$

$$(T_{j,k} - T_{j,k+1}) \cdot \dot{m}_j \cdot cp_j = \sum_{i \in HS} q_{i,j,k} \quad j \in CS, k \in ST \quad (III.4)$$

- Asignación de la temperatura de entrada de las corrientes i y j :

$$T_{IN_j} = T_{j,k+1} \quad j \in CS \quad (III.5)$$

$$T_{IN_i} = T_{i,1} \quad i \in HS \quad (III.6)$$

- Factibilidad de las temperaturas en el interior de las etapas:

$$T_{i,k} \geq T_{i,k+1} \quad i \in HS, k \in ST \quad (III.7)$$

$$T_{j,k} \geq T_{j,k+1} \quad j \in CS, k \in ST \quad (III.8)$$

$$T_{OUT_i} \leq T_{i,k+1} \quad i \in HS \quad (III.9)$$

$$T_{OUT_j} \geq T_{j,1} \quad j \in HS \quad (III.10)$$

- Balance de la utilidad fría j y caliente i (servicios auxiliares):

$$(T_{i,k+1} - T_{OUT_i}) \cdot \dot{m}_i \cdot cp_i = q_{CU,i} \quad i \in HS \quad (III.11)$$

$$(T_{OUT_j} - T_{j,1}) \cdot \dot{m}_j \cdot cp_j = q_{HU,j} \quad j \in CS \quad (III.12)$$

- Restricción de transferencia de calor en etapas:

$$q_{i,j,k} - Q_{\max} y_{i,j,k} \leq 0 \quad i \in HS, j \in CS, k \in ST \quad (III.13)$$

$$q_{CU,i} - Q_{\max} y_{CU,i} \leq 0 \quad i \in HS \quad (III.14)$$

$$q_{HU,j} - Q_{\max} y_{HU,j} \leq 0 \quad j \in CS \quad (III.15)$$

- Restricción de mínima diferencia de temperatura posible en intercambio:

$$\Delta T_{i,j,k} \leq T_{i,k} - T_{j,k} + \Delta T_{i,j}^{\max} (1 - y_{i,j,k}) \quad (III.16)$$

$$\Delta T_{i,j,k+1} \leq T_{i,k+1} - T_{j,k+1} + \Delta T_{i,j}^{\max} (1 - y_{i,j,k}) \quad (III.17)$$

$$\Delta T_{CU,i} \leq T_{i,k+1} - T_{OUT,CU} + \Delta T_{CU,i}^{\max} (1 - y_{CU,i}) \quad (III.18)$$

$$\Delta T_{HU,j} \leq T_{OUT,HU} - T_{j,1} + \Delta T_{HU,j}^{\max} (1 - y_{HU,j}) \quad (III.19)$$

- Diferencia de temperatura media logarítmica:

$$LMTD_{i,j,k} - \left[\frac{1}{6} (\Delta T_{i,j,k} + \Delta T_{i,j,k+1}) + \frac{2}{3} \sqrt{\Delta T_{i,j,k} \Delta T_{i,j,k+1}} \right] \leq 0 \quad (III.20)$$

$$LMTD_{CU,i} - \left[\frac{1}{6} (\Delta T_{CU,i} + T_{OUT_i} - T_{IN_{CU}}) + \frac{2}{3} \sqrt{\Delta T_{CU,i} (T_{OUT_i} - T_{IN_{CU}})} \right] \leq 0 \quad (III.21)$$

$$LMTD_{HU,j} - \left[\frac{1}{6} (\Delta T_{HU,j} + T_{IN_{HU}} - T_{OUT_j}) + \frac{2}{3} \sqrt{\Delta T_{HU,j} (T_{IN_{HU}} - T_{OUT_j})} \right] \leq 0 \quad (III.22)$$

- Requerimiento de área de los intercambiadores:

$$area_{i,j,k} - \frac{q_{i,j,k}}{U_{i,j} LMTD_{i,j,k}} = 0 \quad (III.23)$$

$$area_{CU,i} - \frac{q_{CU,i}}{U_{CU,i} LMTD_{CU,i}} = 0 \quad (III.24)$$

$$area_{HU,j} - \frac{q_{HU,j}}{U_{HU,j} LMTD_{HU,j}} = 0 \quad (III.25)$$

Función objetivo: Minimización del costo total anual CTA.

- Costo total anual CTA

$$\begin{aligned} CTA = & \sum_{i \in HS} CCU q_{CU,i} + \sum_{j \in CS} CHU q_{HU,j} + \\ & + \sum_{i \in HS} \sum_{j \in CS} \sum_{k \in ST} CF_{i,j} y_{i,j,k} + \sum_{i \in HS} CF_{i,CU} y_{CU,i} + \sum_{j \in CS} CF_{j,HU} y_{HU,j} + \\ & + \sum_{i \in HS} \sum_{j \in CS} \sum_{k \in ST} Ca_{i,j} (area_{i,j,k})^\beta + \sum_{i \in HS} Ca_{i,CU} (area_{i,CU})^{\beta_{CU}} + \sum_{j \in CS} Ca_{j,HU} (area_{j,HU})^{\beta_{HU}} \end{aligned} \quad (III.26)$$

III.3.2 Modelo de Yee y Grossmann modificado

III.3.2.1 Modificaciones del modelo original

Se propone modificar tres aspectos del modelo SYNHEAT para una mejor descripción del sistema estudiado, procurando mejores soluciones para el problema de síntesis de la red de intercambio calórico.

Primeramente, se propone la modificación del parámetro ΔT^{\max} para permitir la exploración de posibles estructuras no contempladas en el modelo original.

En segundo lugar, se propone aplicar el método heurístico llamado de la *línea de operación* [117], que si bien fue desarrollado inicialmente para sistemas de potencia, es útil para este tipo de estructuras; permite reducir

el tamaño del problema y explorar estructuras no contempladas en el modelo SYNHEAT original.

Finalmente, se propone discretizar los intercambiadores de calor, calculando en cada punto de intercambio discretizado tanto el calor específico (cp) como la diferencia media logarítmica de temperatura. Con ello se logra aproximar con más exactitud las curvas temperatura-entalpía (nótese que en el modelo original son consideradas lineales). Por otro lado, tal discretización y cambio de dominio (explicado más abajo) permite, también, representar exactamente el intercambio calórico de una corriente isotérmica. Más precisamente, las corrientes que poseen calor latente son fragmentadas en tres partes (líquido, cambio de fase y vapor). En el modelo original, el cambio de fase se representa asignándole un valor ficticio de cp arbitrariamente muy grande, y un ΔT , también ficticio, arbitrariamente pequeño, de 1 °C generalmente (por ejemplo, la corriente #3b en Tabla III.2-1 y Tabla III.2-2). En el modelo modificado también se sigue la estrategia de segmentar esa clase de corrientes en tres partes. Pero la introducción de la variable entalpía en el modelo evita la asignación de valores ficticios de cp y ΔT , ya que simplemente se debe asignar la cantidad de calor latente que existe en esas condiciones operativas, conservándose la característica isotérmica de ese tramo.

(i) Modificación del parámetro propuesto ΔT^{\max} .

Las corrientes isotérmicas provocan infactibilidades en las restricciones (III.16) y (III.17) del modelo original, es decir intercambios de calor no factibles en todas las etapas. La causa de este problema está en la definición del parámetro ΔT^{\max} dada en el modelo original (ecuación (III.27)), la cual no contempla esta situación:

$$\Delta T_{i,j}^{\max} = \max(0, T_{IN_j} - T_{IN_i}, T_{IN_j} - T_{OUT_i}, T_{OUT_j} - T_{IN_i}, T_{OUT_j} - T_{OUT_i}) \quad (\text{III.27})$$

Aquí, se propone definir el parámetro ΔT^{\max} como:

$$\begin{aligned} &\text{if } T_{OUT_i} - T_{OUT_j} \leq \Delta T_{\min} \text{ then:} \\ &\Delta T_{i,j}^{\max} = \Delta T_{\min} + T_{OUT_j} - T_{OUT_i} \\ &\text{else} \\ &\Delta T_{i,j}^{\max} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

donde ΔT_{\min} es una cota inferior de las variables $\Delta T_{i,j,k}$ y $\Delta T_{i,j,k+1}$.

Mediante esta definición de ΔT^{\max} , una corriente que intercambia calor en etapas superiores no genera infactibilidades en las etapas siguientes o fuerza al modelo a dar soluciones que tratan de evitarlas. Como ejemplo ilustrativo, considérense dos corrientes isotérmicas (o sea que sólo intercambian calor latente) y un ΔT_{\min} de diseño igual a 5 K. La corriente fría tiene una temperatura de 100 K y la corriente caliente de 90 K, por lo que evidentemente es imposible el intercambio de calor entre ellas. El modelo debería advertir y obviar esta situación pero no lo hace, generando infactibilidades. Más claramente, reemplazando en la ec. (III.27) se obtiene $\Delta T^{\max} = 10$ K. Reemplazando este valor en la ec. (III.16) o (III.17), el lado derecho da 0 K para todas las etapas. Notar que $0 < \Delta T_{\min}$ dado; así, las ec. (III.16) y (III.17) hacen infactible todo el dominio de las etapas, indeterminando el modelo. Ahora bien, si se utiliza la nueva definición dada por la ec. (III.28), se obtiene $\Delta T^{\max} = 15$ K. Así, el lado derecho de las ec. (III.16) y (III.17) da 5 K, satisfaciendo las ecuaciones y evitando infactibilidades. Notar que en este ejemplo las variables binarias son iguales a cero porque el intercambio de calor entre estas corrientes es físicamente imposible. A lo largo del trabajo, se usa la nueva definición de ΔT^{\max} .

(ii) Línea de operación LO.

El método de la línea de operación (MLO) [117] permite obtener la política de integración de corrientes calientes de temperatura T y corrientes frías de temperatura t . Se busca encontrar la funcionalidad $T=f(t)$ que permita el diseño de una red de intercambio calórico que maximice la capacidad de producción de potencia del sistema y la recuperación de energía térmica entre corrientes de proceso, fijando un valor del área total de intercambio de la red. Se fija así, que la integración tiene que obedecer una política representada por una recta de pendiente igual a 1 desplazada sobre el eje T tal que: $T = t + \Delta T_{inicial}$ (T y t en $^{\circ}K$). El cálculo de $\Delta T_{inicial}$ viene dado por las siguientes relaciones:

$$\Delta T_{inicial} = \frac{\bar{C}}{\bar{U} \cdot \bar{C}_{Utilidades}} \quad (III.29)$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i \in HS} Ca_{i,CU} (area_{i,CU})^{\beta_{CU}} + \sum_{j \in CS} Ca_{j,HU} (area_{j,HU})^{\beta_{HU}}}{\sum_{i \in HS} (area_{i,CU}) + \sum_{j \in CS} (area_{j,HU})} \quad (III.30)$$

$$\bar{C}_{Utilidades} = \frac{\sum_{i \in HS} CCU \cdot q_{CU,i} + \sum_{j \in CS} CHU \cdot q_{HU,j}}{\sum_{i \in HS} q_{CU,i} + \sum_{j \in CS} q_{HU,j}} \quad (III.31)$$

$$\bar{U} = \frac{\sum_{i \in HS} U_{CU,i} + \sum_{j \in HS} U_{HU,j}}{N} \quad (III.32)$$

donde \bar{C} y $\bar{C}_{Utilidades}$ son promedios pesados del valor de costo del área y de las utilidades, respectivamente; "area" es área de transferencia de calor; \bar{U} es el valor promedio del coeficiente global de transferencia de calor, y N es el número total de corrientes. El cálculo de \bar{C} , $\bar{C}_{Utilidades}$ y \bar{U} considera que todas las corrientes del proceso intercambian calor exclusivamente con las

utilidades del proceso, lo que resulta en una aproximación cercana al área mínima del problema.

Brevemente, el valor de $\Delta T_{inicial}$ se obtiene a partir de las condiciones de óptimo derivadas para el problema de la línea de operación y su relación con un óptimo económico.

En efecto, el costo total anual CTA aproximado está dado por:

$$CTA = \bar{C} \cdot area + \bar{C}_{Utilidades} \cdot qu \quad (III.33)$$

donde $qu = \sum_{i \in HS} q_{CU,i} + \sum_{j \in CS} q_{HU,j}$.

En el óptimo, pequeñas perturbaciones de la solución, por ejemplo un aumento del área, producen un cambio del costo nulo (condiciones de óptimo de Karush Kuhn Tucker KKT):

$$d CTA = 0 \quad (III.34)$$

Teniendo en cuenta que $q = \bar{U} \cdot area \cdot \Delta T_{inicial}$, con $q = \sum_{k \in ST} \sum_{i \in HS} \sum_{j \in CS} q_{i,j,k}$ y

que $q + qu = \text{Constante}$, se tiene que:

$$\frac{d area}{d qu} = - \frac{1}{\bar{U} \cdot \Delta T_{inicial}} \quad (III.35)$$

Operando algebraicamente se obtiene en el óptimo:

$$d CTA = \bar{C} \cdot d area + \bar{C}_{Utilidades} \cdot d qu = - \frac{\bar{C} \cdot d qu}{\bar{U} \cdot \Delta T_{inicial}} + \bar{C}_{Utilidades} \cdot d qu = 0 \quad (III.36)$$

de donde sale que $\Delta T_{inicial} = \frac{\bar{C}}{\bar{U} \cdot \bar{C}_{Utilidades}}$ que es la relación (III.29).

Si bien esta metodología fue concebida para su utilización en sistemas de potencia, su aplicación para el diseño inicial de la superestructura de la red de intercambiadores es de gran utilidad, ya que permite (a) reducir el número de intercambiadores a analizar con respecto a

los que demandaría la estructura propuesta en SYNHEAT, (b) encontrar estructuras no contempladas en la superestructura que plantea el modelo SYNHEAT. Cabe destacar que en este capítulo se utilizará la primera parte de la metodología de la línea de operación, la que consiste en encontrar las mejores regiones de intercambio calórico según los parámetros de costos del problema. En base a estas regiones en el espacio (T, t) , se puede construir una superestructura para cada problema en particular, dependiendo de sus parámetros de costos y operativos, que normalmente resulta diferente de la propuesta por SYNHEAT. La principal característica es que el número de etapas resultantes es mayor, pero el número de bifurcaciones por etapa es menor, lo que es beneficioso desde el punto de vista del esfuerzo computacional requerido para la resolución.

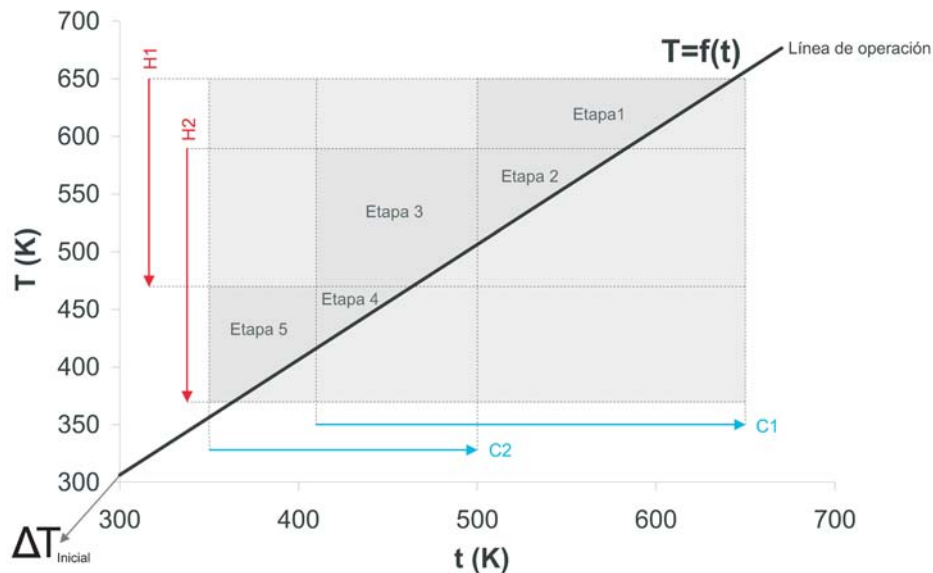


Figura III.3—1. Esquema del MLO para dos corrientes calientes (H1, H2) y dos frías (C1, C2)

A continuación se describe brevemente el método de la línea de operación. En la Figura III.3—1 se grafica la temperatura de entrada y salida de las corrientes calientes (T) versus la temperatura de entrada y

salida de las corrientes frías (t). Si para cada corriente caliente y fría se trazan rectas paralelas al eje de abscisas y ordenadas, respectivamente, a partir de sus temperaturas de entrada y salida, se determinan regiones rectangulares en el plano de las variables. Luego, se grafica la línea de operación tal como se explicó mas arriba. A cada región delimitada por una región rectangular y la línea de operación se denomina etapa. Estas etapas conforman la nueva superestructura, la que generalmente posee más etapas que la propuesta en el modelo original SYNHEAT, pero menos bifurcaciones en cada etapa. La nueva superestructura conduce a soluciones locales cercanas a las soluciones globales en este tipo de problemas.

Ahora bien, puede ocurrir que algún par de corrientes (entiéndase como par de corrientes al formado por una fría y una caliente) no ha sido incluido como una opción de intercambio en ninguna etapa y que sin embargo podrían intercambiar calor debido a sus niveles de temperatura. En ese caso, el paso siguiente consiste en agregar ese par de corrientes como una nueva opción de integración en aquellas etapas del esquema anterior que limiten con el área correspondiente a este par. Luego se resuelve nuevamente el modelo. Si queda nuevamente algún par de corrientes no integradas, entonces se agrega este par en las etapas vecinas y se resuelve nuevamente el modelo; de esta manera se procede iterativamente hasta que no se obtengan pares de corrientes huérfanos (o sea aquéllos que utilizan utilidades y no se encuentran contemplados de antemano en ninguna etapa de la superestructura). Como se verá más adelante (Sección III.4.2), esta metodología iterativa se aplica particularmente para sintetizar la red de intercambio calórico integrada al sistema procesador de etanol SPE.

Seguidamente se presentan dos ejemplos ilustrativos de aplicación del método de la línea de operación MLO a dos de casos de estudio tomados de la bibliografía.

Línea de operación. Ejemplo 1.

Este ejemplo corresponde a un ejemplo tomado de Björk y Westerlund [105].

La Tabla III.3-1 lista las corrientes de proceso y los costos unitarios de los servicios de calefacción y enfriamiento del problema. El costo fijo de las unidades es 8000 \$; el coeficiente del costo del área es 50 \$ m⁻²; y el factor de escala es $\beta = 0.85$.

La Figura III.3—2 representa la línea de operación LO para este proceso. La Tabla III.3-2 muestra y compara la nueva superestructura derivada del MLO y la propuesta por el modelo original. Se incluyen las regiones cuadrangulares que limitan con la LO (las etapas de la superestructura) Notar que la estructura original del modelo SYNHEAT posee sólo 4 etapas mientras que la nueva superestructura derivada del MLO posee 8. El valor del parámetro $\Delta T_{Inicial}$ calculado por la ec. (III.29) es 0.47 °C.

El costo total anual CTA calculado mediante el modelo SYNHEAT original es \$145277.83; el valor de CTA reportado por Bergamini y col. [38] aplicando técnicas de optimización *global* (con una tolerancia del 1%) es \$140367.07; mientras que el CTA obtenido aquí aplicando el MLO es \$140349.25, valor que cae dentro del 1% de tolerancia reportada por Bergamini y col. [38].

Tabla III.3-1. Costos y datos de las corrientes de proceso del Ejemplo 1

| Corriente | Tentrada (°C) | Tsalida (°C) | Flujo de capacidad calorífica (kW/°C) | Coef. transf. calor (kW/(°C m ²)) | Costo (\$/(kW.año)) |
|-----------|---------------|--------------|---------------------------------------|---|---------------------|
| CU | 25 | 40 | | 1.0 | 20 |
| HU | 325 | 325 | | 2.0 | 120 |
| H1 | 180 | 75 | 30 | 2.0 | |
| H2 | 240 | 60 | 40 | 2.0 | |
| C1 | 40 | 230 | 20 | 1.5 | |
| C2 | 120 | 260 | 15 | 1.5 | |
| C3 | 40 | 130 | 25 | 2.0 | |
| C4 | 80 | 190 | 20 | 2.0 | |

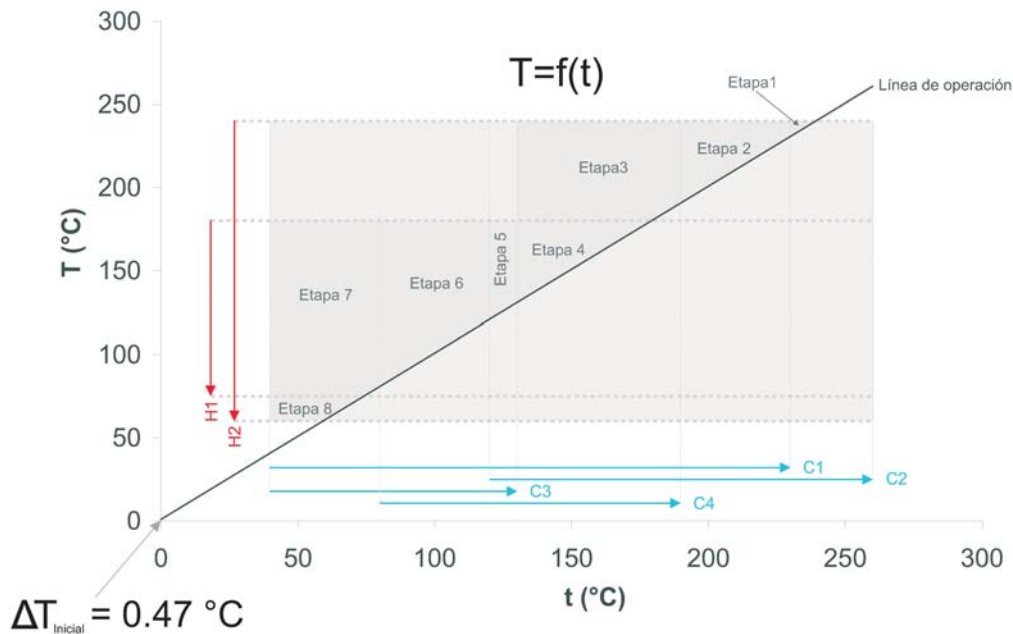


Figura III.3—2. Representación de la línea de operación LO para el Ejemplo 1.

La Figura III.3—3 representa la red de intercambiadores de calor que resulta del MLO. Para el intercambiador de calor "2" entre la corriente caliente H2 y la fría C2, se obtiene un valor de $\Delta T_{Inicial} = 0.47 \text{ }^\circ\text{C}$. Ambos modelos, el basado en el MLO y el SYNHEAT original, proponen 32 opciones de intercambiadores de calor en la superestructura; el primero requiere 8 etapas mientras que el segundo 4 etapas.

Tabla III.3-2. Etapas propuestas para el Ejemplo 1 según el modelo original y las que resultan aplicando MLO (en correspondencia con la Figura III.3–2).

| Etapa | Corrientes involucradas | | Número de intercambiadores por etapa | |
|-------|-------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------|
| | Modelo original | Modelo con MLO | Modelo original | Modelo con MLO |
| 1 | H1 H2 C1 C2 C3 C4 | H2 C2 | 8 | 1 |
| 2 | H1 H2 C1 C2 C3 C4 | H2 C1 C2 | 8 | 2 |
| 3 | H1 H2 C1 C2 C3 C4 | H2 C1 C2 C4 | 8 | 3 |
| 4 | H1 H2 C1 C2 C3 C4 | H1 H2 C1 C2 C4 | 8 | 6 |
| 5 | - | H1 H2 C1 C2 C3 C4 | - | 8 |
| 6 | - | H1 H2 C1 C3 C4 | - | 6 |
| 7 | - | H1 H2 C1 C3 | - | 4 |
| 8 | - | H2 C1 C3 | - | 2 |

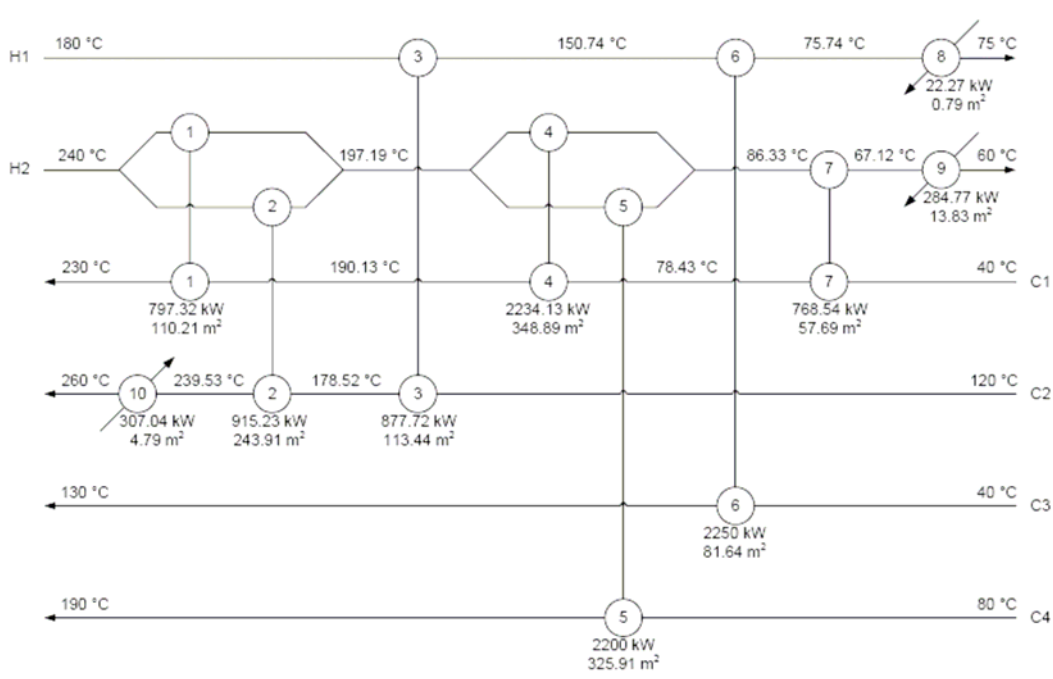


Figura III.3–3. Red de intercambio calórico para el Ejemplo 1 obtenida aplicando el método de la línea de operación MLO.

El modelo propuesto basado en el MLO fue codificado en la herramienta computacional para modelado, simulación y optimización *General Algebraic Modelling System GAMS*, y resuelto mediante el resolutor XPRESS para los problemas de tipo mixto entero (*mixed integer programming MIP*), el resolutor CONOPT 3 para los problemas no lineales

(*non linear programming NLP*), y el resolvidor DICOPT, que integra a los dos anteriores, para resolver el programa mixto entero no lineal (*mixed integer non linear programming MINLP*). Se recurrió a la técnica de escalado de las variables del problema para obtener buenos resultados, ya que los valores de la función objetivo obtenidos sin escalar las variables son peores tanto para el modelo SYNHEAT original como el basado en el MLO. Los resultados de los casos de estudio presentados en adelante se obtuvieron escalando las variables del problema.

Línea de operación. Ejemplo 2.

Se propone este nuevo ejemplo para ilustrar la existencia de estructuras (redes de intercambio calórico) que el modelo SYNHEAT original no contempla.

La Figura III.3—4 grafica la línea de operación LO para este proceso. La Tabla III.3-3 lista las corrientes de proceso y los costos de las utilidades. El costo fijo de las unidades es 5500 \$; el coeficiente de costo del área es 150 \$ m⁻², y el factor de escala es $\beta = 1$.

La Tabla III.3-4 muestra y compara la superestructura derivada del MLO y la propuesta por el modelo original. El valor del parámetro $\Delta T_{Inicial}$ es igual a 4.92 °C.

Para este caso, el CTA calculado mediante el modelo SYNHEAT original es \$145139.23; mientras que el CTA obtenido aquí aplicando el MLO es \$ 135611.40.

La Figura III.3—5 representa la red de intercambio calórico obtenida con el MLO. Notar que esta estructura es imposible de obtener con el modelo original porque no se pueden representar los intercambiadores "3" y "4". Se requieren 10 intercambiadores de calor y 5 etapas para el modelo

que aplica el MLO, mientras que el modelo original necesita 8 intercambiadores de calor y 2 etapas. El mínimo valor de $\Delta T = 8.48 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene en el intercambiador número "1", valor cercano al $\Delta T_{Inicial}$ calculado con la línea de operación.

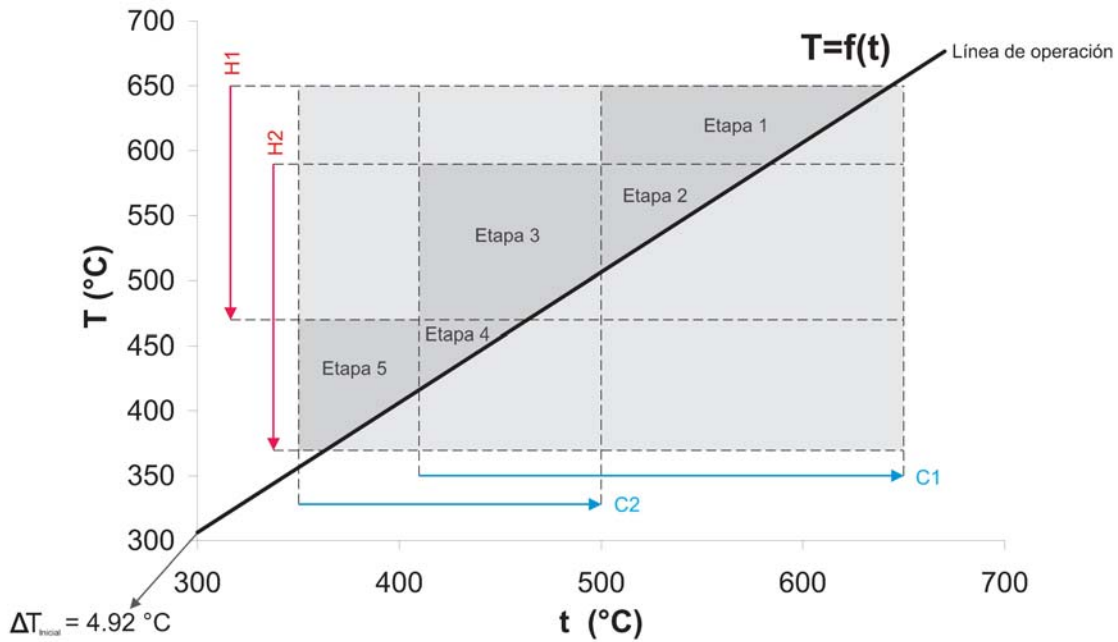


Figura III.3—4. Representación de la línea de operación LO para el Ejemplo 2.

Tabla III.3-3. Datos de las corrientes y costo de utilidades del Ejemplo 2.

| ID Corriente | Tin (°C) | Tout (°C) | Flujo de capacidad calorífica (kW/°C) | Coef. transf. calor (kW/(°C m2)) | costo (\$/(kW.año)) |
|--------------|----------|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| CU | 350 | 500 | | 1.00 | 80 |
| HU | 680 | 680 | | 5.00 | 15 |
| H1 | 650 | 470 | 10 | 1.00 | |
| H2 | 590 | 370 | 20 | 1.00 | |
| C1 | 410 | 650 | 15 | 1.00 | |
| C2 | 350 | 500 | 13 | 1.00 | |

Tabla III.3-4. Etapas propuestas para el Ejemplo 2 según el modelo original y las que resultan aplicando MLO (en correspondencia con la Figura 19).

| Etapa | Corrientes involucradas | | Número intercambiadores por etapa | |
|-------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| | Modelo original | Modelo aplicando MLO | Modelo original | Modelo aplicando MLO |
| 1 | H1 H2 C1 C2 | H1 C1 | 4 | 1 |
| 2 | H1 H2 C1 C2 | H1 H2 C1 | 4 | 2 |
| 3 | - | H1 H2 C1 C2 | - | 4 |
| 4 | - | H2 C1 C2 | - | 2 |
| 5 | - | H2 C2 | - | 1 |

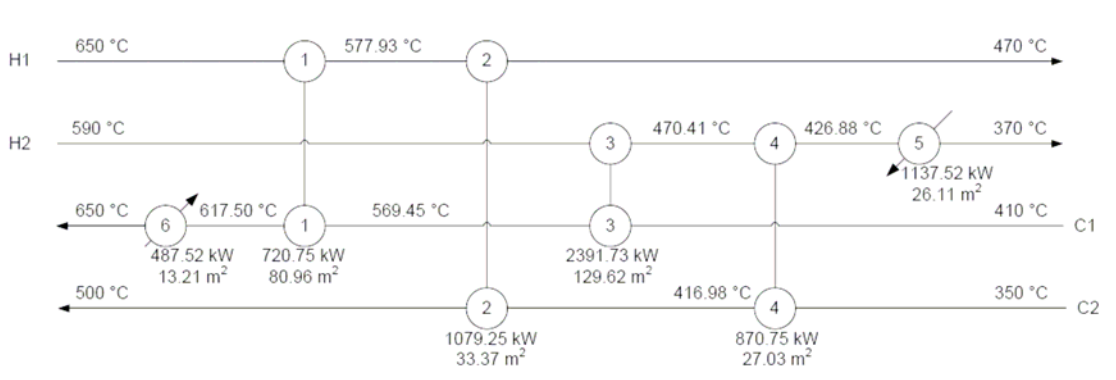


Figura III.3–5. Red de intercambio calórico para el Ejemplo 2 obtenida aplicando el MLO.

