

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE  
ENERGÍA EN SISTEMAS DE TRANSPORTE DE GAS UTILIZANDO CELDAS  
DE COMBUSTIBLE**

**DIEGO FERNANDO BAUTISTA PARADA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE  
ENERGÍA EN SISTEMAS DE TRANSPORTE DE GAS UTILIZANDO CELDAS  
DE COMBUSTIBLE**

**DIEGO FERNANDO BAUTISTA PARADA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Ph.D. Gilles Henri Gauthier**

**Codirector**

**Ph.D. María Paola Maradei García**

**Tutor CDT de gas**

**Ing. Erik Tápias**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus mas sinceros agradecimientos a:

Los profesores Gilles Henri Gauthier, María Paola Maradei García y Arlex Chaves Guerrero por su continuo apoyo y orientación durante la realización de este proyecto.

A la corporación CDT de gas y en especial a los ingenieros Henry Abril y Erik Tapias por la confianza depositada en mi y permitirme realizar este proyecto.

A María Camila Gélvez, por su acompañamiento, colaboración y apoyo incondicional durante el desarrollo del proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	14
<b>1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO</b>	16
1.1 TRANSPORTE DE GAS	16
1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE	18
1.3 CONSIDERACIONES GENERALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	19
1.3.1 Preparación del combustible	19
1.3.2 Stack	19
1.3.3 Balance de Planta	20
1.4 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	20
1.4.1 Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC por Molten Carbonate Fuel Cell)	20
1.4.2 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC por Solid Oxide Fuel Cell)	21
<b>2 METODOLOGÍA</b>	22
2.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	22
2.2 RECUPERACIÓN DE DATOS	23
2.3 IDENTIFICACIÓN DEL MODELO	23
2.4 DESARROLLO DEL MODELO	23
2.4.1 Reformado	23
2.4.2 Modelo eléctrico	24

2.4.3	Modelo térmico	25
2.4.3.1	Celda SOFC con reformado externo	26
2.4.3.2	Celda SOFC con reformado interno	26
2.4.3.3	Celda SOFC con reformado interno y recirculación de los gases de salida	26
2.4.3.4	Validación del modelo	26
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>28</b>
3.1	DATOS CENTRO OPERACIONAL DE GAS DE BARRANCABERMEJA (COGB)	28
3.2	MODELO ELÉCTRICO	31
3.2.1	Efecto de la temperatura sobre la curva de polarización y potencia	32
3.2.2	Efecto de la utilización de combustible sobre la curva de polarización y potencia	33
3.2.3	Efecto de la temperatura de operación y utilización del combustible sobre el voltaje	34
3.3	MODELO TÉRMICO	35
3.3.1	Resultados obtenidos de la simulación en Aspen HYSYS®	35
3.3.2	Balances de planta	36
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>39</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>40</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>42</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>44</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Sistema híbrido turboexpansor celda de combustible Desarrollado por Enbridge Inc. y Fuel Cell Energy Inc. e implementado en Canadá.	17
<b>Figura 2.</b> Esquema general de una celda de combustible tipo SOFC.	21
<b>Figura 3.</b> Esquema de la metodología empleada para el desarrollo del estudio.	22
<b>Figura 4.</b> Variación del flujo de gas natural en el COGB para los meses de junio y julio de 2011.	28
<b>Figura 5.</b> Variación de la presión de entrada a las válvulas en el COGB para los meses de junio y julio de 2011.	29
<b>Figura 6.</b> Distribución de las presiones de entrada en intervalos de 500 kPa para los meses de junio y julio de 2011.	29
<b>Figura 7.</b> Distribución de los flujos de entrada en intervalos de 500 kPa para los meses de junio y julio de 2011.	30
<b>Figura 8.</b> Curva de polarización para la celda SOFC con $U_f=0,9$ .	31
<b>Figura 9.</b> Curvas de polarización para la celda SOFC alimentada con gas Guajira a diferentes temperaturas de operación.	33

- Figura 10.** Curvas de polarización para diferentes valores de utilización de combustible. 34
- Figura 11.** Comportamiento del voltaje de operación entregado por la celda en función de (a) la utilización de combustible y (b) la temperatura de operación. 34
- Figura 12.** Número de celdas SOFC de 100kW de potencia a utilizar en el proceso de calentamiento del gas natural con (a) reformador externo (b) reformador interno y (c) reformador interno mas recirculación de los gases de salida. 38

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Materiales usados en el stack propuesto	24
<b>Tabla 2.</b> Puntos de funcionamiento de la celda SOFC a la máxima potencia	31
<b>Tabla 3.</b> Área y flujo de gas natural requerido para celda 25W	32
<b>Tabla 4.</b> Características del Stack 100 kW	32
<b>Tabla 5.</b> Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado externo.	35
<b>Tabla 6.</b> Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado interno.	35
<b>Tabla 7.</b> Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado interno y recirculación.	35
<b>Tabla 8.</b> Características de cada configuración de celda SOFC propuesta	37

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>Anexo A.</b> Constantes de equilibrio utilizadas	44
<b>Anexo B.</b> Termodinámica de las reacciones electroquímicas	45
<b>Anexo C.</b> Cálculo modelo eléctrico	53
<b>Anexo D.</b> Apilamiento de celdas para alcanzar una potencia de 100kW	55
<b>Anexo E.</b> Constantes de las pérdidas óhmicas y por activación usadas en el modelo eléctrico	58
<b>Anexo F.</b> Composiciones del gas natural usado, antes y después del Proceso de reformado y a la salida del ánodo para $U_f=0,9$ y $T=800^{\circ}\text{C}$	59
<b>Anexo G.</b> Balances de planta estudiados	60

## RESUMEN

**TÍTULO:**<sup>1</sup>ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA EN SISTEMAS DE TRANSPORTE DE GAS UTILIZANDO CELDAS DE COMBUSTIBLE

**AUTOR:** Diego Fernando Bautista Parada<sup>2</sup>.

**PALABRAS CLAVES:** Gas natural, turbina, celda de combustible, SOFC, reformado.

### DESCRIPCIÓN

El gas natural es transportado en gasoductos operados a alta presión, la cual debe ser disminuida en diferentes puntos de la línea para suplir distribuciones locales. En la actualidad se usan válvulas isoentálpicas para llevar a cabo esta reducción de presión; sin embargo, se ha propuesto la instalación de una turbina isoentrópica que no sólo reduzca la presión sino que también produzca energía eléctrica. La instalación de la turbina requiere de un calentamiento del gas previo a la expansión para así evitar la formación de condensados y cumplir con la normativa nacional del transporte de gas.

El objetivo del presente trabajo consistió en evaluar la factibilidad técnica para llevar a cabo el calentamiento del gas natural utilizando una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) a partir de datos obtenidos durante dos meses del centro operacional de gas Barrancabermeja (COGB). Se estudiaron tres configuraciones de balance de planta que consistieron en: reformador externo, reformador interno y reformador interno mas recirculación de los gases de salida, encontrándose esta última como la mejor configuración debido a que no requiere constante alimentación de agua así como un alto exceso de aire. Sin embargo, la variabilidad de los datos de presión y flujo de gas natural así como el hecho de tener datos de solo dos meses de la estación no permitió dar factibilidad al proyecto.

---

<sup>1</sup>Trabajo de Grado

<sup>2</sup>Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier. Co director: Ph.D. María Paola Maradei García.

## ABSTRACT

**TITLE:**<sup>3</sup> TECHNICAL FEASIBILITY STUDY FOR ENERGY RECOVERY IN GAS TRANSPORT SYSTEMS USING FUEL CELLS

**AUTHOR:** Diego Fernando Bautista Parada<sup>4</sup>.

**KEYWORDS:** Natural gas, turboexpander, fuel cell, SOFC, reforming.

### DESCRIPTION:

Natural gas is transported in pipelines at high pressure, which must be reduced at different points of the line to supply local distributions. Currently, the reduction is performed using isenthalpic valve; however, a turboexpander has been proposed, to reduce the pressure as well as produce electrical energy. The turboexpander installation requires heating the gas before the expansion to avoid condensates formation and fulfill Colombian norms for gas transportation.

The aim of the present work was to evaluate the technical feasibility to heat natural gas using a solid oxide fuel cell (SOFC). Data for the study were gathered from the operational center located in Barrancabermeja. Three balance of plant were studied: internal reforming, external reforming and internal reforming with exhaust recycling which finally was found the best alternative for gas heating because the latter does not need constant water feeding and high air excess. Nevertheless, the variability observed in the pressure and flow data as well as the fact that those data have been gathered during only two months, does not allow to give feasibility to the project.

---

<sup>3</sup>Graduation project

<sup>4</sup>Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Chemical Engineering, Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Co director: Ph.D. María Paola Maradei García.

## INTRODUCCIÓN

El transporte de gas natural se realiza a través de gasoductos que operan a una presión cercana a 7500 kPa, la cual debe ser reducida en diferentes puntos de la línea hasta 2500 kPa para satisfacer distribuciones locales. Actualmente, las estaciones utilizan válvulas reguladores que mediante una expansión isoentálpica permiten llevar a cabo la reducción de presión sin producir energía. Es así como TGI S.A. (Transportadora de Gas Internacional) está interesada en instalar una turbina de expansión isoentrópica que, a través de un generador, permita producir electricidad para así recuperar la energía perdida durante la reducción de presión.

La expansión isoentrópica lleva asociada una disminución de la temperatura del gas, normalmente entre 15-20°C por cada 1 MPa reducido, dependiendo de la composición y estado del gas así como de la eficiencia isoentrópica de la turbina [1]. Este hecho conlleva riesgos de formación de condensados si la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de rocío del gas. Por esta razón es necesario realizar un calentamiento del gas previo a la expansión, de modo que se garantice que después de esta no habrá formación de condensados y que la temperatura será superior a 7,2°C, como lo exige el reglamento único de transporte de gas natural [2].

Es así como el CDT de gas, en convenio con la Universidad Industrial de Santander, realizó este estudio de factibilidad técnica de un sistema de calentamiento del gas a partir de tecnologías basadas en energías renovable y/o de uso eficiente de la energía, como es el caso de las celdas de combustible, centro de estudio de este proyecto.

Para la realización de este trabajo se recopilaron datos de flujo, presión y composición del gas natural recibido en el Centro Operacional de Gas de Barrancabermeja (COGB) para así determinar las variables que afectaban el

calentamiento del gas. Seguidamente se procedió a proponer un modelo de celda de combustible tipo SOFC en el cual se analizó la energía térmica disponible para el calentamiento del gas, así como la energía eléctrica producto de la reacción electroquímica que tiene lugar al interior de ésta. Finalmente se estimó un número de módulos de 100kW que podrían dar solución al problema del calentamiento del gas previo a la expansión en la turbina.

# 1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

## 1.1. TRANSPORTE DE GAS

El gas natural es transportado desde los campos de extracción hacia las estaciones de distribución a 7500 kPa. Al llegar allí esta presión debe disminuirse a 2500 kPa para satisfacer distribuciones locales. Actualmente, las estaciones de reducción de presión usan válvulas de estrangulamiento para llevar a cabo el proceso, las cuales no requieren de calentamiento previo del gas.

