

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE METANO Y SULFURO DE HIDRÓGENO PRESENTES EN EL BIOGÁS EN LA RENTABILIDAD DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (MCFC)



Juan José Graña Magariños^[A], Doctorando en Ingeniería del Medioambiente de la Universidad Alfonso X “El Sabio”

[A] Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos, Licenciado en Ciencias Ambientales & Máster Oficial en Energías Renovables - e-Mail: jgranmag@myuax.com - Tlf.: 686870321

1.- Abstract

En este Póster se puede ver de manera esquemática el proceso seguido y los resultados obtenidos del estudio realizado, con el fin de determinar la influencia que tiene la concentración de metano y sulfuro de hidrógeno presentes en el Biogás en la rentabilidad de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos. Para ello se ha estudiado la viabilidad técnica y rentabilidad económica del empleo de dicho combustible en Pilas estacionarias de alta potencia MCFC para generación de electricidad. Los datos de partida de producción de Biogás se han tomado del Vertedero de Meruelo (Cantabria), proporcionados por la sociedad pública MARE.

2.- Generalidades de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Las Pilas de Combustible MCFC son células de combustible de alta temperatura que operan a temperaturas de 600°C. Debido a las elevadas temperaturas de operación no es necesario emplear como catalizadores metales preciosos con lo que se consigue una reducción de costes sustancial. Consecuencia directa de esto es que el monóxido de carbono no es un elemento que provoca envenenamiento en estos sistemas sino que puede ser empleado como combustible. Esta particularidad, hace posible que se puedan emplear una amplia variedad de combustibles como puede ser el Biogás sin necesitar un reformador externo (el combustible inyectado se convierte en hidrógeno en el interior de la Pila). Además, este tipo de Pilas es mucho más eficiente que otras existentes, como por ejemplo las de Ácido Fosfórico (PAFCs), dado que si se combinan con una turbina la eficiencia del proceso puede llegar al 65%, e incluso un 85% si se aprovecha el calor residual generado en el proceso.

La desventaja principal que presentan éstas es debe a la disminución de la durabilidad debido a las elevadas temperaturas de operación y el empleo de un electrolito corrosivo.

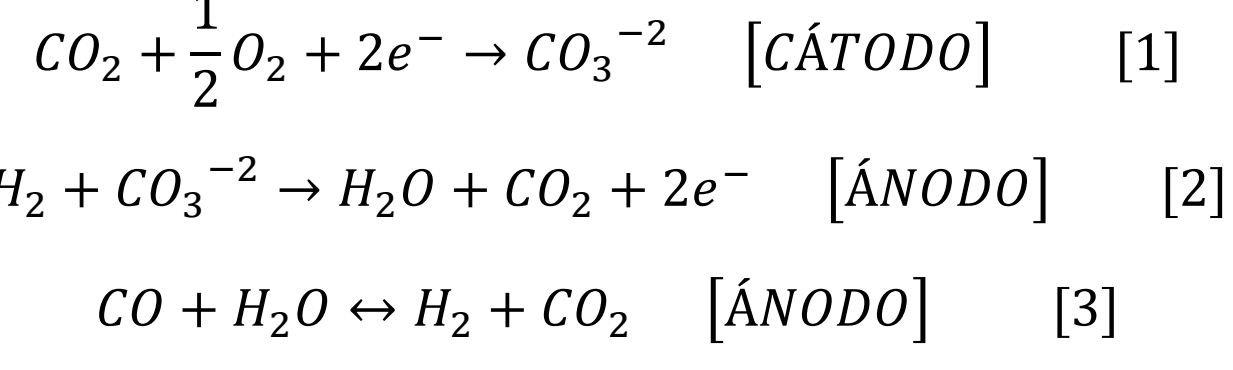
Los materiales comúnmente empleados en la construcción de este tipo de equipos son distintos en el ánodo que en el cátodo. Así, el ánodo se suele emplear el polvo de níquel sinterizado (dándole un carácter poroso) al que se le suele añadir algo de cromo para evitar aglomeraciones. También se puede emplear el polvo de níquel con adiciones de aluminio. En el cátodo se emplea el óxido de níquel con adiciones de litio^[1, 2, 3]. Una alternativa a este material con el fin de aumentar la durabilidad, la vida útil, la tolerancia a algunas sustancias químicas presentes en determinados combustibles y el rendimiento de la Pila de Combustible, es el $LiNi_xCO_{3-x}$ o cátodo de níquel recubierto^[4].

Como electrolito, este tipo de Pila utiliza una sal de carbonato fundido. Normalmente se emplea carbonato de litio (Li_2CO_3) o carbonato de potasio (K_2CO_3) y debido a que su temperatura normal de operación es de 650 °C, esta sal se encuentra en estado líquido comportándose como un buen conductor iónico. El electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte formada por α - $LiAlO_2$ o γ - $LiAlO_2$ ^[1, 2, 3].

2.1.- Esquema de Funcionamiento

En las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos la transferencia iónica dentro del electrolito se produce a través de la migración de los iones CO_3^{2-} desde el cátodo al ánodo.

Las reacciones químicas que gobiernan este proceso son las siguientes:



Como se puede ver en el esquema, para que se produzcan estas reacciones es necesario un aporte constante de oxígeno y dióxido de carbono. Como consecuencia de las ecuaciones [2] y [3] se forma agua en el ánodo.

También es importante destacar que en las Pilas de Carbonatos Fundidos según aumenta la temperatura, la tensión teórica de la pila disminuye del mismo modo que su eficiencia. Además, al aumentar la temperatura de la misma también aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas, por lo que la corriente entregada para una tensión fija es mayor. Debido a estas condiciones de operación, las Pilas de Combustible MCFC son más pequeñas y baratas para una misma potencia que otro tipo de pilas como las Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).