Al igual que en el ejemplo anterior, el modelo fue implementado en GAMS y resuelto mediante XPRESS, CONOPT3 y DICOPT para los problemas del tipo MIP, NLP y MINLP, respectivamente.

(iii) Discretización de las corrientes de proceso y del modelo

En el modelo SYNHEAT original los valores de cp son constantes. Aquí se propone refinar esa hipótesis mediante la discretización de las corrientes de proceso. Con esta discretización y la inclusión de la entalpía como nueva variable, el modelo resultante representa las corrientes de proceso que poseen calor latente sin recurrir a pequeños valores de ΔT , necesarios en el modelo original para representar el flujo de energía (ec. (III.1) a (III.4)), como por ejemplo la corriente #3 en la Tabla III.2-2.

La reformulación del problema original requiere la modificación de algunas restricciones y el agregado de otras. Más específicamente, se reemplaza la ocurrencia del factor ($\dot{m} \cdot cp \cdot T$) en los balances de energía de las corrientes con flujo másico \dot{m} y temperatura T por la nueva variable entalpía H . Además, deben reemplazarse las ec. (III.5) a (III.10) de asignación de temperaturas con las de asignación de entalpías. Así, las ecuaciones (III.1) a (III.12) del modelo original se modifican como sigue:

Modificaciones de las ecuaciones del modelo original:

- Balance global de energía para cada corriente caliente i y fría j :

$$(H_{IN_i} - H_{OUT_j}) = \sum_{k \in ST} \sum_{j \in CS} q_{i,j,k} + q_{CU,i} \quad i \in HS \quad (III.37)$$

$$(H_{OUT_j} - H_{IN_j}) = \sum_{k \in ST} \sum_{i \in HS} q_{i,j,k} + q_{HU,j} \quad j \in CS \quad (III.38)$$

- Balance de energía para cada etapa k :

$$(H_{i,k} - H_{i,k+1}) = \sum_{j \in CS} q_{i,j,k} \quad i \in HS, k \in ST \quad (III.39)$$

$$(H_{j,k} - H_{j,k+1}) = \sum_{i \in CS} q_{i,j,k} \quad j \in CS, k \in ST \quad (III.40)$$

- Asignación de la entalpía de entrada de las corrientes i y j

$$H_{IN_j} = H_{j,k+1} \quad j \in CS \quad (III.41)$$

$$H_{IN_i} = H_{i,1} \quad i \in HS \quad (III.42)$$

- Factibilidad de las entalpías en el interior de las etapas k

$$H_{i,k} \geq H_{i,k+1} \quad i \in HS, k \in ST \quad (III.43)$$

$$H_{j,k} \geq H_{j,k+1} \quad j \in CS, k \in ST \quad (III.44)$$

$$H_{OUT_i} \leq H_{i,k+1} \quad i \in HS \quad (III.45)$$

$$H_{OUT_j} \geq H_{j,1} \quad j \in HS \quad (III.46)$$

- Balance de la utilidad caliente i y fría j

$$(H_{i,k+1} - H_{OUT_i}) = q_{CU,i} \quad i \in HS \quad (III.47)$$

$$(H_{OUT_j} - H_{j,1}) = q_{HU,j} \quad j \in CS \quad (III.48)$$

Introducción de nuevas ecuaciones y relaciones:

Según se expresó previamente, se deben agregar nuevas ecuaciones al modelo para relacionar la temperatura con la entalpía. Más concretamente, se necesita relacionar las ecuaciones (III.37) a (III.48) del modelo discretizado con las ecuaciones no modificadas del modelo original (ecuaciones (III.13) a (III.26)). Para ello se agregan las siguientes restricciones (ecuaciones (III.49) a (III.52)):

$$H_{i,k} = \frac{1000 \cdot \dot{m}_i}{MW} \left[\begin{array}{l} A_i \cdot \left(\frac{T_{i,k}}{1000} \right) + B_i \cdot \frac{\left(\frac{T_{i,k}}{1000} \right)^2}{2} + C_i \cdot \frac{\left(\frac{T_{i,k}}{1000} \right)^3}{3} + \\ D_i \cdot \frac{\left(\frac{T_{i,k}}{1000} \right)^4}{4} - \frac{E_i}{\left(\frac{T_{i,k}}{1000} \right)} + F_i - G_i \end{array} \right] \quad i \in HS \quad (III.49)$$

$$H_{j,k} = \frac{1000 \cdot \dot{m}_j}{MW} \left[\begin{array}{l} A_j \cdot \left(\frac{T_{j,k}}{1000} \right) + B_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{j,k}}{1000} \right)^2}{2} + C_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{j,k}}{1000} \right)^3}{3} + \\ D_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{j,k}}{1000} \right)^4}{4} - \frac{E_j}{\left(\frac{T_{j,k}}{1000} \right)} + F_j - G_j \end{array} \right] \quad j \in CS \quad (III.50)$$

o bien las siguientes:

$$T_{i,k} = T_{IN_i} + (T_{OUT_i} - T_{IN_i}) \frac{H_{i,k} - H_{IN_i}}{H_{OUT_i} - H_{IN_i}} \quad i \in HS \quad (III.51)$$

$$T_{j,k} = T_{IN_j} + (T_{OUT_j} - T_{IN_j}) \frac{H_{j,k} - H_{IN_j}}{H_{OUT_j} - H_{IN_j}} \quad j \in CS \quad (III.52)$$

Para cada corriente se debe elegir el tipo de correlación deseado. Las correlaciones (III.49) y (III.50) son utilizadas para obtener un perfil T-H de la corriente en estudio más aproximado. En ellas, "A" hasta "G" son coeficientes de correlación. Las ecuaciones *lineales* (III.51) y (III.52) se utilizan generalmente para la describir corrientes con calor latente.

Discretización del modelo. Las correlaciones (III.49) y (III.50) sólo aproximan la propiedad temperatura de una corriente caliente *i* o fría *j* a la entrada y salida de una etapa *k*, pero no en el interior de esa etapa. Por lo tanto, se propone discretizar el dominio de temperatura en el interior de cada etapa *k*, escogiendo un número de arbitrario de elementos de discretización EI_k según la precisión deseada.

La fracción de energía $Ph_{i,j,k}$ que una determinada corriente caliente *i* intercambia con una fría *j* dependiendo la cantidad de veces que se bifurca en el interior de una etapa *k* está dada por:

$$Ph_{i,j,k} = \frac{q_{i,j,k}}{H_{i,k} - H_{i,k+1}} \quad (III.53)$$

mientras que la fracción de energía $Pc_{i,j,k}$ que una determinada corriente fría *j* intercambia con una caliente *i* dependiendo la cantidad de veces que se bifurca en el interior de una etapa *k* está dada por:

$$Pc_{i,j,k} = \frac{q_{i,j,k}}{H_{j,k} - H_{j,k+1}} \quad (III.54)$$

Así, la entalpía $Hh_{i,j,k,e}$ que es la del e-ésimo elemento e de una determinada corriente caliente i que intercambia energía con la corriente fría j , en una bifurcación incluida en el interior de la etapa k , se calcula como sigue:

$$Hh_{i,j,k,e} = Ph_{i,j,k} \cdot H_{i,k} - \frac{q_{i,j,k} \cdot (e-1)}{El_k} \quad (\text{III.55})$$

mientras, la entalpía $Hc_{i,j,k,e}$ que es la del e-ésimo elemento e de una determinada corriente fría j que intercambia energía con la corriente caliente i , en una bifurcación incluida en el interior de la etapa k , se calcula como sigue:

$$Hc_{i,j,k,e} = Pc_{i,j,k} \cdot H_{j,k} - \frac{q_{i,j,k} \cdot (e-1)}{El_k} \quad (\text{III.56})$$

así, la temperatura $Th_{i,j,k,e}$ que es la del e-ésimo elemento e de una determinada corriente caliente i que intercambia energía con la corriente fría j , en una bifurcación incluida en el interior de la etapa k , se calcula como sigue:

$$\begin{aligned} Hh_{i,j,k,e} = & \frac{Ph_{i,j,k} \cdot 1000 \cdot \dot{m}_i}{MW} \left[A_i \cdot \left(\frac{Th_{i,j,k,e}}{1000} \right) + \right. \\ & B_i \cdot \left(\frac{Th_{i,j,k,e}}{1000} \right)^2 + C_i \cdot \left(\frac{Th_{i,j,k,e}}{1000} \right)^3 + \\ & \left. D_i \cdot \left(\frac{Th_{i,j,k,e}}{1000} \right)^4 - \frac{E_i}{\left(\frac{Th_{i,j,k,e}}{1000} \right)} + F_i - G_i \right] \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

o bien si se trata del tramo de una corriente caliente que representa el calor latente, como sigue:

$$Th_{i,j,k,e} = T_{i,k} \quad (\text{III.58})$$

mientras que la temperatura $T_{C_{i,j,k,e}}$ que es la del e-ésimo elemento e de una determinada corriente fría j que intercambia energía con la corriente caliente i , en una bifurcación incluida en el interior de la etapa k , se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}
 H_{C_{i,j,k,e}} = & \frac{P_{C_{i,j,k}} \cdot 1000 \cdot \dot{m}_j}{MW} \left[A_j \cdot \left(\frac{T_{C_{i,j,k,e}}}{1000} \right) + \right. \\
 & B_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{C_{i,j,k,e}}}{1000} \right)^2}{2} + C_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{C_{i,j,k,e}}}{1000} \right)^3}{3} + \\
 & \left. D_j \cdot \frac{\left(\frac{T_{C_{i,j,k,e}}}{1000} \right)^4}{4} - \frac{E_j}{\left(\frac{T_{C_{i,j,k,e}}}{1000} \right)} + F_j - G_j \right]
 \end{aligned} \tag{III.59}$$

o bien si se trata del tramo de una corriente fría que representa el calor latente, como sigue:

$$T_{i,j,k,e} = T_{j,k} \tag{III.60}$$

Luego se calcula la aproximación de temperaturas $\Delta T_{i,j,k,e}$ entre la corriente caliente i y fría j para cada elemento interior e de la etapa k por medio de la siguiente restricción:

$$\Delta T_{i,j,k,e} \leq Th_{i,j,k,e} - T_{C_{i,j,k,e}} + \Delta T_{i,j,k}^{\max} (1 - y_{i,j,k}) \tag{III.61}$$

a diferencia del modelo original que sólo calcula este valor ($\Delta T_{i,j,k}$) al inicio y final de cada etapa k .

Discretización del modelo. Ejemplo 3.

Este ejemplo pretende representar las diferencias entre los resultados obtenidos con el modelo original SYNHEAT y el modelo discretizado propuesto.

Considérense dos corrientes calientes y dos corrientes frías, las cuales contienen CH₄ a presión atmosférica. La Tabla III.3-5 lista las especificaciones de las mismas y el costo de los servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento. Notar que únicamente se especifica el flujo másico, ya que el flujo de energía (entalpía) se calcula mediante las correlaciones (III.57) y (III.59).

La Figura III.3—6 muestra y compara los resultados obtenidos con ambos modelos. Obsérvese que las estimaciones de las áreas de los intercambiadores de calor por cada modelo son marcadamente diferentes. Ciertamente, el área total calculada para los intercambiadores recuperativos de calor "1", "2" y "3" es de 962.67 y 513.88 m² según el modelo original y el modelo discretizado, respectivamente, difiriendo en más del 87%.

La Figura III.3—7, Figura III.3—8 y Figura III.3—9 representan los perfiles de temperatura versus flujo calórico de los intercambiadores recuperativos "1", "2" y "3", respectivamente. Obsérvese que el comportamiento del sistema es no lineal, lo que influye en el cálculo de las áreas de los intercambiadores de calor. De esta manera, puede concluirse que la discretización proporciona una mejor descripción del intercambio de calor entre las corrientes y, consecuentemente, mejores predicciones.

Tabla III.3-5. Costo de utilidades y especificaciones de las corrientes de proceso para el ejemplo de discretización del modelo.

| ID Corriente | T _{in} (°C) | T _{out} (°C) | Flujo másico (Kg/seg) | Coef. transf..calor (kW/(°C m ²)) | Costo (\$/(kW.año)) |
|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---|---------------------|
| CU | 280 | 285 | | 1.00 | 10 |
| HU | 1020 | 1020 | | 2.50 | 100 |
| H1 | 920 | 300 | 3 | 1.80 | |
| H2 | 880 | 400 | 6 | 2.00 | |
| C1 | 305 | 900 | 4 | 1.80 | |
| C2 | 400 | 800 | 6 | 2.00 | |

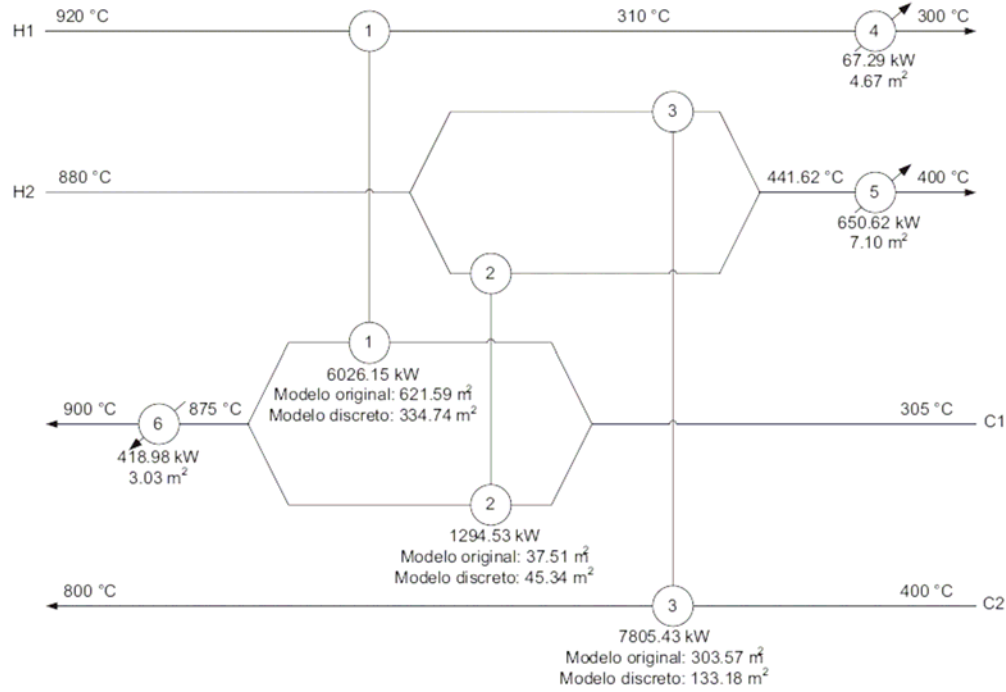


Figura III.3–6. Comparación de áreas de intercambio de calor obtenidas con el modelo SYNHEAT original y con el modelo discretizado propuesto.

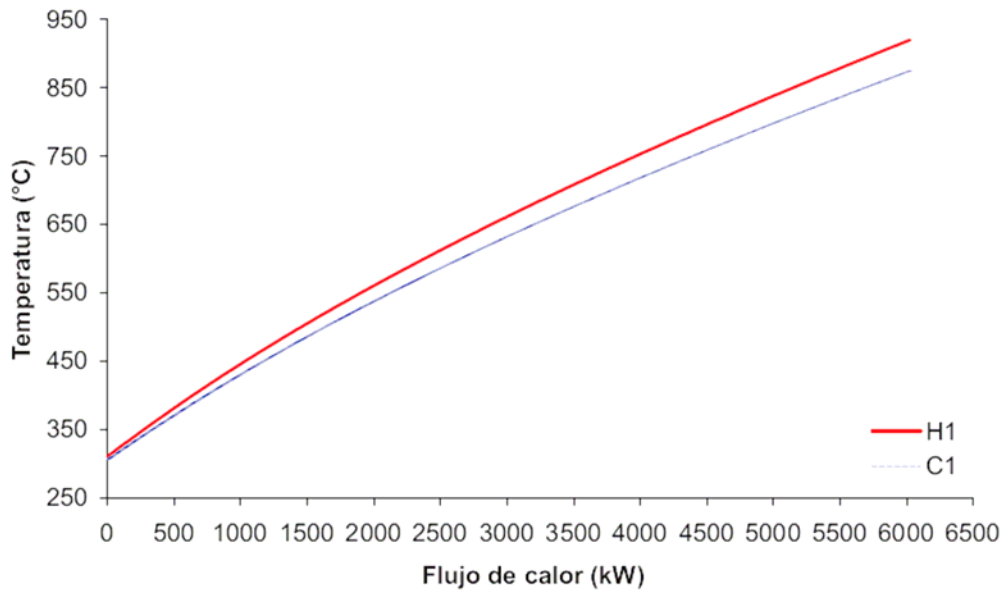


Figura III.3–7. Perfil de temperaturas en el intercambiador de calor "1".

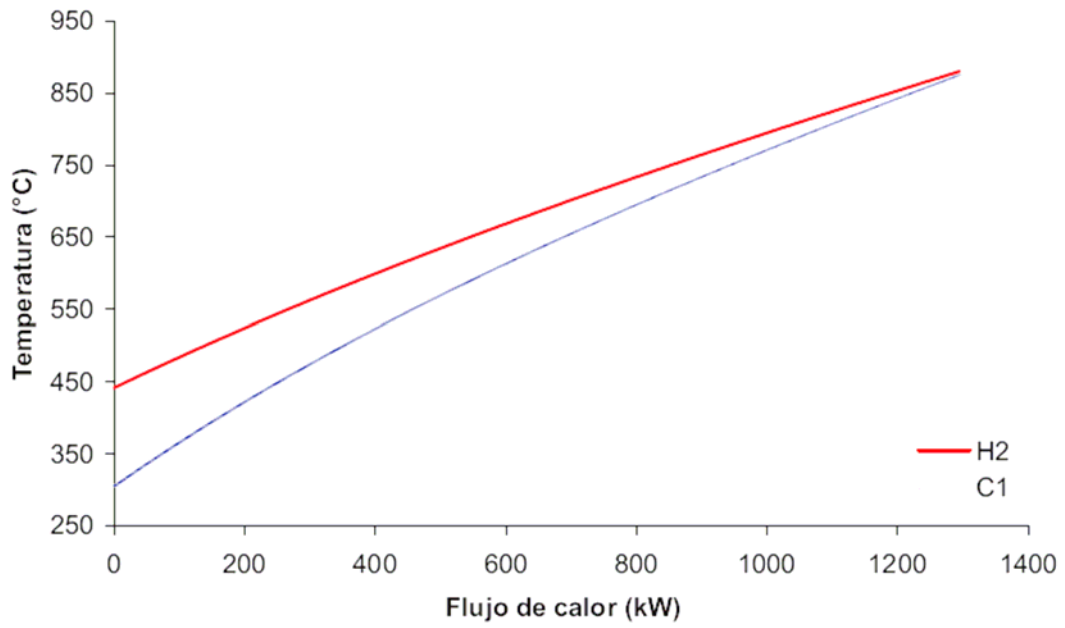


Figura III.3—8. Perfil de temperaturas en el intercambiador de calor "2".

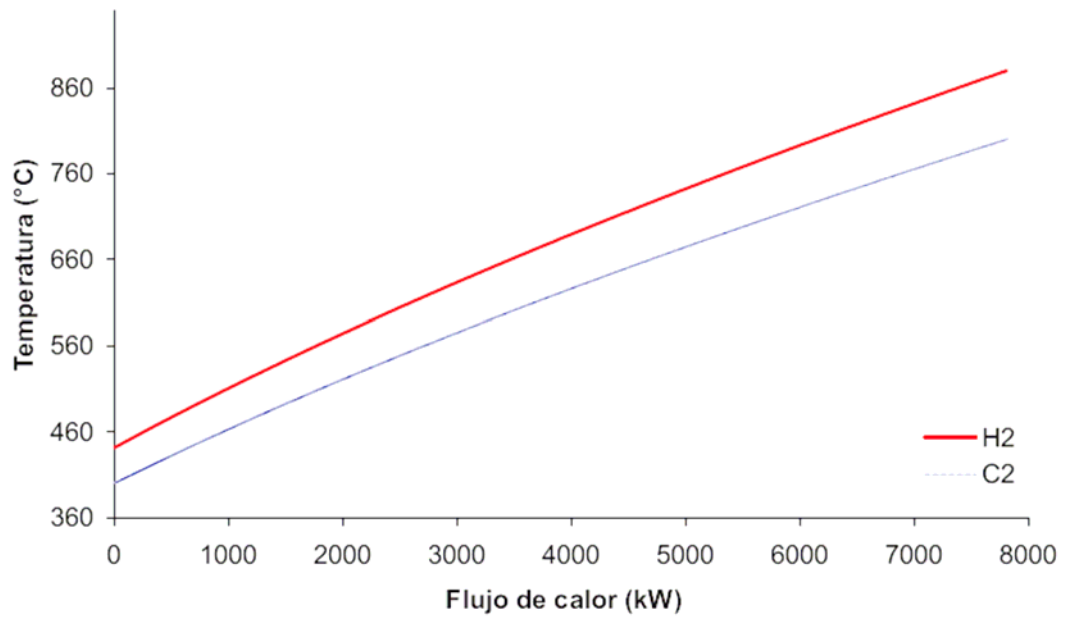


Figura III.3—9. Perfil de temperaturas en el intercambiador de calor "3".

III.4 Red de intercambiadores de calor para sistemas procesadores de combustible SPC con celda tipo PEM

En el Capítulo II se utilizó el módulo para integración calórica LNG del simulador HYSYS, basado en la metodología pinch [101], para calcular las curvas de las corrientes compuestas fría y caliente del proceso, como así también las utilidades fría y caliente que permiten satisfacer el balance global de energía. Allí, el objetivo consistió en simular, analizar, integrar energéticamente y mejorar la eficiencia del SPG propuesto.

Aquí se aplican a ese mismo proceso las técnicas desarrolladas en las secciones anteriores para la síntesis y optimización de la red de intercambio calórico del sistema. En primer lugar se aplican a un sistema basado en glicerina SPG y en la sección subsiguiente a un sistema basado en etanol SPE.

III.4.1 Red de intercambiadores de calor para sistemas procesadores de glicerina SPG con celda PEM

Según se mostró, las técnicas arriba descriptas, y particularmente la discretización del modelo, resultan útiles cuando el proceso posee corrientes que transfieren calor latente. Por otro lado, la cantidad de intercambiadores de calor resultante al adoptar la superestructura planteada por el modelo original es relativamente grande; mientras que si se adopta la superestructura surgida aplicando el método de la línea de operación MLO tal cantidad puede reducirse, en algunos casos, hasta menos de la mitad. Esto es importante debido a que cuando se discretiza el modelo, el número de "variables interiores" se multiplica por la cantidad de intercambiadores presentes en la superestructura. También se plantea el objetivo de

minimizar la demanda de utilidades en el sistema de manera de mantener la eficiencia obtenida en el capítulo anterior; para ello y en el marco de los costos, se plantea un costo fijo por unidad de 1 \$, un costo de coeficiente de área de 379.50 \$ m⁻² y un factor de escala de $\beta = 0.65$.

La Figura III.2—1 muestra el esquema del proceso con la unidad LNG que será reemplazada por la red de intercambiadores de calor en esta sección; la Tabla III.2-1 lista las especificaciones de las corrientes a integrar en el sistema procesador de glicerina SPG. Notar que el costo fijo de los intercambiadores es despreciable con respecto al de las utilidades, ya que se desea optimizar el sistema desde el punto de vista energético. El costo de inversión incluye el costo fijo y el costo según tamaño de los intercambiadores involucrados en la síntesis.

La Figura III.4—1 muestra la línea de operación del proceso y las etapas resultantes. La Tabla III.2-1 compara los resultados obtenidos con el modelo original y con el modelo que aplica el MLO discretizado.

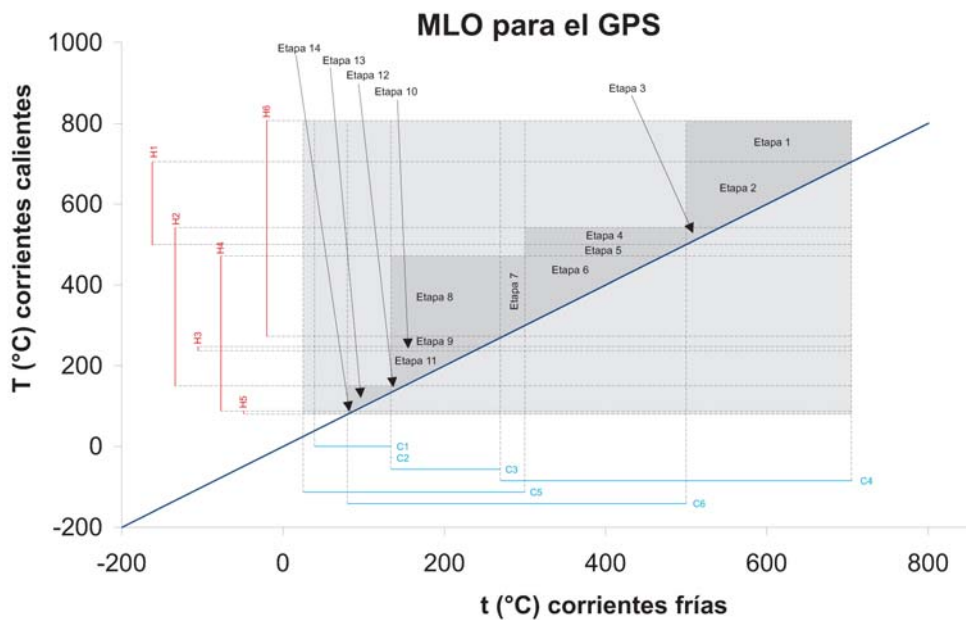


Figura III.4—1. Método de la línea de operación MLO para el SPG.

La Figura III.4—2 muestra la red de intercambio calórico resultante para el SPG. En ella se comparan los valores de área de transferencia para cada unidad obtenida con y sin discretización del modelo, denominadas allí "Área 1" y "Área 2", respectivamente. (Recuérdese que "sin discretizar" significa considerar solamente las temperaturas de entrada y salida de las corrientes en los intercambiadores).

Tabla III.4-1. Comparación de resultados entre modelo original y el modelo que aplica MLO discretizado.

| | Modelo original | Modelo aplicando MLO discretizado |
|---|-------------------|-----------------------------------|
| Costo de inversión en intercambiadores \$ | 1168.06 \$ | 844.06 |
| Costo anual de la utilidad caliente \$ | - \$ | - |
| Costo anual de la utilidad fría \$ | 5216.29 \$ | 5216.29 |
| Costo total | 6384.35 \$ | 6060.35 |

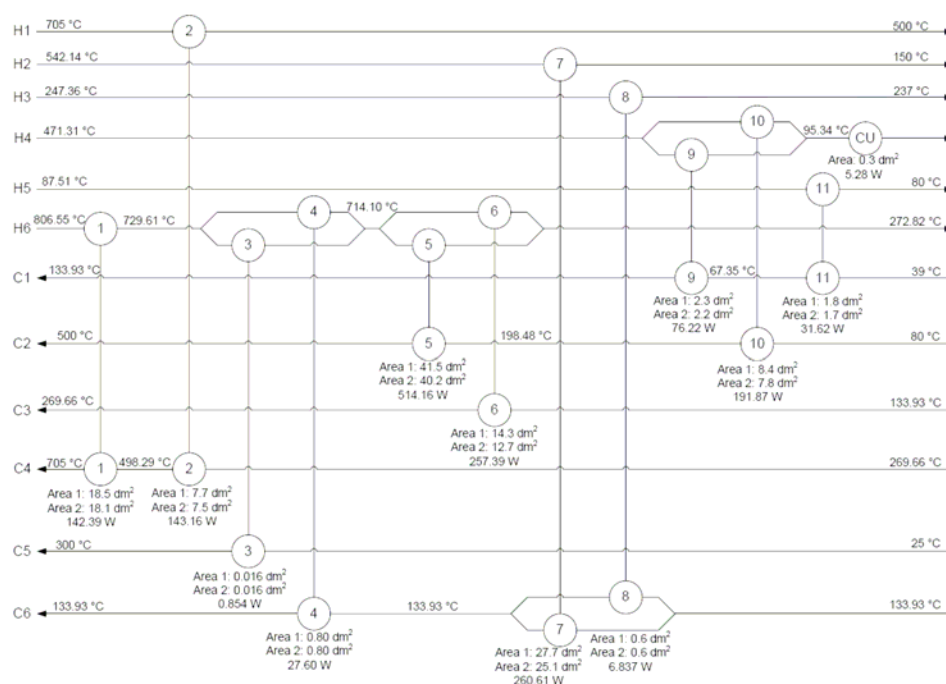


Figura III.4—2. Red de intercambio calórico del SPG. Comparación de áreas de transferencia estimadas con el modelo con y sin discretización del dominio de temperaturas.

Notar que para el escenario considerado (valores de costo propuestos) se requiere utilidad fría para enfriar una sola corriente caliente. Como se vio en el capítulo anterior las eficiencias están en función de las utilidades requeridas. El sistema conserva su eficiencia ya que el agua de enfriamiento que resulta de la síntesis es el valor que se ha calculado que el sistema necesita para operar en su máxima eficiencia.

III.4.2 Red de intercambiadores de calor para sistemas procesadores de etanol SPE con celda tipo PEM

La Figura III.4—3 muestra el método de la línea de operación MLO para el sistema procesador de etanol SPE. La Tabla III.4-2 compara la cantidad de intercambiadores que posee la superestructura del modelo original versus la surgida aplicando el MLO. Obsérvese en la Figura III.4—3 (resaltado en color negro) que aplicando el MLO la corriente caliente H2 y fría C3 no han quedado integradas energéticamente, es decir, no hay punto de contacto entre la región cuadrangular determinada por estas corrientes y la LO; consecuentemente, este par “huérfano” no aparece en las etapas listadas en la Tabla III.4-2. La metodología desarrollada propone agregar este par huérfano a las etapas que limitan con su región, que en este caso son las etapas 7, 8, 9, 10 y 11 (ver Figura III.4—3). Una vez agregado el par se resuelve el problema nuevamente, obteniéndose una solución con un nuevo par huérfano formado ahora por las corrientes H5 y C3, tal como se destaca en la Figura III.4—4. Al igual que antes, se debe agregar este par a las etapas vecinas a su región (ver Figura III.4—4 y Tabla III.4-3) y resolver nuevamente el problema. La solución que se obtiene no presenta pares huérfanos, por lo que se trata de la solución al problema de la síntesis

y optimización de la red de intercambio calórico del SPE, cuya representación se muestra en la Figura III.4—5. En ella también se compara el área de transferencia de cada intercambiador obtenida con el modelo discretizado (denominada "Área 1") y la obtenida con el modelo sin discretizar ("Área 2"). Notar también, que la cantidad de intercambiadores de la superestructura inicial del problema original posee 180 opciones de intercambiadores, mientras que la superestructura obtenida cuando se utiliza el MLO solo posee 45 opciones de intercambiadores.

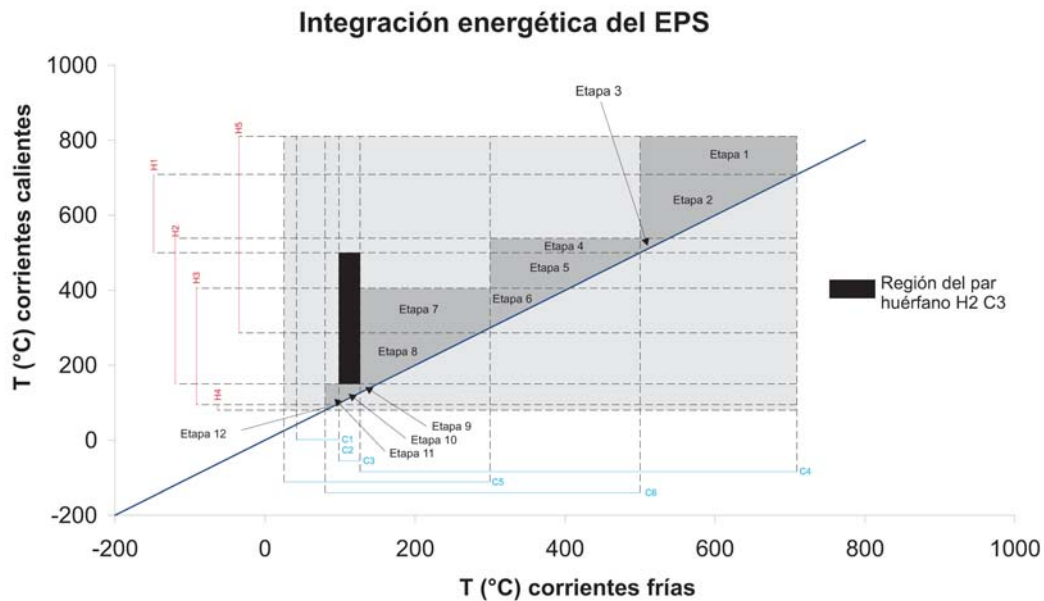


Figura III.4—3. Método de la línea de operación MLO donde se destaca la región del par huérfano de la primera solución obtenida y las etapas que lo limitan.