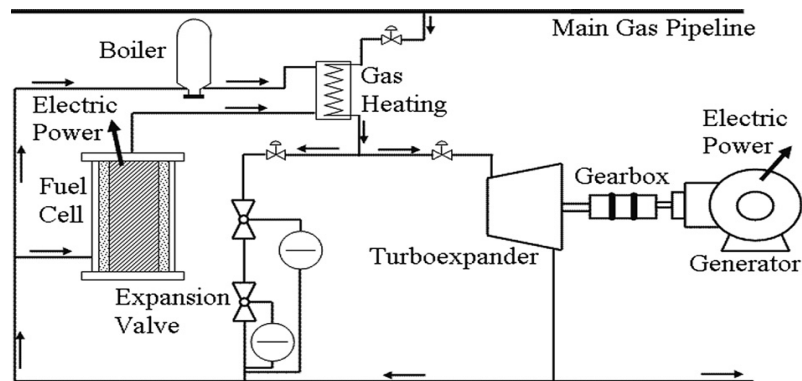
En la actualidad se ha propuesto la instalación de una turbina para aprovechar esta caída de presión en el fluido y así obtener energía eléctrica. Esta expansión normalmente lleva asociada una disminución de la temperatura en el gas, lo que genera inconvenientes asociados con la formación de condensados en la mezcla de gas y aparición de escarcha alrededor de la tubería. Por tal motivo, previo a la expansión isoentrópica se requiere de un calentamiento del gas para evitar los inconvenientes mencionados anteriormente, así como garantizar una temperatura superior a 7,2°C como lo exige el reglamento único de transporte de gas natural por redes (RUT) [2].

El calentamiento del gas normalmente se lleva a cabo mediante la combustión de una parte del gas transportado, lo cual genera productos nocivos para el medio ambiente. Es por esto que se ha propuesto el uso de una celda de combustible alimentada con gas natural, que no sólo sea utilizada para la producción de electricidad sino que permita aprovechar la energía térmica proveniente de su corriente de salida para realizar el calentamiento del gas natural y así evitar los problemas asociados con la expansión de éste [3]. Para alcanzar este objetivo se ha propuesto el uso de celdas de alta temperatura (MCFC o SOFC) debido a que operan en un intervalo de 600 a 1000°C.

Acoplar un sistema de este tipo permite la producción de energía eléctrica con menores emisiones comparadas con la forma de obtenerla actualmente mediante combustión de combustibles fósiles, obteniendo así un beneficio adicional. Un sistema de este tipo, turboexpansor con celda MCFC, ha sido desarrollado por las empresas Enbridge Inc. y Fuel Cell Energy Inc. y se encuentra en operación en la sede de Enbridge Inc. en la ciudad de Toronto (Canadá) [3].

El uso de celdas de alta temperatura permite el aprovechamiento de gas natural como combustible directamente, facilitando la implementación de este sistema junto con las líneas de gas ya existentes. Así mismo, el no uso de sustancias como el platino en los electrodos de estas celdas disminuye los costos de manufactura. La operación a altas temperaturas ofrece una oportunidad para la extracción de calor de alta calidad del interior de la celda. La implementación de una celda de combustible permite reemplazar o complementar el uso de calderas que se usan actualmente para precalentar el gas. La **Figura 1** muestra el sistema desarrollado actualmente en la empresa Enbridge Inc. en Canadá.

**Figura 1. Sistema híbrido turboexpansor-celda de combustible desarrollado por Enbridge Inc. y Fuel Cell Energy Inc. e implementado en Canadá.**



Fuente: H. Clifford *et. al.*[3]

## 1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química almacenada en un combustible en energía eléctrica y térmica directamente [4]. En la actualidad para producir energía eléctrica (a partir de combustibles) se debe convertir la energía química en térmica, y esta a su vez en cinética, la cual a través de un generador permite obtener la energía eléctrica, impidiendo de esta forma obtener grandes eficiencias debido a los procesos de conversión de energía que tienen lugar. A su vez se generan alteraciones en el cambio climático debido a los productos obtenidos de la combustión.

Las celdas de combustible, a diferencia de una pila clásica, no almacenan las sustancias que intervienen en la reacción. Por el contrario, es un dispositivo abierto que debe ser alimentado continuamente con combustible para permitir la producción de energía eléctrica [4]. Por ejemplo, las celdas de membrana polimérica PEMFC combinan hidrógeno y oxígeno electroquímicamente (sin ninguna combustión) para producir electricidad, calor y agua.

Su forma de operación consiste en una celda electroquímica formada por dos electrodos llamados cátodo y ánodo separados por un electrolito. El hidrógeno alimentado es oxidado en el ánodo, liberando así electrones, los cuales migran a través de un medio conductor externo hacia el cátodo, mientras que el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) lo hace a través del electrolito. En el cátodo ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones donde el oxígeno reacciona con el protón y el electrón para producir agua. El proceso produce agua completamente pura, corriente eléctrica y energía térmica que debe ser aprovechada en cogeneración para lograr mayores eficiencias.

Las altas eficiencias alcanzadas durante la generación de electricidad y la no generación de sustancias contaminantes hacen de las celdas de combustible una

excelente alternativa para generación de energía eléctrica, así mismo ofrecen la posibilidad de utilizar cualquier combustible que contenga hidrógeno, como por ejemplo el etanol o el gas natural, los cuales en la actualidad son los que concentran la mayor atención por razones de tipo práctico, económico y ambiental.

### **1.3 CONSIDERACIONES GENERALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE**

**1.3.1 Preparación del combustible.** Las celdas de combustible de baja temperatura requieren de un tratamiento previo del combustible, que evite el envenenamiento de sus electrodos (normalmente de platino). Teniendo en cuenta que estas celdas trabajan con hidrógeno como combustible, este debe ser producido previamente, normalmente a partir de gas natural por medio del proceso de reformado con vapor. Así mismo debe ser retirado cualquier compuesto azufrado, incluyendo los mercaptanos que dan el olor característico al gas; de no ser así, los electrodos se desactivarán y la celda dejará de operar. Este proceso de reformado incrementa notablemente el costo de las celdas. Por el contrario las celdas de alta temperatura pueden llevar a cabo el reformado de manera interna de modo que pueden ser alimentadas con gas natural directamente, permaneciendo el problema de la remoción de azufre que también existe en el caso de las celdas tipo MCFC o SOFC.

**1.3.2 Stack.** Debido a que el voltaje producido en una celda es bajo, normalmente inferior a un voltio, las celdas deben disponerse unas con otras o apilarse en serie de manera que se pueda obtener un voltaje considerable y así una potencia alta. Normalmente, la disposición se hace ánodo contra cátodo de modo que sea posible alimentar el combustible de manera horizontal mientras el aire se alimenta verticalmente, esto cuando la disposición de la celda es en forma de placa bipolar [5]. En el caso de la celda de óxido sólido en la cual el electrolito es una cerámica, el arreglo puede realizarse de forma cilíndrica también en el cual el hidrógeno

fluye por el centro del tubo de manera axial, mientras el aire lo hace por la periferia [4].

**1.3.3 Balance de Planta.** Dado que durante la operación de la celda se produce energía térmica, esta debe ser aprovechada eficientemente, de manera que todos los requerimientos energéticos al interior de esta sean satisfechos y así aumentar la eficiencia global del proceso.

## **1.4 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE**

Una gran variedad de celdas de combustibles se encuentran en etapa de desarrollo. Sin embargo, la clasificación más global se hace de acuerdo a la temperatura de operación (celdas de baja o alta temperatura), y dentro de esta se clasifican de acuerdo al electrolito que usan. Para efectos del presente estudio la atención se centró en las celdas de combustible de alta temperatura ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ).

**1.4.1 Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC por Molten Carbonate Fuel Cell).** El electrolito de la celda MCFC es una mezcla fundida de carbonatos de metales alcalinos, usualmente una mezcla de litio y potasio, o litio y sodio. Este electrolito es retenido en una matriz cerámica de  $\text{LiAlO}_2$ . La temperatura de operación está entre  $600$  y  $700^{\circ}\text{C}$ , lo que permite que el electrolito se convierta en una sal fundida altamente conductora de iones, en este caso iones  $\text{CO}_3^{2-}$  [4]. Durante los últimos cuarenta años esta celda ha sufrido diferentes cambios en sus materiales de construcción [6] pero el principio de operación continúa siendo el mismo, el cual consiste en la recirculación del  $\text{CO}_2$  producido en el cátodo, hacia el ánodo de la celda.

Actualmente estas celdas no emplean metales nobles en sus electrodos, por el contrario se ha encontrado que aleaciones de níquel con cromo o aluminio y el óxido de níquel son adecuados para el ánodo y el cátodo, respectivamente [7];

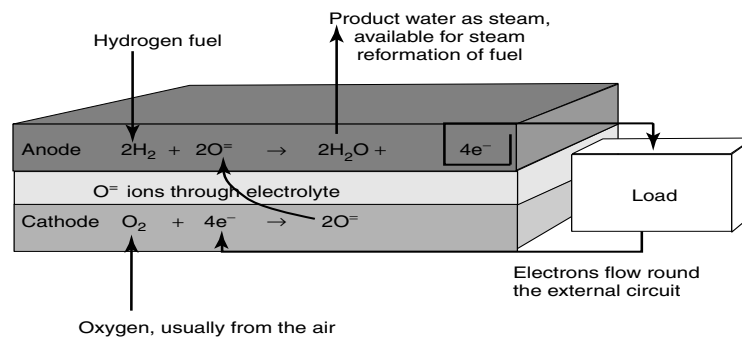
esto se ha conseguido debido a las altas temperaturas de operación. Para el caso del electrolito, las investigaciones han reportado que una mezcla eutéctica de carbonatos de litio y potasio (62% Li y 38% K en peso), con punto de fusión alrededor de 550°C, son adecuadas para el funcionamiento de esta celda [8]. Así mismo se ha reportado que estas celdas pueden operar de manera alternativa con diferentes combustibles como el gas natural o propano sin afectar el funcionamiento de la celda [9].

#### 1.4.2 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC por Solid Oxide Fuel Cell)

La celda de óxido sólido usa un electrolito cerámico como la zirconia denominada YSZ (yttria-stabilized zirconia) que actúa como conductor de los iones óxido ( $O^{2-}$ ) a temperaturas desde 600 hasta 1000°C [10-11]. Este material cerámico permite a las moléculas de dióxigeno ser reducidas en la superficie porosa del cátodo en iones óxido, los cuales son transportados a través del electrolito. El esquema general de la celda SOFC se muestra en la **Figura 2**.

La ventaja de estas celdas radica en que funcionan con una gran variedad de hidrocarburos, entre estos el gas natural. El reformado puede llevarse a cabo en el interior de la celda, lo que hace que, en teoría, no requiera necesariamente de un equipo de reformado externo, traduciéndose en menos costos.