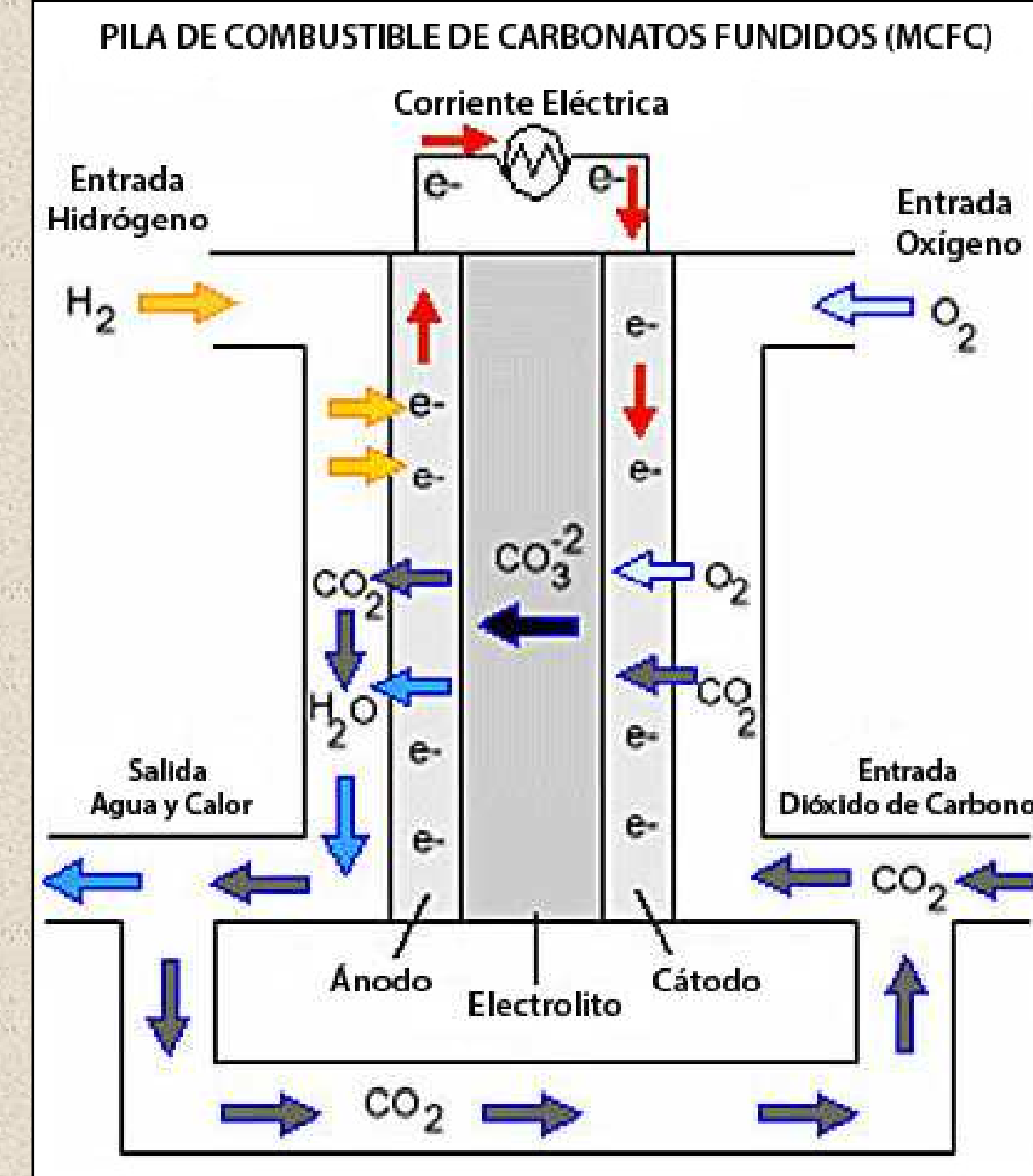


Figura 1 – Esquema de Funcionamiento de la Pila MCFC. Fuente: elaboración propia.

2.2.- Límites de Tolerancia de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Al utilizar combustibles carbonatados en las Pilas de Combustible MCFC, hay que tener especial cuidado con el efecto de envenenamiento que pueden causar diversas sustancias químicas contenidas en estos combustibles.

Si se empleara en este tipo de Pilas de Combustible el Biogás sin depurar, se produciría un envenenamiento del catalizador en cuestión de horas^[6] debido a la baja tolerancia que tiene este sistema ante impurezas. Por esa razón, se hace necesario eliminar determinados contaminantes del Biogás siendo uno de los más comunes y perjudiciales el sulfuro de hidrógeno^[5, 6, 8]. El rendimiento obtenido en ellas con el Biogás es similar al obtenido mediante el consumo de Gas Natural, provocando que el Biogás a día de hoy sea un combustible que se pueda emplear en estos sistemas con seguridad y eficiencia^[5, 7, 10].