Al igual que para el SPG, notar que para el escenario considerado (valores de costo propuestos) se requiere utilidad fría para enfriar una sola corriente caliente. El sistema conserva su eficiencia ya que el agua de enfriamiento que resulta de la síntesis es el valor que se ha calculado que el sistema necesita para operar en su máxima eficiencia.

Tabla III.4-2. Número de intercambiadores según el modelo original y el modelo que aplica el MLO discretizado.

| Etapa | Corrientes involucradas | | Número de intercambiadores propuestos por etapa | |
|-------|----------------------------------|-------------------|---|----------------|
| | Modelo original | Modelo con MLO | Modelo original | Modelo con MLO |
| 1 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H5 C4 | 30 | 1 |
| 2 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H1 H5 C4 | 30 | 2 |
| 3 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H1 H2 H5 C4 | 30 | 3 |
| 4 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H1 H2 H5 C4 C6 | 30 | 6 |
| 5 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H2 H5 C4 C6 | 30 | 4 |
| 6 | H1 H2 H3 H4 H5 C1 C2 C3 C4 C5 C6 | H2 H3 H5 C4 C6 | 30 | 6 |
| 7 | - | H2 H3 H5 C4 C5 C6 | - | 9 |
| 8 | - | H2 H3 C4 C5 C6 | - | 6 |
| 9 | - | H3 C4 C5 C6 | - | 3 |
| 10 | - | H3 C2 C3 | - | 2 |
| 11 | - | H3 C1 C2 | - | 2 |
| 12 | - | H4 C1 | - | 1 |
| | | Total | 180 | 45 |

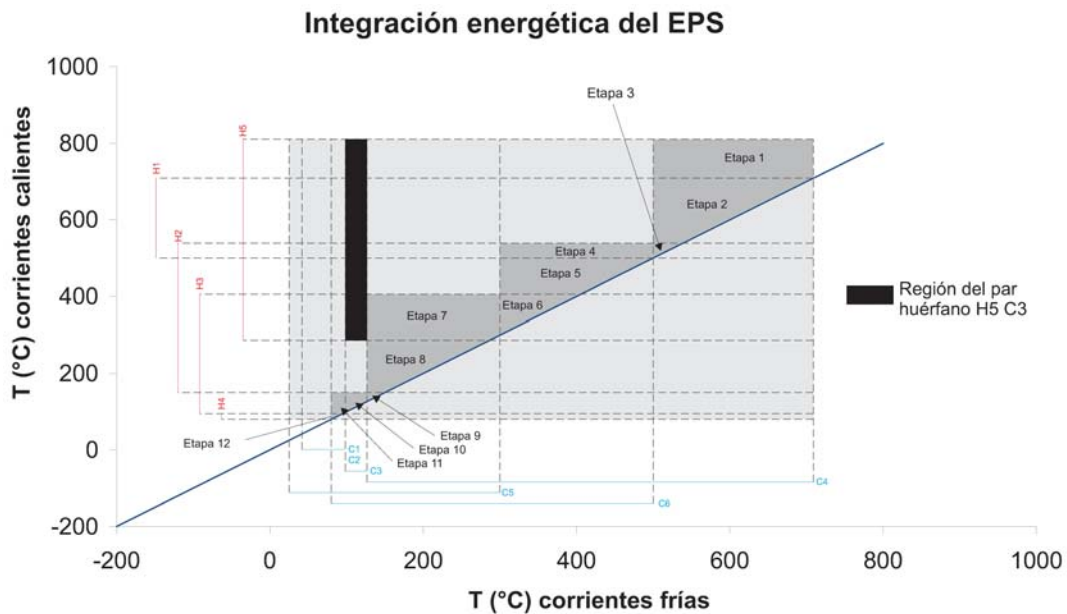


Figura III.4—4. Método de la línea de operación MLO donde se destaca la región del par huérfano de la segunda solución obtenida y las etapas que lo limitan.

Tabla III.4-3. Par huérfano de corrientes agregado a las etapas vecinas a su región (segundo agregado).

| Etapas | Corrientes involucradas | | Número de intercambiadores propuestos por etapa | |
|--------------|---|--|---|--|
| | Modelo con el MLO luego de agregar el primer par huérfano | Intercambios huérfanos agregados después de segunda solución | Modelo luego de agregar primer par huérfano | Modelo luego de agregar segundo par huérfano |
| 1 | H5 C4 | | 1 | 1 |
| 2 | H1 H5 C4 | | 2 | 2 |
| 3 | H1 H2 H5 C4 | | 3 | 3 |
| 4 | H1 H2 H5 C4 C6 | | 6 | 6 |
| 5 | H2 H5 C4 C6 | | 4 | 4 |
| 6 | H2 H3 H5 C4 C6 | | 6 | 6 |
| 7 | H2 H3 H5 C4 C5 C6 + (H2 C3) | H5 C3 | 10 | 11 |
| 8 | H2 H3 C4 C5 C6 + (H2 C3) | H5 C3 | 7 | 8 |
| 9 | H3 C4 C5 C6 + (H2 C3) | | 4 | 4 |
| 10 | H3 C2 C3 + (H2 C3) | | 3 | 3 |
| 11 | H3 C1 C2 + (H2 C3) | | 3 | 3 |
| 12 | H4 C1 | | 1 | 1 |
| Total | | | 50 | 52 |

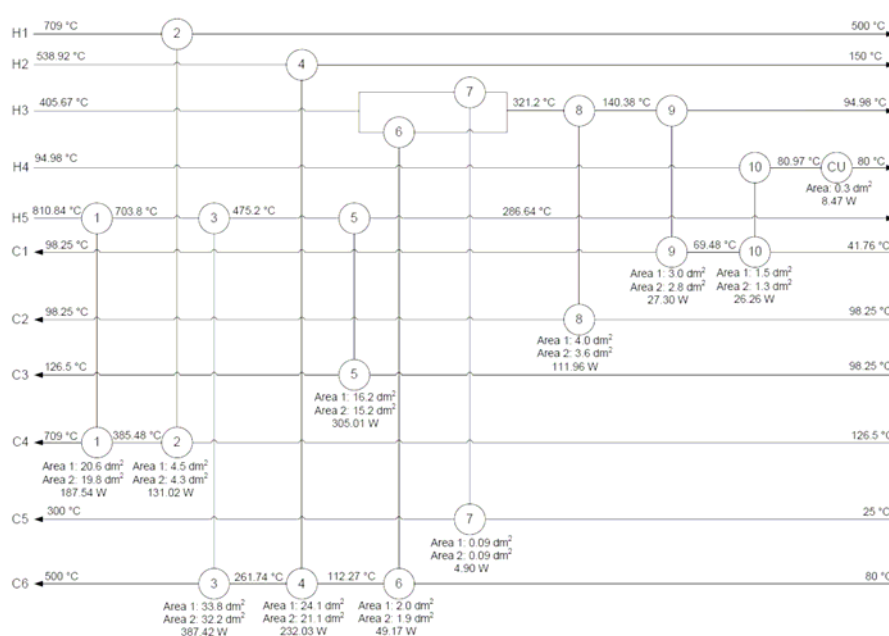


Figura III.4—5. Red de intercambio calórico del SPE. Comparación de áreas de transferencia estimadas con el modelo con y sin discretización del dominio de temperaturas.

III.5 Conclusiones

En este capítulo se ha sintetizado la red de intercambio calórico de los sistemas procesadores de glicerina SPG y etanol SPE con celda tipo PEM en base a modificaciones del modelo SYNHEAT desarrollado para tal propósito.

Una de las modificaciones consiste en el desarrollo de una nueva metodología iterativa de integración de corrientes basado en el método de la línea de operación. Se destaca que esta metodología es de aplicación general, y no específica por la temática particular tratada en esta Tesis. Esta característica la convierte en uno de las principales contribuciones de la misma.

La discretización del dominio de temperatura de las corrientes de proceso, y la consideración de la propiedad entalpía en lugar de la temperatura, permite un tratamiento más riguroso del problema de integración calórico cuando intervienen corrientes que transfieren calor latente.

Finalmente, para evitar infactibilidades relacionadas con valores que pueden adoptar las variables, en este capítulo se ha redefinido el parámetro ΔT^{\max} utilizado en el cálculo del ΔT_{\min} para el intercambio calórico entre corrientes calientes y frías del proceso.

Aplicando el método de la línea de operación se ha logrado reducir a menos de la mitad el número de variables involucradas en algunos problemas tratados. Mediante la discretización del dominio de temperatura de las corrientes se demuestra que en ciertos casos la diferencia con la aproximación lineal es ciertamente significativa.

III.6 Nomenclatura

| | |
|------------------------|--|
| area | área de intercambio de calor |
| Ca | coeficiente de costo del área |
| $\bar{C}_{Utilidades}$ | valor promedio de <i>CCU</i> y <i>CHU</i> |
| \bar{C} | valor promedio del costo del área |
| CCU | costo de la utilidad fría |
| CHU | costo de la utilidad caliente |
| CS | corriente fría |
| CF | costo fijo de los intercambiadores |
| cp | calor específico |
| e | e-ésimo elemento en el interior de una bifurcación |
| EI_k | cantidad de elementos en el interior de la estación k |
| $H_{i,k}$ | entalpía de la corriente caliente i al final de la estación k |
| $H_{j,k}$ | entalpía de la corriente fría j al final caliente de la estación k |
| H_{IN_i} | entalpía de entrada para la corriente caliente i |
| H_{IN_j} | entalpía de entrada para la corriente fría j |
| H_{OUT_i} | entalpía de salida de la corriente caliente i |
| H_{OUT_j} | entalpía de salida de la corriente fría j |
| HS | corriente caliente |
| $LMTD_{i,j,k}$ | diferencia media de temperaturas logarítmicas |
| LO | línea de operación |
| \dot{m} | flujo másico |
| MLO | método de la línea de operación |
| MW | peso molecular |
| N | número total de corrientes |

| | |
|----------------------|---|
| NOK | número total de etapas |
| $P_{C_{i,j,k}}$ | fracción de energía que una corriente fría j intercambia con una caliente i dependiendo de la cantidad de bifurcaciones en la etapa k |
| $Ph_{i,j,k}$ | fracción de energía que una corriente caliente i intercambia con una fría j dependiendo de la cantidad de bifurcaciones en la etapa k |
| $q_{i,j,k}$ | calor intercambiado entre la corriente caliente i y la fría j en la estación k |
| $q_{cu,i}$ | calor intercambiado entre la utilidad fría y la corriente caliente i |
| $q_{hu,i}$ | calor intercambiado entre la utilidad caliente y la corriente fría j |
| Q_{max} | límite superior para intercambio de energía |
| ST | {k k es una estación en la superestructura, $k=1,\dots,NOK$ } |
| TAC | costo total anual |
| $T_{i,k}$ | temperatura de la corriente caliente i al final de la estación k |
| $T_{j,k}$ | temperatura de la corriente fría j la final caliente de la estación k |
| T_{IN_i} | temperatura de entrada de la corriente caliente i |
| T_{IN_j} | temperatura de entrada de la corriente fría j |
| T_{OUT_i} | temperatura de salida de la corriente caliente i |
| T_{OUT_j} | temperatura de salida de la corriente fría j |
| $\Delta T_{Inicial}$ | parámetro del método de la línea de operación |
| $\Delta T_{i,j,k}$ | diferencia de temperatura para el par (i,j) en la estación k |
| ΔT^{max} | límite superior de las diferencias de temperatura |
| ΔT_{MIN} | mínima diferencia de temperatura |
| U | coeficiente global de transferencia de calor |
| \bar{U} | valor promedio del coeficiente global de transferencia de calor |

| | |
|-------------|---|
| $Y_{i,j,k}$ | variable binaria para el par (i,j) en la estación k |
| $Y_{cu,i}$ | variable binaria para el par utilidad fría y corriente caliente i |
| $Y_{hu,j}$ | variable binaria para el par utilidad caliente y corriente fría j |

Letras griegas

| | |
|---------|--|
| β | exponente del área en la ecuación de costo |
|---------|--|

Subíndices

| | |
|------|---|
| CU | utilidad fría |
| e | e-ésimo elemento en el interior de una bifurcación |
| horc | etiqueta para asignar si una corriente es fría o caliente |
| HU | utilidad caliente |
| IN | entrada |
| i | corriente caliente del proceso |
| j | corriente fría del proceso |
| k | índice para una estación $(1, \dots, N)$ y posición de una temperatura $(1, \dots, N+1)$ donde N es el número de estaciones en la superestructura |
| OUT | salida |

**CAPÍTULO IV . OPERACIÓN ÓPTIMA DE
SISTEMAS PROCESADORES DE GLICERINA Y
ETANOL Y SÍNTESIS ÓPTIMA DE SU RED DE
INTERCAMBIO CALÓRICO, INTEGRADOS A
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO
(SOFC).**

IV.1 Introducción

En este capítulo se aborda la operación óptima de sistemas procesadores de glicerina y etanol y la síntesis óptima de su red de intercambio calórico utilizando pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell SOFC*).

Actualmente el diseño de las celdas de combustible del tipo SOFC comprende dos tipos de configuraciones: planar y tubular. Una revisión bibliográfica sobre el modelado de celdas SOFC puede encontrarse en Janardhanan y Deutschmann [118]. Ni y col. [119] efectuaron un estudio paramétrico sobre celdas tipo SOFC que emplean biogas como combustible, evaluando la relación existente entre porosidad y su rendimiento (sobrepotenciales) a diferentes presiones y temperaturas. Yakabe y col. [120] desarrollaron un modelo matemático detallado para estudiar los perfiles de concentración y temperatura de los gases en el interior de la celda. Achenbach [121] efectuó simulaciones de celdas SOFC planares alimentadas con metano en base a modelos matemáticos tridimensionales, considerando la recirculación del gas de salida del ánodo y el flujo del combustible en su interior en co corriente y en contracorriente. Sus resultados muestran la distribución de concentraciones de los gases, las densidades de corriente en la celda y el perfil de temperatura desarrollado. Bhattacharyya y col. [122] presentaron un modelo dinámico de celda SOFC tubular a partir de observaciones de una celda industrial operando en diferentes escenarios. Barzi y col. [123] derivaron un modelo dinámico bidimensional para las celdas SOFC tubulares, considerando balances de masa, cantidad de movimiento y energía; el modelo tiene en cuenta los sobrepotenciales mediante un circuito eléctrico equivalente. Cimenti y Hill

[124] realizaron un análisis termodinámico de celdas SOFC alimentadas directamente con mezclas vaporizadas de agua/metano y de agua/etanol para determinar la región de formación de carbón en función de la cantidad de agua en la mezcla. Bove y col. [125] desarrollaron un modelo simplificado de una celda SOFC para reducir su complejidad matemática y facilitar el análisis del comportamiento de un sistema SOFC acoplado a un ciclo de potencia consistente en una turbina expansora; esto es, bombas, reformador, celda SOFC, compresores y turbina. Burbank Jr. y col. [126] desarrollaron configuraciones para operar la turbina del ciclo de potencia acoplado a temperatura estable por medio de turbinas con inyectores variables; el combustible en este caso se trata de gas natural. Cocco y Tola [127] simularon en el entorno ASPEN dos configuraciones del sistema SOFC; en un caso la celda se alimentó con la corriente de salida del reformador de combustible, mientras que en el otro caso se alimentó directamente el combustible sin su reformado previo. Se investigaron diferentes combustibles fijando las temperaturas de los reactores. Los resultados obtenidos mostraron ventajas y desventajas relativas de esas configuraciones, como así también el combustible más apropiado para cada una. Costamagna y col. [128] propusieron un modelo de celda SOFC considerando las limitaciones tecnológicas de los equipos intervinientes, como por ejemplo, la turbina acoplada a la celda SOFC. Petruzzi y col. [129] desarrollaron un modelo termo electroquímico de una celda SOFC para evaluar sus tiempos de puesta en marcha, la configuración de los *stacks* y la aislación requerida para operar en forma segura como unidad de potencia auxiliar en automóviles. Yi y col. [130] investigaron la utilización de metano humidificado en una celda SOFC acoplada a un ciclo de potencia y

analizaron la influencia de la presión, la relación metano/agua en la mezcla y el exceso de aire sobre la eficiencia del sistema.

Arteaga-Pérez y col. [131] efectuaron la simulación de un sistema procesador de etanol acoplado a una celda tipo SOFC. Para ello, primero analizaron el factor de utilización del combustible, la relación molar agua/etanol y la temperatura del reformador. Posteriormente, abordaron la síntesis de la red de intercambiadores de calor por medio de la metodología *pinch*. Este procedimiento es del tipo "cáscara de cebolla", ya que primeramente se resuelven las corrientes y equipos del proceso; posteriormente se fijan las condiciones operativas para abordar la síntesis de la red de intercambiadores de calor. Palazzi y col. [132] desarrollaron un modelo termo-económico del proceso, en base al cual efectuaron una optimización "secuencial", comenzando por las variables operativas del proceso y realizando, posteriormente, la integración energética para obtener rendimiento, dimensiones y costos del sistema; resulta un problema de optimización multiobjetivo, en donde en un gráfico de Pareto se representan los valores óptimos de eficiencia versus los económicos.

Debido a las altas temperaturas de operación de las celdas SOFC, Autissier y col. [133] desarrollaron un estudio económico de posibles diseños de las mismas, determinando relaciones costo-eficiencia para cada caso, utilizando gas natural como combustible. Santin y col. [134] efectuaron un análisis económico del empleo de metanol o kerosene para alimentar celdas SOFC planares y tubulares, acopladas a un turbina expansora. Si bien existen trabajos que estudian el proceso para luego sintetizar la red de intercambiadores de calor, notar que no existen estudios acerca de la síntesis y optimización del proceso global y de la red de

intercambiadores de calor realizados simultáneamente. Es más, se plantea una metodología para realizar la síntesis y optimización tanto del proceso como de la red simultáneamente. Así, en este capítulo, se propone un sistema de procesamiento que consta de un reformador de combustible, una celda tipo SOFC, un combustor, una turbina expansora, bombas de combustible, compresores de aire y la red de intercambiadores de calor del proceso. La Figura IV.1—1 muestra un esquema básico del proceso considerado.

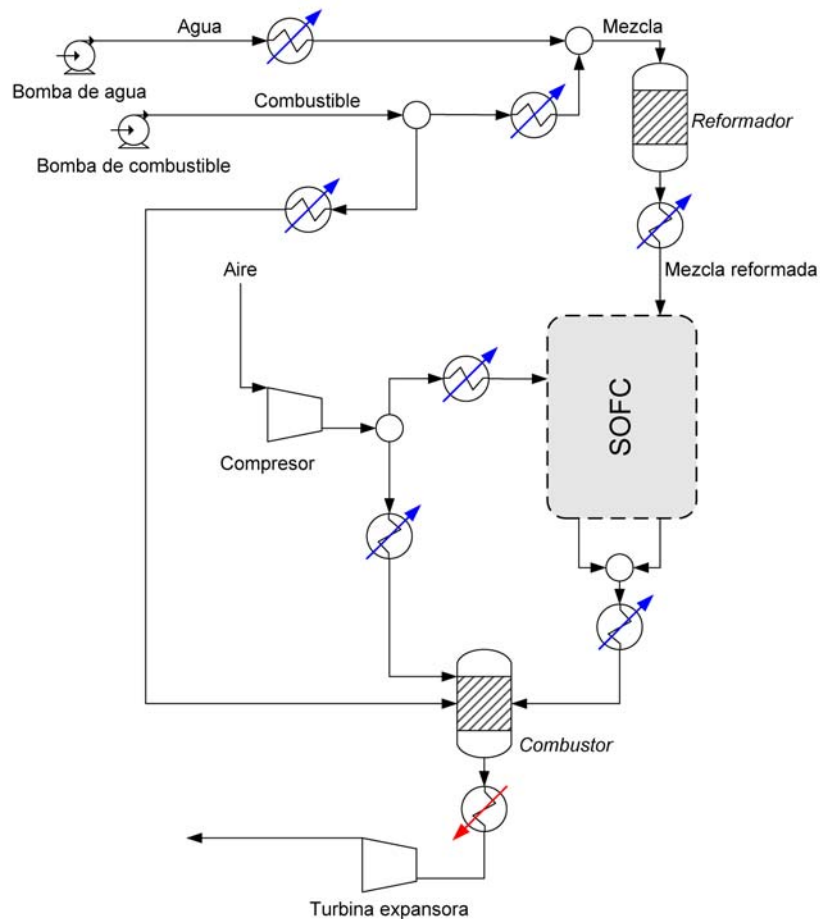


Figura IV.1—1. Esquema simplificado del proceso de producción de energía con combustibles líquidos por medio de una pila de combustible tipo SOFC.

Se propone resolver, *con criterios de óptimo*, la síntesis de la red de intercambiadores de calor *simultáneamente* con la determinación de las

condiciones de operación del proceso. De esta forma se evita recurrir al tradicional esquema de resolución tipo “cáscara de cebolla” para problemas de esta naturaleza, tal como se aplicó en el capítulo anterior para la síntesis de la red de intercambiadores de calor del sistema procesador de combustible SPC acoplado a una celda tipo PEM.

Seguidamente, se presenta el modelo matemático que representa el proceso de obtención de energía utilizando una celda de combustible tipo SOFC y el modelo de la red de intercambiadores de calor acoplada. En base a ellos, se formula el problema de optimización a resolver. Posteriormente se explica la metodología de resolución propuesta y se mencionan algunos aspectos numéricos de la resolución. Luego se presentan y discuten los resultados obtenidos empleando alternativamente etanol o glicerina como combustible. Finalmente se resumen las conclusiones obtenidas.

IV.2 Modelo

Previamente a la derivación del modelo del proceso investigado, se presenta brevemente el esquema conceptual de modelado propuesto.

En la Figura IV.2—1 se presenta un esquema de una porción de un proceso dado, consistente en dos unidades de reacción en serie y sus corrientes de proceso no integradas energéticamente, cuyos requerimientos energéticos son satisfechos por un intercambiador de calor. $C_{r,j}$ representa una corriente r en el estado j , que en adelante para brevedad se refiere como corriente-estado. Cada estado tiene asociado un vector cuyas componentes son los valores de las variables entalpía, composición y presión (llamadas “principales”) y de las variables temperatura y presión parcial de los componentes (llamadas “derivadas” o dependientes de las

principales). $Q_{p,m,n}$ representa el calor intercambiado por la corriente p cuando pasa de un estado inicial m a otro n . Notar que en la Figura IV.2—1 las variables identificadas con "*" son las variables dependientes de las variables principales que se identifican con "-". En el rango de presión investigado, a los efectos del cálculo de la entalpía se asume comportamiento de gas ideal. No obstante, se tiene en cuenta la presión para calcular el punto de burbuja.

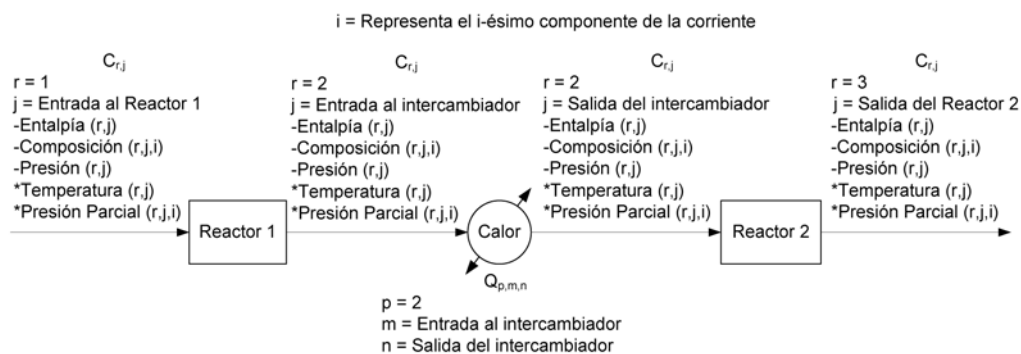


Figura IV.2—1. Esquema conceptual de modelado. Definición de las corrientes como estados del sistema.

La presencia de la unidad de proceso "Reactor 1" determina que existan dos corrientes, la 1 y la 2 (ya que allí cambia la composición química); de la misma manera, la presencia del "Reactor 2" determina la existencia de la corriente 3 (ya que la corriente 2 cambia de composición química al pasar por esa unidad de proceso). Por su parte, la presencia de una unidad de transferencia de calor (no reaccionante ni de transferencia de masa) determina que la corriente 2 tenga dos estados posibles, el estado "entrada al intercambiador" y el estado "salida del intercambiador".

El proceso particular investigado en este capítulo se representa ahora en la Figura IV.2—2 en términos del concepto de estados del sistema.

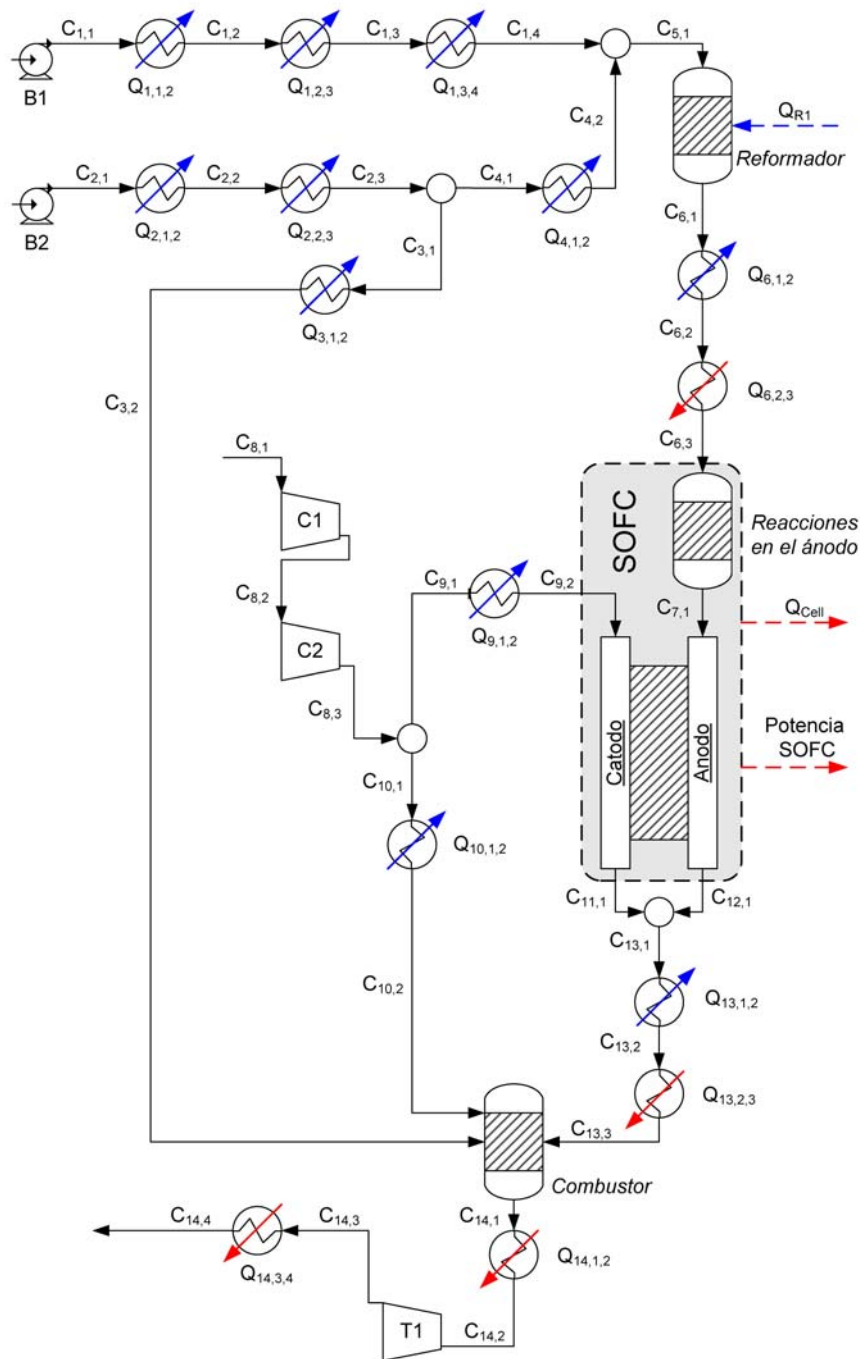


Figura IV.2—2. Representación de las corrientes del sistema de generación de potencia utilizando combustible líquido por medio de celda tipo SOFC.

En ella, B1 y B2 son las bombas de agua y combustible, respectivamente; C1 y C2 son los compresores en serie que envían aire al

combustor. T1 es una turbina expansora accionada por los gases de salida del combustor.

Tabla IV.2-1. Corrientes del proceso y su estado en el sistema

| Corriente | Descripción |
|-------------------|--|
| C _{1,1} | Agua pura alimentada al sistema |
| C _{1,2} | Agua a la temperatura de saturación |
| C _{1,3} | Vapor a la temperatura de saturación |
| C _{1,4} | Vapor de agua sobrecalentado |
| C _{2,1} | Combustible puro alimentado al sistema |
| C _{2,2} | Combustible a la temperatura de saturación |
| C _{2,3} | Vapor de combustible a la temperatura de saturación |
| C _{3,1} | Vapor de combustible a la temperatura de saturación alimentado al combustor |
| C _{3,2} | Vapor de combustible alimentado al combustor |
| C _{4,1} | Vapor de combustible a la temperatura de saturación alimentado al reformador |
| C _{4,2} | Vapor de combustible alimentado al reformador |
| C _{5,1} | Mezcla agua/combustible alimentada al reformador |
| C _{6,1} | Gases de salida del reformador |
| C _{6,2} | Gases de salida del reformador |
| C _{6,3} | Gases de salida del reformador que ingresan a la celda |
| C _{7,1} | Gases de salida del reformador alimentados al ánodo |
| C _{8,1} | Aire que ingresa al sistema |
| C _{8,2} | Aire que sale primer compresor C1 |
| C _{8,3} | Aire que sale del segundo compresor C2 |
| C _{9,1} | Aire alimentado al cátodo de la SOFC |
| C _{9,2} | Aire alimentado al cátodo de la SOFC |
| C _{10,1} | Aire alimentado al combustor |
| C _{10,2} | Aire alimentado al combustor |
| C _{11,1} | Gases de salida del cátodo |
| C _{12,1} | Gases de salida del ánodo |
| C _{13,1} | Gases de salida de la SOFC alimentados al combustor |
| C _{13,2} | Gases de salida de la SOFC alimentados al combustor |
| C _{13,3} | Gases de salida de la SOFC alimentados al combustor |
| C _{14,1} | Gases de salida del combustor |
| C _{14,2} | Gases de salida del combustor |
| C _{14,3} | Gases de salida de la turbina expansora T1 |
| C _{14,4} | Gases de salida de la turbina expansora T1 |

Las bombas y compresores elevan la presión de líquidos y aire a la presión de funcionamiento del sistema. La turbina expansora expulsa los gases a la presión atmosférica.

La Tabla IV.2-1 lista las corrientes de proceso y sus estados en correspondencia con la Figura IV.2—2. La Tabla IV.2-2 detalla los calores (requerimientos energéticos) que intervienen en el cambio de los estados de las corrientes del sistema.

Tabla IV.2-2. Requerimientos energéticos del sistema. Calores intervinientes en el cambio de los estados de las corrientes del sistema.

| Calores | |
|---------------------|--|
| Nombre | Descripción |
| Q ₁₋₁₋₂ | Calor para calentar agua líquida |
| Q ₁₋₂₋₃ | Calor para el cambio de fase del agua |
| Q ₁₋₃₋₄ | Calor para calentar el vapor de agua |
| Q ₂₋₁₋₂ | Calor para calentar el combustible líquido |
| Q ₂₋₂₋₃ | Calor para el cambio de fase del combustible |
| Q ₃₋₁₋₂ | Calor para calentar el vapor de combustible |
| Q ₄₋₁₋₂ | Calor para calentar el vapor del combustible |
| Q ₆₋₁₋₂ | Calor para calentar los gases del reformador |
| Q ₆₋₂₋₃ | Enfriado de los gases del reformador |
| Q ₉₋₁₋₂ | Calor para calentar el aire alimentado a la celda |
| Q ₁₀₋₁₋₂ | Calor para calentar el aire alimentado al combustor |
| Q ₁₃₋₁₋₂ | Calor para calentar los gases de salida de la celda |
| Q ₁₃₋₂₋₃ | Enfriado de los gases de la celda |
| Q ₁₄₋₁₋₂ | Calor de los gases de salida del combustor que ingresan a la turbina |
| Q ₁₄₋₃₋₄ | Calor los de gases de salida de la turbina |
| Q _{Cell} | Calor disipado por la celda |
| Q _{R1} | Calor suministrado al reformador |

En la Figura IV.2—2, los requerimientos de calefacción se indican con flecha apuntando hacia arriba en el intercambiador y los de enfriamiento en flecha apuntando hacia abajo en el intercambiador. Nótese que el subsistema conformado por dos intercambiadores de calor, responsable de satisfacer los requerimientos energéticos Q_{6,1,2} y Q_{6,2,3}, puede actuar alternativamente como enfriador o calefactor conforme la corriente de proceso involucrada sea caliente o fría, respectivamente; esto es, la temperatura que debe alcanzar tal corriente aguas arriba y aguas abajo determina si el subsistema debe actuar como enfriador o calefactor,

anulando uno u otro intercambiador según corresponda. Cabe una explicación análoga para el subsistema responsable de satisfacer los requerimientos energéticos Q_{13-1-2} y Q_{13-2-3} . Una descripción más detallada sobre aspectos del modelado de este subsistema se presentará en la sección IV.2.7 .