**Figura 2. Esquema general de una celda de combustible tipo SOFC.**

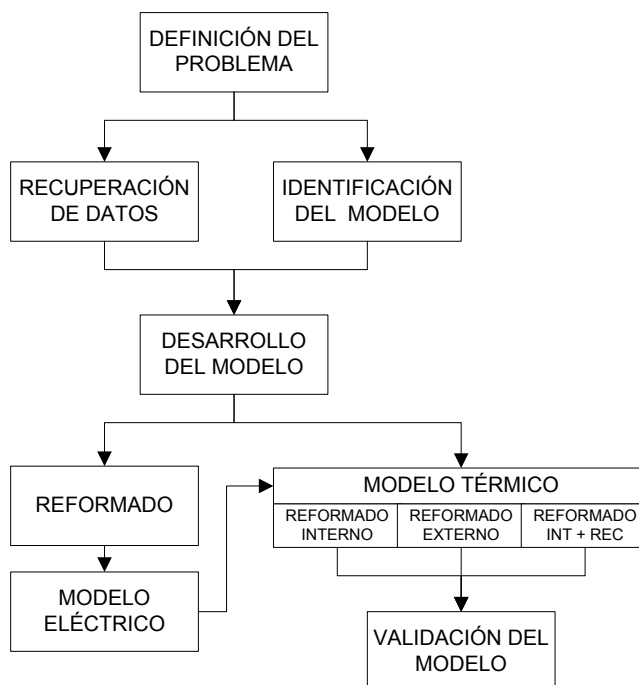


Fuente: *Larminie J., Dicks A. Fuel cell systems explained* [5]

## 2. METODOLOGÍA

La metodología empleada para el desarrollo de este estudio se resume a continuación en la **Figura 3**.

**Figura 3. Esquema de la metodología empleada para el desarrollo del estudio.**



Fuente: *Autor*

### 2.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La instalación de una turbina para llevar a cabo la reducción de presión requiere de un calentamiento del gas previo a la expansión para evitar la formación de condensados así como garantizar una temperatura superior a  $7,2^{\circ}\text{C}$  después de la expansión, como lo exige la normativa de transporte de gas. Por esta razón se decidió estudiar la factibilidad para implementar un módulo de celda de combustible que permita el calentamiento del gas natural a partir de los gases de salida.

## 2.2. RECUPERACIÓN DE DATOS

Los datos utilizados para realizar el estudio fueron recopilados por TGI S.A. del Centro Operacional de Gas de Barrancabermeja (COGB) durante los meses de Junio y Julio de 2011. No fue posible obtener datos para un periodo de un año debido a que no existen registros electrónicos de los mismos, es así como el desconocimiento de esta información afectó la validación de los resultados. Los datos obtenidos corresponden a flujos de gas y presiones de entrada y salida en las válvulas utilizadas actualmente en la estación; los datos fueron tomados cada hora durante los dos meses. Debido a que el gas natural recibido en esta estación corresponde al extraído en la Guajira, esta composición fue la que se utilizó para realizar los cálculos y se obtuvo a partir del análisis por cromatografía realizado por el CDT de gas.

## 2.3. IDENTIFICACIÓN DEL MODELO

Una vez identificado el problema se decidió que el modelo a estudiar sería el de una celda de combustible de alta temperatura de tipo SOFC. Este tipo específico de celda fue seleccionado debido a la alta temperatura de operación, lo que la hace conveniente para dar solución al problema del calentamiento del gas a partir de los gases a la salida de la celda.

## 2.4. DESARROLLO DEL MODELO

**2.4.1 Reformado.** Previo al desarrollo del modelo eléctrico se calcularon las conversiones de equilibrio a la temperatura de operación de la celda (Fijada en 800°C) para las reacciones de reformado así como la de desplazamiento de agua, las constantes de equilibrio para cada reacción se presentan en el **Anexo A**. Así mismo se fijó una relación de vapor/metano de 2, para evitar la formación de coque durante el proceso.

**2.4.2 Modelo eléctrico.** El modelo eléctrico se desarrolló en una hoja de cálculo donde se calcularon todos los parámetros que intervienen en el funcionamiento de una celda de combustible obteniéndose la curva de polarización así como la curva de potencia del sistema (ver **Anexos B y C** para detalles de los cálculos). Posteriormente y teniendo presente las curvas desarrolladas se procedió al escalamiento de manera a poder establecer un stack que genere 100kW de potencia. El escalado se realizó a partir de una celda de 25W, a partir de la cual se propuso un apilamiento de estas hasta alcanzar 100kW potencia por módulo. (Ver **Anexo D** para mas detalles) Los materiales del apilamiento (stack) estudiado se presentan a continuación en la **Tabla 1** y se obtuvieron de W. Jamsak *et al.*[12].

**Tabla 1. Materiales usados en el stack propuesto.**

	Material	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]
Ánodo	40% Ni/YSZ cermet	150
Cátodo	Sr-doped LaMnO <sub>3</sub> (LSM)	2000
Electrolito	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped ZrO <sub>2</sub> (YSZ)	40
Interconector	Mg-doped LaCrO <sub>3</sub>	100

Fuente: W. Jamsak *et al.*[12]

El modelo propuesto sólo tiene en cuenta pérdidas (resistencias) por activación ( $r_{act}$ ) y óhmicas ( $r_{ohm}$ ), y se obtuvieron también de W. Jamsak *et al.*[12]. Las expresiones y los parámetros que describen estas pérdidas se presentan en el **Anexo E**.

Una vez seleccionados los materiales se decidió fijar para los primeros cálculos una temperatura de operación de 800°C, utilización de combustible de 0,9 y exceso de aire de 3,8. La utilización de combustible corresponde a la fracción del combustible que reacciona durante la reacción electroquímica que tiene lugar al interior de la celda y tiene relación directa con la corriente eléctrica allí generada. Las composiciones del gas natural a través del proceso se muestran en el **Anexo F**. El uso de aire en lugar de oxígeno directamente como reactivo, hace necesario

un exceso de éste que permita una adecuada difusión a través del electrolito. Así mismo, el aire actúa como refrigerante del stack por lo cual en ocasiones se requieren grandes cantidades de éste.

**2.4.3 Modelo térmico.** Una vez establecido el modelo eléctrico, se procedió a elaborar el modelo térmico haciendo uso del simulador Aspen HYSYS®, en donde fue posible introducir los parámetros termodinámicos que intervienen en la determinación de la potencia eléctrica entregada durante la operación; para esto se utilizó la herramienta spreadsheet junto con una operación definida por el usuario en el simulador. El modelamiento completo de la celda involucra la integración energética que se debe realizar, de manera que todos los requerimientos de energía sean alcanzados a partir de los gases de alta temperatura que salen de ésta. La corriente de energía debe permitir llevar a cabo los siguientes procesos:

- Calentamiento del agua y llevarla a la fase vapor hasta alcanzar 200°C (cuando no se recircula el vapor).
- Calentamiento de los reactivos que intervienen en el reformado hasta una temperatura de 800°C.
- Suministro de la energía necesaria para el proceso de reformado.
- Calentamiento del aire hasta 600°C antes de entrar a la celda de combustible.

Una vez satisfechos estos requerimientos energéticos es posible determinar la energía térmica disponible para ser intercambiada con cualquier otro sistema, en este caso con el gas de alta presión que entra en la válvula de expansión. En este estudio se comparan 3 alternativas de balance de planta que consisten en:

- Celda SOFC con reformado externo
- Celda SOFC con reformado interno

- Celda SOFC con reformado interno y recirculación de los gases de salida.

**2.4.3.1 Celda SOFC con reformado externo.** Esta configuración requiere un elevado exceso de aire debido a la reacción de formación de agua que tiene lugar en la cámara del ánodo, la cual es muy exotérmica; por tal razón un exceso de aire ( $\lambda$ ) de 7,5 garantiza una adecuada refrigeración del stack y una temperatura de 800°C a la salida de éste [13]. Así mismo, la utilización de combustible alcanzada no será superior a 0,75.

**2.4.3.2 Celda SOFC con reformado interno.** Este sistema evita el requerimiento energético del proceso de reformado, puesto que éste tiene lugar al interior de la cámara del ánodo, y trae consigo refrigeración al stack. Esto permite alcanzar una utilización del combustible hasta 0,8 por lo cual el exceso de aire para esta configuración es menor y se establece en 3,2 [13].

**2.4.3.3 Celda SOFC con reformado interno y recirculación de los gases de salida.** Cuando el sistema se dispone de esta forma, al igual que en el anterior, la energía requerida para el reformado actúa como refrigeración del stack de celdas. Sin embargo, la diferencia radica en la recirculación de la corriente que sale del ánodo. Esta corriente, al tener un alto contenido de vapor de agua, es conveniente recircularla para así evitar el continuo suministro de agua así como el calor requerido para vaporizarla. El reciclo permite alcanzar utilidades de combustible de hasta 0,92 lo que conlleva a un aumento en el exceso de aire que para este caso se establece en 3,8 [13].

**2.4.3.1 Validación del modelo.** Los tres modelos realizados fueron comparados con los reportados por L. Blum *et al.* [13] con el fin de validar el propuesto. La comparación se realizó asumiendo un mismo flujo de gas con un valor calórico inferior de 100kW para los tres casos, para así poder hacer una comparación bajo las mismas condiciones que asumieron L. Blum *et al.* [13]. Una vez validado el

modelo fue posible calcular el calor disponible para ser intercambiado con el gas natural en el caso real de nuestro estudio, eso para cada modulo de 100kW de potencia eléctrica. Finalmente, utilizando los intervalos característicos de nuestro caso (presiones y flujos), se pudo calcular el número de celdas de 100 kW necesarias para el calentamiento del gas a la entrada del turboexpander. Los diagramas de proceso se muestran en el **Anexo G**.

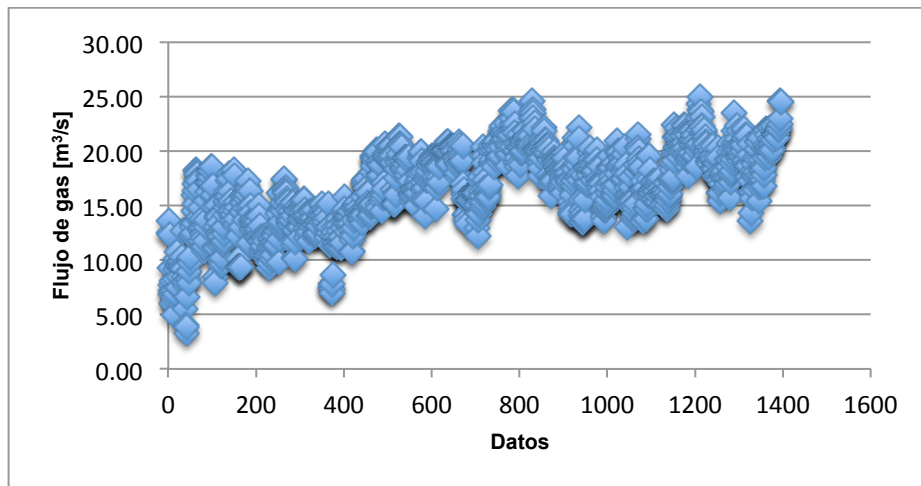
La evaluación del número de celdas a utilizar se realizó a partir de la energía térmica disponible de los gases de salida de la celda de combustible, para lo cual se realizó un montaje en Aspen HYSYS®, en el cual se usó un dispositivo de intercambio de calor con caída de presión igual a cero junto con una turbina de 85% de eficiencia adiabática. Así mismo se utilizó una variable de ajuste que permitió fijar la temperatura del gas expandido en 7,2°C como lo exige la normativa para el transporte de gas.