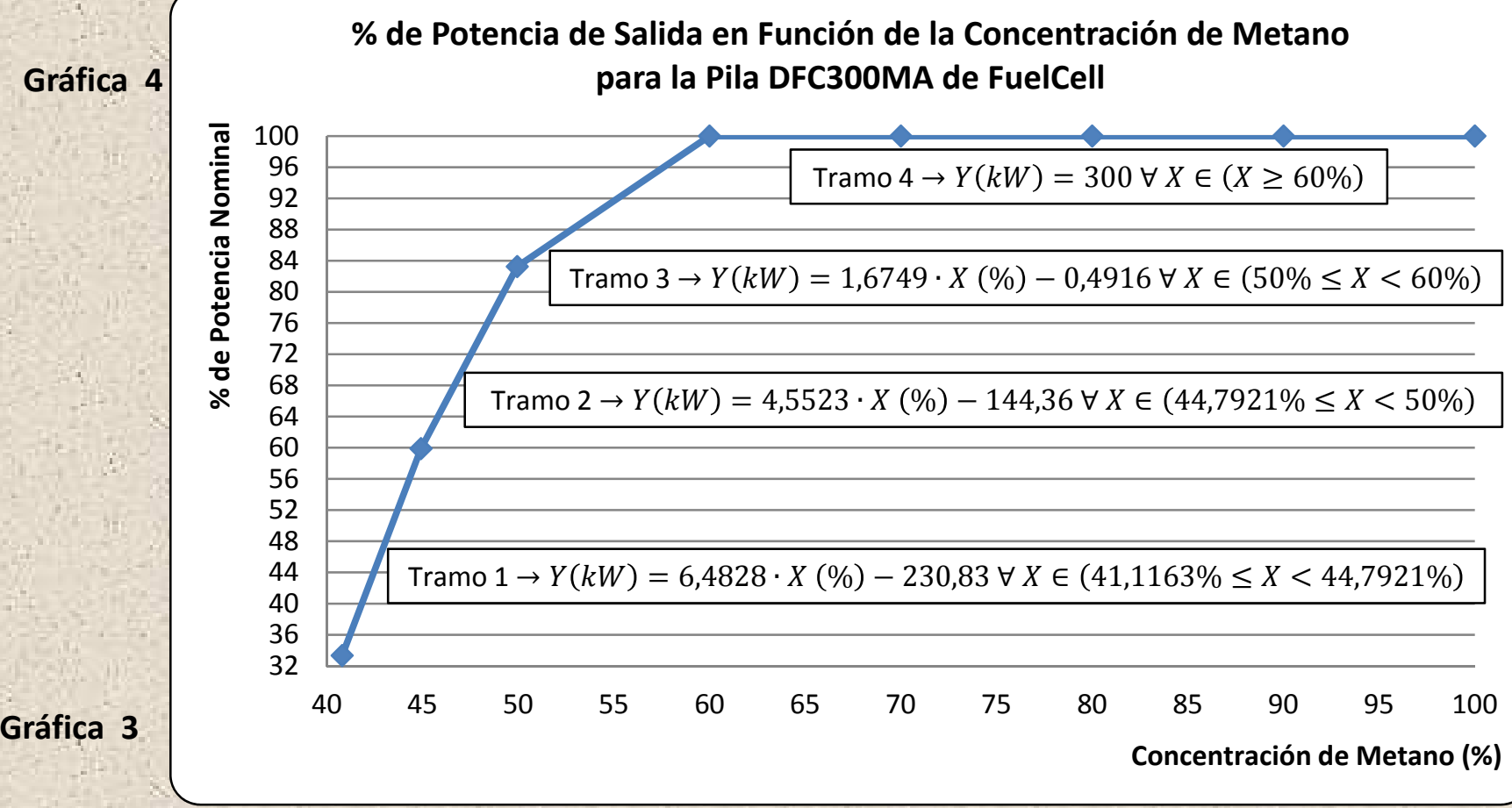
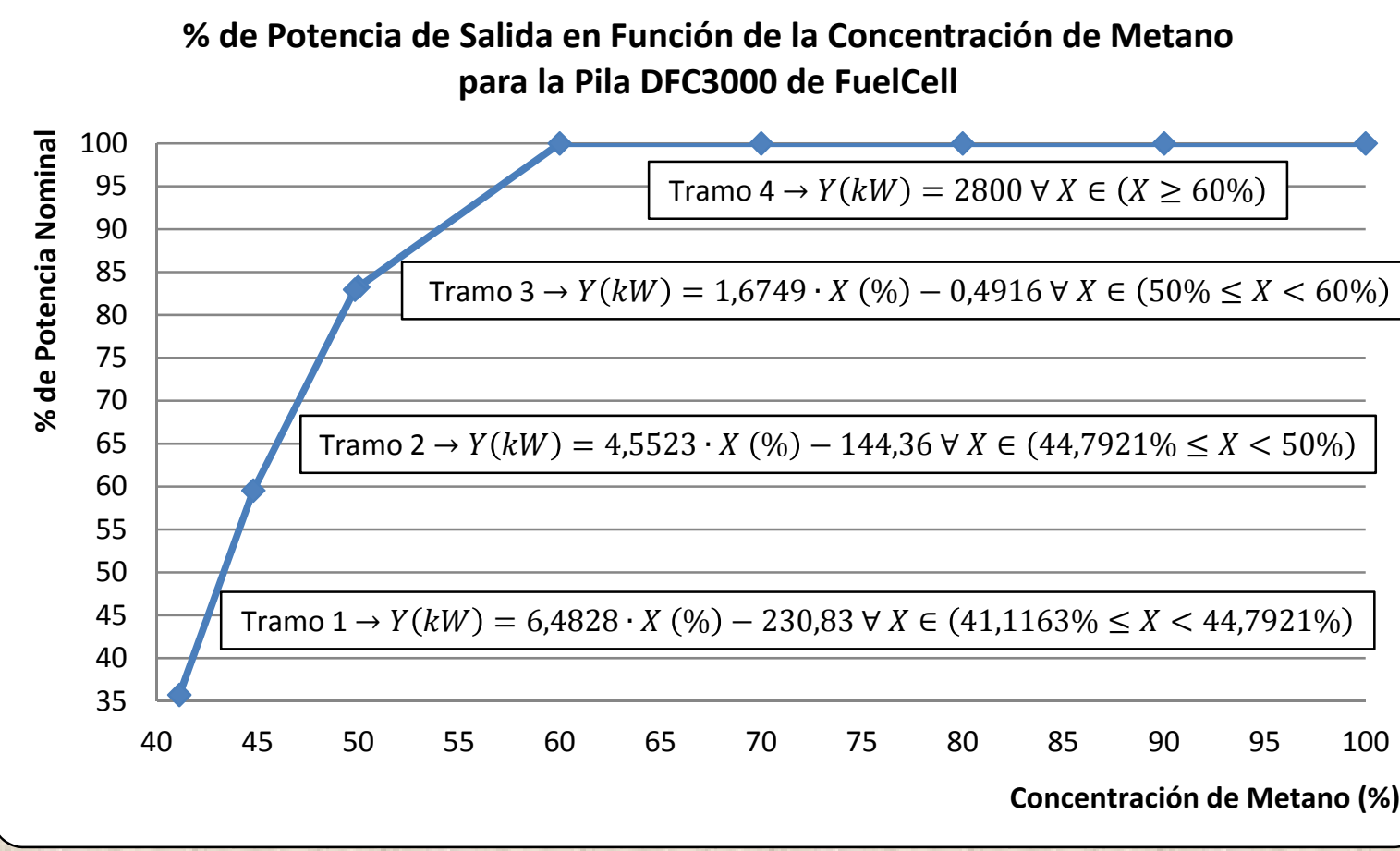
Tabla 1 – Límites de Tolerancia para Impurezas en las Pilas MCFC. Fuente: elaborada a partir de la referencia [11].

| Contaminantes | Límite de Tolerancia |
|---------------------------|--------------------------|
| Azufre (H ₂ S) | 0,1 - 5 ppm |
| NH ₃ | Sin efectos hasta el 1 % |
| NO _x | 20 ppm |
| Halógenos (HCl) | 0,1 - 1 ppm |
| Metales Alcalinos | 1 - 10 ppm |
| Partículas (> 3 µm) | 100 ppm |

3.4.- Variabilidad en la Potencia de Salida en función de la Composición del Combustible

Las Pilas de Combustible MCFC producen su potencia nominal a partir de combustibles con una concentración de metano del 60% o superior. Para concentraciones inferiores al 60%, éstas pueden funcionar pero la potencia de salida será inferior a su potencia nominal.