IV.2.1 Estimación de las variables en los estados

Las expresiones para calcular las entalpías en cada estado del sistema dependen del estado de agregación de las corrientes.

- *Entalpía de líquido puro:*

La temperatura de saturación T_s del compuesto l se calcula implícitamente mediante la ecuación de Antoine:

$$\text{Log}(P_{total}) = \frac{\alpha_{A,l} + \alpha_{B,l}}{\alpha_{C,l} + T_s} + \alpha_{D,l} \cdot \text{Log}(T_s) + \alpha_{E,l} \cdot (T_s)^{\alpha_{F,l}} \quad (\text{IV.1})$$

donde P_{total} es la presión a la que se encuentra el líquido; los coeficientes α son los correspondientes a la ecuación de Antoine.

La entalpía del líquido puro $H_{l,i}$ se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

$$H_{l,i} = H_{v,i} - \Delta H_{vap,i} - \Delta H_{liq,i} \quad (\text{IV.2})$$

donde H_v es la entalpía de vapor del compuesto l a la temperatura de saturación T_s , $\Delta H_{vap,i}$ es el calor latente de vaporización y $\Delta H_{liq,i}$ es el calor sensible para elevar la temperatura del compuesto l hasta su temperatura de saturación T_s . H_v , $\Delta H_{vap,i}$, $\Delta H_{liq,i}$ se estiman mediante las correlaciones (IV.3), (IV.4) y (IV.5), respectivamente:

$$Hv_i \cdot 1000 = \Delta H_{form,i} + \beta_{A,i} \cdot (Ts_i - T_{ref}) + \frac{\beta_{B,i} \cdot (Ts_i^2 - T_{ref}^2)}{2} + \frac{\beta_{C,i} \cdot (Ts_i^3 - T_{ref}^3)}{3} + \frac{\beta_{D,i} \cdot (Ts_i^4 - T_{ref}^4)}{4} + \frac{\beta_{E,i} \cdot (Ts_i^5 - T_{ref}^5)}{5} \quad (IV.3)$$

$$\Delta H_{Vap,i} \cdot 1000 = e^{\text{Log}(\delta_{A,i}) + \text{Log}\left(1 - \frac{Ts_i}{T_{C,i}}\right) \cdot \delta_{B,i} + \delta_{C,i} \cdot \frac{Ts_i}{T_{C,i}} + \delta_{D,i} \cdot \left(\frac{Ts_i}{T_{C,i}}\right)^2 + \delta_{E,i} \cdot \left(\frac{Ts_i}{T_{C,i}}\right)^3} \quad (IV.4)$$

$$\Delta H_{Liq,i} \cdot 1000 = \phi_{A,i} \cdot (Ts_i - T_i) + \frac{\phi_{B,i} \cdot (Ts_i^2 - T_i^2)}{2} + \frac{\phi_{C,i} \cdot (Ts_i^3 - T_i^3)}{3} + \frac{\phi_{D,i} \cdot (Ts_i^4 - T_i^4)}{4} + \frac{\phi_{E,i} \cdot (Ts_i^5 - T_i^5)}{5} \quad (IV.5)$$

donde $\beta_{d,i}$, $\delta_{d,i}$ y $\phi_{d,i}$ son coeficientes, donde el subíndice d indica el nombre del coeficiente en la correlación y el subíndice i el nombre del compuesto al cual se calcula la propiedad. $\Delta H_{form,i}$ es la entalpía de formación del compuesto puro i a la temperatura de referencia T_{ref} .

- *Entalpía de mezcla gaseosa:*

La mayoría de las corrientes gaseosas del proceso, excepto vapor de agua y combustible vaporizado, son mezclas de compuestos y no compuestos puros como las corrientes líquidas del punto anterior.

La entalpía de una corriente gaseosa se calcula como el promedio ponderado de la entalpía de cada componente puro de la mezcla.

La entalpía del componente i en la corriente gaseosa s ($Hv_{i,s}$) se calcula en función de la entalpía de formación del compuesto puro i a la temperatura de referencia T_{ref} ($\Delta H_{form,i}$) mediante la siguiente correlación:

$$Hv_{i,s} \cdot 1000 = \Delta H_{form,i} + \beta_{A,i} \cdot (T_s - T_{ref}) + \frac{\beta_{B,i} \cdot (T_s^2 - T_{ref}^2)}{2} + \frac{\beta_{C,i} \cdot (T_s^3 - T_{ref}^3)}{3} + \frac{\beta_{D,i} \cdot (T_s^4 - T_{ref}^4)}{4} + \frac{\beta_{E,i} \cdot (T_s^5 - T_{ref}^5)}{5} \quad (IV.6)$$

La entalpía media de la corriente s , Hvm_s , se calcula mediante la relación:

$$Hvm_s = \frac{\sum_i F_{i,s} \cdot H_{i,s}}{3600} \quad (IV.7)$$

donde $F_{i,s}$ es el flujo molar del componente i en la mezcla s .

IV.2.2 Presión parcial de las corrientes

La presión parcial P_i de un componente i se calcula mediante la siguiente relación:

$$P_i = P_{total} \cdot y_i \quad (IV.8)$$

donde P_{total} es la presión total de la corriente e y_i es la fracción molar del componente i .

IV.2.3 Reacciones en el reformador

Las reacciones que ocurren en el reformador dependen del combustible utilizado. En este capítulo se adopta el esquema reacciones de reformado de etanol propuesto por Francesconi y col. [9] y el de reformado de glicerina propuesto por Hirai y col. [85]. El reformador se modela como un reactor de equilibrio que opera isotérmicamente.

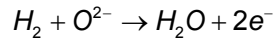
IV.2.4 Modelo de celda de combustible

La derivación del modelo de celda de combustible de óxido sólido SOFC que se considera aquí se basa en hipótesis de modelado propuestas en trabajos previos [9],[92].

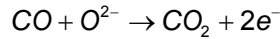
Los componentes que se alimentan a la celda SOFC son los que resultan del reformado con vapor del combustible. Independientemente del combustible utilizado, la corriente de entrada al ánodo se supone compuesta de H_2 , H_2O , CO , CO_2 y CH_4 , cuyas cantidades relativas sí

dependen del combustible, tal como se analizará más adelante. Por otro lado, la corriente que se alimenta al cátodo es aire, esto es, aire N_2 y O_2 .

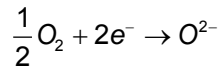
De esta manera, el cátodo y el ánodo se consideran separadamente. A fin de representar la electro-oxidación de H_2 y CO simultáneamente, aquí se propone modelar la celda SOFC como dos celdas en paralelo. Se asume que en el ánodo de la primera de ellas ocurre la electro-oxidación de H_2 :



y en el ánodo de la segunda la electro-oxidación de CO :

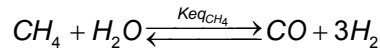


Mientras que en el cátodo de ambas celdas ocurre la siguiente reducción:



Se consideran además las siguientes reacciones en equilibrio a la temperatura de operación de la celda T_{SOFC} :

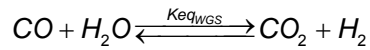
Reformado de CH_4 :



$$Keq_{CH_4} = e^{-20.5524066561497 - \frac{22920.5704623740}{T_{SOFC}} + 7.19464648256381 \cdot \log(T_{SOFC}) - 2.949435169027447 \cdot e^{-3} \cdot T_{SOFC}}$$

(IV.9)

Reacción *water gas shift* WGS:



$$Keq_{WGS} = e^{-12.1076145132597 + \frac{5318.6900733759}{T_{SOFC}} + 1.01205013347432 \cdot \log(T_{SOFC}) + 1.1436727864308 \cdot e^{-4} \cdot T_{SOFC}}$$

(IV.10)

donde Keq_{CH_4} y Keq_{WGS} son las respectivas constantes de equilibrio.

El potencial normal reversible E^0 de una reacción electroquímica se define como:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{ne \cdot Fa} \quad (\text{IV.11})$$

donde ΔG^0 es el cambio de la energía libre de Gibbs (J mol^{-1}) en condiciones normales de P y T ; ne es el número de electrones que intervienen en la reacción y Fa es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}).

Por otro lado se tiene que:

$$\Delta G_{Rx}^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \Delta G_{fi}^0 \quad (\text{IV.12})$$

donde Rx es la reacción de interés; i es un reactivo de la reacción, y ΔG_{fi}^0 es el cambio de la energía libre de Gibbs de formación del compuesto i .

La ecuación de Van't Hoff para obtener el valor de ΔG^0 de la reacción Rx a la temperatura de operación de la celda T_{SOFC} y a la temperatura de referencia T^* es:

$$\frac{\Delta G_{Rx, T_{SOFC}}^0}{T_{SOFC}} = \frac{\Delta G_{Rx}^0}{T^*} + \int_{T^*}^{T_{SOFC}} -\frac{\Delta H_{Rx, T}^0}{(T_{SOFC})^2} \cdot dT \quad (\text{IV.13})$$

El potencial reversible $E_{RevCelda1}$ y $E_{RevCelda2}$ de celda en función de la concentración de reactivos y productos se calcula como sigue:

$$E_{RevCelda1} = E_{RevCelda1}^0(T_{SOFC}) + \frac{R_g T_{SOFC}}{2Fa} \left[\ln(p_{H_2, E7-1}^*) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2, E9-2}^*) - \ln(p_{H_2O, E12-1}^*) \right] \quad (\text{IV.14})$$

$$E_{RevCelda2} = E_{RevCelda2}^0(T_{SOFC}) + \frac{R_g T_{SOFC}}{2Fa} \left[\ln(p_{CO, E7-1}^*) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2, E9-2}^*) - \ln(p_{CO_2, E12-1}^*) \right] \quad (\text{IV.15})$$

donde $E_{RevCelda1}^0(T_{SOFC})$ y $E_{RevCelda2}^0(T_{SOFC})$ son los potenciales reversibles calculados a partir de (IV.11), (IV.12) y (IV.13). R_g es la constante

universal de los gases ($8314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). $p_{H_2,E7-1}^*$, $p_{H_2O,E12-1}^*$ y $p_{O_2,E9-2}^*$ son las presiones parciales de H_2 y H_2O en el ánodo y de O_2 en el cátodo, respectivamente, en la primer celda; $p_{CO,E7-1}^*$, $p_{CO_2,E12-1}^*$ y $p_{O_2,E9-2}^*$ son las presiones parciales de CO y CO_2 en el ánodo y de O_2 en el cátodo, respectivamente, de la segunda celda.

Los sobrepotenciales de activación, de concentración y óhmicos se agrupan en un único parámetro: $\gamma = 0.2$ volts, valor típico para este tipo de celdas [119],[135].

El factor de utilización de H_2 y CO en el ánodo (Fu_{H_2} y Fu_{CO} , respectivamente) se fija en 0.8; mientras que el del O_2 en el cátodo en 0.5 [131].

La potencia producida por la celda Pot_{SOFC} se calcula según:

$$Pot_{SOFC} = (E_{RevCelda1} - \gamma) \cdot I_{Celda1} + (E_{RevCelda2} - \gamma) \cdot I_{Celda2} \quad (IV.16)$$

donde la corriente I de cada celda viene dada por:

$$I_{Celda1} = Fa \cdot ne \cdot Fu_{H_2} \cdot F_{H_2,C7-1} \quad (IV.17)$$

$$I_{Celda2} = Fa \cdot ne \cdot Fu_{CO} \cdot F_{CO,C7-1} \quad (IV.18)$$

$F_{H_2,C7-1}$ y $F_{CO,C7-1}$ son los flujos de entrada de H_2 y CO al ánodo de cada celda, y $ne = 2$ para ambas.

El calor disipado por la celda Q_{SOFC} se calcula mediante:

$$Q_{SOFC} = Hvm_{C_{11-1}} - Hvm_{C_{9-2}} + Hvm_{C_{12-1}} - Hvm_{C_{6-3}} + Pot_{SOFC} \quad (IV.19)$$

donde $Hvm_{C_{11-1}}$ y $Hvm_{C_{9-2}}$ son las entalpías a la salida y entrada del cátodo, respectivamente; mientras que $Hvm_{C_{12-1}}$ y $Hvm_{C_{6-3}}$ son las correspondientes al ánodo.

IV.2.5 Combustor

El combustor ha sido modelado de manera de suministrar la energía necesaria para funcionar como una utilidad caliente del sistema.

El combustor quema los gases de salida del ánodo y del cátodo y, eventualmente, una cantidad extra de combustible vaporizado. En caso de ser necesario, ésta última proporciona el calor adicional para satisfacer los requerimientos energéticos del sistema.

Para aprovechar los gases exhaustos, a la salida del combustor se dispone una turbina conectada a dos compresores, los que comprimen la corriente de aire necesaria para la combustión y para los procesos electroquímicos de la celda. Este arreglo turbina-compresores entrega una potencia extra, aumentando la eficiencia global neta del sistema.

Se asume comportamiento isoentrópico para las bombas, compresores y turbinas del sistema, cuyas corrientes de entrada y salida quedan caracterizadas por los estados de las mismas.

Toda cantidad de calor transferida en el proceso se calcula mediante la diferencia de los valores entálpicos de los estados de la corriente a la salida y entrada de un equipo. La Figura IV.2—2 identifica las posibles situaciones de intercambio calórico del proceso.

IV.2.6 Integración energética acoplada al modelo

Las ecuaciones que modelan la integración energética del proceso completo son las introducidas en el capítulo anterior (sección III.3.2.1) para la integración energética del sistema *posterior* a la optimización de las variables operativas. En aquel capítulo, los estados de las corrientes de entrada y salida de las unidades de reacción son datos para el problema de

integración energética (valores que resultan de la optimización previa). Aquí, los estados de las corrientes de entrada y salida de las unidades de reacción son variables de decisión del problema de optimización.

De esta manera, se debe acoplar el modelo de integración energética desarrollado en el capítulo anterior con el modelo desarrollado aquí sin más que liberar los estados de entrada y salida de las corrientes, e incorporar las relaciones de vínculos entre las variables de ambos modelos. Sin pérdida de generalidad, las temperaturas de una corriente en cada etapa en el modelo *de integración* se estiman mediante una relación lineal deducida a partir de las variables temperatura y entalpía de los estados de entrada y salida de la corriente en cuestión pero del modelo del "proceso". Se utilizan las expresiones lineales (III.51) y (III.52) del capítulo anterior.

IV.2.7 Aspectos de modelado del intercambio energético

Considérese la porción del esquema de representación de los estados del sistema de la Figura IV.2—2 que se muestra en la Figura IV.2—3

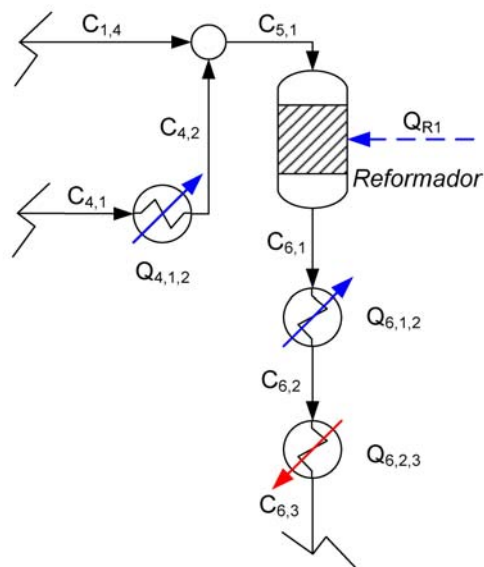


Figura IV.2—3. Porción del proceso de la Figura IV.2—2.

La corriente de salida del reformador C_6 , inicialmente supuesta fría (estado $C_{6,1}$), recibe (o no) una cantidad de calor $Q_{6,1,2}$ para alcanzar el estado $C_{6,2}$ (o bien conservar el estado $C_{6,1}$). Nótese que esta corriente no puede actuar como una corriente caliente en este "tramo". Si la corriente recibe calor ($Q_{6,1,2} > 0$), el modelo reconoce la existencia de tal intercambio pero ignora el siguiente ($Q_{6,2,3} = 0$). Ahora bien, si tal corriente no recibió calor, es decir que conservó el estado $C_{6,1}$ ($Q_{6,1,2} = 0$), cede (o no) una cantidad de calor $Q_{6,2,3}$ en el siguiente intercambiador para alcanzar el estado $C_{6,3}$ (o bien conservar el estado $C_{6,1}$). Nótese que esta corriente no puede actuar como una corriente fría en este "tramo". Si la corriente cede calor ($Q_{6,2,3} < 0$), el modelo reconoce la existencia de tal intercambio pero ignora el anterior ($Q_{6,1,2} = 0$). Notar que, a los fines del modelado, estos dos "tramos" de corriente se encuentran en serie y sólo una de ellos o ninguno intercambiará calor en el resultado final de la optimización. Esto se debe a que desde el punto de vista energético es prohibitivo elevar y reducir sucesivamente el nivel energético de una corriente.

La Tabla IV.2-3 muestra las corrientes frías y calientes de proceso a integrar energéticamente y la temperatura y entalpía de sus estados. Esta matriz es la fuente de información requerida para sintetizar la red de intercambiadores de calor, según se procedió en la sección III.2 del capítulo anterior. La diferencia con aquélla es que aquí los elementos de la tabla son variables de decisión del problema.

Tabla IV.2-3. Corrientes frías y calientes del proceso a integrar energéticamente.

| Corriente a integrar | T _{ENTRADA} | T _{SALIDA} | H _{ENTRADA} | H _{SALIDA} |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Fría Q ₁₋₁₋₂ | T _{C_{1,1}} | T _{C_{1,2}} | H _{C_{1,1}} | H _{C_{1,2}} |
| Fría Q ₁₋₂₋₃ | T _{C_{1,2}} | T _{C_{1,3}} | H _{C_{1,2}} | H _{C_{1,3}} |
| Fría Q ₁₋₃₋₄ | T _{C_{1,3}} | T _{C_{1,4}} | H _{C_{1,3}} | H _{C_{1,4}} |
| Fría Q ₂₋₁₋₂ | T _{C_{2,1}} | T _{C_{2,2}} | H _{C_{2,1}} | H _{C_{2,2}} |
| Fría Q ₂₋₂₋₃ | T _{C_{2,2}} | T _{C_{2,3}} | H _{C_{2,2}} | H _{C_{2,3}} |
| Fría Q ₃₋₁₋₂ | T _{C_{3,1}} | T _{C_{3,2}} | H _{C_{3,1}} | H _{C_{3,2}} |
| Fría Q ₄₋₁₋₂ | T _{C_{4,1}} | T _{C_{4,2}} | H _{C_{4,1}} | H _{C_{4,2}} |
| Fría Q _{R1} | T _{C_{5,1}} | T _{C_{6,1}} | H _{C_{5,1}} | H _{C_{6,1}} |
| Fría Q ₆₋₁₋₂ | T _{C_{6,1}} | T _{C_{6,2}} | H _{C_{6,1}} | H _{C_{6,2}} |
| Fría Q ₉₋₁₋₂ | T _{C_{9,1}} | T _{C_{9,2}} | H _{C_{9,1}} | H _{C_{9,2}} |
| Fría Q ₁₀₋₁₋₂ | T _{C_{10,1}} | T _{C_{10,2}} | H _{C_{10,1}} | H _{C_{10,2}} |
| Fría Q ₁₃₋₁₋₂ | T _{C_{13,1}} | T _{C_{13,2}} | H _{C_{13,1}} | H _{C_{13,2}} |
| Caliente Q ₆₋₂₋₃ | T _{C_{6,2}} | T _{C_{6,3}} | H _{C_{6,2}} | H _{C_{6,3}} |
| Caliente Q _{cell} | T _{C_{6,3}} | T _{C_{12,1}} | H _{C_{6,3}} | H _{C_{12,1}} |
| Caliente Q ₁₃₋₂₋₃ | T _{C_{13,2}} | T _{C_{13,3}} | H _{C_{13,2}} | H _{C_{13,3}} |
| Caliente Q ₁₄₋₁₋₂ | T _{C_{14,1}} | T _{C_{14,2}} | H _{C_{14,1}} | H _{C_{14,2}} |
| Caliente Q ₁₄₋₃₋₄ | T _{C_{14,3}} | T _{C_{14,4}} | H _{C_{14,3}} | H _{C_{14,4}} |

IV.2.8 Potencia y eficiencia globales netas del proceso.

La potencia total neta generada por el sistema está dada por:

$$Pot_{Sistema} = Pot_{SOFC} - Pot_{Bombas} - Pot_{Compresores} - \frac{UC}{0.95} - \frac{UF}{25} \quad (IV.20)$$

donde Pot_{SOFC} , Pot_{Bombas} , y $Pot_{Compresores}$ es la potencia generada por la celda SOFC, la requerida por las bombas y la requerida por los compresores, respectivamente; UC y UF representan las utilidades frías y calientes.

La eficiencia neta del sistema basada en el poder calorífico inferior del combustible LHV está dada por:

$$\eta_{Sistema}^{LHV} = \frac{Pot_{Sistema}}{LHV_{combustible} (F_{Combustible, C_{3,2}} + F_{Combustible, C_{5,1}})} \quad (IV.21)$$

donde $F_{Combustible,C_3-1}$ y $F_{Combustible,C_3-2}$ es el flujo de combustible alimentado al reformador y al combustor, respectivamente.

IV.2.9 Formulación del modelo de optimización

El modelo de optimización para la síntesis simultánea de un sistema de reformado de combustible para alimentar una celda de combustible de óxido sólido acoplado a un ciclo de potencia, su integración energética y la determinación del número de intercambiadores de calor puede formularse como un problema de programación matemática mixto entero no lineal *MINLP* de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \text{Max } \eta_{Sistema}^{LHV} \\ & \text{sujeto a} \\ & f(x) + g(z) = b \\ & L \leq x \leq U \\ & z = \{0, 1\} \end{aligned} \tag{IV.22}$$

donde $f(x)$ y $g(z)$ representan las restricciones del problema (todas las ecuaciones planteadas a lo largo de este capítulo y el anterior en el caso del modelo de integración energética para la síntesis de la red de intercambiadores de calor, x es un vector de variables continuas, $z_{i,j,k}$ es un vector de variables binarias que indican la existencia o no de un determinado intercambiador de calor (el subíndice i se refiere a una corriente caliente que intercambia calor con una corriente fría j en la estación k de la superestructura de la red de intercambiadores de calor), L equivale a un vector de cotas inferiores, U a un vector de cotas superiores y b es el vector de términos independientes.

Así, fijando la potencia necesaria, los caudales y temperaturas de operación del proceso son optimizadas siguiendo el flow-sheet planteado,

asimismo la red de intercambio calórico es sintetizada simultáneamente siguiendo un criterio de minimización energética.

IV.3 Metodología de resolución. Aspectos computacionales

El modelo de optimización resultante se implementó en *GAMS General Algebraic Modelling System* [136] y se resolvió con el código *SBB (Standard Branch and Bound)* de *ARKI Consulting & Development A/S* para problemas *MINLP*.

La resolución exitosa del problema de optimización formulado fue posible mediante la aplicación de una estrategia de inicialización sistemática y ordenada, a factibilidad primero y optimalidad después, de subproblemas sucesivos, que aumentan progresivamente el número de corrientes involucradas y sus estados.

Más específicamente, se propone la inicialización del problema en cinco etapas.

- *Primera etapa de inicialización* (Figura IV.3—1). Considera las corrientes-estados $C_{1,1}$ a $C_{1,4}$, $C_{2,1}$ a $C_{2,2}$, $C_{3,1}$ a $C_{3,2}$, $C_{4,1}$ a $C_{4,2}$, $C_{5,1}$, $C_{6,1}$ a $C_{6,3}$, e incluye las ecuaciones del modelo del reformador y el calor necesario para las reacciones (Q_{R1}). En un primer paso se inicializan las corrientes-estados de entrada $C_{1,1}$ y $C_{2,1}$ con valores de flujo arbitrarios, y se adopta una relación molar agua/combustible igual a 9, temperatura ambiente de 298 K y presión del sistema de 3 atm. También se fija la temperatura de operación del reformador en 873 K. El flujo de combustible derivado al combustor, caracterizado por las corrientes-estados $C_{3,1}$ y $C_{3,2}$, se fija en cero. Se resuelve este subproblema a factibilidad y sus resultados se utilizan para inicializar el problema de optimización de este subproblema, que consiste en

maximizar la relación entre el flujo molar de H₂ producido y el flujo de combustible alimentado:

$$\text{Maximizar } FO_{\text{Etapa 1}} = \frac{F_{H_2, C_{6,1}}}{F_{\text{combustible}, C_{2,1}}} \quad (\text{IV.23})$$

Para este problema de optimización se liberan los flujos de las corrientes-estados C_{1,1} y C_{2,1}, la presión del sistema hasta una cota superior de 10 atm y la temperatura de operación del reformador en el rango 823-1073 K.

Los resultados obtenidos sirven para inicializar la siguiente etapa.

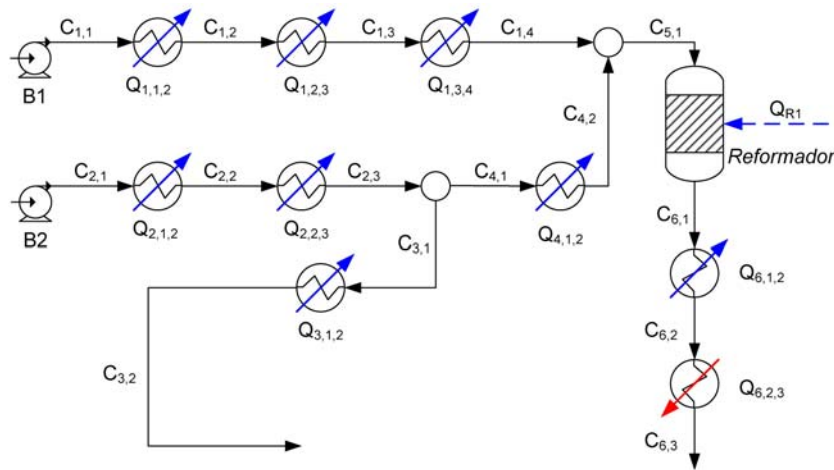


Figura IV.3—1. Primera etapa de inicialización del problema.

- Segunda etapa de inicialización (Figura IV.3—2). Incluye a todos los elementos de la primera etapa más las corrientes-estados C_{7,1}, C_{8,1} a C_{8,3}, C_{9,1} a C_{9,2}, C_{10,1} a C_{10,2}, C_{11,1}, C_{12,1}, C_{13,1} a C_{13,3}, las ecuaciones de la celda SOFC, compresores C1 y C2 y el calor disipado por la SOFC (Q_{cell}). Primeramente se fijan los valores obtenidos en la optimización realizada en la primera etapa, se inicializa los nuevos suponiendo continuidad en corrientes-estados involucrados, y se resuelve a factibilidad. Con estos resultados se inicializan todas las variables del problema de optimización, excepto el flujo de aire y de combustible de las corrientes-estados C_{10,1},

$C_{10,2}$ y $C_{3,1}$, $C_{3,2}$, resp., que se fijan en cero, la relación molar agua/glicerina que resultó de la optimización de la primer etapa, y la temperatura de los estados correspondientes a $C_{1,1}$, $C_{2,1}$ y $C_{8,1}$, que es la del medio ambiente (298 K).

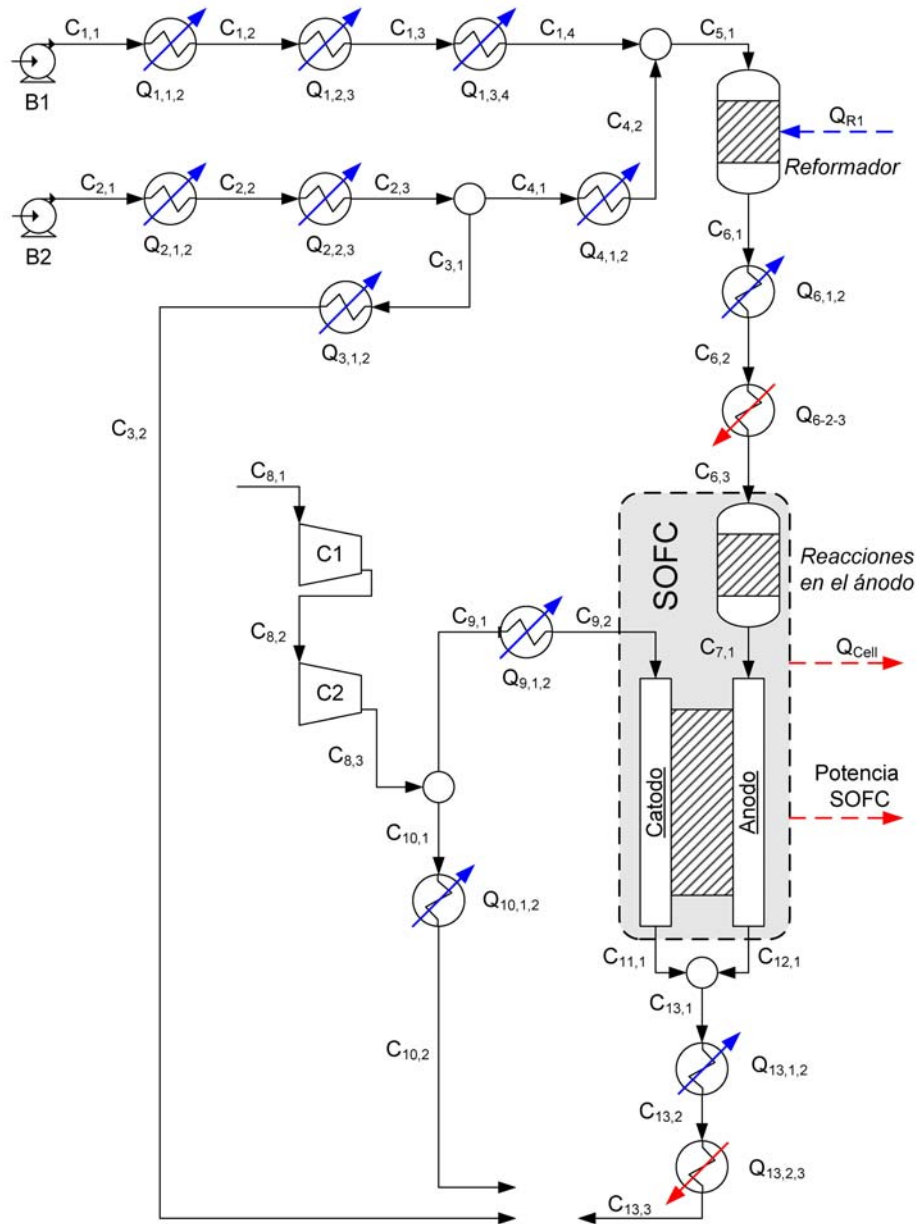


Figura IV.3—2. Segunda etapa de inicialización del problema.

La función objetivo de este subproblema es maximizar la potencia de la celda de combustible:

$$\text{Maximizar } FO_{\text{Etapa 2}} = Pot_{\text{SOFC}} \quad (\text{IV.24})$$

- *Tercera etapa de inicialización* (Figura IV.2–2). Incluye los elementos de la primera y segunda etapas más las corrientes-estados $C_{14,1}$, $C_{14,2}$, $C_{14,3}$, $C_{14,4}$, el combustor y la turbina T1. Análogamente, primero se fijan los valores obtenidos de la última optimización y se asume inicializar con valores de flujo arbitrarios las corrientes-estados $C_{3,1}$ y $C_{10,1}$. (en la presente inicialización se adoptó un flujo de combustible al combustor igual al 10% del flujo al reformador; análogamente el flujo de aire al combustor es un 10% del aire enviado a la celda). Se resuelve a factibilidad, obteniéndose valores para todos los estados y equipos del sistema, que son los valores iniciales para el nuevo problema de optimización, cuya función objetivo es maximizar la eficiencia global neta del sistema:

$$\text{Maximizar } FO_{\text{Etapa 3}} = \eta_{\text{Sistema}}^{LHV} \quad (\text{IV.25})$$

Ahora bien, en este subproblema de optimización los servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento (UC y UF) del sistema intervienen en el cálculo de la eficiencia η_{Sistema} [(IV.21) y (IV.20)]; son las responsables de suministrar la energía requerida por todas las corrientes frías y calientes, resp. Al respecto, nótese que hasta esta etapa no se ha efectuado la integración energética del proceso.

- *Cuarta etapa*. Se acoplan los resultados obtenidos de la etapa anterior con el modelo de integración energética del capítulo anterior, en el que la temperatura y entalpía de entrada y salida de las corrientes son variables de decisión del problema (ver Tabla IV.2-3); es decir, los valores de los estados de las corrientes y los calores de los equipos del proceso no integrado energéticamente se constituyen en los valores de entrada y salida de las corrientes calientes y frías del modelo de integración energética.

En un primer paso se procura eliminar las utilidades frías y calientes del sistema, favoreciendo la integración térmica de las corrientes. Para ello se optimiza el sistema fijando su potencia global neta en 1 kW liberando todas sus variables pero acotadas según especificaciones físicas de cada elemento del sistema. Así, la función objetivo de esta etapa es la minimización de los servicios auxiliares:

$$\text{Minimizar } FO_{\text{Etapa 4}} = UC + UF \quad (\text{IV.26})$$

Con este problema de optimización se procura que el sistema modifique los valores de sus corrientes-estados para satisfacer las necesidades energéticas del mismo sin recurrir a servicios auxiliares (fuentes externas al proceso).