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. DATOS CENTRO OPERACIONAL DE GAS DE BARRANCABERMEJA (COGB)

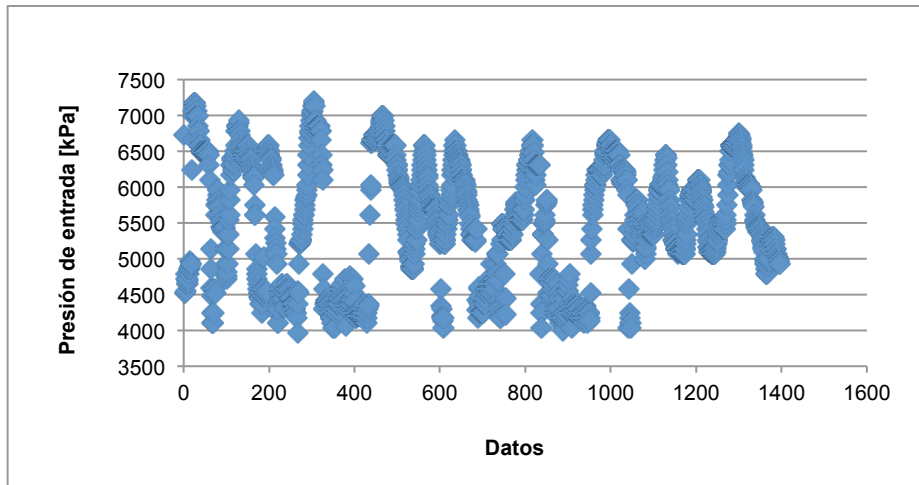
Los datos suministrados por TGI S.A. para los meses de Junio y Julio de 2011 se graficaron y se encontró que no es posible determinar patrones o tendencias para el flujo y presiones de llegada del gas natural, lo único claro de acuerdo con el flujo, es que el consumo está en constante aumento, esto se observa en la **Figura 4** y la presión es completamente variable como se observa en la **Figura 5**. Lo anterior podría deberse a que los datos de esta estación corresponden a un consumo principalmente industrial, por parte de la refinería de Ecopetrol, y no doméstico.

**Figura 4. Variación del flujo de gas natural en el COGB para los meses de junio y julio de 2011.**



Fuente: Autor a partir de datos suministrados por TGI S.A

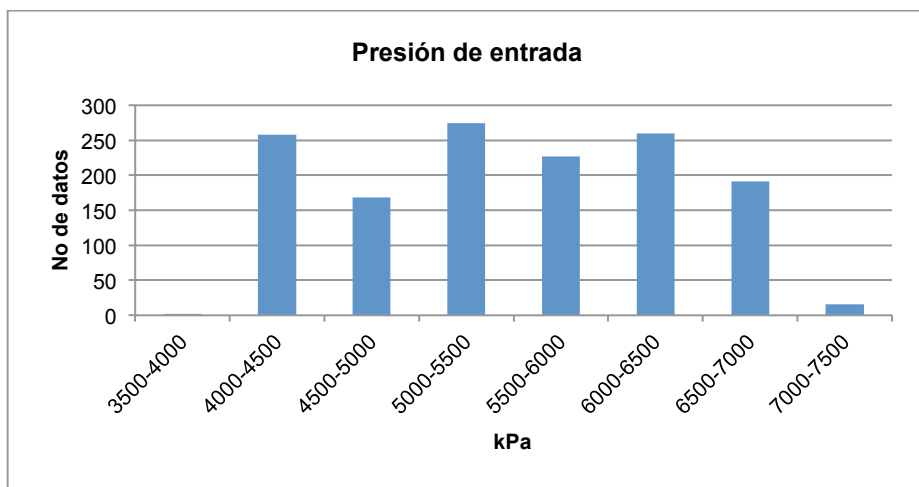
**Figura 5. Variación de la presión de entrada a las válvulas en el COGB para los meses de junio y julio de 2011.**



Fuente: Autor a partir de datos suministrados por TGI S.A

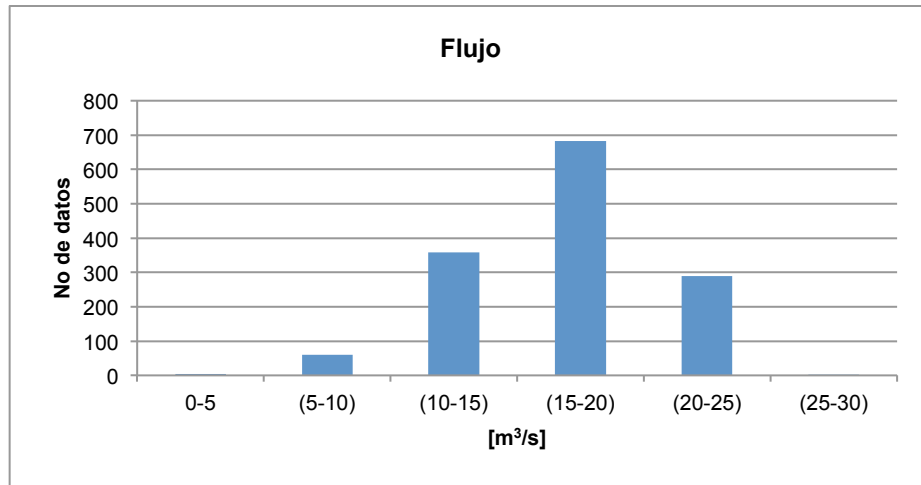
Debido a la variabilidad encontrada en los datos, se decidió agruparlos en intervalos para establecer los de mayor frecuencia y así proceder a realizar el análisis del calentamiento del gas. Para el caso del los flujos se agruparon en intervalos de 5 m<sup>3</sup>/s y para la presión de 500 kPa.

**Figura 6. Distribución de las presiones de entrada en intervalos de 500 kPa para los meses de junio y julio de 2011.**



Fuente: Autor

**Figura 7. Distribución de los flujos de entrada en intervalos de 5 m<sup>3</sup>/s para los meses de junio y julio de 2011.**



Fuente: *Autor*

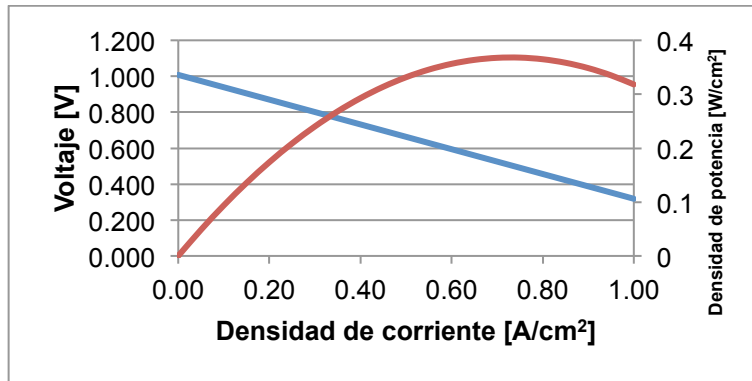
Las **Figuras 6 y 7** muestran que en el caso del flujo, los datos se concentran entre 10 y 25 m<sup>3</sup>/s agrupando el 95,45% de éstos. En el caso de la presión, los datos se distribuyen uniformemente en todos los intervalos lo que impide agruparlos. Sin embargo, las normas de diseño de la turbina establecen una relación de presión (cociente entre la presión de entrada y la de salida) de 2 como mínimo, así se estableció durante el estudio de la turbina. Teniendo lo anterior en cuenta, y sabiendo que la presión de salida debe ser de 2500 kPa, se tiene que la mínima presión de entrada deberá ser de 5000 kPa reduciendo así el intervalo. Es así como se decidió tomar los datos en el intervalo de 5000-7000 kPa el cual agrupa el 68,19% de los datos de presión de entrada.

Para análisis posteriores, los cálculos se concentrarán en estos intervalos de mayor frecuencia ya que los datos por fuera de estos son pocos o no permiten una óptima operación del sistema como en el caso de la presión y pueden deberse a situaciones excepcionales en el funcionamiento del sistema de transporte de gas.

### 3.2 MODELO ELÉCTRICO

La curva de polarización o característica para el tipo de celda de combustible propuesta se muestra en la **Figura 8** y corresponde a una temperatura de operación de 800°C y una utilización de combustible de 0,9. A partir de ésta se realizó el modelamiento del módulo de 100 kW para el caso del reformado interno con reciclo.

**Figura 8. Curva de polarización para la celda SOFC con  $U_f=0,9$ .**



Fuente: *Autor*

La gráfica de potencia se ajusta a un polinomio de segundo orden permitiendo así determinar el valor de corriente y voltaje que permite una operación a la máxima potencia, datos resumidos en la **Tabla 2**.

**Tabla 2. Puntos de funcionamiento de la celda SOFC a la máxima potencia.**

Densidad de corriente [A/cm <sup>2</sup> ]	0,7307
Densidad de potencia [W/cm <sup>2</sup> ]	0,3683
Voltaje [V]	0,5041

Fuente: *Autor*

Una vez obtenidas los valores máximos de las densidades de potencia y corriente se calculó el área requerida para obtener una potencia de 25W, así mismo se calculó el flujo de gas requerido para alcanzar esta potencia, a partir de la corriente eléctrica, para esto se calculó inicialmente el consumo de hidrógeno y a

partir de las conversiones de equilibrio en los procesos de reformado se obtuvo el consumo de gas natural para obtener dicha corriente, estos resultados se resumen en la **Tabla 3**.

**Tabla 3. Área y flujo de gas natural requerido para celda 25W.**

Potencia celda unitaria [W]	25
Área [cm <sup>2</sup> ]	67,86
Flujo de gas natural [mol/h]	0,322
Eficiencia eléctrica	48,50%

Fuente: *Autor*

Posteriormente se procedió a realizar el escalado de un módulo de 100 kW que se presenta en el **Anexo D**, de donde se obtuvieron las siguientes características del stack y se resumen a continuación en la **Tabla 4**.