Las gráficas que se pueden ver a continuación, relacionan el porcentaje de potencia nominal obtenida en función de la concentración de metano que contiene el Biogás empleado como combustible. Éstas se han elaborado a partir de la información publicada por el fabricante.



4.- Evaluación Económica de las Pilas de Combustible MCFC

En este Trabajo se estudian diferentes concentraciones de metano y sulfuro de hidrógeno, dada la variación de estos componentes que presenta el Biogás en función de su origen (por ejemplo el Biogás de E.D.A.R.s difiere en su composición del generado en Vertederos).

4.1.- Determinación del Poder Calorífico Inferior a partir de la composición del Biogás

Para calcular la función del Poder Calorífico Inferior del Biogás en función de la concentración de metano, se parte del Poder Calorífico del metano que es 9,3058 kWh/Nm³. A partir de dicho Poder Calorífico Inferior se obtiene la siguiente función lineal:

P.C.I. (kWh/Nm³) = 0,0930583 · Concentración Metano (%)

Tabla 2 – Composición química del Biogás producido en E.D.A.R.s. Fuente: elaborada a partir de la referencia [12].

| CH ₄ | CO ₂ | H ₂ O | H ₂ | SH ₂ | NH ₃ | CO | N ₂ | O ₂ | Otros |
|-----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|----------------|----------------|-------|
| (%) | 50-80 | 20-50 | Saturado | 0-5 | 0-1 | Trazas | 0-1 | 0-3 | 0-1 |

Tabla 3 – Composición química del Biogás producido en Vertederos. Fuente: elaborada a partir de la referencia [12].

| CH ₄ | CO ₂ | H ₂ O | H ₂ | SH ₂ | NH ₃ | CO | N ₂ | O ₂ | Otros |
|-----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|----------------|----------------|--------|
| (%) | 45-60 | 40-60 | Saturado | 0-0,2 | 0-1 | 0,1-1 | 0-0,2 | 0-1 | Trazas |

4.2.- Determinación del Precio de Venta de la Electricidad Generada

La legislación española establece una serie de incentivos para aquellas tecnologías de generación de electricidad a través de las energías renovables. En el marco normativo español, el Real Decreto más importante que regula la venta de electricidad mediante energías renovables es el R.D. 661/2007. Las pilas de combustible, según dicho Real Decreto, recibirán una retribución igual a la de las instalaciones del subgrupo a.1.1. de no más de 0,5 MW de potencia instalada, con lo que se adopta un precio para la electricidad generada por las Pilas MCFC de 16,6694 €/kWh.

4.3.- Evaluación de Costes de Eliminación del Sulfuro de Hidrógeno

El H₂S está presente en el Biogás en concentraciones variables en función de su origen. Éste tendrá que ser reducido a una concentración menor, entre 1 y 0,1 ppm, para poder ser empleado en este tipo de Pilas de Combustible. La solución adoptada en este Trabajo con el fin de eliminar diferentes concentraciones de sulfuro de hidrógeno, se puede ver en el esquema que aparecen a continuación. Si la concentración de sulfuro de hidrógeno presente en el Biogás es menor a las 300 ppm, sólo se hace necesario emplear el proceso en seco. Para realizar la evaluación económica del sistema de eliminación del H₂S, se parte del estudio con referencia [13] y de numerosas instalaciones estudiadas presentes en la bibliografía especializada.

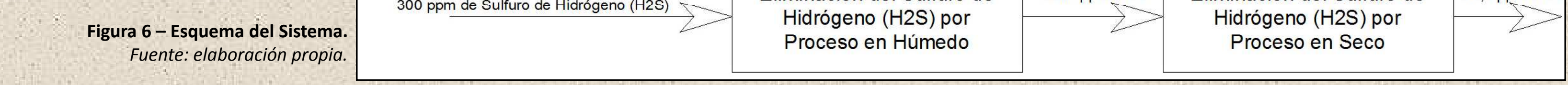


Figura 6 – Esquema del Sistema. Fuente: elaboración propia.

4.3.1.- Costes de Inversión del Sistema

Tabla 4 – Costes de Inversión del Sistema

| Sistema Eliminación H ₂ S del Biogás | Proceso en Húmedo | Proceso en Seco |
|---|---|---|
| Concentración H ₂ S antes de Eliminación | 300 ppm - 1500 ppm | 300 ppm |
| Concentración H ₂ S después Eliminación | 300 ppm | 1 ppm |
| Coste de Instalación | 32200 Euros/(Nm ³ /h) ³ | 22550 Euros/(Nm ³ /h) ³ |

4.3.2.- Costes de Operación y Mantenimiento del Sistema

Tabla 5 – Costes de Operación y Mantenimiento del Sistema

| Sistema Eliminación H ₂ S del Biogás | Proceso en Húmedo | Proceso en Seco |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Concentración H ₂ S antes de Eliminación | 300 ppm - 1500 ppm | 300 ppm |
| Concentración H ₂ S después de Eliminación | 300 ppm | 1 ppm |
| Coste de Operación | 1,03 €/euro/g H ₂ S-año | 2,60 €/euro/g H ₂ S-año |

4.4.- Evaluación de Costes de las Pilas de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Tabla 6 – Costes de las Pilas MCFC de FuelCell. Fuente: elaboración propia.

| | DFC 3000A | DFC3000 |
|------------------------------|-----------|---------|
| Potencia Instalada (kW) | 300 | 2800 |
| Coste Equipo (Euros) | 91000 | 511000 |
| Coste Total (Euros) | 227813 | 1437188 |
| Coste Total (Euros) | 1037813 | 6547188 |
| Coste Equipo (Euros/kW) | 2700 | 1825 |
| Coste Instalación (Euros/kW) | 3459 | 2338 |

Tabla 7 – Costes de Operación y Mantenimiento del Sistema

| Sistema Eliminación H ₂ S del Biogás | Proceso en Húmedo | Proceso en Seco |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Concentración H ₂ S antes de Eliminación | 300 ppm - 1500 ppm | 300 ppm |
| Concentración H ₂ S después de Eliminación | 300 ppm | 1 ppm |
| Coste de Operación | 1,03 €/euro/g H ₂ S-año | 2,60 €/euro/g H ₂ S-año |

Los costes más importantes de este apartado están relacionados con la sustitución de los Stacks de la Pila de Combustible, y en menor medida la sustitución de los filtros de aire y otros consumibles. En estos costes se incluye el reemplazo de los Stacks a los 5 años debido al decaimiento del rendimiento eléctrico del sistema. Según los datos aportados en el documento de referencia [9], el coste combinado de la sustitución de los Stacks a los 5 años, la sustitución de filtros de aire y otros consumibles para la Pila DFC3000, son de 0,025 Euros/kWh eléctricos. Por último, según los datos aportados por H2Genera (2011) sobre los costes de mantenimiento y operación para la Pila de Combustible DFC3000A, éstos se cuantifican en torno a 0,047 Euros/kWh eléctricos.