- *Quinta* y última *etapa*. Inicializa todas sus variables con los valores obtenidos en la optimización anterior. Se mantiene fija la potencia global neta del sistema en 1 kW y fijan en cero los valores de las variables UC y UF. Nuevamente, la función objetivo es maximizar la eficiencia global neta del sistema:

$$\text{Maximizar } FO_{\text{Etapa 5}} = \eta_{\text{Sistema}}^{\text{LHV}} \quad (\text{IV.27})$$

Si bien en los problemas de la tercer y quinta etapas la función objetivo es la maximización de la eficiencia del sistema $\eta_{\text{Sistema}}^{\text{LHV}}$, nótese que la diferencia está en que la tercer etapa no incluye el modelo de la red de intercambiadores de calor para la integración calórica, esto es, los requerimientos de energía térmica que necesita el proceso son suministrados exclusivamente por las utilidades; mientras que en la quinta etapa se integra energéticamente el proceso, por lo cual se obtienen valores de eficiencia superiores.

IV.4 Resultados

En primer lugar se implementó y resolvió el modelo de optimización para síntesis del proceso, determinación de las condiciones de operación y su integración energética simultánea utilizando etanol como combustible.

Para este sistema, se supusieron los siguientes datos de proceso en base a valores recomendados y/o prácticos reportados en la bibliografía específica. La temperatura de operación de la celda SOFC y la del reformador varían en el rango 823 a 1273 K y 823 a 1173 K, resp. Se permite que la relación molar agua/etanol R varíe en el rango comprendido entre 1 y 10, y que la presión total de operación del sistema P_{total} lo haga entre 1 y 10 atm. La temperatura de los demás estados está acotada entre 273 y 1773 K. Finalmente, se fija la potencia de operación de la celda en 1 kW. Todos los valores de los estados están expresados por kW de energía neta generada por el sistema.

La Tabla IV.4-1 muestra la temperatura de los estados de las corrientes y los flujos de calor resultantes de la optimización. La Figura IV.4—1 muestra la curva compuesta fría y caliente que resulta de la integración energética, mientras que la red de intercambio sintetizada se representa en la Figura IV.4—2.

Posteriormente, se implementó y resolvió el modelo de optimización con el mismo propósito para los mismos rangos de variación de las variables pero utilizando glicerina como combustible. Análogamente al caso anterior, la Tabla IV.4-2 muestra la temperatura de los estados de las corrientes y los flujos de calor resultantes de la optimización. La Figura IV.4—1 muestra las curvas compuestas que resultan de la integración energética; mientras que la red de intercambio sintetizada se representa en la Figura IV.4—2.

Tabla IV.4-1. Temperatura de los estados de las corrientes y flujos de calor resultantes de la optimización del proceso integrado energéticamente utilizando etanol.

| Corriente | Flujo de calor compartido (kW/kW _{generado}) - salida) | Estado (entrada T (K) | Flujo (mol h ⁻¹ / kW _{generado}) | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|--|---|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| | | | Etanol | H2O | H2 | CH4 | CO | CO2 | O2 | N2 | |
| Fria Q _{1,1,2} | 0.022 | C ₁₋₁ C ₁₋₂ | 298.00 439.00 | 7.07 | | | | | | | |
| Fria Q _{1,2,3} | 0.073 | C ₁₋₂ C ₁₋₃ | 439.00 439.00 | 7.07 | | | | | | | |
| Fria Q _{1,3,4} | 0.031 | C ₁₋₃ C ₁₋₄ | 439.00 873.00 | 7.07 | | | | | | | |
| Fria Q _{2,1,2} | 0.019 | C ₂₋₁ C ₂₋₂ | 298.00 410.77 | 4.18 | | | | | | | |
| Fria Q _{2,2,3} | 0.039 | C ₂₋₂ C ₂₋₃ | 410.77 410.77 | 4.18 | | | | | | | |
| Fria Q _{3,1,2} | 0.000 | C ₃₋₁ C ₃₋₂ | 410.77 410.77 | | | | | | | | |
| Fria Q _{4,1,2} | 0.060 | C ₄₋₁ C ₄₋₂ | 410.77 873.00 | 4.18 | | | | | | | |
| Fria Q _{R1} | 0.000 | C ₅₋₁ C ₆₋₁ | 873.00 873.00 | 4.18 | 7.07 | | | | | | |
| Fria Q _{6,1,2} | 0.000 | C ₆₋₁ C ₆₋₂ | 873.00 873.00 | 0.69 | 5.24 | 4.41 | 3.95 | 0.75 | 2.29 | | |
| Fria Q _{9,1,2} | 0.231 | C ₉₋₁ C ₉₋₂ | 520.87 873.00 | | | | | | | 15.92 | 59.88 |
| Fria Q _{10,1,2} | 0.000 | C ₁₀₋₁ C ₁₀₋₂ | - - | | | | | | | 0.00 | 0.00 |
| Fria Q _{13,1,2} | 0.000 | C ₁₃₋₁ C ₁₃₋₂ | - - | 0.69 | 13.63 | 3.38 | 0.27 | 0.60 | 6.13 | 7.96 | 59.88 |
| Caliente Q _{6,2,3} | 0.000 | C ₆₋₂ C ₆₋₃ | 873.00 873.00 | 0.69 | 5.24 | 4.41 | 3.95 | 0.75 | 2.29 | | |
| Caliente Q _{cell} | -0.212 | C ₆₋₃ C ₁₂₋₁ | 873.00 873.00 | 0.69 | 5.24 | 4.41 | 3.95 | 0.75 | 2.29 | | |
| Reacciones en el ánodo | | C ₆₋₃ C ₇₋₁ | 873.00 873.00 | 0.69 | 5.24 | 4.41 | 3.95 | 0.75 | 2.29 | | |
| Caliente Q _{13,2,3} | 0.000 | C ₁₃₋₂ C ₁₃₋₃ | 873.00 873.00 | 0.69 | 13.63 | 3.38 | 0.27 | 0.60 | 6.13 | 7.96 | 59.88 |
| Caliente Q _{14,1,2} | 0.000 | C ₁₄₋₁ C ₁₄₋₂ | 1480.59 1480.59 | 19.62 | | | | | 8.37 | 3.37 | 59.88 |
| Caliente Q _{14,3,4} | -0.263 | C ₁₄₋₃ C ₁₄₋₄ | 878.75 574.38 | 19.62 | | | | | 8.37 | 3.37 | 59.88 |

Tabla IV.4-2. Temperatura de los estados de las corrientes y flujos de calor resultantes de la optimización del proceso integrado energéticamente utilizando glicerina.

| Corriente | Flujo de calor compartido (kW/kW _{generado}) - salida) | Estado (entrada) | T (K) | Flujo (mol h ⁻¹ / kW _{generado}) | | | | | | | |
|---------------------------------|--|--|--------------------|---|------|------|------|-------|-------|-------|----|
| | | | | Glic. | H2O | H2 | CH4 | CO | CO2 | O2 | N2 |
| Fria Q _{1,1,2} | 0.014 | C ₁₋₁ C ₁₋₂ | 298.00 401.45 | 6.19 | | | | | | | |
| Fria Q _{1,2,3} | 0.068 | C ₁₋₂ C ₁₋₃ | 401.50 401.45 | 6.19 | | | | | | | |
| Fria Q _{1,3,4} | 0.031 | C ₁₋₃ C ₁₋₄ | 401.45 883.50 | 6.19 | | | | | | | |
| Fria Q _{2,1,2} | 0.091 | C ₂₋₁ C ₂₋₂ | 298.00 596.78 | 3.71 | | | | | | | |
| Fria Q _{2,2,3} | 0.064 | C ₂₋₂ C ₂₋₃ | 596.78 596.78 | 3.71 | | | | | | | |
| Fria Q _{3,1,2} | 0.000 | C ₃₋₁ C ₃₋₂ | - - | 0.00 | | | | | | | |
| Fria Q _{4,1,2} | 0.059 | C ₄₋₁ C ₄₋₂ | 596.78 883.50 | 3.71 | | | | | | | |
| Fria Q _{R1} | 0.000 | C ₅₋₁ C ₆₋₁ | 883.50 883.50 | 3.71 | 6.19 | | | | | | |
| Fria Q _{6,1,2} | 0.000 | C ₆₋₁ C ₆₋₂ | 883.50 883.50 | 5.43 | 8.03 | 3.79 | 2.79 | 4.55 | | | |
| Fria Q _{9,1,2} | 0.417 | C ₉₋₁ C ₉₋₂ | 388.58 883.50 | | | | | | 20.66 | 77.72 | |
| Fria Q _{10,1,2} | 0.000 | C ₁₀₋₁ C ₁₀₋₂ | - - | | | | | | 0.00 | 0.00 | |
| Fria Q _{13,1,2} | 0.000 | C ₁₃₋₁ C ₁₃₋₂ | 883.50 883.50 | 16.82 | 4.14 | 0.04 | 1.03 | 10.07 | 10.33 | 77.72 | |
| Caliente Q _{6,2,3} | 0.000 | C ₆₋₂ C ₆₋₃ | 883.50 883.50 | 5.43 | 8.03 | 3.79 | 2.79 | 4.55 | | | |
| Caliente Q _{cell} | -0.355 | C ₆₋₃ C ₁₂₋₁ | 883.50 883.50 | 5.43 | 8.03 | 3.79 | 2.79 | 4.55 | | | |
| Reacciones en el ánodo | | C ₆₋₃ C ₇₋₁ | 883.50 883.50 | 5.43 | 8.03 | 3.79 | 2.79 | 4.55 | | | |
| Caliente Q _{13,2,3} | 0.000 | C ₁₃₋₂ C ₁₃₋₃ | 883.50 883.50 | 16.82 | 4.14 | 0.04 | 1.03 | 10.07 | 10.33 | 77.72 | |
| Caliente Q _{14,1,2} | 0.000 | C ₁₄₋₁ C ₁₄₋₂ | 1194.51 1194.51 | 21.03 | | | | 11.13 | 7.68 | 77.72 | |
| Caliente Q _{14,3,4} | -0.388 | C ₁₄₋₃ C ₁₄₋₄ | 992.73 651.93 | 21.03 | | | | 11.13 | 7.68 | 77.72 | |

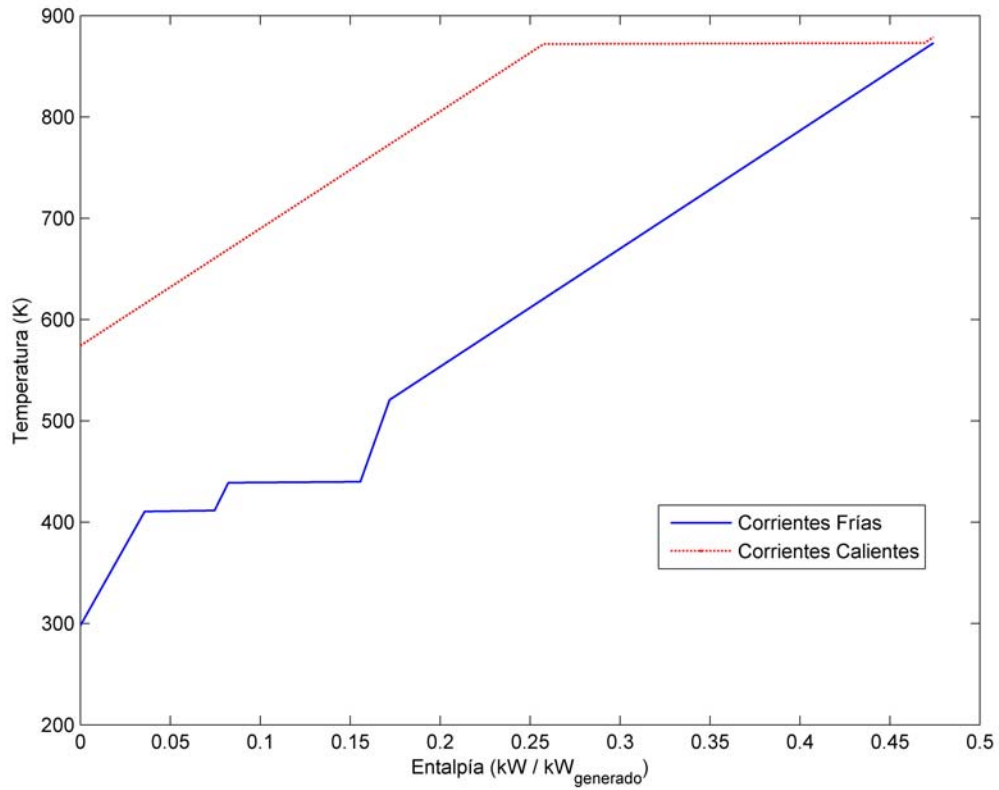


Figura IV.4—1. Curva compuesta fría y caliente para el sistema investigado operando con etanol.

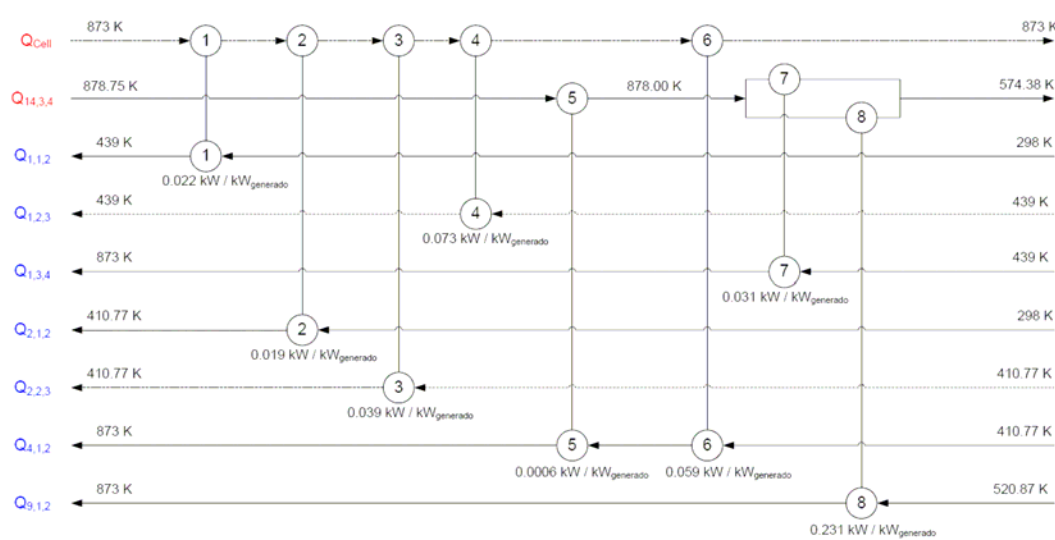


Figura IV.4—2. Red de intercambiadores de calor para el sistema investigado operando con etanol

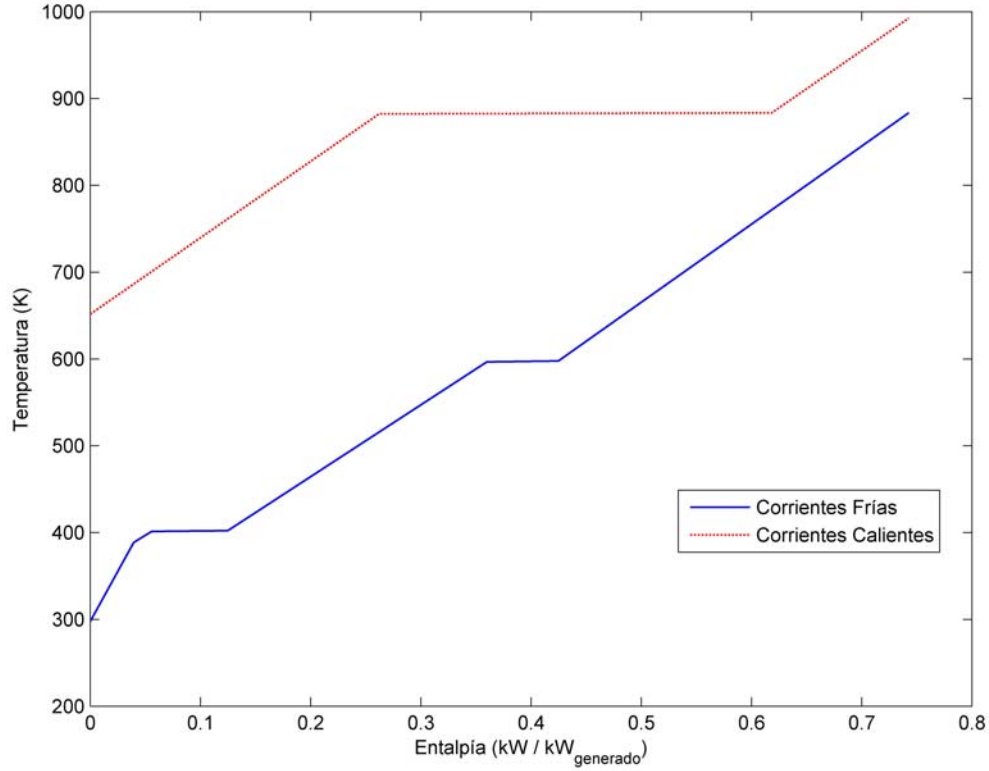


Figura IV.4-3. Curva compuesta fría y caliente para el sistema investigado operando con glicerina.

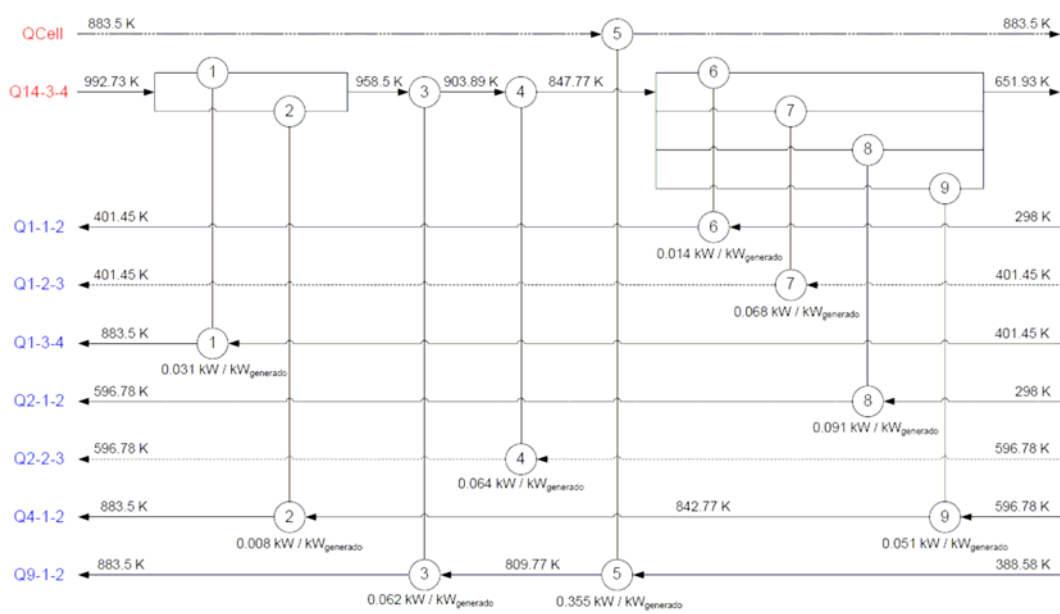


Figura IV.4-4. Red de intercambiadores de calor para el sistema investigado operando con glicerina

Tabla IV.4-3. Valores óptimos de las principales variables operativas del sistema procesando etanol y glicerina

| Variable | Etanol | Glicerina |
|---|--------|-----------|
| Eficiencia basada en poder calorífico inferior | 72.104 | 69.13 |
| Presión del sistema (atm.) | 7.06 | 2.532 |
| Relación molar agua/combustible | 1.689 | 1.668 |
| Potencia bomba de agua (kW / kW _{generado}) | 0.029 | 0.006 |
| Potencia bomba de combustible (kW / kW _{generado}) | 0.055 | 0.025 |
| Potencia consumida por compresores (kW / kW _{generado}) | 0.181 | 0.096 |
| Potencia entregada por turbina (kW / kW _{generado}) | 0.576 | 0.244 |
| Potencia entregada por la celda (kW / kW _{generado}) | 0.689 | 0.883 |
| Voltaje celda (V) | 0.808 | 0.796 |
| Temperatura del reformador (K) | 873 | 883.5 |
| Temperatura de la celda(K) | 873 | 883.5 |
| Temperatura de salida del sistema (K) | 574.38 | 651.93 |

Finalmente la Tabla IV.4-3 compara los valores óptimos de las variables operativas más importantes para ambos combustibles que maximizan la eficiencia global neta del sistema.

IV.5 Discusiones

Los resultados listados en la Tabla IV.4-3 indican que la relación molar agua/combustible óptima para el sistema operando con etanol y glicerina es esencialmente la misma, siendo sus valores 1.69 y 1.67, respectivamente. Esta relación, comparativamente baja con respecto a la de operación óptima del reformador funcionando individualmente, se debe a que, desde el punto de vista energético, es conveniente tener la menor cantidad de agua posible circulando en el sistema, debido a que debe calentarse desde 298 a 873 K en el caso de etanol y hasta 883.5 K en el caso de la glicerina, pasando por su calor latente de vaporización. Otra justificación por la baja relación molar agua/combustible que resulta de la optimización se puede encontrar en el funcionamiento de la celda. Más específicamente, el agua es un producto de la reacción electroquímica en el ánodo, con lo cual un exceso de agua hace

desplazar el equilibrio en sentido negativo al deseado para producir energía. Este efecto puede evaluarse cuantitativamente mediante la ecuación (IV.14) para el cálculo del potencial reversible de la celda.

La temperatura óptima de operación del reformador y de la celda SOFC es 873 K para el etanol y 883.5 K para la glicerina. Nótese que en ambos casos el modelo elimina del sistema los intercambios de calor $Q_{6,1,2}$ y $Q_{6,2,3}$. Nótese también que el calor requerido para el reformado Q_{R1} es cero. Esto sugiere que en el reactor "*Reformador*" ocurren solamente reacciones de descomposición de los alcoholes. En el reactor de "*Reacciones en el ánodo*" ocurre la conversión de CH_4 en H_2 y CO ; allí se aprovecha el hecho que H_2 y CO se consumen debido a la reacción electroquímica que ocurre en el ánodo, lo que hace desplazar el equilibrio en el reactor "*Reacciones en el ánodo*" hacia el H_2 y CO . Estas reacciones consumen energía generada por la celda, que es computada en el balance energético de la misma [ecuación (IV.19)].

Por otra parte, se observa en Tabla IV.4-1 y Tabla IV.4-2 que los flujos de combustible en las corrientes-estados $C_{3,1}$ y $C_{3,2}$ son iguales a cero, indicando que los sistemas operan a su máxima eficiencia sin la necesidad de quemar combustible extra en el combustor. Este comportamiento muestra cierta analogía con el reformado autotérmico, con la diferencia que aquí la oxidación y el reformado ocurren por separado en diferentes equipos.

Independientemente del combustible utilizado, el aire que ingresa al cátodo demanda una gran cantidad de energía para alcanzar el nivel energético requerido, tal como se refleja en Figura IV.4—2 y Figura IV.4—4 mediante intercambio de calor $Q_{9,1,2}$, que es el más importante del sistema.

Por otro lado, el flujo de aire de las corrientes-estados $C_{10,1}$ y $C_{10,2}$ que resulta de la optimización es cero; esto es consecuencia de la baja utilización de O_2 en el cátodo (50% de utilización de O_2), lo que torna innecesario un suministro de O_2 extra al combustor.

Independientemente del combustible utilizado, se observa que la optimización del sistema selecciona el intercambiador posterior a la turbina ($Q_{14,3,4}$) anulando el anterior a ésta ($Q_{14,1,2}$). Esto se debe a que, desde el punto de vista energético, es conveniente que los gases de escape del combustor sean utilizados por la turbina a alta temperatura y que el excedente sea utilizado como corriente caliente en el intercambiador $Q_{14,3,4}$, dependiendo de la presión del sistema (que es lo que define la temperatura de la corriente-estado $C_{14,3}$ a la salida de la turbina).

La Figura IV.4—2 permite observar que la optimización del sistema funcionando con etanol determina que prácticamente todo el calentamiento del combustible sea con la energía de la celda, dejando solamente que el último "tramo" sea con los gases de salida de la turbina; mientras que el aire se calienta únicamente con los gases de salida de la turbina.

En cambio, para el sistema funcionando con glicerina, el calentamiento del combustible se realiza únicamente con la energía de los gases de salida de la turbina; mientras que el aire que ingresa a la celda se calienta casi totalmente con el mismo calor disipado por la celda y la energía restante para el "tramo" final proviene de los gases de salida de la turbina (Figura IV.4—4). Esta diferencia en el diseño del sistema se debe a que las temperaturas de los gases a la salida de la turbina son diferentes en cada caso. La presión de operación del sistema, más elevada en el caso de etanol

produce una menor temperatura de descarga de la turbina y una mayor potencia entregada por la misma.

La presión óptima a la que trabaja el sistema cuando utiliza etanol como combustible es 7.06 atm. Esto determina que la potencia obtenida en la turbina sea superior a la que se obtiene si se utiliza glicerina como combustible (2.53 atm.). La presión también incide en el potencial de operación de la celda, tal como lo reflejan las ecuaciones (IV.14) y (IV.15). Para ambos combustibles resultan valores de potencial de celda similares pero diferentes valores de potencia entregada por la celda, siendo mayor cuando se procesa glicerina (Tabla IV.4-3). Otra consecuencia de las diferentes presiones de operación que resultan de la optimización del sistema a base de etanol y glicerina, es que la potencia obtenida en la turbina expansora utilizando etanol es similar a la producida por la celda; mientras si se utiliza glicerina la potencia obtenida en la turbina expansora es menor, debido a la menor presión del sistema. Se debe notar que en este estudio se mantuvieron los valores recomendados de utilización tanto de hidrógeno como de oxígeno. En trabajos futuros se estudiará la influencia de estos valores sobre el óptimo del sistema tanto en la potencia producida como en los valores de las variables más relevantes.

Por último es importante destacar que la incorporación del diseño simultáneo del proceso y de la estructura de recuperación de energía térmica genera estructuras alternativas muy diferentes para todo el proceso según sea el combustible y por lo tanto demuestra la necesidad de considerar los problemas simultáneamente. La potencialidad de la metodología presentada desplaza la tradicional idea de modelar las

variables operativas del proceso separadamente de la red de intercambiadores de calor.

IV.6 Conclusiones

Se ha presentado una metodología aplicada a procesos que requieren una integración energética eficiente, en la cual se optimizan las variables operativas y se sintetiza la red de intercambio de calor simultáneamente.

La metodología ha sido desarrollada para abordar el problema de optimizar la eficiencia energética de un sistema de reformado de combustible acoplado a una celda de óxido sólido, y ésta, a su vez, a un ciclo de potencia.

Se han investigado y comparado dos combustibles que han despertado interés desde varios puntos de vista, fundamentalmente del energético-ambiental, ya que se pueden obtener de fuentes de energía renovables por vía fermentativa.

Se observó que debido a la diferencia en el poder calorífico de ambos combustibles, la integración del proceso determina diferentes configuraciones de la red de intercambiadores de calor como así también indiferentes condiciones de operación para cada caso.

Se ha presentado una estrategia de inicialización/resolución del problema de optimización resultante, de fácil implementación, basada en etapas de resolución, a factibilidad primero y optimalidad después, de subproblemas sucesivos, que aumentan progresivamente el número de corrientes involucradas y sus estados.

La eficiencia global neta obtenida para el sistema funcionando con etanol es de 72.10% a 7.06 atm, mientras que la obtenida cuando se utiliza glicerina es de 69.13% a 2.53 atm.

Ambos sistemas no requieren del quemado de combustible extra. Los gases de salida de la celda se queman en el combustor. A su vez, los gases de salida de éste último generan buena parte de la energía total del sistema accionando una turbina expansora. Los gases de salida de la turbina cumplen la función de una corriente caliente, y son los responsables de cerrar energéticamente el sistema.

IV.7 Nomenclatura

| | |
|------------|--|
| $C_{r,j}$ | Corriente r con estado j |
| E | Potencial eléctrico (V) |
| E° | Potencial eléctrico en condiciones normales (V) |
| $F_{i,s}$ | Flujo del compuesto i en la mezcla s (mol h^{-1}) |
| F_a | Constante de Faraday (96487 C mol^{-1}) |
| F_{u_i} | Factor de utilización del compuesto i |
| I | Corriente producida en la celda (A) |
| $H_{i,s}$ | Entalpía del compuesto i en la corriente s |
| H_l | Entalpía de la corriente líquida l |
| HHV | Poder calorífico superior |
| $Hv_{i,j}$ | Entalpía del compuesto i en el estado j |
| Hvm_s | Flujo entálpico contenido en la corriente s |
| Keq_{RX} | constante de equilibrio para la reacción Rx |
| ne | número de electrones presentes en la reacción |
| P^* | Presión parcial al ingreso de la celda |

| | |
|-------------|--|
| P_{total} | Presión de trabajo del sistema |
| P_i | Presión parcial del componente i |
| Pot | Potencia (kW) |
| $Q_{p,m,n}$ | Calor en la corriente p que cambia del estado m a n (kW) |
| Rg | Constante universal de los gases 8314 J (K ⁻¹ mol ⁻¹) |
| SOFC | Celda de combustible de óxido sólido |
| T_j | Temperatura del estado j (K) |
| T_{ref} | Temperatura de referencia (K) |
| T_s | Temperatura de cambio de fase (K) |
| UC | Utilidad caliente (kW) |
| UF | Utilidad fría (kW) |
| z | variable de decisión de existencia de intercambiadores de calor |

Letras griegas

| | |
|---------------------|--|
| α | Coefficiente en la ecuación de Antoine |
| β | Coefficiente de correlación |
| δ | Coefficiente de correlación |
| ϕ | Coefficiente de correlación |
| γ | Sobrepotencial de la celda SOFC |
| ν_i | Coefficiente estequiométrico del compuesto i en una reacción |
| $\eta_{Sistema}$ | Rendimiento del sistema |
| $\Delta H_{form,i}$ | Entalpía de formación del compuesto i |
| $\Delta H_{Liq,i}$ | cantidad de energía necesaria para llevar un líquido i desde su temperatura en estado líquido a la temperatura T_s |

$\Delta H_{vap,i}$ cantidad de energía contenida como calor sensible en el líquido

l

Subíndices

a ánodo

c cátodo

celda1 celda donde ocurre la electrooxidación del H₂

celda2 celda donde ocurre la electrooxidación del CO

i componente gaseoso i

l componente líquido l

j estado

r corriente

s corriente

Revcelda1 Reversible de la celda1

Revcelda2 Reversible de la celda2

Rx reacción

SOFC celda de combustible de óxido sólido

**CAPÍTULO V . DISEÑO ÓPTIMO DEL REACTOR
DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE MONÓXIDO
DE CARBONO (COPROX) BASADO EN
MODELOS.**

V.1 Introducción

Durante las últimas décadas se avanzó significativamente en la tecnología de celdas de combustible para generación de energía tanto en unidades estacionarias como móviles, debido fundamentalmente a su alta eficiencia y a sus bajos niveles de contaminación, especialmente en la industria del transporte [137],[138].

Según se explicó en capítulos anteriores, las celdas de combustible tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) requieren concentraciones de CO menores a 10 ppm para prevenir su envenenamiento y facilitar la reacción electroquímica en los electrodos de platino. El acondicionamiento de la corriente gaseosa generada por el reformador se efectúa parcialmente en los reactores *water gas shift* (WGS) de alta y baja temperatura, alcanzando concentraciones típicas de 5-2% (v/v). Por lo que necesita una etapa posterior para alcanzar la concentración límite de 10 ppm.

Se han estudiado métodos físicos (tales como la adsorción por oscilación de presión PSA -*Pressure Swing Adsorption*-) y métodos catalíticos (tales como metanación y oxidación preferencial) para la remoción selectiva de CO de corrientes ricas en H₂. Entre estos sistemas de purificación, la oxidación preferencial de CO COPrOx (*CO Preferential Oxidation*) es la preferida para sistemas procesadores de combustible SPC de escala pequeña debido a su relativa fácil implementación, bajos costos operativos y mínima pérdida de H₂ [18],[139].

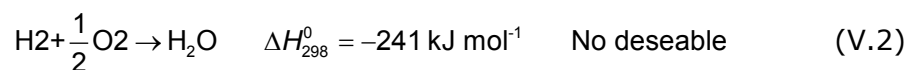
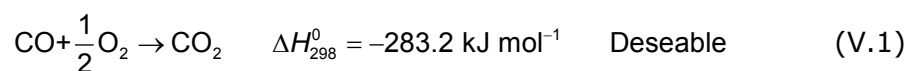
Dado que el proceso es conceptualmente similar a otros procesos industriales de reformado, su síntesis y diseño presenta algunas similitudes con aquéllos. Sin embargo, la capacidad de producción requerida para su aplicación en vehículos o unidades similares es menor comparada con los

procesos industriales. Por ello, la mayoría de las aplicaciones basadas en celdas de combustible requieren un sistema procesador de combustible compacto, eficiente y seguro, constituido por unidades de proceso pequeñas (volumen) y/o livianas (peso), con diseños específicos.