**Tabla 4. Características del Stack 100 kW.**

Stack 100kW	
Potencia [kW]	100
Área [m <sup>2</sup> ]	27,14
Número de celdas	4000
Flujo de gas natural [kgmol/h]	1,288
Eficiencia eléctrica	48,50%

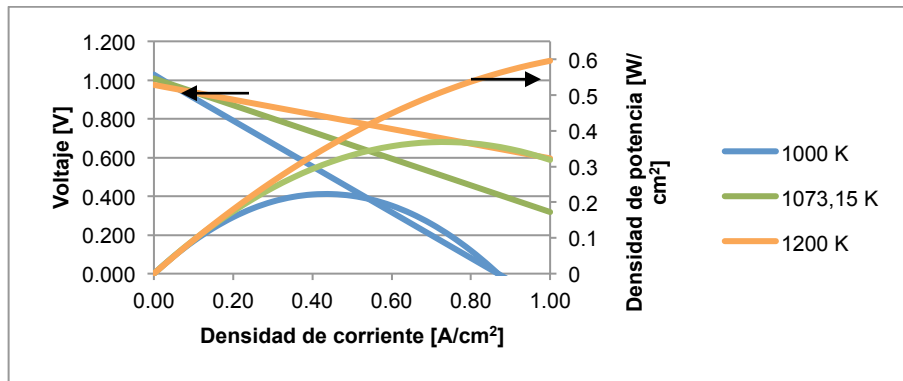
Fuente: *Autor*

Una vez realizado el modelado de la celda es posible observar el comportamiento de ésta bajo diferentes condiciones de operación. Para esto se observó el cambio en función de la temperatura de operación y de la utilización de combustible.

**3.2.1 Efecto de la temperatura sobre la curva de polarización y potencia.** La temperatura es una variable que afecta notoriamente el funcionamiento de la celda de combustible, como se observa en la **Figura 9**, por esto es necesario un buen control sobre ésta. La temperatura afecta en gran medida las composiciones en el

proceso de reformado y a su vez las resistencias óhmicas y por activación, lo que conlleva a variaciones en la curva de polarización, y por consiguiente en la potencia entregada por la celda.

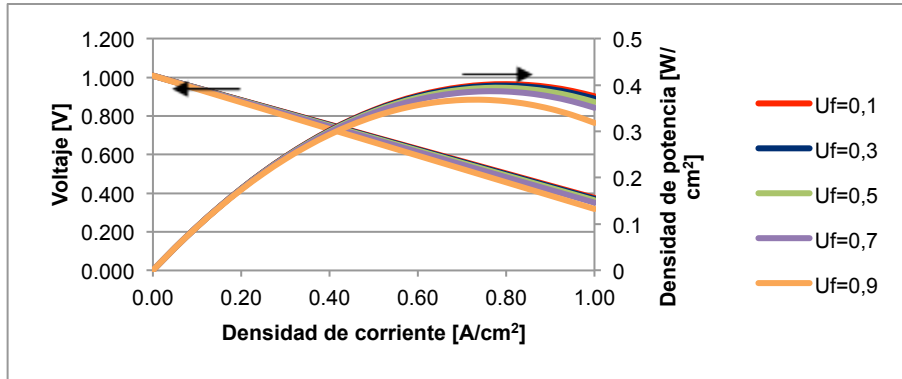
**Figura 9. Curvas de polarización para la celda SOFC alimentada con gas Guajira a diferentes temperaturas de operación.**



Fuente: *Autor*

**3.2.2 Efecto de la utilización de combustible sobre la curva de polarización y potencia.** De la **Figura 10** se observa como el aumento de la utilización de combustible tiene un efecto negativo sobre la curva de polarización y la curva de densidad de corriente vs densidad de potencia, debido a que las resistencias por activación son directamente proporcionales a la composición de hidrógeno y oxígeno al interior de la celda. Sin embargo, elevadas utilizaciones de combustible permiten corrientes más grandes, y por consiguiente tamaños de celda más pequeños.

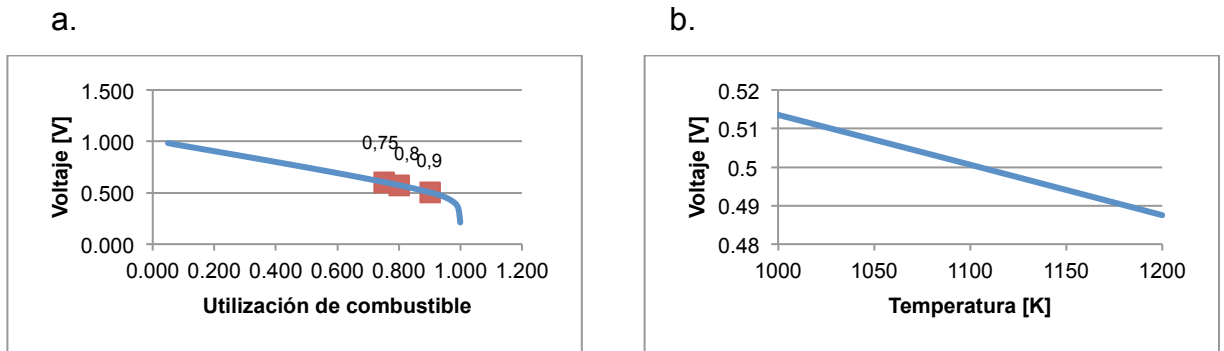
**Figura 10. Curvas de polarización para diferentes valores de utilización de combustible.**



Fuente: Autor

**3.2.3 Efecto de la temperatura de operación y utilización del combustible sobre el voltaje.** En las Figuras 10 y 11(a) se observa el efecto que tiene la utilización de combustible sobre el voltaje óptimo de la celda, es así como altos valores de utilización de combustible desfavorecen altos voltajes de operación. En la Figura 11(b) se observa como disminuye el voltaje a medida que se aumenta la temperatura de operación, y por consiguiente la eficiencia de la celda, mostrando así el efecto de la temperatura sobre el voltaje óptimo de operación.

**Figura 11. Comportamiento del voltaje de operación entregado por la celda en función de (a) la utilización de combustible y (b) la temperatura de operación.**



Fuente: Autor

### 3.3. MODELO TÉRMICO

Cómo se mencionó anteriormente el modelo térmico propuesto fue comparado con el reportado en [13] y a continuación se muestran los resultados de la simulación.

**3.3.1 Resultados obtenidos de la simulación en Aspen HYSYS®.** Las Tablas 5, 6 y 7 presentan los parámetros bajo los cuales se compararon los 3 diferentes balances de planta estudiados.

**Tabla 5. Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado externo.**

Procesos	L. Blum <i>et al.</i> [13]	Aspen HYSYS®	Dif %
Vaporización [kW]	13	12,46	4,20%
Calentamiento reactivos [kW]	11	11,24	2,20%
Calentamiento aire [kW]	119	132,2	11,10%
Reformado [kW]	27	26,71	1,10%
T gases de salida [°C]	202	204,8	1,30%

Fuente: *Autor*

**Tabla 6. Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado interno.**

Procesos	L. Blum <i>et al.</i> [13]	Aspen HYSYS®	Dif %
Vaporización [kW]	13	12,46	4,20%
Calentamiento reactivos [kW]	11	11,24	2,20%
Calentamiento aire [kW]	55	53,74	2,30%
Reformado [kW]	27	26,7	1,10%
T gases de salida [°C]	346	307,4	11%

Fuente: *Autor*

**Tabla 7. Comparación del resultado del modelado – caso de una celda SOFC con reformado interno y recirculación.**

Procesos	L. Blum <i>et al.</i> [13]	Aspen HYSYS®	Dif %
Vaporización [kW]	No aplica	No aplica	-
Calentamiento reactivos [kW]	5,5	5,5	0%
Calentamiento aire [kW]	74	68,9	6,80%
Reformado [kW]	27	27,01	0%
T gases de salida [°C]	313	318	1,90%

Fuente: *Autor*

Los resultados obtenidos de la simulación muestran similitud con los reportados en el artículo [13]. El objetivo de la simulación consistió en verificar que el modelo desarrollado en este estudio fuera coherente lo que se comprobaría mediante la obtención de resultados similares entre los reportados y los aquí obtenidos.

Las diferencias en el calentamiento del aire radican principalmente por el desconocimiento de la composición del aire utilizado por Autor del artículo [13].

Una vez que se validó el modelo planteado se procedió a calcular la energía térmica disponible en cada módulo de celda de combustible tipo SOFC de 100 kW de potencia eléctrica, como propuesta inicialmente.

**3.3.2 Balances de planta.** Los tres diferentes balances de planta se estudiaron para módulos de 100kW eléctricos para las condiciones de flujo y presión del gas natural, obtenidas después del análisis de los datos brindados por TGI S.A.

Las características de cada configuración se resumen en la **Tabla 8**. Es interesante notar la diferencia en cada caso del  $U_f$  y exceso de aire, específicos a un reformado externo, interno, eventualmente con recirculación de la corriente del ánodo.

**Tabla 8. Características de cada configuración de celda SOFC propuesta.**

	Reformador externo	Reformador interno	Reformador interno + reciclo
Potencia eléctrica [kW]	100	100	100
Utilización de combustible (Uf)	0,75	0,8	0,9
Exceso de aire ( $\lambda$ )	7,5	3,2	3,8
Área del stack[m <sup>2</sup> ]	26,05	26,29	27,14
Consumo de gas natural [kgmol/h]	1,546	1,449	1,288
Consumo de Aire [kgmol/h]	90,46	34,46	39,37
Consumo de Agua [kgmol/h]	3,03	2,843	-
T salida [°C]	204,8	307,4	318,5

Fuente: *Autor*

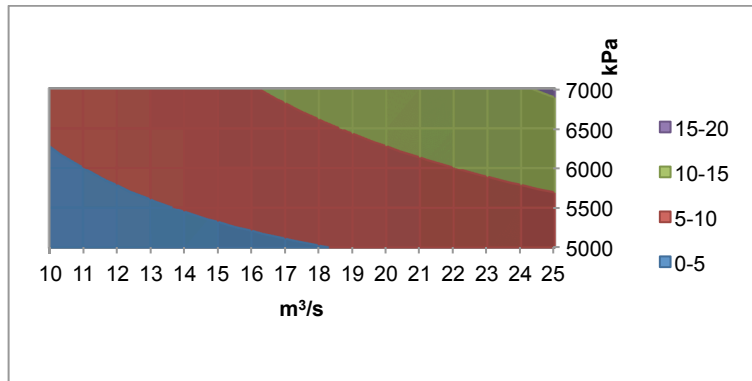
En la **Figura 12** se presentan los resultados que muestran el número de celdas a utilizar en función de la presión y el flujo de gas natural de alta presión, en los intervalos de 10-25 m<sup>3</sup>/s y 5000-7000kPa para cada configuración de celda de combustible propuesta.

De acuerdo con la **Figura 12**, la configuración con reformador externo (**Figura 12(a)**), muestra la mejor versatilidad para el caso de estudio; sin embargo en éste se debe garantizar una continua alimentación de agua y elevadas cantidades de aire, lo que implica un aumento en los costos de operación y una disminución en la eficiencia global del proceso. La configuración de reformador interno sin recirculación(**Figura 12(b)**), funcionaría para cerca del 40% de los casos asumiendo un número máximo de 10 celdas SOFC de 100 kW; al igual que cuando el reformador es externo, se debe alimentar continuamente el agua, por lo cual no sería conveniente.