4.5.- Condiciones de Partida para el Análisis Económico

A continuación se exponen las condiciones de partida estimadas para realizar este análisis económico:

- i. La Eficiencia Eléctrica depende del proveedor. Para las Pilas de FuelCell oscila entre un 47% ± 2%
- ii. La Eficiencia Térmica depende del proveedor. Para las Pilas de FuelCell oscila entre un 27% ± 1%
- iii. El Tiempo de Vida Útil de la Pila MCFC se ha estimado en 15 años (podría llegar a 20 años según diversos estudios)
- iv. Los costes anteriormente calculados (Pila y S. Eliminación H₂S) incluyen agua, salarios y consumibles necesarios
- v. El Tiempo de Operación Anual considerado es de 8000 horas
- vi. El Factor de Carga de la Pila MCFC depende de la instalación donde se ubique
- vii. La Tasa de Decaimiento de Rendimiento Eléctrico es del 2% anual
- viii. La Tasa de Incremento de Rendimiento Térmico es de 1,8% anual
- ix. Se supone un Precio de Compra de Electricidad de 0,15 €/kWh
- x. El Precio de Venta de Electricidad es de 0,166694 €/kWh
- xi. Se supone un Precio para el Color Generador de 0,06 €/kWh
- xii. Se supone una Tasa de Inflación igual al 2%
- xiii. Se supone una Tasa de Interés igual al 6%

Para realizar la Evaluación Económica se plantean diversos escenarios con concentraciones distintas de H₂S y metano. Además, se han tenido en cuenta distintos costes de producción del Biogás, incluso un escenario en el que se plantea un coste nulo del mismo debido a que el combustible a emplear proviene de E.D.A.R.s o Vertederos, considerándose éste una externalidad del proceso.