De esta manera, el objetivo de este capítulo consiste en abordar el análisis y el diseño y operación óptimos del reactor COPrOx como componente del proceso de un sistema procesador de combustible SPC para su aplicación en celdas tipo PEM mediante técnicas de programación matemática. Se pretende obtener volúmenes reducidos y condiciones óptimas de operación para diferentes configuraciones, considerando el material aislante, recipiente del reactor y lecho catalítico propiamente dicho. Se procura identificar oportunidades para optimización y cuellos de botella que afectan la relación tamaño/potencia generada/costos/eficiencia.

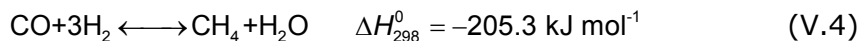
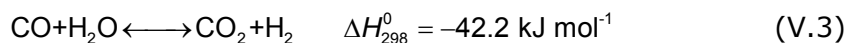
V.2 Oxidación preferencial del CO

La oxidación del monóxido de carbono para obtener dióxido de carbono en una corriente rica en hidrógeno fue primeramente investigado en los 60s por la industria del amonio. Como resultado de estas investigaciones, fue desarrollado un catalizador muy activo y selectivo llamado Selectoxo [18]. Las principales reacciones involucradas son: oxidación del monóxido de carbono (V.1) y oxidación del hidrógeno (V.2)



Algunos investigadores indican que dependiendo de las condiciones de operación y del catalizador utilizado pueden ocurrir la reacción WGS, la

inversa de la WGS (V.3), y la reacción de metanación (V.4) a bajas conversiones [139],[140].



Un consumo excesivo de hidrógeno es indeseable ya que la eficiencia del sistema disminuye y hace difícil el control de la temperatura del sistema. Así, los catalizadores facilitan o favorecen la reacción (V.1) sobre la (V.2) [141]. El catalizador podría idealmente tener una selectividad para oxidar desde 10.000 ppm (1%) CO hasta llegar a concentraciones por debajo de 5 ppm sin oxidar el hidrógeno presente en concentraciones que van del 30% al 70%. Por ejemplo para relaciones de flujos molares $\text{O}_2/\text{CO} = 2$ y usando un catalizador de Pt soportado en alúmina se obtiene una concentración de 100 ppm a la salida del reactor. De todas formas, utilizando el mismo catalizador y para relaciones molares de $\text{O}_2/\text{CO} = 3$, la remoción de CO es completa en una corriente que contiene 1% de CO. Notar que el exceso de O_2 también consume H_2 , disminuyendo la eficiencia del procesador. Además, si grandes cantidades de aire son alimentadas, el control de la temperatura comienza a dificultarse debido a la naturaleza exotérmica de la reacción [142]. Entonces, es necesario tener una alta selectividad en los catalizadores para permitir la operación con O_2 a niveles cercanos al estequiométrico. Aspectos críticos que deben ser analizados son: la selección de catalizadores altamente selectivos, el diseño del reactor y la determinación de las condiciones de operación. Oportunidades claves para la optimización del proceso se encuentran, una vez definido el catalizador a ser utilizado, en la temperatura, la relación molar O_2/CO , el

modo de operación del reactor y el número de etapas (es decir reactores en serie).

Los esfuerzos para mejorar la performance del reactor COPrOx se han focalizado en un amplio espectro de temas, incluyendo el desarrollo de catalizadores mas activos [18],[140],[141],[143],[51],[144-149], formulaciones de las expresiones cinéticas para nuevos catalizadores [143],[146],[149],[150],[65] y estudios teóricos relacionados con la resistencia a la transferencia de calor en el reactor COPrOx [149]. La investigación también se ha enfocado en evaluar las aplicaciones de reactores no convencionales tales como microreactores [65] y reactores monolíticos [151].

La mayoría de los catalizadores existentes para la oxidación preferencial han sido formulados a partir de metales nobles. Se han reportado el uso de catalizadores basados en iridio (Ir) [18], paladio (Pd) [18], platino (Pt) [18],[140],[141],[143],[51], oro (Au) [143],[144], rodio (Rh) [18], rutenio (Ru) [18],[139],[146] y aleaciones de platino [18].

Trabajos recientes buscan la reducción de costos y mejorar la selectividad por medio de metales no nobles. Sedmak y col. [147] desarrollaron un catalizador nanoestructurado no estequiométrico $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2\text{-Y}$. Zhou y col. [148] investigaron las propiedades catalíticas del Ni, Co y Co-Ni soportados carbón activado. Mariño y col. Reportaron que el sistema catalítico CuO-CeO_2 es altamente activo y selectivo a la oxidación del CO en presencia de grandes cantidades de H_2 [149].

Los catalizadores para la oxidación preferencial del CO mas usados convencionalmente son los basados en platino y soportados en sílica o alúmina. Aunque la velocidad de oxidación del H_2 es muchos órdenes de

magnitud mayor que la del CO en una superficie de platino, y su concentración en la corriente gaseosa entrante al reactor es dos órdenes de magnitud mayor que el CO, es posible la oxidación preferencial del CO debido a los valores relativos de calores de adsorción en las sustancias involucradas en la superficie de Pt [152]. Por lo tanto, todos estos sistemas catalíticos exhiben un rango de temperatura de operación, donde por un lado son deseadas altas temperaturas para incrementar la velocidad de la reacción (V.1) y disminuir consecuentemente el tamaño del reactor, y por otro lado conviene operar a bajas temperaturas para evitar la oxidación del H₂. El rango de temperatura en el cual los requerimientos de actividad y selectividad son alcanzados es muy cercano a aquel en el cual el catalizador no admite pequeñas perturbaciones. Entonces, en esa región, el catalizador necesitará un sistema de control preciso y complejo [153].

Zalc y Löffler [154] estudiaron que el control de la temperatura en el reactor es crucial debido a la cinética de la reacción y a la cercanía entre las temperaturas en donde se alcanza la máxima selectividad (se favorece la reacción (V.1)) y la temperatura de inestabilidad del reactor. Una unidad operando en una sola etapa adiabática alcanzaría pobres performances. Es decir, que un diseño óptimo debe contar con un efectivo control de la temperatura. Para lograrlo indican que se podrían colocar los catalizadores en intercambiadores de calor, usar inyección lateral de agua o inyección lateral de aire. Basados en simulaciones, para una producción de hidrógeno cercana a los 31 mol min⁻¹, estiman un lecho catalítico de aproximadamente 3.5 lts. y 5 kg de catalizador con un 0.5% de Pt en alfa-alúmina, llegando a reducir las concentraciones de CO desde 1% en base molar hasta menos de 50 ppm.

Lee y col. [153] desarrollaron un reactor COPrOx con un catalizador de Pt-Ru soportado en alúmina, para ser usado en una PEM de 10 kW de potencia. Así con el objeto de disminuir la caída de presión y evitar los puntos calientes en el interior del reactor se proponen dos reactores multitubulares adiabáticos con enfriamiento intermedio. Se reporta un volumen total del sistema de 6280 cm³, en donde 1200 cm³ corresponden al lecho catalítico.

Dudfield y col. [155],[156] diseñaron, construyeron y evaluaron un reactor COPrOx compacto para tratar una corriente gaseosa que proviene de un reformador de metanol que luego es alimentada a una PEM de uso en aplicaciones móviles. Luego de evaluar diferentes catalizadores, los autores seleccionaron uno de Pt soportado en Ru debido a que demostró alta selectividad y conversión en el rango de temperatura de interés [156]. El diseño final queda conformado por dos reactores COPrOx en serie de 0.5 lts cada uno. Cada reactor es un intercambiador de calor con aletas, que se refrigera con aceite y en su interior posee el catalizador de Pt soportado en Ru. El sistema diseñado reduce las concentraciones de CO desde 0.5% a menos de 20 ppm, operando a una temperatura promedio de 433 K y considerando un flujo de gas equivalente al necesario para producir 5 kWe de potencia eléctrica en la PEM. Un solo reactor de 0.5 lts. no es suficiente si se desea obtener una corriente de salida con concentraciones menores a 20 ppm de CO, cuando se procesa un flujo de gas equivalente al necesario para producir 3.75-7.5 kWe con una composición de 7000 ppm de CO en la entrada. En cambio utilizando la configuración de dos reactores en serie se obtienen concentraciones de salida cercanas a 10 ppm de CO. Optimizando los tiempos de residencia y la inyección de aire en cada etapa se logran

concentraciones de salida de 10 ppm para una PEM que produce una potencia eléctrica de 7.5 kW. Basado en el mismo concepto, Dudfield y col. [155] desarrollaron un reactor para procesar una corriente equivalente a 20 kWe, donde cada reactor ocupa 2000 cm³. con un peso de 2.5 kg donde 1000 cm³ son para la oxidación y el resto para mantener la circulación del aceite refrigerante.

Bisset y Oh [151] modelaron un reactor COPrOx del tipo monolítico operando tanto adiabáticamente como isotérmicamente.

Es importante destacar el modelado y diseño de este tipo de reactores por medio de técnicas de optimización matemática no ha sido desarrollado. Estas técnicas permiten evaluar que diseños y condiciones de operación son las más apropiadas según los diferentes escenarios dependiendo de cuestiones como la potencia a generar, estructura de costos, requerimientos de concentración de CO y los propósitos de la aplicación (unidades móviles o estacionarias).

En este capítulo se optimiza un reactor COPrOx, utilizando el modelo de reactor heterogéneo unidimensional que tiene en cuenta gradientes interfaciales [157], para su representación. Para mostrar como las dimensiones y configuraciones del reactor COPrOx bajo estudio van variando, los componentes se van agregando gradualmente. También se analizan diferentes composiciones de CO y potencias requeridas por la PEM. Luego se realizan simulaciones con los diferentes resultados obtenidos. En las simulaciones se utiliza un modelo de reactor heterogéneo unidimensional sin gradientes intrapartícula que intenta imitar el comportamiento cáscara de huevo que poseen los pellets catalizadores. El

modelo de la simulación es más detallado que el planteado para la optimización.

V.3 Modelo matemático

V.3.1 Modelo del reactor

Como se explicó anteriormente, aquí se aborda el diseño óptimo del reactor COPrOx en base al modelo heterogéneo unidimensional con gradientes interfaciales. Este modelo proporciona predicciones muy satisfactorias para propósitos de diseño y optimización [158].

A continuación se presentan las ecuaciones que representan los balances de masa, energía y cantidad de movimiento (caída de presión a lo largo del lecho catalítico) para la fase fluida, y los balances correspondientes para la fase sólida (partículas del catalizador) [44],[157]:

Fase fluida:

Balance de masa

$$-\frac{dF_i}{dz} = A_r \cdot K_{g,i} \cdot a_v \cdot (C_i - C_{S,i}^S) \quad (V.5)$$

$$\text{c.c.: } z=0, F_i = F_i^{\text{entrada}}$$

Balance de energía

$$G \cdot C_{pr} \cdot \frac{dT_f}{dz} = h_f \cdot a_v \cdot (T_S^S - T_f) - Q^{\text{ex}} \quad (V.6)$$

$$\text{C.C. } z=0 : T_f = T_f^{\text{entrada}}$$

Balance de cantidad de movimiento:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{G^2}{\rho_f \cdot D_p} \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left[4.2 \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\text{Re}} \right)^{\frac{1}{6}} + 150 \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\text{Re}} \right] \quad (V.7)$$

$$\text{C. C.: } z=0, P = P^{\text{entrada}}$$

La caída de presión en el reactor viene dada por una ecuación del tipo Ergun con parámetros de fricción dados por las correlaciones de Tallmadge [44], válidas para un amplio rango de número de Reynolds

$$(0.1 < \frac{Re}{(1 - \varepsilon_b)} < 10000).$$

Fase sólida

Balance de masa

$$k_{g,i} \cdot a_v \cdot (C_i - C_{S,i}^S) + \rho_b \cdot \sum_{j=1}^{Nrx} \alpha_j^i \cdot r_j(C_S^S, T_S^S) = 0 \quad (V.8)$$

Balance de energía

$$h_f \cdot a_v \cdot (T_f - T_S^S) + \rho_b \cdot \sum_{j=1}^{Nrx} (-\Delta H)_j \cdot r_j(C_S^S, T_S^S) = 0 \quad (V.9)$$

Las ecuaciones (V.8) y (V.9) representan los balances de masa y energía para la interfase fluido-partícula, computando la concentración de cada componente ($C_{S,i}^S$) y la temperatura en la superficie externa del catalizador (T_S^S), respectivamente.

V.3.2 Parámetros físico-químicos y propiedades del fluido

Se supone comportamiento de gas ideal para evaluar la densidad de la mezcla en la fase gas (ρ_f). El flujo másico por unidad de área (G) se calcula con el peso molecular promedio de la mezcla gaseosa y el flujo molar que entra al reactor. Las correlaciones para la capacidad calorífica del fluido (C_{pr}), viscosidad (μ_f) y conductividad térmica (λ_f) se adoptan de [159]

Viscosidad

Para estimar la viscosidad de un componente puro se utiliza la modificación de Bromley y Wilke del método teórico de Hirschfelder [160]:

$$\mu_i = \frac{33.3 \cdot \sqrt{M_i T C_i}}{V C_i^{2/3}} \cdot \left(1.058 \cdot \left(\frac{T_f}{T C_i} \right)^{0.645} - \frac{0.261}{(1.9 \cdot (T_f / T C_i))^{0.9 \cdot \log_{10}(1.9 \cdot (T_f / T C_i))}} \right) \quad (\text{V.10})$$

La viscosidad de la mezcla gaseosa se estima por el método de Wilkeis [159]:

$$\mu_f = 10^{-6} \cdot \sum_i \left[y_i \cdot \mu_i \cdot \left(\sum_j y_j \cdot \phi_{ij} \right)^{-1} \right] \quad (\text{V.11})$$

donde $\phi_{ij} \cong \phi_{ij}^{-1} = (M_j \cdot M_i^{-1})^{1/2}$, dado por Herning y Zipperer (ver Reid y col. [159])

Conductividad térmica

La conductividad térmica de los componentes puros se estima por la aproximación de Eucken [160]:

$$\lambda_i = \mu_i \cdot 4.189 \times 10^{-4} \cdot \left(C_{pi} \cdot 2.394 \times 10^{-4} + \frac{2.48}{M_i} \right) \quad (\text{V.12})$$

La conductividad térmica de la mezcla se calcula mediante la siguiente relación [161],[160]:

$$\lambda_f = 0.01 \cdot \frac{\sum_i y_i \cdot \lambda_i \cdot M_i^{1/3}}{\sum_i y_i \cdot M_i^{1/3}} \quad (\text{V.13})$$

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica másica del fluido (C_{pf}) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C_{pf} = \frac{\sum_i y_i \cdot C_{pi} \cdot M_i}{\sum_i y_i \cdot M_i} \quad (\text{V.14})$$

donde la capacidad calorífica del componente puro (C_{pi}) se obtiene de Prausnitz y col. [159].

Coeficientes de transferencia de masa y energía

Los coeficientes peliculares de transferencia de masa y energía se calculan utilizando la correlación de Petrovic y Thodos para $3 < \text{Re} < 2000$ (ver Satterfield [162]):

$$\frac{k_{g,i} \cdot D_p \cdot \varepsilon_b}{Dif_{i,m}} = 0.357 \cdot \text{Re}^{0.641} \left(\frac{\mu_f}{\rho_f \cdot Dif_{i,m}} \right)^{1/3} \quad (\text{V.15})$$

$$\frac{h_f \cdot \varepsilon_b}{G \cdot C_{p_i}} = 0.357 \cdot \left(\frac{D_p \cdot G}{\mu_f} \right)^{-0.359} \left(\frac{C_{p_i} \cdot \mu_f}{\lambda_f} \right)^{-2/3} \quad (\text{V.16})$$

$Dif_{i,m}$ es el coeficiente de difusión del componente i en la mezcla gaseosa, que se calcula según la ecuación de Wilke:

$$\frac{1}{Dif_{i,m}} = \sum_{k \neq i} \frac{y_i}{D_{i,k}} \quad (\text{V.17})$$

Los coeficientes de difusión binaria $D_{i,k}$ se calculan como función de volúmenes de difusión según la estimación de Fuller y col. (ver Reid y col. [159])

$$D_{i,k} = \frac{0.0014489475 \cdot T_f^{1.75} (1/M_i + 1/M_k)^{1/2}}{P \cdot \sqrt{2} \cdot \left[(\sum V_i)^{1/3} + (\sum V_k)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{V.18})$$

Propiedades del lecho

La porosidad del lecho (ε_b) se estima con la expresión de Haughey and Beveridge, extraída de Froment y Bischoff [157]:

$$\varepsilon_b = 0.38 + 0.073 \cdot \left[1 - \frac{\left(\frac{D_t}{D_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{D_t}{D_p} \right)^2} \right] \quad (\text{V.19})$$

Para partículas esféricas, el área superficial externa del catalizador por unidad de volumen de reactor (a_v) se calcula como:

$$a_v = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_b)}{D_p} \quad (\text{V.20})$$

La masa de catalizador por volumen unitario de lecho (ρ_b) se calcula de acuerdo a:

$$\rho_b = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_b) \quad (\text{V.21})$$

V.3.3 Modelo de aislación

En la ecuación (V.6), Q^{ex} es el calor intercambiado entre el reactor y su medio ambiente. Q^{ex} representa el flujo calórico por volumen unitario de lecho catalítico del reactor, y está relacionado con la temperatura del fluido y la temperatura de la pared del tubo por medio del coeficiente de transferencia de calor (h_w) calculado por la correlación de Leva [157]:

$$Q^{ex} = \frac{4}{D_t} \cdot h_w \cdot (T_f - T_w) \quad (\text{V.22})$$

Si se supone operación adiabática: $Q^{ex} = 0$. En el caso que el reactor esté térmicamente aislado, se considera el calor perdido a través de sus fronteras modelando el calor transferido por conducción a través del tubo del reactor y materiales aislantes, y por convección y radiación desde la superficie del aislante al medio ambiente. Esto es, aplicando la Ley de Fourier para geometría cilíndrica, y considerando la dependencia de la

conductividad térmica con la temperatura, el flujo de calor por conducción a través de la aislación se calcula como:

$$Q^{ex} = \frac{8}{D_t^2 \cdot \ln\left(\frac{D_{ais}}{D_t}\right)} \cdot \int_{T_{ais}}^{T_w} k(T) \cdot dT \quad (V.23)$$

Finalmente, el calor perdido desde la superficie de aislación por convección y radiación se calcula por la expresión (V.24) [163], cuyas contribuciones parciales están dadas por expresiones (V.25) y (V.26), respectivamente:

$$Q^{ex} = \frac{4 \cdot D_{ais}}{D_t^2} \cdot (q_{cv} + q_{rad}) \quad (V.24)$$

$$q_{cv} = 2.3613 \times 10^{-4} \cdot \left(\frac{1}{D_{ais}}\right)^{0.2} \cdot \left(\frac{1}{(T_{amb} + T_{ais}) \cdot 0.9 - 459.67}\right)^{0.181} \cdot (T_{ais} - T_{amb})^{1.266} \quad (V.25)$$

$$q_{rad} = \sigma \varepsilon_{ais} \cdot \left((T_{ais})^4 - (T_{amb})^4\right) \quad (V.26)$$

V.3.4 Aspectos cinéticos

Si bien existe un gran número de trabajos que proponen expresiones cinéticas para la oxidación del CO, sólo unos pocos consideran simultáneamente la oxidación del H₂. Otros trabajos reportan expresiones de oxidación del H₂ sobre Pt separadamente [146],[149],[150],[65],[151]. Choi y Stenger [140] derivaron una expresión cinética para la oxidación simultánea de CO, H₂ y la reacción *water gas shift* sobre un catalizador de Pt-Fe soportado en Al₂O₃. Debido a los pequeños valores estimados de las presiones parciales de los reactivos (O₂ y CO), se necesita modificar ligeramente las expresiones originales para evitar problemas numéricos y facilitar la convergencia en ese rango. Esto se consigue sin pérdida de

exactitud en los resultados incorporando el parámetro $\kappa = 1 \times 10^{-6}$ en las ecuaciones (V.27) y (V.28). Además, el parámetro κ hace tender a cero la velocidad de reacción cuando la concentración de los reactantes tiende a cero (Figura V.3—1). Las expresiones cinéticas son:

$$r_{CO} = 0.098000 \exp\left(-\frac{33092}{RT}\right) \left((P_{O_2} + \kappa)^{0.5} - \kappa^{0.5} \right) \left(\frac{P_{CO}}{\kappa + P_{CO}^{1.1}} \right) \quad (V.27)$$

$$r_{H_2} = 0.005703 \exp\left(-\frac{18742}{RT}\right) \left((P_{O_2} + \kappa)^{0.5} - \kappa^{0.5} \right) \quad (V.28)$$

$$r_{WGS} = 1.222778 \exp\left(-\frac{34104}{RT}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq}} \right) \quad (V.29)$$

donde

$$K_{eq} = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

siendo

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077 \times \log(T) + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148$$

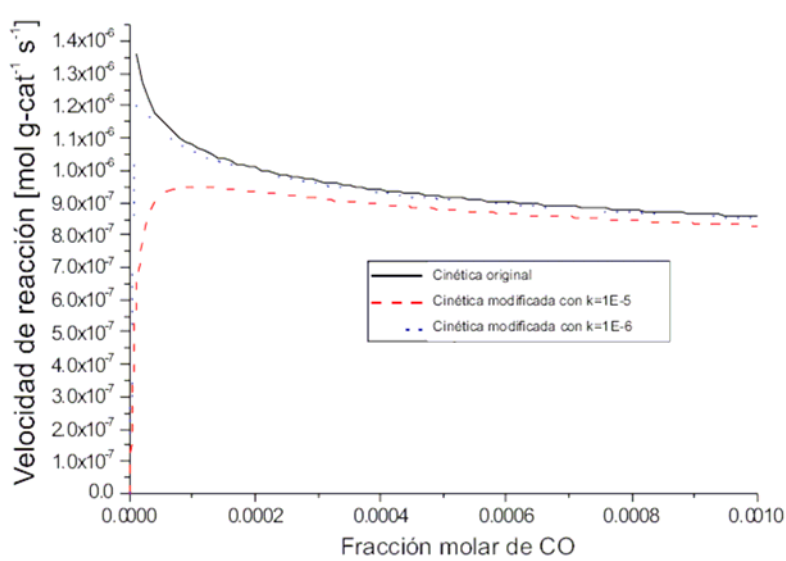
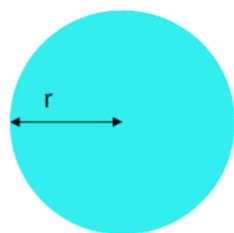


Figura V.3—1. Velocidad de reacción original y modificada para diferentes valores del parámetro κ .

V.3.5 Especificaciones del catalizador

La densidad de la partícula de catalizador es de $1.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-3}_{\text{partícula}}$, con una densidad de Pt de $0.0011 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-3}_{\text{zona activa}}$ [164]. El platino Pt es el componente activo, y se considera que está uniformemente distribuido en el interior de la partícula; esto supone que toda la partícula es la zona activa. Por otro lado, se considera, además, una partícula de catalizador tipo “cáscara de huevo” con la misma densidad de partícula que el caso anterior; esto es, se considera una variación de la densidad de catalizador activo a lo largo del radio (Figura V.3—2). La densidad del Pt es igual a $0.00771 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-3}_{\text{zona activa}}$ en la “zona activa” y cero en la “no activa”.

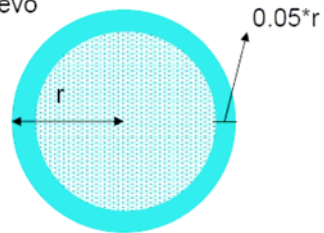
a) Modelo de partícula catalizadora utilizada para la optimización



$1.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-3}_{\text{partícula}}$

Zona activa
 $0.0011 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-3}_{\text{zona activa}}$

b) Modelo de partícula catalizadora del tipo cáscara de huevo



$1.1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-3}_{\text{partícula}}$

Zona activa
 $0.00771 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-3}_{\text{zona activa}}$

Zona no activa

Figura V.3—2. Modelos de partícula de catalizador. (a) Modelo de partícula utilizado para el diseño óptimo del reactor; (b) Modelo de partícula tipo “cáscara de huevo” utilizado para la simulación y verificación de factibilidad de diseño.

Debido a que la optimización del reactor basada en un modelo de catalizador tipo "cáscara de huevo" con resistencia difusiva se torna ciertamente complicada desde el punto de vista numérico, se asume que la distribución de Pt es uniforme en la partícula del catalizador, sin resistencia difusiva. Se verifica la validez de esta aproximación en la Sección V.4 del presente capítulo.

V.3.6 Modelo de optimización

El problema de optimización se formula con el objetivo de determinar las condiciones de operación y las dimensiones de reactor, ambas óptimas, que minimizan el volumen total del sistema COPrOx.

A continuación se especifican la función objetivo, las variables de decisión y las restricciones del modelo de optimización:

Función objetivo: $Min (V_{total})$

Variables de decisión: $T^{entrada}, L_t, D_t, D_p, e_{ais}$

Restricciones de punto interior

$$\text{Temperatura del catalizador: } T_S^{\text{inferior}} \leq T_S^S \leq T_S^{\text{Superior}}$$

$$\text{Temperatura exterior del material aislante: } T_{ais} \leq T_{ais}^{\text{Superior}}$$

Restricciones de punto final

$$\text{Caída de presión admisible: } (P_{entrada} - P_{salida}) / P_{entrada} \leq 0.3$$

$$\text{Fracción molar de CO: } y_{CO} \leq 1 \times 10^{-5} \text{ (10 ppm)}$$

Restricciones de diseño

$$\text{Condición de flujo pistón: } L_t / D_p > 50; D_t / D_p > 10$$

Modelo del reactor (secciones V.3.1 a V.3.5)

Balance de masa

Balance de energía

Balance de cantidad de movimiento

Según se mencionó, se intenta minimizar el volumen total del sistema. En un reactor de lecho fijo convencional, el volumen total se calcula considerando el volumen de cada parte constitutiva del mismo como el lecho catalítico, tubo del reactor, material aislante, cabezales de distribución y longitud de entrada con material inerte, lo que determina los siguientes volúmenes individuales:

$$\text{Volumen de reactor: } V_{\text{reactor}} = \frac{(D_t + 2 \cdot e_{\text{ais}})^2 \cdot \pi \cdot L_t}{4}$$

$$\text{Volumen de material inerte: } V_{\text{material inerte}} = \frac{20 \cdot D_p \cdot (D_t + 2 \cdot e_{\text{ais}})^2 \cdot \pi}{4}$$

$$\text{Volumen de los cabezales semi-esféricos: } V_{\text{cabezales}} = \frac{4 \cdot \left(D_t + \frac{2 \cdot e_{\text{ais}}}{2} \right)^3 \cdot \pi}{3}$$

$$\text{Así, el volumen total es: } V_{\text{total}} = V_{\text{reactor}} + V_{\text{material inerte}} + V_{\text{cabezales}}$$

El problema de optimización minimiza el volumen total del reactor determinando los valores óptimos de la longitud del reactor (L_t), el diámetro del reactor (D_t), diámetro de la partícula del catalizador (D_p) y espesor del material aislante (e_{ais}). Para el caso de operación adiabática no se incluyen en el modelo las restricciones correspondientes a la temperatura del material aislante (T_{ais}) y el espesor de aislación (e_{ais}) como variables de decisión; eso es, se considera un reactor adiabático ideal.

Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción COPrOx, se desea mantener la temperatura del reactor en un cierto rango de operación. Además, se debe fijar una cota superior de temperatura para evitar la sinterización del catalizador. Por su parte, a bajas temperaturas, la

velocidad de reacción disminuye, las expresiones cinéticas pierden validez, y se produce la condensación de agua; por lo que se hace necesario imponer también una cota inferior de temperatura de operación. La temperatura de entrada al reactor ($T^{entrada}$) es una variable de decisión, cuyo valor resulta del problema de optimización.

V.3.7 Aspectos de resolución

El sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas DAEs resultante se implementa y resuelve utilizando el software de modelado, simulación y optimización de procesos y sistemas, de propósito general, *gPROMS* (*general Process Modeling System*) [165].

El sistema DAE resultante es esencialmente un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias ODEs, donde algunas de las variables están restringidas por relaciones algebraicas. El problema DAE de valor inicial planteado se integra a lo largo de la dirección axial del reactor mediante el método *backward differentiation formula* BDF. Finalmente, el algoritmo de optimización seleccionado es llamado *single-shooting method*, también disponible en gPROMS.

V.4 Resultados y discusión

El reactor se diseña considerando las condiciones más probables para la reacción COPrOX en un procesador de etanol de escala pequeña o mediana. Los flujos y composiciones molares de diseño a la entrada de reactor COPrOx son los valores típicos de salida del reactor WGS analizados en un trabajo previo [90]. La Tabla V.4—1 muestra las especificaciones molares de entrada al reactor por kW de potencia generada. Se añade una corriente extra de oxígeno, que no pertenece a las corrientes del procesador

de etanol, para facilitar la reacción de oxidación de CO. Los resultados presentados en este capítulo corresponden a una relación de flujo molar de O₂/CO a la entrada igual a 2.

V.4.1 Diseño para 0.3% de CO a la entrada del reactor

Primero se considera un sistema consistente en un reactor con una única etapa. Se formulan cuatro diferentes funciones objetivo, las cuales difieren en el número de componentes que se consideran para el cálculo del volumen de la unidad. Específicamente, la Tabla V.4—2 resume los resultados obtenidos para: (a) reactor adiabático, (b) reactor + aislación, (c) reactor + aislación + cabezales distribuidores, y (d) el mismo caso que (c) pero evaluando la longitud de entrada inerte. Se supone una composición de CO de 0.3% a la entrada del reactor en todos los casos.

Tabla V.4—1. Flujos molares y composiciones a la entrada del reactor COPrOx

| Diseño | 1% CO | | 0.7% CO | | 0.3% CO | |
|------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| | Flujo molar (mol h ⁻¹) | Fracción molar | Flujo molar (mol h ⁻¹) | Fracción molar | Flujo molar (mol h ⁻¹) | Fracción molar |
| CH ₄ | 4.67 | 0.0563 | 4.67 | 0.0563 | 4.67 | 0.0563 |
| H ₂ | 41.97 | 0.5057 | 42.22 | 0.5087 | 42.55 | 0.5127 |
| CO | 0.83 | 0.0100 | 0.58 | 0.0070 | 0.25 | 0.0030 |
| H ₂ O | 20.59 | 0.2481 | 20.34 | 0.2451 | 20.01 | 0.2411 |
| CO ₂ | 14.94 | 0.1800 | 15.19 | 0.1830 | 15.52 | 0.1870 |

El caso adiabático considera sólo el volumen del lecho catalítico. El caso "reactor + aislación" considera el volumen que ocupa el tubo del reactor y la aislación. El material aislante utilizado en el modelo es silicato de calcio cubierto por una fina capa de aluminio, cuya conductividad térmica está dada por siguiente correlación [166]:

$$k(T) = 0.0264 \times 10^{-5} T + 6 \times 10^{-8} T^2$$

Se considera que en la entrada del lecho catalítico del reactor el flujo está completamente desarrollado. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en un reactor de lecho fijo tal condición de flujo se logra generalmente mediante una cañería de alimentación y una campana de distribución, construido de manera tal que el lecho esté uniformemente "atravesado" y que el tiempo de residencia del gas en cada paso de flujo sea el mismo; es decir, se pretende lograr una distribución uniforme de reactivos y tiempo de residencia a lo largo del reactor. Para esto, se refina el modelo de reactor agregando dos cabezales semiesféricos y una longitud de entrada con partículas esféricas inertes, cuyos respectivos volúmenes contribuyen al volumen total del sistema reactor (Figura V.4—1). Se ha encontrado [161] que una longitud de entrada de aprox. $L_e = 20 \cdot D_p$ es suficiente para aproximar flujo de gas uniforme e independiente de la longitud L del reactor.

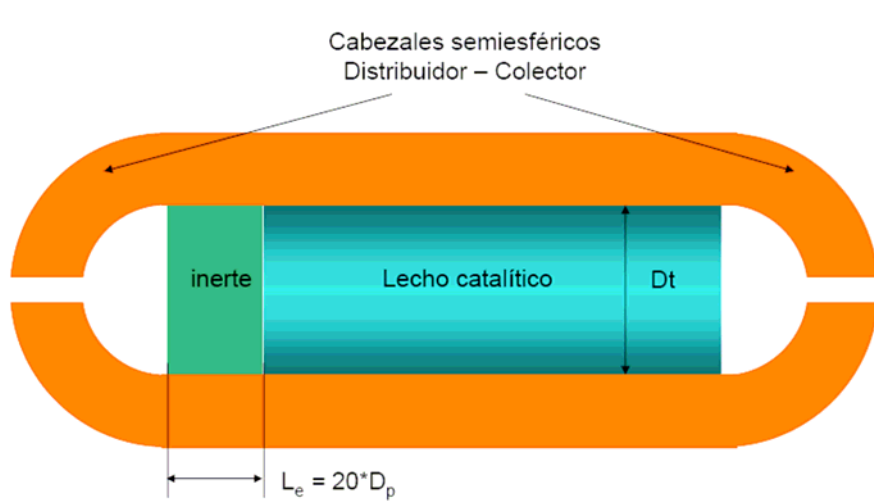


Figura V.4—1. Representación esquemática del reactor COPrOx

La Tabla V.4—2 lista los resultados de la optimización para los cuatro casos analizados para producir 10 kW correspondiente a una concentración de CO de 0.3% a la entrada del reactor COPrOx.