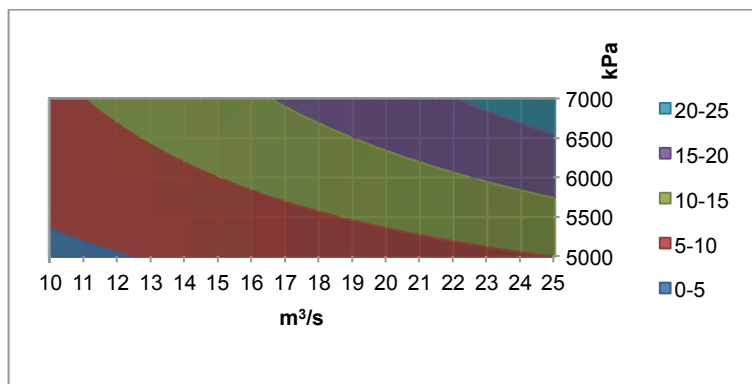
Finalmente, en el caso en el que se utiliza un reformador interno y recirculación del combustible (**Figura 12(c)**), se evita la constante alimentación de agua (únicamente en el arranque se alimenta) y se lograría suplir el 51% de los casos posibles del sistema, asumiendo una instalación de 10 celdas.

**Figura 12. Número de celdas SOFC de 100kW de potencia a utilizar en el proceso de calentamiento del gas natural con (a) reformador externo (b) reformador interno y (c) reformador interno mas recirculación de los gases de salida.**

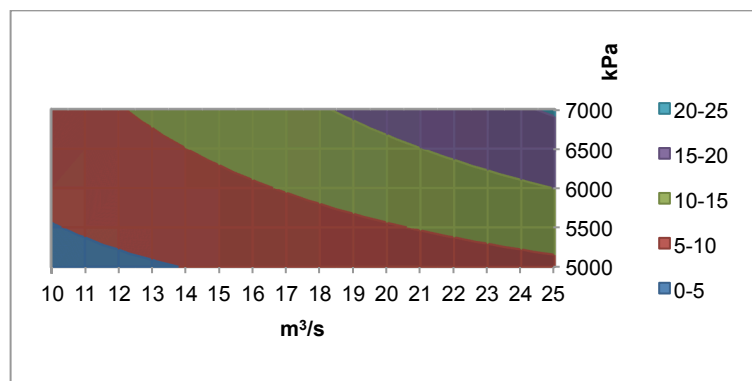
a.



b.



c.



Fuente: *Autor*

## CONCLUSIONES

No es posible establecer un número de celdas de combustible que den solución al problema de calentamiento del gas para un único intervalo de flujo y presión de gas recibido, debido a la dependencia de estas variables con el calor requerido.

El sistema celda de combustible como solución al calentamiento de gas previo a la expansión isoentrópica no es conveniente, debido a la variabilidad encontrada en el flujo y la presión del gas recibido en la estación de Barrancabermeja.

A pesar de encontrarse la configuración de balance de planta con reformador externo como la más adecuada para llevar a cabo el calentamiento del gas natural, puesto que requiere un menor número de módulos de celdas de combustible, esta no es conveniente debido a que requiere de un constante suministro de agua así como elevados excesos de aire lo cual implica altos costos en equipos para el suministro de este.

Llevar a cabo el reformado al interior de la celda implica una menor disponibilidad de los gases de salida lo que conlleva un mayor número de celdas a utilizar durante el calentamiento del gas.

La realización del estudio con base en datos de flujo y presión de gas para los meses de junio y julio, no permite validar los resultados obtenidos debido a que no corresponden a periodo significativo de tiempo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Poživil J, "Use of Expansion Turbines in Natural Gas Pressure Reduction Stations", *Acta Montanistica Slovaca* 9[3] (2004) 258-260.
2. CREG, Comisión de regulación de energía y gas, Registro único de transporte de gas natural por redes- RUT Colombia (1999).
3. Clifford H., Patrick O., Brant P. "An investigation of the performance of a hybrid turboexpander-fuel cell system for power recovery at natural gas pressure reduction stations", *Applied Thermal Engineering* 31 (2011) 2165-2170.
4. EG&G Technical Services, Inc., "Fuel Cell Handbook," 7<sup>th</sup> Edition, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield (VA), USA (2004).
5. Larminie J., Dicks A. "Fuel cell systems explained", Wiley (Ed.), Chichester, Inglaterra (2003).
6. Ahmad Hajimolana S., Azlan Hussain M., Ashri Wan Daud W.M., Soroush M., Shamiri A. "Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1893-1917.
7. Dicks A.L. "Molten carbonate fuel cells", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 379-383.
8. Cheddie D.F., Murray R. "Thermo-economic modeling of an indirectly coupled solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid power plant", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8134-8140.

9. Ghezal-Ayagh H., Walzak J., Patel D., Daly J., Maru H., Sanderson R., Livingood W. "State of direct fuel cell/turbine systems development", *Journal of Power Sources* 152 (2005) 219-225.
10. Singhal C.R, Kendal K. "High temperature solid oxide fuel cells. Fundamentals, Design and Applications", Elsevier (Ed.), Nueva York, USA (2003).
11. Tsang-Dong Chung, Wen-Tang Hong, Yau-Pin Chyou, Dong-Di Yu, Kin-Fu Lin, Chien-Hsiung Lee, "Efficiency analyses of solid oxide fuel cell power plant systems". *Applied Thermal Engineering* 28 (2008) 933-941.
12. Jamsak W., Assabumrungrat S., Douglas P.L., Croiset E., Laosiripojana N., Suwanwarangkul R., Charojrochkul S., "Thermodynamic assessment of solid oxide fuel cell system integrated with bioethanol purification unit", *Journal of Power Sources* 174[1](2007)191-198.
13. Blum L., Deja R., Peters R., Stolten D., "Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell Systems", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11056-11057.
14. Shekhawat D., Spivey J. J., Berry D.A., "Fuel cells: Technologies for fuel processing", Elsevier (Ed), Amsterdam, The Netherlands (2011)

## BIBLIOGRAFÍA

AHMAD HAJIMOLANA S., AZLAN HUSSAIN M., ASHRI WAN DAUD W.M., SOROUSH M., Shamiri A. "Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 1893-1917.

BLUM L., DEJA R., PETERS R., STOLTEN D., "Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell Systems", International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 11056-11057.

CHEDDIE D.F., MURRAY R. "Thermo-economic modeling of an indirectly coupled solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid power plant", Journal of Power Sources 195 (2010) 8134-8140.

CLIFFORD H., PATRICK O., BRANT P. "An investigation of the performance of a hybrid turboexpander-fuel cell system for power recovery at natural gas pressure reduction stations", Applied Thermal Engineering 31 (2011) 2165-2170.

CREG, Comisión de regulación de energía y gas, Registro único de transporte de gas natural por redes- RUT Colombia (1999).

DICKS A.L. "Molten carbonate fuel cells", Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 379-383.

EG&G TECHNICAL SERVICES, Inc., "Fuel Cell Handbook," 7<sup>th</sup> Edition, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield (VA), USA (2004).

GHEZEL-AYAGH H., WALZAK J., PATEL D., DALY J., MARU H., SANDERSON R., LIVINGOOD W. "State of direct fuel cell/turbine systems development", *Journal of Power Sources* 152 (2005) 219-225.

JAMSAK W., ASSABUMRUNGRAT S., DOUGLAS P.L., CROISET E., LAOSIRIPOJANA N., SUWANWARANGKUL R., CHAROJROCHKUL S., "Thermodynamic assessment of solid oxide fuel cell system integrated with bioethanol purification unit", *Journal of Power Sources* 174[1](2007) 191-198.

LARMINIE J., DICKS A. "Fuel cell systems explained", Wiley (Ed.), Chichester, Inglaterra (2003).

POŽIVIL J, "Use of Expansion Turbines in Natural Gas Pressure Reduction Stations", *Acta Montanistica Slovaca* 9[3] (2004) 258-260.

SHEKHAWAT D., SPIVEY J. J., BERRY D.A., "Fuel cells: Technologies for fuel processing", Elsevier (Ed), Amsterdam, The Netherlands (2011)

SINGHAL C.R, KENDAL K. "High temperature solid oxide fuel cells. Fundamentals, Design and Applications", Elsevier (Ed.), Nueva York, USA (2003).

TSANG-DONG Chung, WEN-TANG Hong, YAU-PIN Chyou, DONG-DI Yu, KIN-FU Lin, CHIEN-HSIUNG Lee, "Efficiency analyses of solid oxide fuel cell power plant systems". *Applied Thermal Engineering* 28 (2008) 933-941.

## ANEXO A

### CONSTANTES DE EQUILIBRIO UTILIZADAS

Tabla A1. Reacciones del reformado, y constantes de equilibrio.

Reacciones del reformado	$-\Delta H_{298}^{\circ} [\frac{kJ}{mol}]$	$\ln K_p = a + b/T$	
		<i>a</i>	<i>b</i>
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	-206	30,446	-27106
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	41	-3,798	4160

Fuente: [14]

El proceso de vapor reformado solo tuvo en cuenta la reacción de reformado así como la de desplazamiento de agua. Para el caso estudiado la temperatura se fijó en 800°C. La conversión en el equilibrio a 800°C para la reacción de reformado es de 0,9935, mientras que para la reacción de desplazamiento de agua es 0,2005.

## ANEXO B

### TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS [5]

Dado que la operación de una celda de combustible es un proceso de flujo estable, esta cumple con la primera ley de la termodinámica así:

$$\Delta H = Q + W_{elect} \quad (1)$$

En la ecuación 1 se omiten los términos de energía cinética y potencial puesto que se consideran despreciables. Considerando que la celda opera de manera reversible e isotérmicamente, se tiene:

$$Q = T\Delta S$$
$$\Delta H = T\Delta S + W_{elect}$$

Por lo tanto el trabajo eléctrico entregado por una celda será:

$$W_{elect} = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Donde  $\Delta H$  representa la energía total liberada durante cualquier reacción química y  $\Delta S$  las irreversibilidades del sistema. Teóricamente, toda la energía obtenida a partir de las entalpías de formación podría ser convertida en energía eléctrica, sin embargo en una reacción de oxidación una parte de la energía es convertida en energía térmica y la otra en electricidad, estas pérdidas están representadas en el cambio de entropía  $\Delta S$ .

La energía libre de Gibbs es una función termodinámica definida como la diferencia entre la entalpia y el producto de la temperatura por la entropía así:

$$G = H - TS \quad (3)$$

Y su variación expresada para un proceso isotérmico será:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por lo tanto el trabajo eléctrico de una celda de combustible será igual al cambio en la energía libre de Gibbs de esta así:

$$W_{elect} = \Delta G \quad (4)$$

Y la transferencia de calor a los alrededores requerida para una operación isotérmica es:

$$Q = \Delta H - \Delta G$$

La operación básica de una celda de combustible, muestra que por cada molécula consumida de hidrógeno, dos electrones migran a través del medio conductor externo, cuando el hidrógeno es oxidado, por lo tanto a partir de un mol de  $H_2$ , la carga transferida ( $q$ ) entre los electrodos es:

$$q = 2N_A(-e) \quad (5)$$

Donde  $-e$  es la carga de cada electrón y  $N_A$  el número de Avogadro. Puesto que la constante de Faraday representa la carga eléctrica de un mol de electrones, es decir  $N_A e$  entonces:

$$q = -2\mathcal{F}$$

Ahora el trabajo eléctrico requerido para mover esta carga a través del circuito será el voltaje así:

$$W_{elect} = q * E = -2\mathcal{F}E$$

Donde E es el voltaje entregado por la celda siendo este:

$$E = \frac{-W_{elect}}{2\mathcal{F}}$$
$$E = -\frac{\Delta G}{2\mathcal{F}} \quad (6)$$

La ecuación 6 es fundamental y representa el voltaje en circuito abierto de una celda de combustible, es decir si tener en cuenta irreversibilidades del medio.