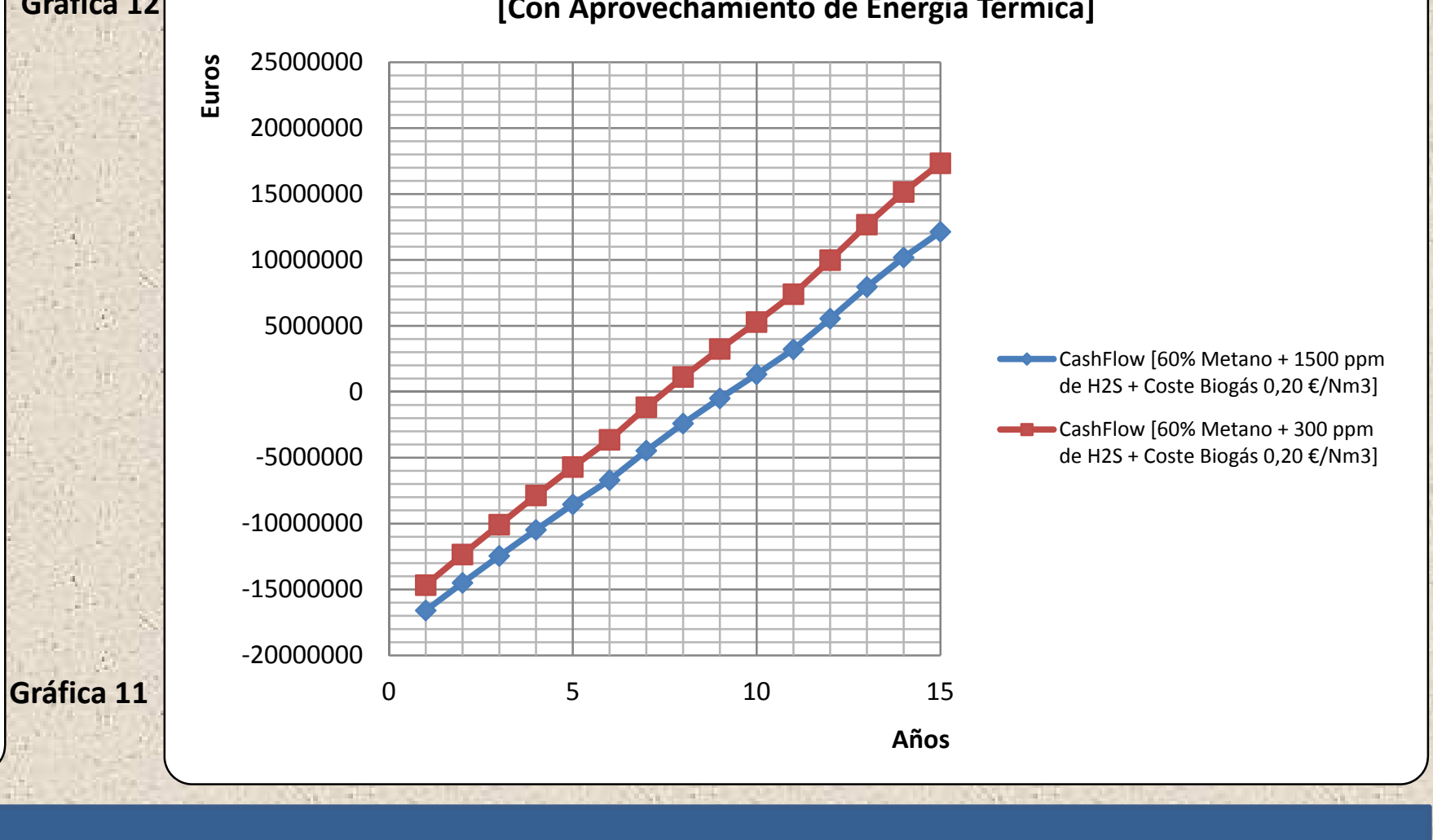
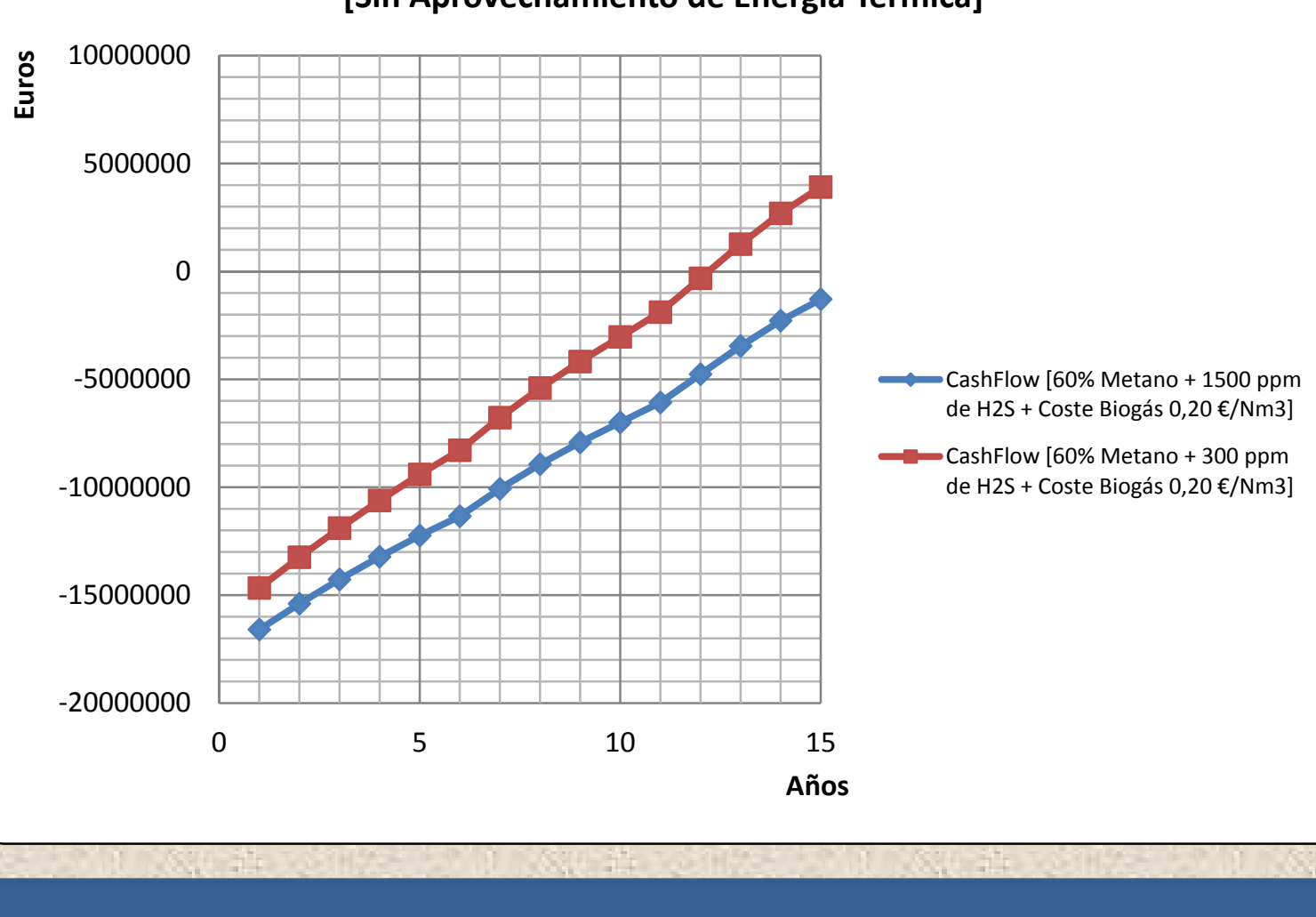