Evidentemente, cuanto más detallado es el modelo mejor representa la realidad. El modelo de reactor adiabático (caso "a") computa un diámetro óptimo de reactor más grande que su longitud, resultando en una relación diámetro/longitud igual a 2.2.

Para el modelo de reactor que añade aislación (caso "b") el volumen del lecho catalítico aumenta un 5.3% con respecto al modelo previo, y la relación diámetro/longitud aumenta a 2.7. Esto se debe a que se establecen condiciones de transferencia de energía que favorecen la reacción. Se puede observar que la longitud del reactor calculada está en la cota inferior fijada (2.5 cm). El volumen total del sistema es 372 cm³, de los cuales el 76% corresponden al aislante térmico.

Cuando se incorporan al modelo los cabezales semiesféricos para favorecer la distribución uniforme del flujo en el interior del reactor (caso "c"), los resultados de la optimización determinan una geometría de reactor cualitativamente diferente a las anteriores; específicamente, en este caso la longitud de reactor óptima es mayor a su diámetro, determinando una relación diámetro/longitud igual a 0.4. El volumen total del reactor (1120 cm³) se incrementa significativamente respecto a los casos anteriores. El lecho catalítico, aislación y cabezales representan el 9, 51 y 40%, respectivamente, del volumen total.

Finalmente, se extiende el modelo incorporando, además, una longitud de entrada inerte para mejorar aún más el establecimiento de un flujo uniforme (caso "d"). Con este sistema se obtiene una relación diámetro/longitud igual a 0.5. El volumen óptimo de la longitud de entrada inerte es 154 cm³, que representa el 12% del volumen total. El volumen total del sistema aumenta 16% con respecto al caso anterior. Para los

escenarios considerados, el diseño final del reactor está gobernado principalmente por la presencia de los cabezales, contribuyendo con la mayor fracción del volumen del sistema. La Tabla V.4—2 muestra que la temperatura óptima de entrada al reactor ($T^{entrada}$) para los distintos casos está comprendida en un rango de 20 K. La diferencia entre la temperatura de entrada ($T^{entrada}$) y salida (T^{salida}) varía entre 42.6 K y 46 K para los casos analizados. Estas desviaciones se deben a la variación del calor de reacción con la temperatura y al calor perdido al medio ambiente.

Tabla V.4—2. Diseño óptimo del reactor COPrOx para los cuatros casos considerados

| Potencia a generar en la PEM [kW] | 10 | | | |
|--|------------------------------|-------------------------------|---|---|
| Diseño para 0.3% CO | (a) Reactor adiabático | (b) Reactor + aislación | (c) Reactor + aislación + cabezales | (d) Reactor + aislación + cabezales + long. entrada inerte |
| L_t [cm] | 2.81 | 2.5* | 9.37 | 8.25 |
| D_t [cm] | 6.19 | 6.74 | 3.71 | 4.08 |
| D_p [cm] | 0.05* | 0.05* | 0.19 | 0.1 |
| E_{ais} [cm] | 0 | 3.51 | 2.91 | 2.91 |
| $T^{entrada}$ [K] | 527.99 | 521.91 | 511.44 | 507.56 |
| T^{salida} [K] | 573.95 | 567.63 | 554.8 | 550.17 |
| Vol lecho [cm ³] | 84.48 (100%) | 89 (24%) | 101 (9%) | 108 (8%) |
| Vol. aislación. [cm ³] | 0 | 282 (76%) | 567 (51%) | 527 (41%) |
| Vol. cabezales [cm ³] | 0 | 0 | 452 (40%) | 508 (39%) |
| Vol. longitud de entrada inerte [cm ³] | 0 | 0 | 0 | 154 (12%) |
| Vol. total. [cm³] | 84.48 | 372 | 1120 | 1297 |
| Vol. lecho / kW generado [cm ³ kW ⁻¹] | 8.448 | 8.92 | 10.13 | 10.79 |
| Vol. aislación / kW generado [cm ³ kW ⁻¹] | 0 | 28.24 | 56.66 | 52.72 |
| Vol cabezales/kW generado [cm ³ kW ⁻¹] | 0 | 0 | 45.24 | 50.8 |
| Vol. long. entrada / kW generado [cm ³ kW ⁻¹] | 0 | 0 | 0 | 15.4 |
| Vol. total / kW generado [cm ³ kW ⁻¹] | 8.448 | 37.16 | 112.03 | 129.71 |

Finalmente, se puede observar que el tamaño óptimo de partícula de catalizador depende del modelo utilizado. Para los modelos de los casos (a) y (b) el diámetro de partícula calculado está en la cota inferior fijada (0.05

cm); mientras que para los casos (c) y (d) el diámetro óptimo de partícula es de 0.19 cm y 0.10 cm, respectivamente. Nótese que la fijación de una cota inferior para el diámetro de partícula se debe a razones prácticas. A fin de evaluar y comparar los resultados de optimización obtenidos con los de otros escenarios hipotéticos según una misma base de comparación, la Tabla V.4—2 lista los valores de volumen óptimos de las partes constitutivas por kW de potencia generada.

V.4.2 Efecto del nivel de potencia generada

Aquí se aborda el diseño óptimo del reactor COPrOx que asegura una concentración de CO en su salida de 10 ppm para cuatro niveles de potencia generada por la celda (1, 10, 25 y 50 kW) y para diferentes concentraciones de CO a la entrada del reactor (0.3, 0.7 y 1%). La Tabla V.4—3 lista los resultados obtenidos en base al modelo de reactor correspondiente al caso "d" de la sección anterior (reactor + aislamiento + cabezales + longitud de entrada inerte). Se puede observar que resultan diferentes diseños (dimensiones) y arreglos (1 o 2 etapas catalíticas en serie) según el objetivo de potencia deseado.

Según se explicó, la principal dificultad para diseñar un reactor COPrOx es mantener la temperatura de operación en los límites deseados debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción. Si se fija una concentración de CO a la entrada de 1% y de 10 ppm a la salida, se necesita un arreglo de dos lechos catalíticos en serie (R1 y R2) con enfriamiento intermedio para todos los objetivos de potencia; mientras que para 0.3 y 0.7% de CO a la entrada es suficiente un único lecho catalítico.

La Figura V.4—2 a la Figura V.4—4 muestran los volúmenes relativos (en %) de las partes constitutivas para los tres niveles de CO de entrada y los cuatro niveles de potencia de interés. Se puede apreciar la significativa contribución relativa del volumen de aislación debido a la naturaleza altamente exotérmica del sistema reaccionante, la que disminuye a medida que la escala de producción aumenta. Los cabezales, necesarios para lograr un patrón de flujo uniforme a lo largo del lecho catalítico, también aportan significativamente al volumen total del sistema, pero con un comportamiento cualitativo opuesto al de la aislación; esto es, su contribución relativa aumenta a medida que aumenta la escala de producción, siendo más notorio para el caso de 0.3 y 1%. El volumen óptimo de lecho catalítico (volumen útil de reactor) supera el 10% del volumen total solamente para 25 y 50 kW para 0.7% de CO, siendo significativamente menor para el resto de los casos.

De esta manera, se puede advertir la necesidad de considerar todas las partes constitutivas del sistema y modelar las mismas con un aceptable grado de detalle si se procura una aplicación con unidades compactas y móviles, donde la relación volumen/potencia y/o peso/potencia son determinantes.

**Tabla V.4—3. Diseño óptimo del reactor COPrOx para diferentes escalas de generación y concentración de CO a la entrada.
(Minimización del volumen para concentración de CO a la salida de 10 ppm)**

| CO entrada [%] | Reactor + Aislación + Cabezales + Longitud de entrada inerte | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,3 | | | | 0,7 | | | | 1 | | | | | | | |
| Potencia [kW] | 1 | 10 | 25 | 50 | 1 | 10 | 25 | 50 | 1 | | 10 | | 25 | | 50 | |
| Cantidad unidades | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | |
| Unidad # | R1 | R1 | R1 | R1 | R1 | R1 | R1 | R1 | R1 | R2 | R1 | R2 | R1 | R2 | R1 | R2 |
| Lt [cm] | 6.08 | 8.25 | 8.45 | 8.94 | 6.5 | 9.88 | 11.54 | 13.49 | 4.77 | 5.5 | 9.53 | 5.84 | 10.51 | 4.15 | 6.2 | 6.2 |
| Dt [cm] | 1.85 | 4.08 | 6.21 | 8.2 | 1.88 | 4.89 | 7.19 | 9.45 | 2.08 | 1.58 | 4.78 | 4.53 | 8.5 | 7.08 | 9.72 | 9.52 |
| Dp [cm] | 0.05 | 0.1 | 0.12 | 0.16 | 0.05 | 0.06 | 0.09 | 0.14 | 0.05 | 0.05 | 0.12 | 0.09 | 0.07 | 0.08 | 0.12 | 0.12 |
| e _{ais} [cm] | 1.97 | 2.91 | 3.32 | 3.69 | 2.56 | 3.36 | 3.71 | 3.98 | 2.06 | 2.43 | 2.76 | 3.24 | 3.85 | 2.34 | 3.97 | 4 |
| T entrada [K] | 474.41 | 507.6 | 511.8 | 518.7 | 475.2 | 475.3 | 474.0 | 472.8 | 451.3 | 499.1 | 452.6 | 505.0 | 447.7 | 465.4 | 497.9 | 508.7 |
| T salida [K] | 516.8 | 550.2 | 555.3 | 562.4 | 571.8 | 573.9 | 573.6 | 572.7 | 519.9 | 568.6 | 531.9 | 567.8 | 574.3 | 485.7 | 570.2 | 572.1 |
| Vol. lecho [cm ³] | 16 | 108 | 256 | 472 | 18 | 186 | 469 | 946 | 16 | 11 | 171 | 94 | 596 | 163 | 460 | 441 |
| Vol. Aislación [cm ³] | 144 | 527 | 840 | 1232 | 232 | 860 | 1466 | 2265 | 128 | 168 | 623 | 462 | 1570 | 287 | 1059 | 1053 |
| Vol. cabezales [cm ³] | 102 | 508 | 1111 | 1980 | 180 | 819 | 1633 | 2763 | 125 | 140 | 572 | 699 | 2226 | 852 | 2884 | 2816 |
| Vol. long. entrada inerte [cm ³] | 26 | 154 | 311 | 610 | 38 | 127 | 302 | 667 | 30 | 33 | 200 | 171 | 289 | 174 | 588 | 579 |
| Vol. total [cm ³] | 288 | 1297 | 2518 | 4295 | 468 | 1992 | 3869 | 6641 | 651 | | 2992 | | 6157 | | 9879 | |
| Vol. lecho/kW [cm ³ kW ⁻¹] | 16.35 | 10.79 | 10.24 | 9.44 | 18.04 | 18.56 | 18.74 | 18.92 | 16.21 | 10.78 | 17.10 | 9.41 | 23.86 | 6.54 | 9.20 | 8.83 |
| Vol. aislac./kW [cm ³ kW ⁻¹] | 143.84 | 52.72 | 33.60 | 24.64 | 232.1 | 86.04 | 58.64 | 45.31 | 127.8 | 168.4 | 62.31 | 46.19 | 62.80 | 11.50 | 21.17 | 21.07 |
| Vol. Cabezales/kW [cm ³ kW ⁻¹] | 101.63 | 50.80 | 44.44 | 39.60 | 179.6 | 81.94 | 65.31 | 55.26 | 124.8 | 139.9 | 57.22 | 69.88 | 89.04 | 34.06 | 57.68 | 56.32 |
| Vol. entrada/kW [cm ³ kW ⁻¹] | 26.33 | 15.40 | 12.45 | 12.20 | 38.48 | 12.70 | 12.07 | 13.33 | 30.19 | 32.57 | 20.00 | 17.14 | 11.54 | 6.95 | 11.76 | 11.57 |
| Vol. total/kW [cm ³ kW ⁻¹] | 288 | 130 | 101 | 86 | 468 | 199 | 155 | 133 | 651 | | 299 | | 246 | | 198 | |

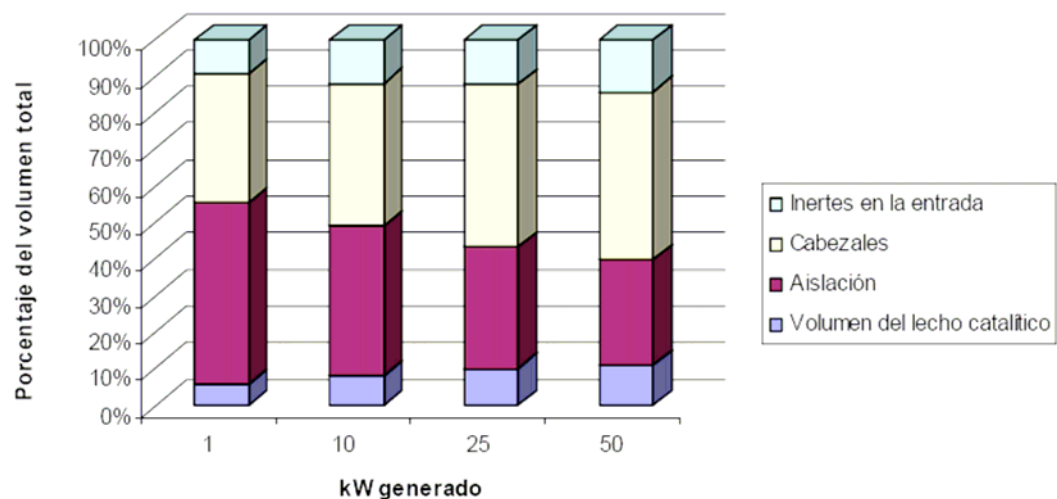


Figura V.4—2. Volúmenes relativos de los componentes del sistema para cuatro objetivos de potencia y concentración de CO a la entrada de 0.3%

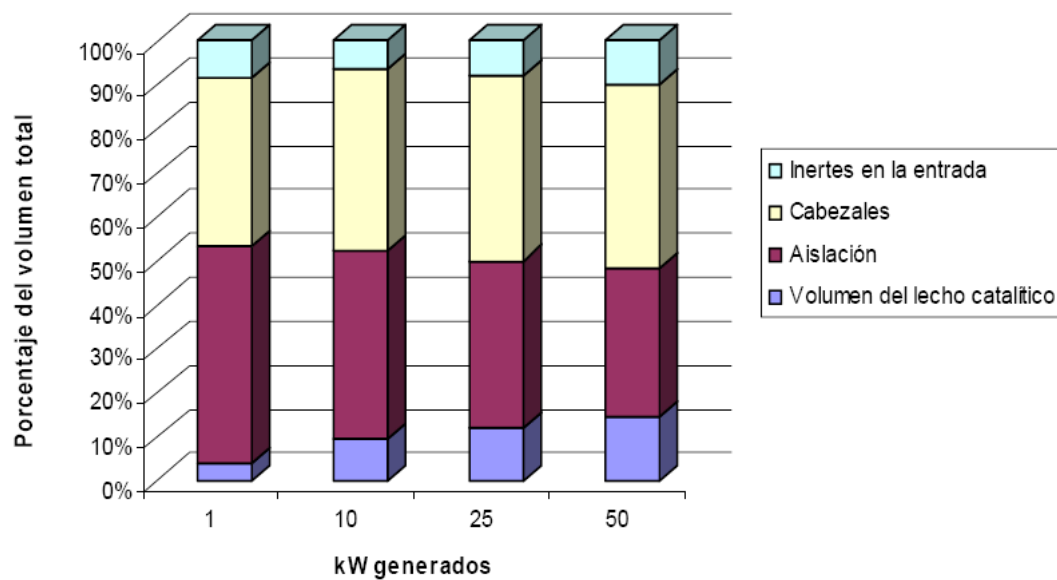


Figura V.4—3. Volúmenes relativos de los componentes del sistema para cuatro objetivos de potencia y concentración de CO a la entrada de 0.7%

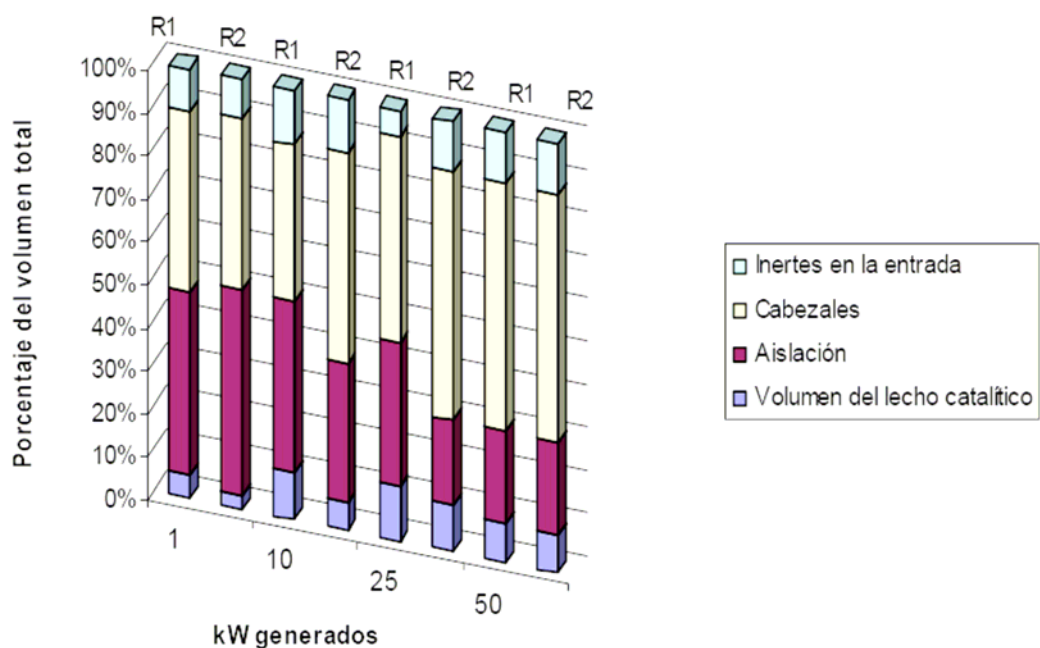


Figura V.4—4. Volúmenes relativos de los componentes del sistema para cuatro objetivos de potencia y concentración de CO a la entrada de 1%. Arreglo de dos unidades en serie (R1 y R2) con enfriamiento intermedio

V.4.3 Simulación del reactor

En esta sección se comparan los perfiles obtenidos mediante simulaciones usando diferentes modelos del reactor COPrOx. Se pretende verificar la factibilidad del diseño óptimo que resulta del modelo heterogéneo unidimensional sin gradientes intrapartícula que intenta representar el comportamiento de un catalizador tipo cáscara de huevo. Los resultados de la simulación presentados corresponden a una concentración de CO a la entrada de 0.7% y un flujo molar equivalente para generar 10 kW de potencia (ver Tabla V.4—3).

Los modelos de simulación comparados son a: (i) el modelo heterogéneo unidimensional utilizado anteriormente para diseño óptimo, aquí llamado para brevedad modelo 1D-HtEx; (ii) el modelo heterogéneo unidimensional con gradientes intrapartícula, aquí llamado 1D-Ht-Int; y (iii) el modelo pseudohomogéneo en dos dimensiones, aquí llamado 2D-PH. A su vez, el modelo 1D-Ht-Int tiene dos variantes respecto a la distribución de la actividad catalítica en la partícula: (a) con distribución uniforme de la actividad del catalizador en el interior de la partícula, con una densidad de Pt igual a $0.0011 \text{ g}_{Pt} \text{ cm}_{cat}^3$, llamado 1D-Ht-Int-U; (b) con distribución de la actividad catalítica tipo cáscara de huevo, donde la actividad del catalizador se concentra en la "zona exterior activa", confinada en el 5% del radio de la partícula, con una densidad de Pt igual a $0.00771 \text{ g}_{Pt} \text{ cm}_{cat}^3$. Esta variante del modelo se abrevia aquí como 1D-Ht-Int-ES [164].

Los perfiles de fracción molar de CO que se establecen a lo largo del lecho catalítico se muestran en la Figura V.4—5 y el perfil de la composición en el interior del catalizador en la sección de ingreso al lecho catalítico se muestra en la Figura V.4—6. Se puede observar que los valores de conversión que predicen los modelos 1D-HtEx y 1D-Ht-Int-ES son similares. Mientras que los modelos 2D-PH y 1D-Ht-Int-U predicen mayores y menores conversiones que el modelo 1D-HtEx, respectivamente. Este comportamiento se debe a que la temperatura promedio que predice el modelo 2D-PH es mayor (Figura V.4—7), lo que incrementa la velocidad de reacción, requiriendo consecuentemente menos volumen para alcanzar la conversión deseada. Aunque la conversión predicha por el modelo 1D-Ht-Int-U es mayor en las primeras secciones del reactor, indicado por un perfil de temperaturas de más altas, el fenómeno de difusión compite con el de

reacción en la últimas secciones del reactor, disminuyendo la efectividad del catalizador y, consecuentemente, los valores de conversión.

Dentro del contexto definido por los objetivos perseguidos en este trabajo, la comparación de los resultados de las simulaciones de los diferentes modelos permite concluir que el modelo 1D-HtEx es apropiado para abordar el diseño óptimo del reactor COPrOx que utiliza catalizadores con actividad no uniformemente distribuida (tipo cáscara de huevo). Sin embargo, la temperatura promedio más alta predicha por el modelo 2D-PH sugiere considerar y evaluar un modelo heterogéneo bidimensional. Además, tiene interés incorporar al modelo la relación molar O_2/CO como una variable de decisión, como así también la posibilidad de distribuir el flujo de oxígeno a lo largo de la zona de reacción en lugar de un único punto de alimentación.

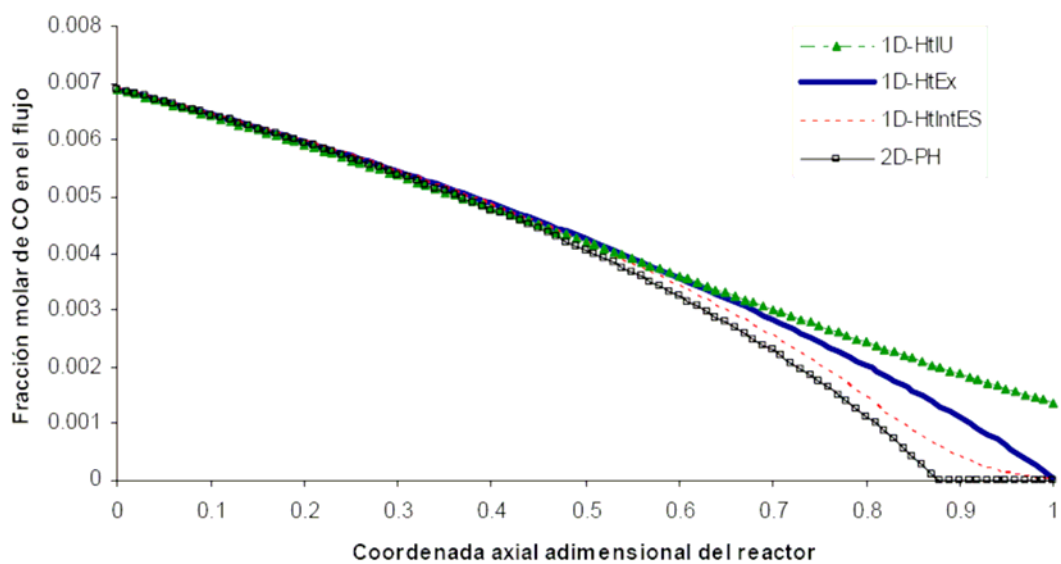


Figura V.4—5. Fracción molar de CO a lo largo del reactor que predicen los modelos de simulación considerados

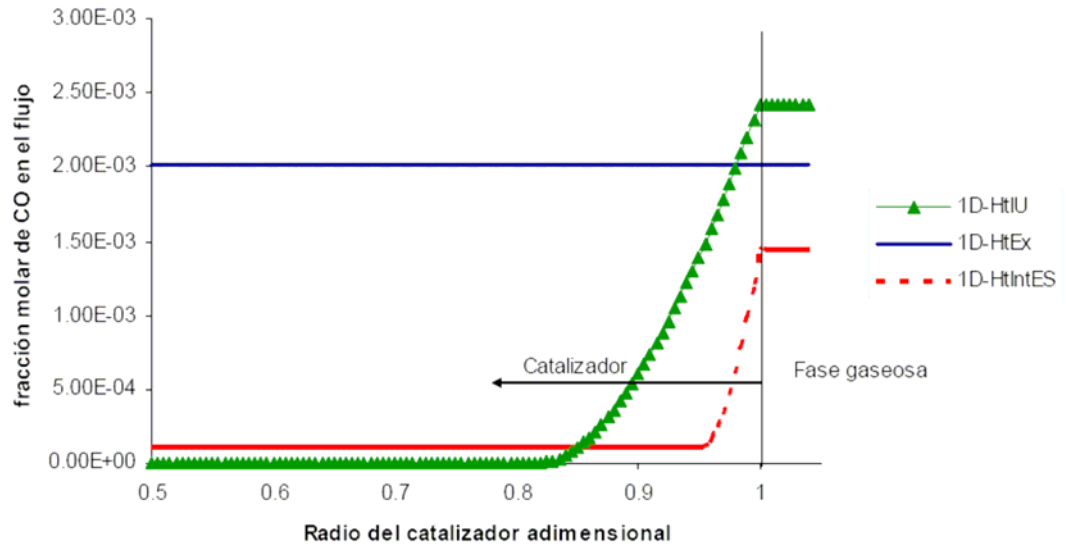


Figura V.4—6. Fracción molar de CO en el interior de la partícula de catalizador que predicen los modelos de simulación considerados

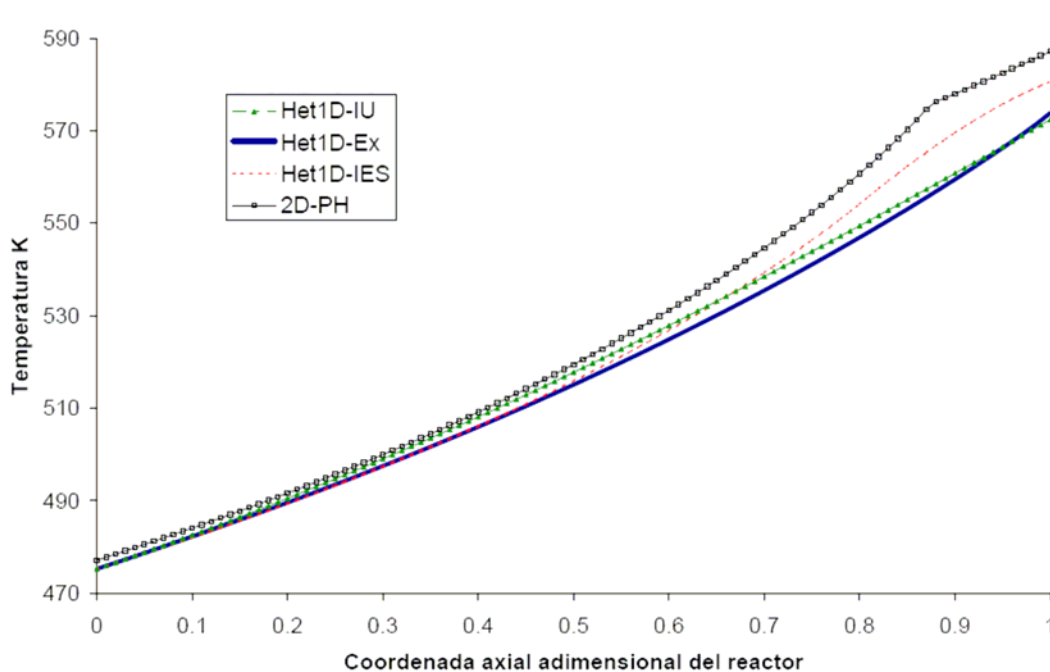


Figura V.4—7. Perfiles de temperatura a lo largo del reactor que predicen los modelos de simulación considerados

V.5 Conclusiones

Respecto a la metodología seguida, los resultados presentados reflejan claramente las ventajas de aplicar las técnicas de programación

matemática para optimizar tanto el diseño como las condiciones operativas del reactor COPrOx, sujeto a varios compromisos a través de restricciones operativas, de construcción, tecnológicas y de eficiencia. Ciertamente, se aplicó la metodología para diferentes escenarios y objetivos de diseño, mostrando características de robustez y flexibilidad satisfactorias.

El modelo de reactor heterogéneo propuesto permite determinar los valores óptimos de longitud y diámetro del reactor, diámetro de la partícula de catalizador, espesor de aislación y temperatura de entrada de la alimentación para operar en modo adiabático o no adiabático.

Para los escenarios investigados, y dependiendo de la concentración de CO a la entrada del reactor y la potencia a generar en la celda de combustible, pueden necesitarse más de un lecho catalítico. Ciertamente, una única etapa catalítica permite tratar satisfactoriamente corrientes que contienen hasta un 0.7% de CO, manteniendo restricciones sobre la temperatura de lecho. Para procesar corrientes con 1% de CO o más, se necesita una configuración de dos etapas catalíticas en serie con enfriamiento intermedio.

El modelo utilizado para la optimización predice un comportamiento similar al de un reactor con catalizador de actividad no uniformemente distribuida (tipo cáscara de huevo). Los modelos más detallados 2D-PH y 1D-Ht-Int-U predicen conversiones mayores y menores, respectivamente, respecto al utilizado para la optimización.

Aunque los resultados de optimización presentados dependen fuertemente del catalizador utilizado y de las condiciones de entrada y salida especificados, la metodología presentada y los resultados preliminares obtenidos ayudan a diseñar, optimizar y controlar el proceso

global, es decir, procesadores de combustible para producir hidrógeno para celdas de combustible.

V.6 Nomenclatura

| | |
|--------------|--|
| a_v | Área superficial de catalizador por unidad del volumen del reactor (cm^{-1}) |
| A_r | Área transversal del reactor (cm^2) |
| C_i | Concentración del componente i a lo largo del reactor (mol cm^{-3}) |
| C_{p_r} | Capacidad calorífica ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| $C_{S,i}$ | Concentración del componente i en el interior del catalizador (mol cm^{-3}) |
| $C_{S,i}^S$ | Concentración del componente i en la superficie exterior del catalizador (mol cm^{-3}) |
| $D_{i,k}$ | Difusión binaria ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) |
| D_p | Diámetro del catalizador (cm) |
| D_t | Diámetro del tubo del reactor (cm) |
| $Dif_{i,m}$ | Coefficiente difusivo del componente i en la mezcla gaseosa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) |
| e_{ais} | Espesor del material aislante (cm) |
| e_t | Espesor del tubo del reactor (cm) |
| F_i | Flujo molar del componente i (mol s^{-1}) |
| G | Flujo molar por unidad de área del reactor ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) |
| h_f | Coefficiente de transferencia de calor en el film ($\text{J cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| ΔH_j | Calor de reacción de la reacción j (J mol^{-1}) |

| | |
|--------------------|---|
| $k_{g,i}$ | Coeficiente de transferencia de materia en el film (cm s^{-1}) |
| L_t | Longitud del reactor (cm) |
| M_i | Peso molecular del componente i (g mol^{-1}) |
| P | Presión (atm) |
| Q^{ex} | Calor intercambiado entre el reactor y sus fronteras (J) |
| r_j | Velocidad de la reacción j ($\text{mol g-cat}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
| T_f | Temperatura del fluido (K) |
| T_{ais} | Temperatura en la superficie del aislante (K) |
| T_s | Temperatura en el interior del catalizador (K) |
| T_s^S | Temperatura en la superficie del catalizador (K) |
| T_{C_i} | Temperatura crítica del componente i (K) |
| V_{total} | Volumen total del reactor (cm^3) |
| V_{C_i} | Volumen crítico del componente i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) |

Letras Griegas

| | |
|-----------------|--|
| α_j^i | Coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j |
| ε_b | Porosidad del lecho |
| λ_f | Conductividad térmica del gas ($\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$) |
| μ_f | Viscosidad del gas ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
| ρ_b | Densidad del catalizador en el <i>bulk</i> (g-cat cm^{-3}) |
| ρ_f | Densidad de la fase gaseosa (g cm^{-3}) |
| ρ_p | Densidad del catalizador (g-cat cm^{-3}) |

CAPÍTULO VI . CONCLUSIONES

VI.1 Resultados encontrados

En esta Tesis se ha investigado un sistema procesador de glicerina con celda tipo PEM integrado energéticamente, apto para su aplicación en dispositivos móviles o estacionarios.

Se describió el *flowsheet* del proceso propuesto y se analizó la performance energética del mismo evaluando las principales variables mediante simulaciones computacionales. Las variables analizadas son la relación molar de agua/glicerina, la temperatura del reformador de glicerina, la presión del sistema y la cantidad de glicerina extra quemada en la unidad de postcombustión (si es necesario).

Las diferencias observadas en las eficiencias calculadas para el sistema procesador de glicerina (SPG) y el reformador de glicerina con vapor (RVG) son evidentes al comparar sus respectivas regiones de operación; es decir, la del sistema completo SPG y la del reformador RVG solo.

Una significativa cantidad de energía se disipa al medio ambiente, siendo la mayor fracción la extrída de la celda PEM por el sistema de enfriamiento, y el resto abandona el sistema con los gases de escape. Estos dos puntos de disipación de energía están a niveles térmicos bajos; como tales, pueden aprovecharse en sistemas de calefacción en aplicaciones estacionarias, con lo que se mejoraría la eficiencia neta del sistema.