### **EFICIENCIA [5,10]**

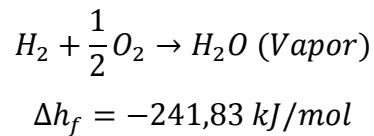
Debido a que las celdas de combustible transforman de manera directa la energía química contenida en un combustible, en energía eléctrica a través de un proceso isotérmico, su eficiencia no se encuentra limitada por el ciclo de Carnot, el cual gobierna las máquinas térmicas. Sin embargo, las celdas de combustible están sujetas a limitaciones y por lo tanto su eficiencia está limitada. Como se describió anteriormente ante la ausencia de irreversibilidades, toda la energía que se convertiría en energía eléctrica está dada por la energía libre de Gibbs la cual es función de la temperatura de operación y como se describirá más adelante también de la presión y otros factores, lo que la convierte en un factor limitante de la eficiencia.

Debido a que las celdas operan con materiales que son usualmente quemados para liberar su energía, tiene sentido comparar la energía eléctrica producida por un combustible por medio de la reacción electroquímica que tiene lugar en la celda

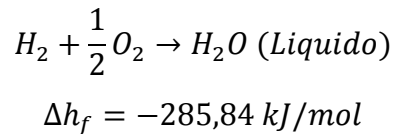
y compararla con la que se produciría durante la combustión de este. Expresado de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Energía eléctrica por mol de combustible}}{\Delta h_f}$$

Sin embargo la eficiencia dependerá de la fase en la cual se oxide el  $H_2$ , pues su valor calórico variará así:



Mientras que si el agua es condensada



De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la eficiencia máxima es:

$$\text{Eficiencia max} = \frac{\Delta G}{\Delta h_f} * 100\% \quad (7)$$

El voltaje también puede asociarse a la eficiencia si se toma como parámetro la entalpía y sus correspondientes valores calóricos superior e inferior así:

$$E = \frac{-\Delta h_f}{2\mathcal{F}} = 1.48 \text{ V } (H_2O \text{ líquido}) \text{ HHV}$$
$$E = 1.25 \text{ V } (H_2O \text{ vapor}) \text{ LHV}$$

Los anteriores son los voltajes que se obtendrían con una eficiencia del 100%, por lo tanto la eficiencia de la celda en función del voltaje es:

$$\text{Eficiencia celda} = \frac{V_c}{1.48} * 100\% \text{ (Con referencia al HHV)} \quad (8)$$

Donde  $V_c$  es el voltaje de operación de la celda.

- Utilización de combustible

Todo el combustible alimentado a la celda no es oxidado al interior de esta, por lo tanto otro parámetro debe ser definido para establecer completamente la eficiencia de la celda y este es la utilización del combustible, el cual se define como:

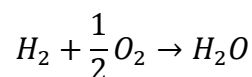
$$\mu_f = \frac{\text{masa de combustible que reacciona en la celda}}{\text{masa de combustible alimentado a la celda}} \quad (9)$$

Ahora es posible establecer la eficiencia de la celda como:

$$\eta = \mu_f * \left( \frac{V_c}{1.48} \right) * 100\% \quad (10)$$

## **EFEECTO DE LA PRESIÓN [5,10]**

Cómo se mencionó anteriormente la función de Gibbs no solo depende de la temperatura sino también de la presión. Para esto se debe tener en cuenta que las actividades de los reactivos y de los productos afectan el cambio en la energía libre de Gibbs. Entonces si se tiene una ecuación química como la que ocurre en una celda de combustible el cambio de esta propiedad será:



$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT * \ln \left( \frac{a_{H_2}^1 * a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}^1} \right) \quad (11)$$

Cuando se manejan presiones bajas es posible asumir las actividades de los compuestos como las presiones parciales de estos en una mezcla, por lo tanto la anterior ecuación se puede simplificar como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT * \ln \left( \frac{p_{H_2}^1 * p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}^1} \right)$$

Así mismo cómo a partir del cambio en la energía libre de Gibbs se establece el voltaje entregado por la celda, este se define ahora como:

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} * \ln \left( \frac{p_{H_2}^1 * p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}^1} \right)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} * \ln \left( \frac{p_{H_2}^1 * p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}^1} \right) \quad (12)$$

La ecuación 12 se conoce como ecuación de Nerst y permite calcular la fuerza electromotriz que entrega una celda en función de la temperatura de operación y sus presiones parciales sin tener en cuenta irreversibilidades.

## **IRREVERSIBILIDADES [5]**

Las presiones parciales y la temperatura no son los únicos factores que afectan la operación de la celda, la disminución en el voltaje puede darse a partir de tres factores que son: las pérdidas por activación, las pérdidas óhmicas y las pérdidas por transporte de masa.

- Pérdidas por activación

Son causadas por la lentitud de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Una parte del voltaje generado es perdido en favorecer la reacción de transferencia de electrones entre los electrodos. La mayoría de las veces este tipo de pérdidas se estima como una función logarítmica así:

$$\Delta V_{act} = A * \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Donde:

$$A = \frac{RT}{2F}$$

$i_0$ : Densidad de corriente donde el inicia la sobretensión.

- Pérdidas óhmicas

Esta caída de voltaje está representada en la resistencia que tienen los electrones a fluir a través del electrolito, medio conductor externo y electrodos. Esta caída de voltaje es esencialmente proporcional a la densidad de corriente y su caída es lineal.

$$\Delta V_{ohm} = ir$$

Donde:

$r$ : es la resistencia eléctrica propia del material. (Ánodo, Cátodo y electrolito)

- Pérdidas por transporte de masa o por concentración

Estas pérdidas resultan del cambio en la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos así como en el combustible usado. La reducción en la concentración resulta de la deficiencia en el transporte del reactivo a la superficie

del electrodo y la eliminación de los productos desde la misma superficie. Estas pérdidas se relacionan con la ecuación de Nerst descrita anteriormente.

$$\Delta V_{trans} = m * \exp(n * i)$$

Finalmente combinando todas las irreversibilidades es posible obtener el voltaje de operación de la celda en función de la densidad de corriente  $i$ .

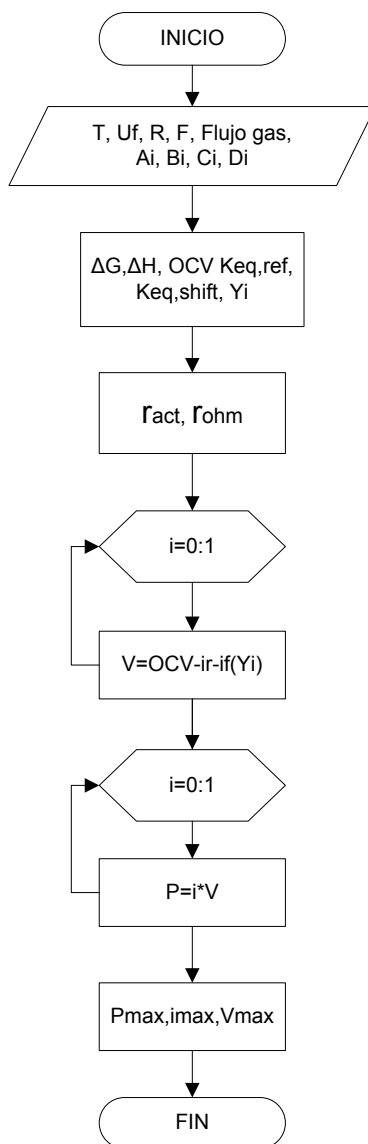
$$V = E - ir - A * \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) - m * \exp(n * i) \quad (13)$$

Donde E es el voltaje en circuito abierto.

## ANEXO C

### CÁLCULO MODELO ELECTRICO

Figura C1. Estrategia de cálculo implementada en el modelo eléctrico



Fuente: *Autor*

El cálculo inicia fijando una temperatura de operación así como una utilización de combustible  $U_f$ , así mismo se requiere de las constantes de Faraday ( $F$ ) y

universal de los gases ( $R$ ); todos los cálculos se hicieron con base en 1 atm de presión. También se requieren de parámetros ( $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$ ) que permitan evaluar  $\Delta H$  y  $\Delta G$  a las condiciones de operación. Seguidamente se procede a calcular las constantes de equilibrio para las reacciones de reformado y de desplazamiento de agua para proceder a calcular cada una de las composiciones del gas a través del proceso que permita posteriormente evaluar las resistencias por activación las cuales son función de las presiones parciales. Una vez se ha calculado el voltaje en circuito abierto (OCV) y cada una de las resistencias que afectan a este se procede a generar la curva de polarización así como la de densidad de potencia vs densidad de corriente, a partir de las cuales se obtienen los puntos de funcionamiento a la máxima potencia.

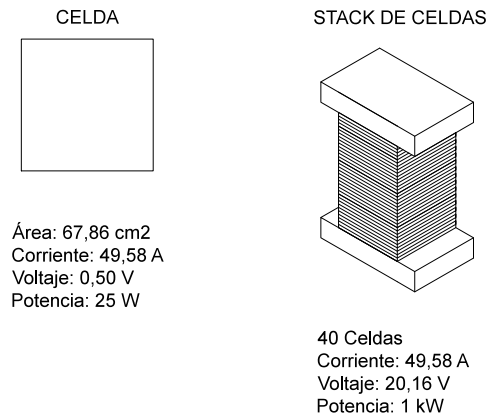
## ANEXO D

### APILAMIENTO DE CELDAS PARA ALCANZAR UNA POTENCIA DE 100kW

Una vez se conocen las características (área, corriente y voltaje) para una de celda de 25W, se propone apilar las celdas en stacks de 1kW, posteriormente de 5kW, seguidamente de 25kW y finalmente obtener el de 100kW así:

En el primer stack se apilan 40 celdas de 25W para alcanzar una potencia final de 1kW. En ese caso el apilamiento se realiza en serie donde la corriente se mantiene constante y el voltaje se incrementa con cada celda apilada.