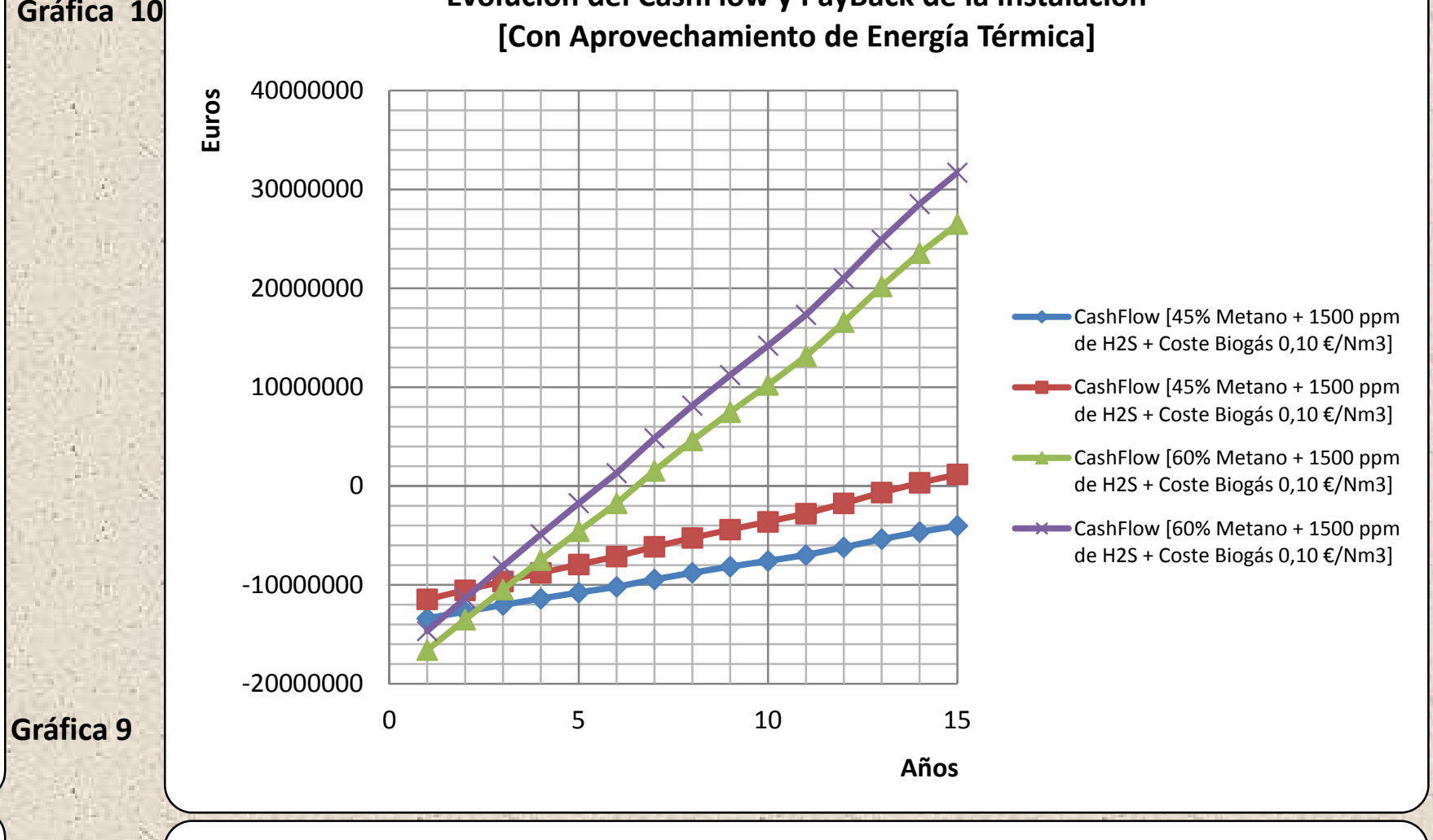
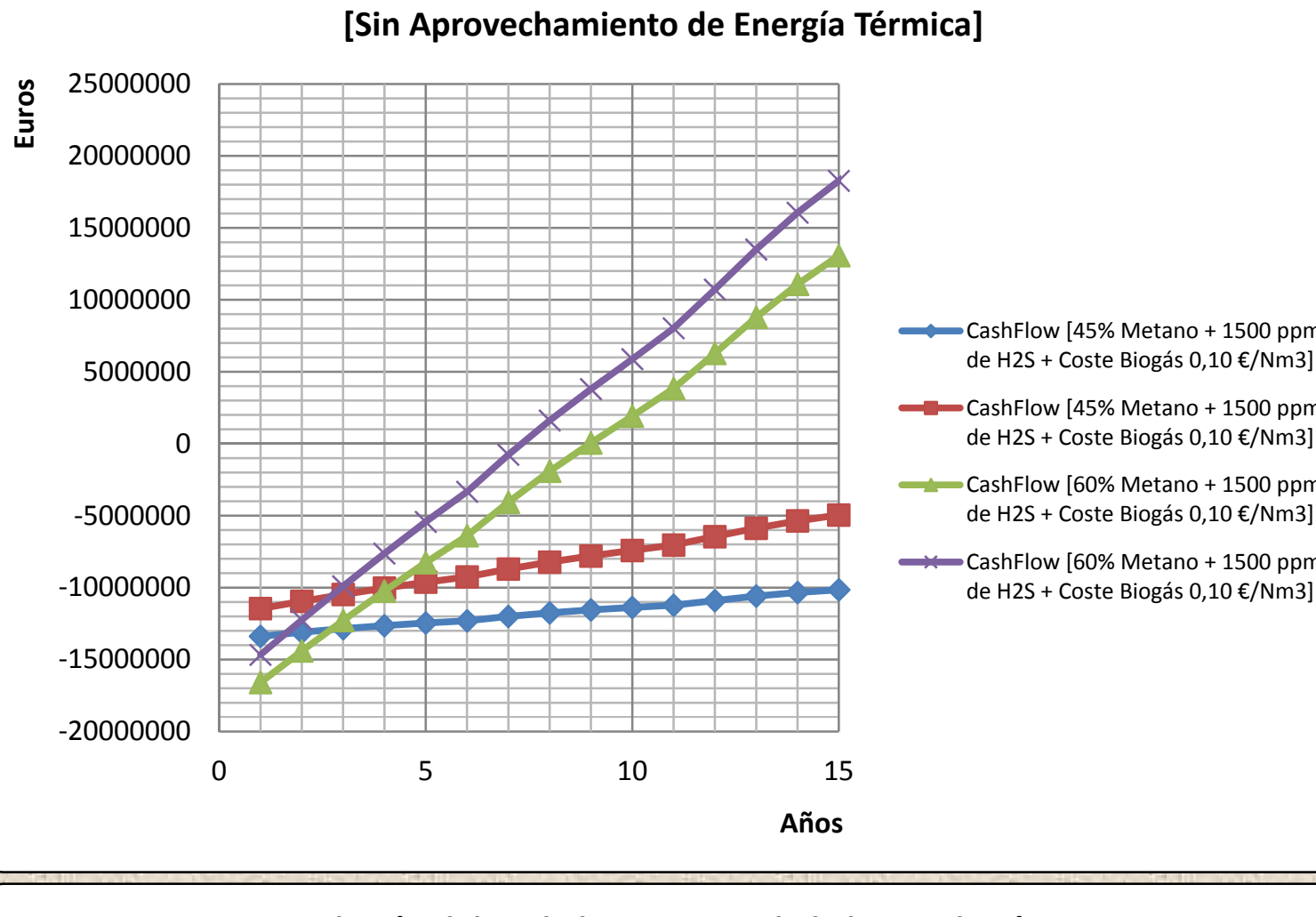