La representación gráfica del caudal molar de glicerina extra quemada en la UPC por kW de potencia generada versus la relación molar de agua/glicerina y la temperatura de operación del RVG permitió identificar claramente una "línea frontera" que divide la región de operación autosuficiente del sistema de aquélla que necesita quemar glicerina extra

para satisfacer las necesidades energéticas operando a una alta eficiencia neta. Este resultado es sumamente interesante desde el punto de vista práctico.

La comparación de los resultados obtenidos del procesador operando con glicerina y etanol mostró que la diferencia en el valor de eficiencia neta del sistema no es significativa, siendo mayor cuando el procesador opera con etanol. Tal diferencia es atribuída, fundamentalmente, a los diferentes valores de poder calorífico del combustible. Un resultado que parece *a priori* trivial pero que reviste importancia desde el punto de vista ambiental, es que el sistema a base de glicerina emite más CO₂ debido al mayor contenido de carbono que posee la molécula de glicerina respecto a la de etanol.

Seguidamente se ha sintetizado la red de intercambio calórico de los sistemas procesadores de glicerina SPG y etanol SPE con celda tipo PEM en base a modificaciones del modelo SYNHEAT desarrollado para tal propósito.

Una de las modificaciones consiste en el desarrollo de una nueva metodología iterativa de integración de corrientes basado en el método de la línea de operación. Se destaca que esta metodología es de aplicación general, y no específica por la temática particular tratada en esta Tesis. Esta característica la convierte en uno de las principales contribuciones de la misma.

La discretización del dominio de temperatura de las corrientes de proceso, y la consideración de la propiedad entalpía en lugar de la temperatura, permite un tratamiento más riguroso del problema de integración calórico cuando intervienen corrientes que transfieren calor latente.

Aplicando el método de la línea de operación se ha logrado reducir a menos de la mitad el número de variables involucradas en algunos problemas tratados. Mediante la discretización del dominio de temperatura de las corrientes se demuestra que en ciertos casos la diferencia con la aproximación lineal es ciertamente significativa.

Se ha presentado una metodología aplicada a procesos que necesitan integración energética en la cual se optimizan las variables operativas y se sintetiza la red de intercambiadores de calor simultáneamente. Se ha tomado como caso de estudio de la metodología el sistema basado en el reformado de combustible acoplado a una celda de combustible tipo SOFC que tiene el objetivo de la obtención de potencia. Con el uso de la metodología se busca reducir las emisiones como así también de obtener un mejor uso de la energía a través de la obtención de valores de eficiencia óptimos.

El modelo del sistema ha sido probado con dos combustibles para comparar la utilización de ellos. Se nota que debido a la diferencia del poder calorífico superior existente entre ambos combustibles, la integración del proceso tiene diferentes arquitecturas en la red de intercambiadores de calor como así también en sus variables operativas.

Se ha presentado un esquema de inicialización del modelo que permite su fácil implementación, y está basado en etapas de resolución y optimización de a tramos del proceso.

La eficiencia obtenida para los sistemas estudiados es cercana al 70%. Los sistemas no requieren del quemado extra de combustible, aunque los gases salidos de la SOFC son utilizados para realizar una combustión. Esta combustión genera buena parte de la energía total del sistema por

medio de una turbina expansora. Los gases a la salida de la turbina cumplen la función de una utilidad caliente y son los encargados de cerrar energéticamente el sistema.

Finalmente se presentan metodologías y resultados para el diseño y optimización del reactor COPrOx. Para cumplir los objetivos se han tenido en cuenta restricciones que involucran cuestiones operativas, de construcción, tecnológicas y de eficiencia. Además se ha aplicado la metodología en diferentes situaciones que dependen de la potencia a producir. Se vió que la metodología es robusta y flexible.

Se utilizó un reactor heterogeneo para encontrar los valores óptimos de: longitud y diámetro del reactor, diámetro del catalizador, espesor de aislación y temperatura óptima de entrada para operar en modo pseudoadiabático.

VI.2 Trabajos futuros

Se han desarrollados metodologías para la optimización y síntesis de procesos. En los modelos presentados se ha trabajado en la síntesis y optimización de los procesos de producción de energía a través de pilas de combustible utilizando biocombustibles. Se ha atacado el modelado óptimo de uno de los equipos que componen el tren de procesamiento de los combustibles.

En trabajos futuros se propone abordar nuevos modelos matemáticos basados en programación matemática para el diseño y modelado de reactores no convencionales que integran parte del tren de reacción con el objetivo de minimizar sus tamaños y optimizar sus condiciones operativas.

Se planea también la generación de super estructuras que propongan diferentes *flow-sheet* de los procesos a estudiar en conjunto con lo desarrollado en esta Tesis y los modelos de los reactores no convencionales.

Bibliografía

- [1] <http://www.doe.gov>, "Fuel cell for transportation," *Fuel Cells for Transportation: Program Implementation Strategy*.
- [2] J. Larminie y A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained," *John Wiley & Sons*, 2000.
- [3] G. Crawley, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)," *Fuel Cell Today*, 2007.
- [4] G. Crawley, "Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells," *Fuel Cell Today*, 2006.
- [5] R.K. Kaila y A.O.I. Krause, "Autothermal reforming of simulated gasoline and diesel fuels," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2006, págs. 1934-1941.
- [6] Praharso, A.A. Adesina, D.L. Trimm, y N.W. Cant, "Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 99, 2004, págs. 131-136.
- [7] L. F. Brown, "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, 2001, págs. 381-397.
- [8] G. Kolios, A. Gritsch, A. Morillo, U. Tuttlies, J. Bernnat, F. Opferkuch, y G. Eigenberger, "Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, 2007, págs. 16-30.
- [9] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato, y P.A. Aguirre, "Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems," *Journal of Power Sources*, vol. 167, 2007, págs. 151-161.
- [10] K. Bakhmutsky, G. Zhou, S. Timothy, y R. Gorte, "The Water-Gas-

- Shift Reaction on Pd/Ceria-Praseodymia: The Effect of Redox Thermodynamics," *Catalysis Letters*.
- [11] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, y P.A. Aguirre, "Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization," *Journal of Power Sources*, vol. 173, Nov. 2007, págs. 467-477.
- [12] P. Giunta, N. Amadeo, y M. Laborde, "Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a pem fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 156, Jun. 2006, págs. 489-496.
- [13] H. Iida, K. Yonezawa, M. Kosaka, y A. Igarashi, "Low-temperature water gas shift reaction over Pt-Re/TiO₂ catalysts prepared by a sub-critical drying method," *Catalysis Communications*, vol. 10, Ene. 2009, págs. 627-630.
- [14] P. Liu, J.A. Rodriguez, Y. Takahashi, y K. Nakamura, "Water-gas-shift reaction on a Ni₂P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites," *Journal of Catalysis*, vol. 262, Mar. 2009, págs. 294-303.
- [15] S. Pradhan, A.S. Reddy, R. Devi, y S. Chilukuri, "Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity," *Catalysis Today*, vol. 141, Mar. 2009, págs. 72-76.
- [16] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, y D. Duprez, "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks," *Topics in Catalysis*, vol. 51, Dic. 2008, págs. 76-88.
- [17] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo, "On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in

- H₂-rich gases," *Applied Catalysis A: General*, vol. 348, Sep. 2008, págs. 42-53.
- [18] P. Hulteberg, J. Brandin, F. Silversand, y M. Lundberg, "Preferential oxidation of carbon monoxide on mounted and unmounted noble-metal catalysts in hydrogen-rich streams," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, págs. 1235-1242.
- [19] H.C. Lee y D.H. Kim, "Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O," *Catalysis Today*, vol. 132, Mar. 2008, págs. 109-116.
- [20] M. Manzoli, G. Avgouropoulos, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, y F. Boccuzzi, "Preferential CO oxidation in H₂-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts," *Catalysis Today*, vol. 138, Nov. 2008, págs. 239-243.
- [21] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, y D. Duprez, "Optimized CuO-CeO₂ catalysts for COPROX reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, Feb. 2008, págs. 1345-1353.
- [22] M. Moreno, G.T. Baronetti, M.A. Laborde, y F.J. Mariño, "Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, Jul. 2008, págs. 3538-3542.
- [23] D.G. Oliva, J.A. Francesconi, M.C. Mussati, y P.A. Aguirre, "CO-PrOx reactor design by model-based optimization," *Journal of Power Sources*, vol. 182, Jul. 2008, págs. 307-316.
- [24] E.D. Park, D. Lee, y H.C. Lee, "Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream," *Catalysis Today*, vol. 139, Ene. 2009,

págs. 280-290.

- [25] D.R. Palo, R.A. Dagle, y J.D. Holladay, "Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production," *Chem. Rev.*, 2007.
- [26] Dolan y G., *15th International Symposium on Alcohol Fuels. San Diego, CA.,* 2005.
- [27] C. Cao, G. Xia, J. Holladay, E. Jones, y Y. Wang, "Kinetic studies of methanol steam reforming over Pd/ZnO catalyst using a microchannel reactor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 262, 2004, págs. 19-29.
- [28] A. Akande, A. Aboudheir, R. Idem, y A. Dalai, "Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2006, págs. 1707-1715.
- [29] J.K. Lee, J.B. Ko, y D.H. Kim, "Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 278, 2004, págs. 25-35.
- [30] A. Karim, J. Bravo, D. Gorm, T. Conant, y A. Datye, "Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol," *Catalysis Today*, vol. 110, 2005, págs. 86-91.
- [31] E. Akpan, A. Akande, A. Aboudheir, H. Ibrahim, y R. Idem, "Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, 2007, págs. 3112-3126.
- [32] J.R. Lattner y M.P. Harold, "Autothermal reforming of methanol:

- Experiments and modeling," *Catalysis Today*, vol. 120, 2007, págs. 78-89.
- [33] D. Papadias, S.H.D. Lee, y D.J. Chmielewski, "Autothermal Reforming of Gasoline for Fuel Cell Applications: A Transient Reactor Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, 2006, págs. 5841-5858.
- [34] D.L. Trimm, A.A. Adesina, Praharso, y N.W. Cant, "The conversion of gasoline to hydrogen for on-board vehicle applications," *Catalysis Today*, vol. 93-95, 2004, págs. 17-22.
- [35] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, y S. Adhikari, "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review," *Energy Fuels*, vol. 19, 2005, págs. 2098-2106.
- [36] K.C. Furman y N.V. Sahinidis, "A Critical Review and Annotated Bibliography for Heat Exchanger Network Synthesis in the 20th Century," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, 2002, págs. 2335-2370.
- [37] T.F. Yee y I.E. Grossmann, "Simultaneous Optimization Models for Heat Integration-II," *Computers chem. Engng.*, vol. Vol. 14, 1990, págs. 1165-1184.
- [38] M.L. Bergamini, N.J. Scenna, y P.A. Aguirre, "Global Optimal Structures of Heat Exchanger Networks by Piecewise Relaxation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, 2007, págs. 1752-1763.
- [39] C. Chen y P. Hung, "Synthesis of flexible heat exchange networks and mass exchange networks," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 31, 2007, págs. 1619-1632.
- [40] M. Serna y A. Jimenez, "An area targeting algorithm for the synthesis of heat exchanger networks," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, 2004, págs. 2517-2520.

- [41] F.T. Mizutani, F.L.P. Pessoa, E.M. Queiroz, S. Hauan, y I.E. Grossmann, "Mathematical Programming Model for Heat-Exchanger Network Synthesis Including Detailed Heat-Exchanger Designs. 2. Network Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, 2003, págs. 4019-4027.
- [42] J. Zhang y X.X. Zhu, "Simultaneous Optimization Approach for Heat Exchanger Network Retrofit with Process Changes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, 2000, págs. 4963-4973.
- [43] H.S. Fogler, *Element of Chemical Reaction Engineering*, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1986.
- [44] J. Carberry y A. Varma, *Chemical Reaction and Reactor Engineering*, Dekker, 1987.
- [45] V. Hlavacek, J. Puszynski, H. Viljoen, y J. Gatica, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Model Reactors and Their Design Equations*, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 2002.
- [46] G. Froment y K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, New York: Wiley, 1990.
- [47] P. Danckwerts, "Continuous flow systems. Distribution of residence times.," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 1, 1953, págs. 1-13.
- [48] V. Hlavacek y J. Vortuba, "Steady-state operation of fixed-bed reactors and monolithic structures.," *N.-Y.*, 1977, pág. 314.
- [49] R.K. Ahluwalia, Q. Zhang, D.J. Chmielewski, K.C. Lauzze, y M.A. Inbody, "Performance of CO preferential oxidation reactor with noble-metal catalyst coated on ceramic monolith for on-board fuel processing applications," *Catalysis Today*, vol. 99, 2005, págs. 271-283.

- [50] V.L. Barrio, G. Schaub, M. Rohde, S. Rabe, F. Vogel, J.F. Cambra, P.L. Arias, y M.B. Guemez, "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, 2007, págs. 1421-1428.
- [51] E.J. Bissett y S.H. Oh, "PrOx reactor model for fuel cell feedstream processing," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, 2005, págs. 4722-4735.
- [52] G. Chen, S. Li, H. Li, F. Jiao, y Q. Yuan, "Methanol oxidation reforming over a ZnO-Cr₂O₃/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst in a monolithic reactor," *Catalysis Today*, vol. 125, 2007, págs. 97-102.
- [53] T.V. Choudhary y D.W. Goodman, "CO-free fuel processing for fuel cell applications," *Catalysis Today*, vol. 77, 2002, págs. 65-78.
- [54] E.R. Delsman, M.H.J.M. De Croon, A. Pierik, G.J. Kramer, P.D. Cobden, C. Hofmann, V. Cominos, y J.C. Schouten, "Design and operation of a preferential oxidation microdevice for a portable fuel processor," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, 2004, págs. 4795-4802.
- [55] C.D. Dudfield, R. Chen, y P.L. Adcock, "A compact CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application," *Journal of Power Sources*, vol. 86, 2000, págs. 214-222.
- [56] A. Habibi, B. Merci, y G.J. Heynderickx, "Impact of radiation models in CFD simulations of steam cracking furnaces," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 31, 2007, págs. 1389-1406.
- [57] S. Hwang y R. Smith, "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: application of catalyst dilution and

- side-stream distribution," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, 2004, págs. 4229-4243.
- [58] S. Hwang, P. Linke, y R. Smith, "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile II: application of non-uniform catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, 2004, págs. 4245-4260.
- [59] J. Jia, A. Abudula, L. Wei, R. Jiang, y S. Shen, "A mathematical model of a tubular solid oxide fuel cell with specified combustion zone," *Journal of Power Sources*, vol. 171, 2007, págs. 696-705.
- [60] S.H. Lee, J. Han, y K. Lee, "Development of 10-kWe preferential oxidation system for fuel cell vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 109, 2002, págs. 394-402.
- [61] M. Lyubovsky y D. Walsh, "A reforming system for co-generation of hydrogen and mechanical work from methanol," *Journal of Power Sources*, vol. 162, 2006, págs. 597-605.
- [62] H. Mei, C. Li, S. Ji, y H. Liu, "Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, 2007, págs. 4294-4303.
- [63] G.W. Roberts, P. Chin, X. Sun, y J.J. Spivey, "Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, 2003, págs. 601-611.
- [64] S. Srinivas, A. Dhingra, H. Im, y E. Gulari, "A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation: performance comparison with a tubular packed-bed microreactor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 274, 2004, págs. 285-293.
- [65] S. Srinivas y E. Gulari, "Preferential CO oxidation in a two-stage

- packed-bed reactor: Optimization of oxygen split ratio and evaluation of system robustness," *Catalysis Communications*, vol. 7, 2006, págs. 819-826.
- [66] I. Ziolkowska y D. Ziolkowski, "Stochastic approach to modelling and analysing of gas flow field in tubes packed randomly with spherical catalyst pellets," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 44, 2005, págs. 1167-1180.
- [67] S. Hwang y R. Smith, "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: application of catalyst dilution and side-stream distribution.," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, 2004, págs. 4229-4243.
- [68] M. Duran y I. Grossmann, "An outer-approximation Algorithm for a Class of Mixed-Integer Nonlinear Program, Math Programming," vol. 36, 1986, págs. 307-359.
- [69] G. Kocis y I. Grossmann, "Relaxation Strategy for the Structural Optimization of Process Flowsheets," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, 1987, págs. 1869-1880.
- [70] J. Viswanathan y I. Grossmann, "A Combined Penalty Function and Outer-Approximation Method for MINLP Optimization," *Comput. Chem. Eng.*, 1990, págs. 769-782.
- [71] G. Kravanja y I. Grossmann, "New Developments and Capabilities in PROSYN - An Automated Topology and Parameter Process Synthesizer," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 18, 1994, págs. 1097-1120.
- [72] A. Geoffrion, "Generalized Benders Decomposition," *J. Optim. Theory Appl.*, vol. 10, 1972, págs. 237-251.
- [73] C. Floudas, S. Aggrawal, y A. Ciric, "Global Optimum Search for

- Nonconvex NLP and MINLP Problems," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 13, 1989, págs. 11-27.
- [74] C. Floudas, *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and Applications*, New York, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [75] Y. Xu, X. Ou, N. Guo, y D. Liu, "Utilization of high value-added products based on crude glycerol from biodiesel process," *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering*, vol. 8, 2008, págs. 695-702.
- [76] S. Adhikari, S. Fernando, y A. Haryanto, "A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin," *Energy & Fuels*, vol. 21, 2007, págs. 2306-2310.
- [77] A.M.D. Douette, S.Q. Turn, W. Wang, y V.I. Keffer, "Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming," *Energy & Fuels*, vol. 21, Nov. 2007, págs. 3499-3504.
- [78] X. Wang, S. Li, H. Wang, B. Liu, y X. Ma, "Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming," *Energy & Fuels*, vol. 22, Nov. 2008, págs. 4285-4291.
- [79] M. Slinn, K. Kendall, C. Mallon, y J. Andrews, "Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen," *Bioresource Technology*, vol. 99, Sep. 2008, págs. 5851-5858.
- [80] S. Adhikari, S. Fernando, S. Gwaltney, S. Filipto, R. Markbricka, P. Steele, y A. Haryanto, "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, 2007, págs. 2875-2880.
- [81] C. Rossi, C. Alonso, O. Antunes, R. Guirardello, y L. Cardozo-Filho,

- "Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, Ene. 2009, págs. 323-332.
- [82] H. Wang, X. Wang, M. Li, S. Li, S. Wang, y X. Ma, "Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, Jul. 2009, págs. 5683-5690.
- [83] S. Adhikari, S.D. Fernando, y A. Haryanto, "Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts," *Renewable Energy*, vol. 33, May. 2008, págs. 1097-1100.
- [84] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, y W. Shen, "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, Sep. 2007, págs. 2367-2373.
- [85] T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake, y T. Suzuki, "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 19, Jul. 2005, págs. 1761-1762.
- [86] S. Adhikari, S. Fernando, y A. Haryanto, "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts," *Catalysis Today*, vol. 129, Dic. 2007, págs. 355-364.
- [87] B. Dou, V. Dupont, y P.T. Williams, "Computational Fluid Dynamics Simulation of Gas–Solid Flow during Steam Reforming of Glycerol in a Fluidized Bed Reactor," *Energy & Fuels*, vol. 22, Nov. 2008, págs. 4102-4108.
- [88] S.M. Swami y M.A. Abraham, "Integrated Catalytic Process for Conversion of Biomass to Hydrogen," *Energy & Fuels*, vol. 20, Nov.

- 2006, págs. 2616-2622.
- [89] A.D. Little, *Multi-fuel reformers for fuel cells used in transportation. Phase 1: Multi-fuel reformers*, 1994.
- [90] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, y P.A. Aguirre, "Analysis of design variables for water-gas-shift reactors by model-based optimization," *Journal of Power Sources*, vol. 173, 2007, págs. 467-477.
- [91] M.E. Adrover, E. López, D.O. Borio, y M.N. Pedernera, "Simulation of a membrane reactor for the WGS reaction: Pressure and thermal effects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 154, Nov. 2009, págs. 196-202.
- [92] J. Godat y F. Marechal, "Optimization of a fuel cell system using process integration techniques," *Journal of Power Sources*, vol. 118, May. 2003, págs. 411-423.
- [93] F. Marechal, F. Palazzi, J. Godat, y D. Favrat, "Thermo-Economic Modelling and Optimisation of Fuel Cell Systems," *Fuel Cells*, vol. 5, 2005, págs. 5-24.
- [94] B. Metzger, "Glycerol Combustion," North Carolina State University, 2007.
- [95] T. Kivisaari, P.C. van der Laag, y A. Ramsköld, "Benchmarking of chemical flowsheeting software in fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 94, Feb. 2001, págs. 112-121.
- [96] N.A. Darwish, N. Hilal, G. Versteeg, y B. Heesink, "Feasibility of the direct generation of hydrogen for fuel-cell-powered vehicles by on-board steam reforming of naphtha," *Fuel*, vol. 83, Mar. 2004, págs. 409-417.
- [97] A. Posada y V. Manousiouthakis, "Heat and Power Integration of

- Methane Reforming Based Hydrogen Production†," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, Nov. 2005, págs. 9113-9119.
- [98] A. Ersoz, H. Olgun, y S. Ozdogan, "Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 154, Mar. 2006, págs. 67-73.
- [99] A. Ersoz, F. Akgün, y E. Günen, "Thermodynamic Efficiency Analysis of a Hydrogen Production System Fueled with Hydrocarbon Fuels for Fuel Cell Applications," *Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development*, 2007, págs. 225-241.
- [100] M. Sorin y J. Paris, "Integrated exergy load distribution method and pinch analysis," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 23, May. 1999, págs. 497-507.
- [101] G.M. Ratnamala, N. Shah, V. Mehta, P.V. Rao, y S. Devotta, "Integrated Fuel Cell Processor for a 5-kW Proton-Exchange Membrane Fuel Cell," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, Mar. 2005, págs. 1535-1541.
- [102] H. Shihn y R.K. Shah, "Process Integration and Optimization of Molten Carbonate Fuel Cell System," *ASME Conference Proceedings*, vol. 2003, Ene. 2003, págs. 363-371.
- [103] B. Linnhoff y D. Boland, *A user guide on process integration for the efficient use of energy*, 1982.
- [104] O.B. Doldán, M.J. Bagajewicz, y J. Cerdá, "Designing heat exchanger networks for existing chemical plants," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 9, 1985, págs. 483-498.
- [105] K. Björk y T. Westerlund, "Global optimization of heat exchanger

- network synthesis problems with and without the isothermal mixing assumption," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 26, Nov. 2002, págs. 1581-1593.
- [106]T.F. Yee, I.E. Grossmann, y Z. Kravanja, "Simultaneous optimization models for heat integration--I. Area and energy targeting and modeling of multi-stream exchangers," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 14, Oct. 1990, págs. 1151-1164.
- [107]T.F. Yee y I.E. Grossmann, "Simultaneous optimization models for heat integration--II. Heat exchanger network synthesis," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 14, 1990, págs. 1165-1184.
- [108]T.F. Yee, I.E. Grossmann, y Z. Kravanja, "Simultaneous optimization models for heat integration--III. Process and heat exchanger network optimization," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 14, Nov. 1990, págs. 1185-1200.
- [109]M.R. Galli y J. Cerdá, "Synthesis of heat exchanger networks featuring a minimum number of constrained-size shells of 1-2 type," *Applied Thermal Engineering*, vol. 20, Oct. 2000, págs. 1443-1467.
- [110]AEA Technology, *HYSYS*, Calgary, Canada: Hyprotech Ltd.,2001, .
- [111]B. Linnhoff y E. Hindmarsh, "The pinch design method for heat exchanger networks," *Chemical Engineering Science*, vol. 38, 1983, págs. 745-763.
- [112]A.E.S. Konukman, M.C. Çamurdan, y U. Akman, "Simultaneous flexibility targeting and synthesis of minimum-utility heat-exchanger networks with superstructure-based MILP formulation," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 41, 2002, págs. 501-518.
- [113]S. Frausto-Hernández, V. Rico-Ramírez, A. Jiménez-Gutiérrez, y S.

- Hernández-Castro, "MINLP synthesis of heat exchanger networks considering pressure drop effects," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 27, 2003, págs. 1143-1152.
- [114]J. Ponce-Ortega, M. Serna-González, y A. Jiménez-Gutiérrez, "Heat exchanger network synthesis including detailed heat exchanger design using genetic algorithms," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, 2007, págs. 8767-8780.
- [115]M.L. Bergamini, P. Aguirre, y I. Grossmann, "Logic-based outer approximation for globally optimal synthesis of process networks," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 29, 2005, págs. 1914-1933.
- [116]J.M. Zamora y I.E. Grossmann, "A global MINLP optimization algorithm for the synthesis of heat exchanger networks with no stream splits," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, 1998, págs. 367-384.
- [117]P.A. Aguirre, *Síntesis termodinámica óptima del sistema de generación y demanda de energía en plantas químicas*, Santa Fe: U.N.L., 1987.
- [118]V.M. Janardhanan y O. Deutschmann, "Modeling of Solid-Oxide Fuel Cells," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 221, 2007, págs. 443-478.
- [119]M. Ni, M.K. Leung, y D.Y. Leung, "Parametric study of solid oxide fuel cell performance," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, May. 2007, págs. 1525-1535.
- [120]H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, y I. Yasuda, "3-D model calculation for planar SOFC," *Journal of Power Sources*, vol. 102, Dic. 2001, págs. 144-154.
- [121]E. Achenbach, "Three-dimensional and time-dependent simulation of a

- planar solid oxide fuel cell stack," *Journal of Power Sources*, vol. 49, Abr. 1994, págs. 333-348.
- [122]D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, y C. Finnerty, "Dynamic modeling and validation studies of a tubular solid oxide fuel cell," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, May. 2009, págs. 2158-2172.
- [123]Y. Mollayi Barzi, M. Ghassemi, y M. Hamedi, "A 2D transient numerical model combining heat/mass transport effects in a tubular solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 192, Jul. 2009, págs. 200-207.
- [124]M. Cimenti y J. Hill, "Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 186, Ene. 2009, págs. 377-384.
- [125]R. Bove, P. Lunghi, y N. M. Sammes, "SOFC mathematic model for systems simulations. Part one: from a micro-detailed to macro-black-box model," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, Feb. 2005, págs. 181-187.
- [126]W. Burbank Jr., D.D. Witmer, y F. Holcomb, "Model of a novel pressurized solid oxide fuel cell gas turbine hybrid engine," *Journal of Power Sources*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [127]D. Cocco y V. Tola, "Use of alternative hydrogen energy carriers in SOFC-MGT hybrid power plants," *Energy Conversion and Management*, vol. 50, Abr. 2009, págs. 1040-1048.
- [128]P. Costamagna, L. Magistri, y A.F. Massardo, "Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine," *Journal of Power Sources*, vol. 96, Jun.

- 2001, págs. 352-368.
- [129]L. Petruzzi, S. Cocchi, y F. Fineschi, "A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering," *Journal of Power Sources*, vol. 118, May. 2003, págs. 96-107.
- [130]Y. Yi, A.D. Rao, J. Brouwer, y G.S. Samuelsen, "Analysis and optimization of a solid oxide fuel cell and intercooled gas turbine (SOFC-ICGT) hybrid cycle," *Journal of Power Sources*, vol. 132, May. 2004, págs. 77-85.
- [131]L.E. Arteaga-Perez, Y. Casas, L.M. Peralta, V. Kafarov, J. Dewulf, y P. Giunta, "An auto-sustainable solid oxide fuel cell system fueled by bio-ethanol: Process simulation and heat exchanger network synthesis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 150, Jul. 2009, págs. 242-251.
- [132]F. Palazzi, N. Autissier, F.M. Marechal, y D. Favrat, "A methodology for thermo-economic modeling and optimization of solid oxide fuel cell systems," *Applied Thermal Engineering*, vol. 27, Nov. 2007, págs. 2703-2712.
- [133]N. Autissier, F. Palazzi, F. Marechal, J. van Herle, y D. Favrat, "Thermo-Economic Optimization of a Solid Oxide Fuel Cell, Gas Turbine Hybrid System," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, May. 2007, págs. 123-129.
- [134]M. Santin, A. Traverso, y L. Magistri, "Liquid fuel utilization in SOFC hybrid systems," *Applied Energy*, vol. 86, Oct. 2009, págs. 2204-2212.
- [135]M. Ni, D.Y. Leung, y M.K. Leung, "Electrochemical modeling and parametric study of methane fed solid oxide fuel cells," *Energy Conversion and Management*, vol. 50, Feb. 2009, págs. 268-278.

- [136]A. Brooke, *GAMS Language Guide Release 2.25*, GAMS Development Corporation, 1997.
- [137]L. Brown, "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, 2001, págs. 381-397.
- [138]M. Krumpelt, T. Krause, J. Carter, J. Kopasz, y S. Ahmed, "Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications," *Catalysis Today*, vol. 77, 2002, págs. 3-16.
- [139]M. Echigo y T. Tabata, "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems," *Catalysis Today*, vol. 90, Jul. 2004, págs. 269-275.
- [140]Y. Choi y H.G. Stenger, "Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 129, Abr. 2004, págs. 246-254.
- [141]O. Korotkikh y R. Farrauto, "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications," *Catalysis Today*, vol. 62, Nov. 2000, págs. 249-254.
- [142]M. Echigo y T. Tabata, "A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications," *Applied Catalysis A: General*, vol. 251, Sep. 2003, págs. 157-166.
- [143]M.M. Schubert, M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, y R.J. Behm, "Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/[gamma]-Al₂O₃ and Au/[alpha]-Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study," *Journal of Power Sources*, vol. 84, Dic. 1999, págs. 175-182.
- [144]M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, y R.J. Behm, "Kinetics of the Selective

- Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/[alpha]-Fe₂O₃," *Journal of Catalysis*, vol. 182, Mar. 1999, págs. 430-440.
- [145]S.H. Oh y R.M. Sinkevitch, "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation," *Journal of Catalysis*, vol. 142, Jul. 1993, págs. 254-262.
- [146]M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, S. Higashiguchi, K. Hirai, y T. Tabata, "Development of residential PEFC cogeneration systems: Ru catalyst for CO preferential oxidation in reformed gas," *Catalysis Today*, vol. 84, Sep. 2003, págs. 209-215.
- [147]G. Sedmak, S. Hocevar, y J. Levec, "Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 213, Ene. 2003, págs. 135-150.
- [148]G. Zhou, Y. Jiang, H. Xie, y F. Qiu, "Non-noble metal catalyst for carbon monoxide selective oxidation in excess hydrogen," *Chemical Engineering Journal*, vol. 109, May. 2005, págs. 141-145.
- [149]F. Mariño, C. Descorme, y D. Duprez, "Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 58, 2005, págs. 175-183.
- [150]X. Ouyang y R. Besser, "Effect of reactor heat transfer limitations on CO preferential oxidation," *Journal of Power Sources*, vol. 141, Feb. 2005, págs. 39-46.
- [151]E.J. Bissett y S.H. Oh, "PrOx reactor model for fuel cell feedstream processing," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, Sep. 2005, págs. 4722-4735.
- [152]I. Toyoshima y G.A. Somorjai, "Heats of Chemisorption of O₂, H₂, CO,

- CO₂, and N₂ on Polycrystalline and Single Crystal Transition Metal Surfaces," *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 19, 1979, pág. 105.
- [153]S.H. Lee, J. Han, y K. Lee, "Development of 10-kWe preferential oxidation system for fuel cell vehicles," *Journal of Power Sources*, vol. 109, Jul. 2002, págs. 394-402.
- [154]J.M. Zalc y D.G. Löffler, "Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design," *Journal of Power Sources*, vol. 111, Sep. 2002, págs. 58-64.
- [155]C.D. Dudfield, R. Chen, y P.L. Adcock, "Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications," *Journal of Power Sources*, vol. 85, Feb. 2000, págs. 237-244.
- [156]C.D. Dudfield, R. Chen, y P.L. Adcock, "A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, Jul. 2001, págs. 763-775.
- [157]G.F. Froment y K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, 1990.
- [158]S. Hwang y R. Smith, "Heterogeneous catalytic reactor design with optimum temperature profile I: application of catalyst dilution and side-stream distribution," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, Oct. 2004, págs. 4229-4243.
- [159]B.E. Poling, J.M. Prausnitz, y J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Professional, 2000.
- [160]R.H. Perry y D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Professional, 1997.

- [161]I. Ziółkowska y D. Ziółkowski, "Stochastic approach to modelling and analysing of gas flow field in tubes packed randomly with spherical catalyst pellets," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 44, 2005, págs. 1167-1180.
- [162]C.N. Satterfield, *Mass transfer in heterogeneous catalysis*.
- [163]A.R. Koenig, "CHOOSING ECONOMIC INSULATION THICKNESS.," *Chemical Engineering (New York)*, vol. 87, 1980, págs. 125-128.
- [164]D.H. Kim y M.S. Lim, "Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 224, Ene. 2002, págs. 27-38.
- [165]PSE, *gPROMS*, Bridge Studios 107a Hammersmith Bridge Road London W6 9DA: Process Systems Enterprise Limited, 2002.
- [166]*Industrial Insulation Group*, <http://www.iig-llc.com>: .