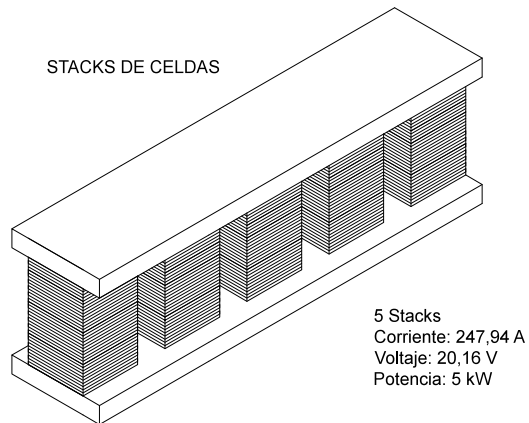
**Figura D1. Esquema de una celda de 25W y stack de 1kW.**



Fuente: *Autor*

Seguidamente 5 stacks de 1kW se disponen en paralelo para obtener una unidad de 5kW, aquí se conserva el valor del voltaje, mientras la corriente se incrementa con cada stack apilado.

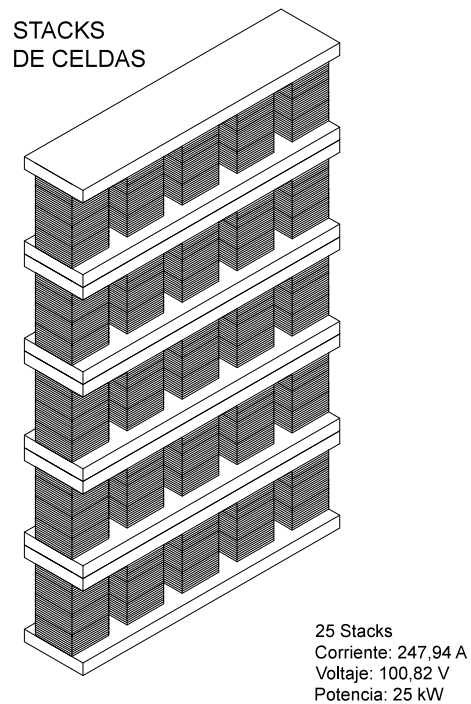
**Figura D2. Esquema de un stack de 5kW.**



Fuente: *Autor*

Posteriormente se apilan 5 stacks de 5 kW en serie para obtener una unidad de 25 kW.

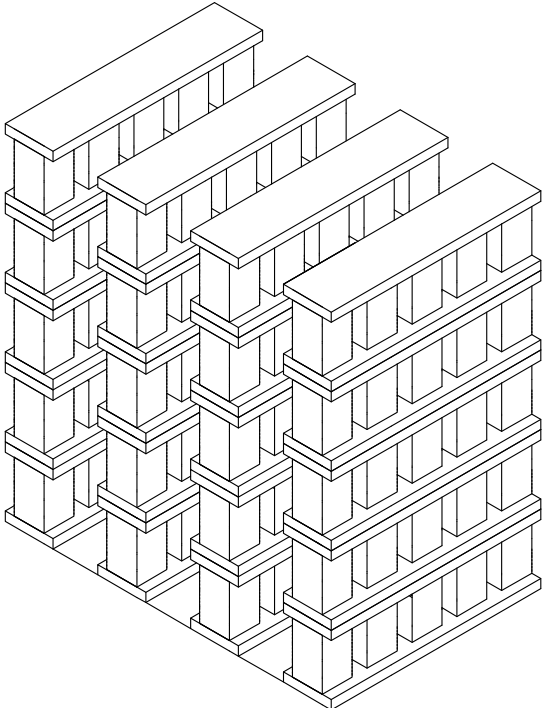
**Figura D3. Esquema de un stack de 25kW.**



Fuente: *Autor*

Y finalmente 4 unidades de 25 kW se disponen en paralelo para obtener una unidad de 100kW.

**Figura D4. Esquema de un stack de 100kW.**



**STACK SOFC 100 kW**

100 Stacks  
Corriente: 991,79 A  
Voltaje: 100,82 V  
Potencia: 100 kW

Fuente: *Autor*

## ANEXO E

### CONSTANTES DE LAS PÉRDIDAS ÓHMICAS Y POR ACTIVACIÓN USADAS EN EL MODELO ELÉCTRICO

$$r_{act,c} = \left[ \frac{4F}{RT} k(pO_{2,c})^m \exp\left(-\frac{E_{a,c}}{RT}\right) \right]^{-1}$$

$$r_{act,a} = \left[ \frac{4F}{RT} k(pH_{2,a})^m \exp\left(-\frac{E_{a,a}}{RT}\right) \right]^{-1}$$

$$r_{ohm,j} = \rho_j \delta_j$$

$$\rho_j = \alpha_j \exp\left(\frac{\beta_j}{T}\right)$$

Donde  $E_{a,a}$  y  $E_{a,c}$  son las energías de activación en el ánodo y en el cátodo, respectivamente,  $pO_{2,c}$  y  $pH_{2,a}$ , la presión parcial de oxígeno en la cámara del cátodo e hidrógeno en la cámara del ánodo respectivamente.  $\rho_j$  es la resistividad del material  $j$ ,  $\alpha_j$  y  $\beta_j$  constantes específicas del material  $j$ . Los parámetros de estas pérdidas se presentan a continuación.

**Tabla E1. Parámetros de las pérdidas óhmicas.**

	$\alpha$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\beta$ [K]
Ánodo	$2,98 \times 10^{-5}$	-1392
Cátodo	$8,11 \times 10^{-5}$	600
Electrolito	$2,94 \times 10^{-5}$	10350
Interconexión	$1,256 \times 10^{-3}$	4690

Fuente: Jamsak W. et al [12]

**Tabla E2. Parámetros de las pérdidas por activación.**

$r_{act}$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$k$ [ $\text{Acm}^2$ ]	$E_a$	$m$
$r_{act,c}$	14,9	160	0,25
$r_{act,a}$	0,213	110	0,25

Fuente: Jamsak W. et al [12]

## ANEXO F

### COMPOSICIONES DEL GAS NATURAL USADO, ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE REFORMADO Y A LA SALIDA DE ÁNODO PARA $U_f=0,9$ y $T=800^\circ\text{C}$

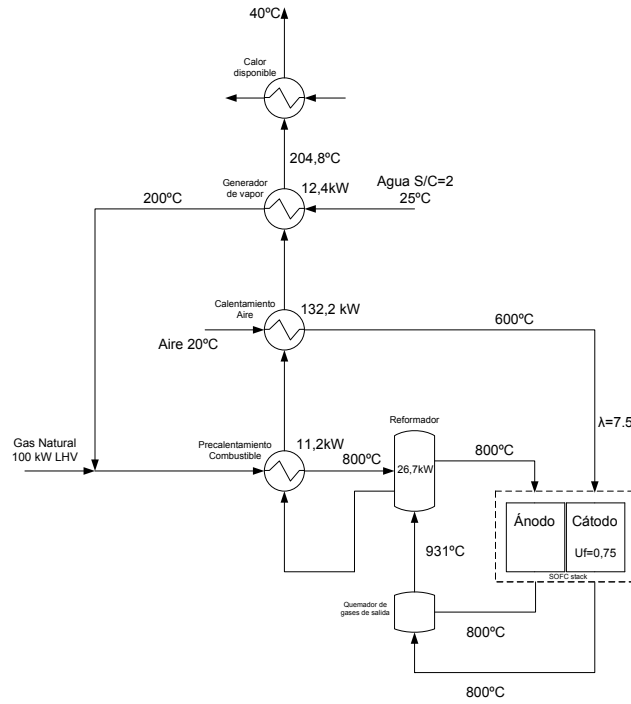
	Gas natural	Reformado	Salida Ánodo
Metano	9,81E-01	1,30E-03	1,30E-03
Etano	2,73E-03	5,64E-04	5,64E-04
Propano	4,60E-04	9,50E-05	9,50E-05
i-Butano	1,60E-04	3,30E-05	3,30E-05
n-Butano	7,00E-05	1,45E-05	1,45E-05
i-Pentano	6,00E-05	1,24E-05	1,24E-05
n-Pentano	2,00E-05	4,13E-06	4,13E-06
n-Hexano	1,40E-04	2,89E-05	2,89E-05
CO	0,00E+00	1,61E-01	1,61E-01
CO <sub>2</sub>	3,80E-04	4,04E-02	4,04E-02
N <sub>2</sub>	1,51E-02	3,11E-03	3,11E-03
O <sub>2</sub>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
H <sub>2</sub> O	0,00E+00	1,50E-01	7,29E-01
H <sub>2</sub>	0,00E+00	6,44E-01	6,44E-02
Total	1	1	1

Fuente: *Autor*

## ANEXO G

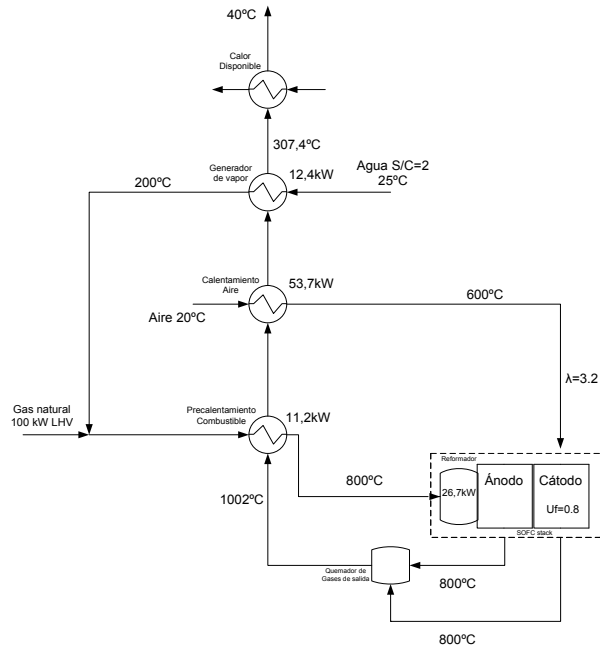
### BALANCES DE PLANTA ESTUDIADOS

Figura G1. Balance de planta para una celda SOFC con reformador externo.



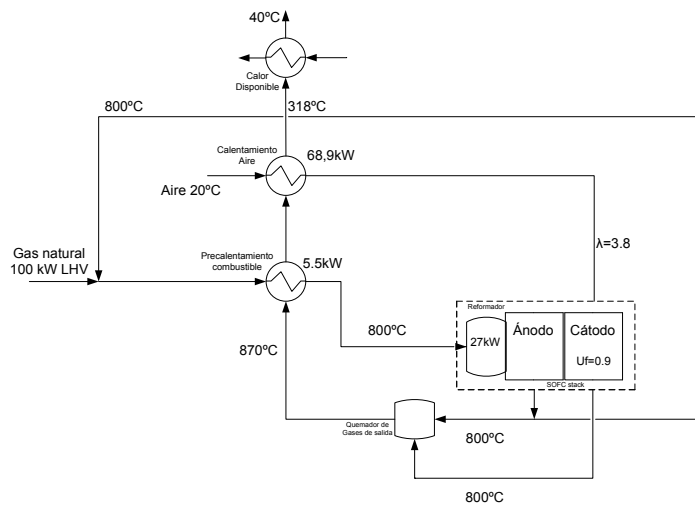
Fuente: *Autor*

**Figura G2. Balance de planta para una celda SOFC con reformador interno.**



Fuente: *Autor*

**Figura G3. Balance de planta para una celda SOFC con reformador interno y recirculación de los gases de salida.**



Fuente: *Autor*