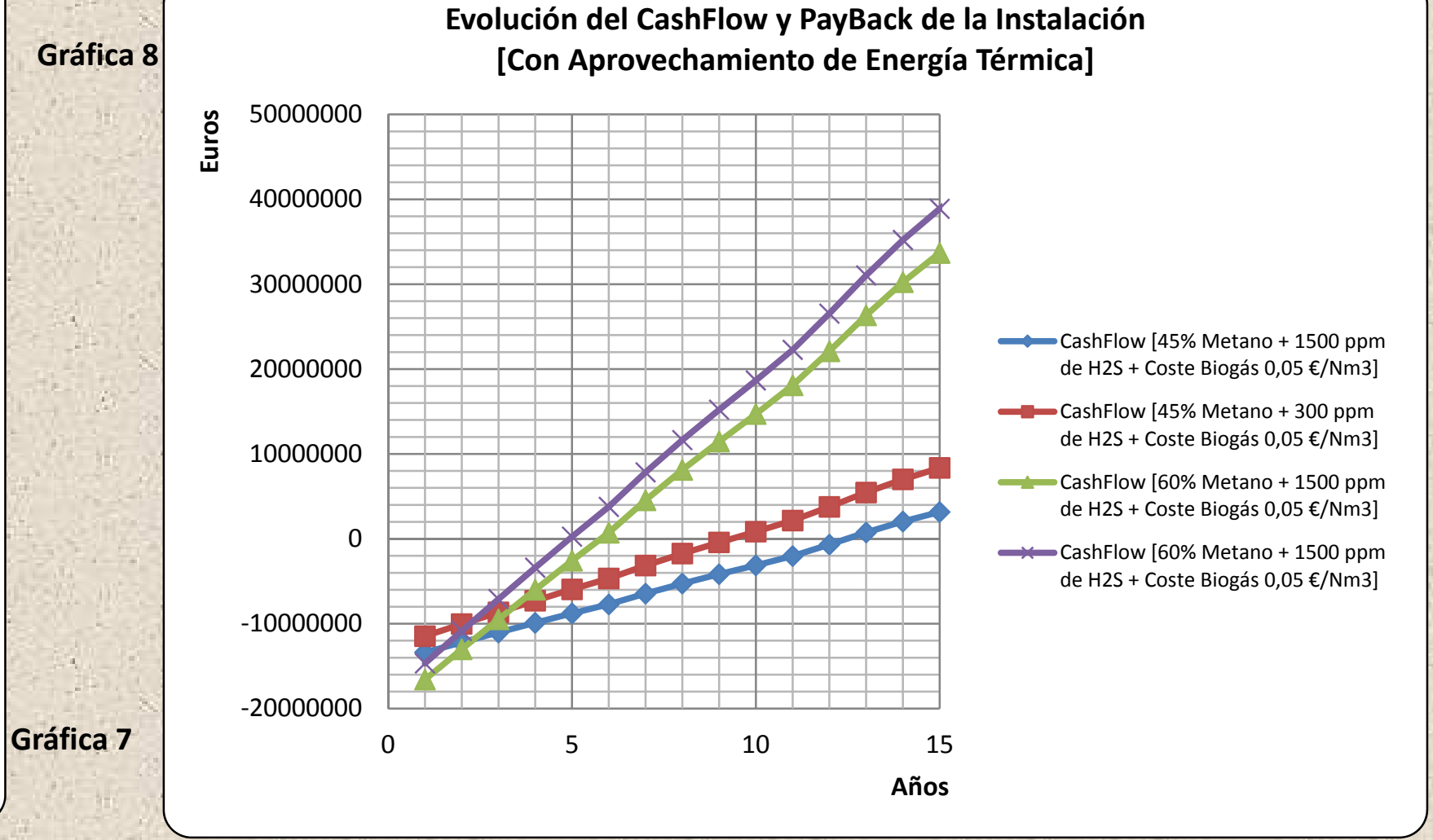
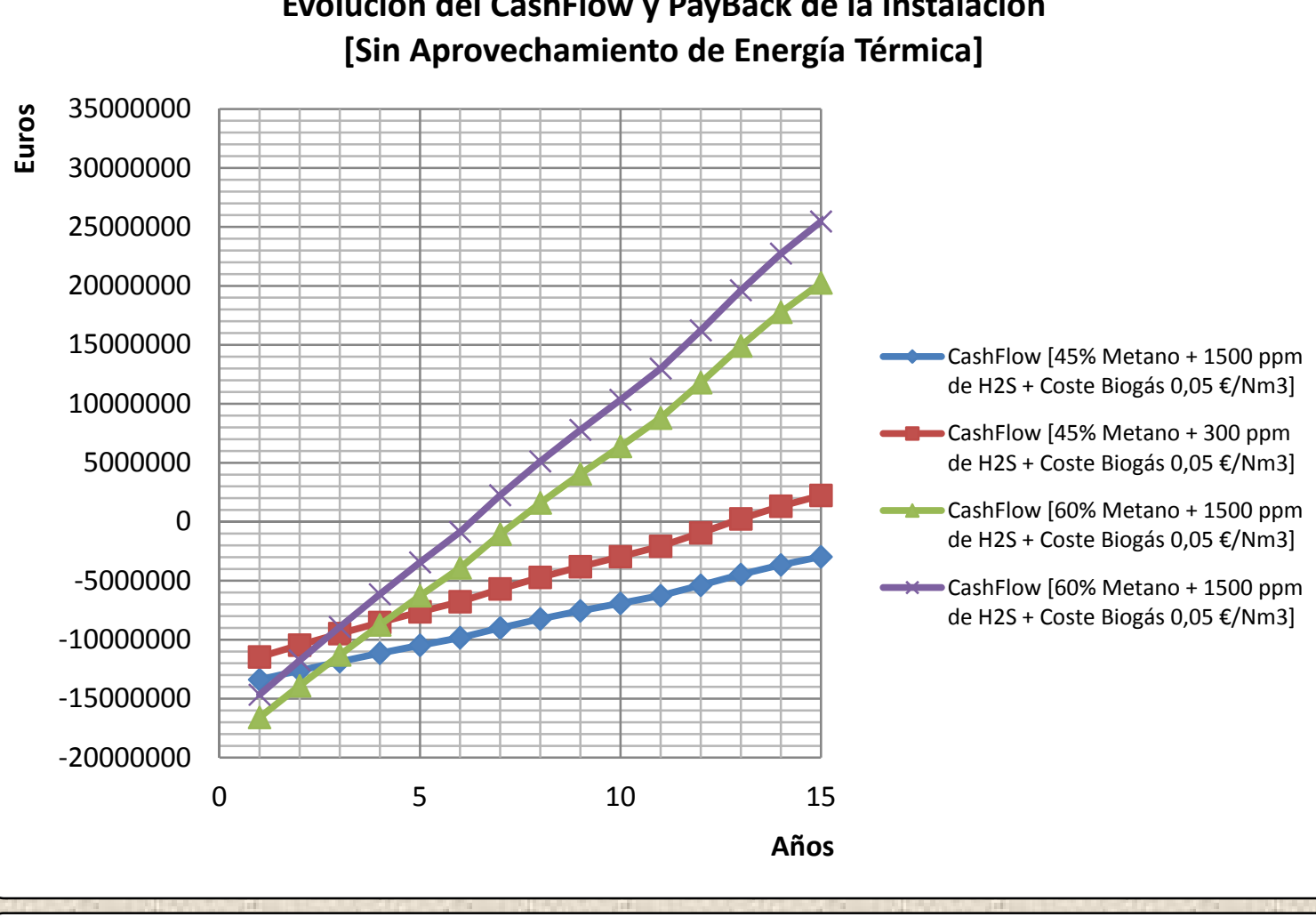
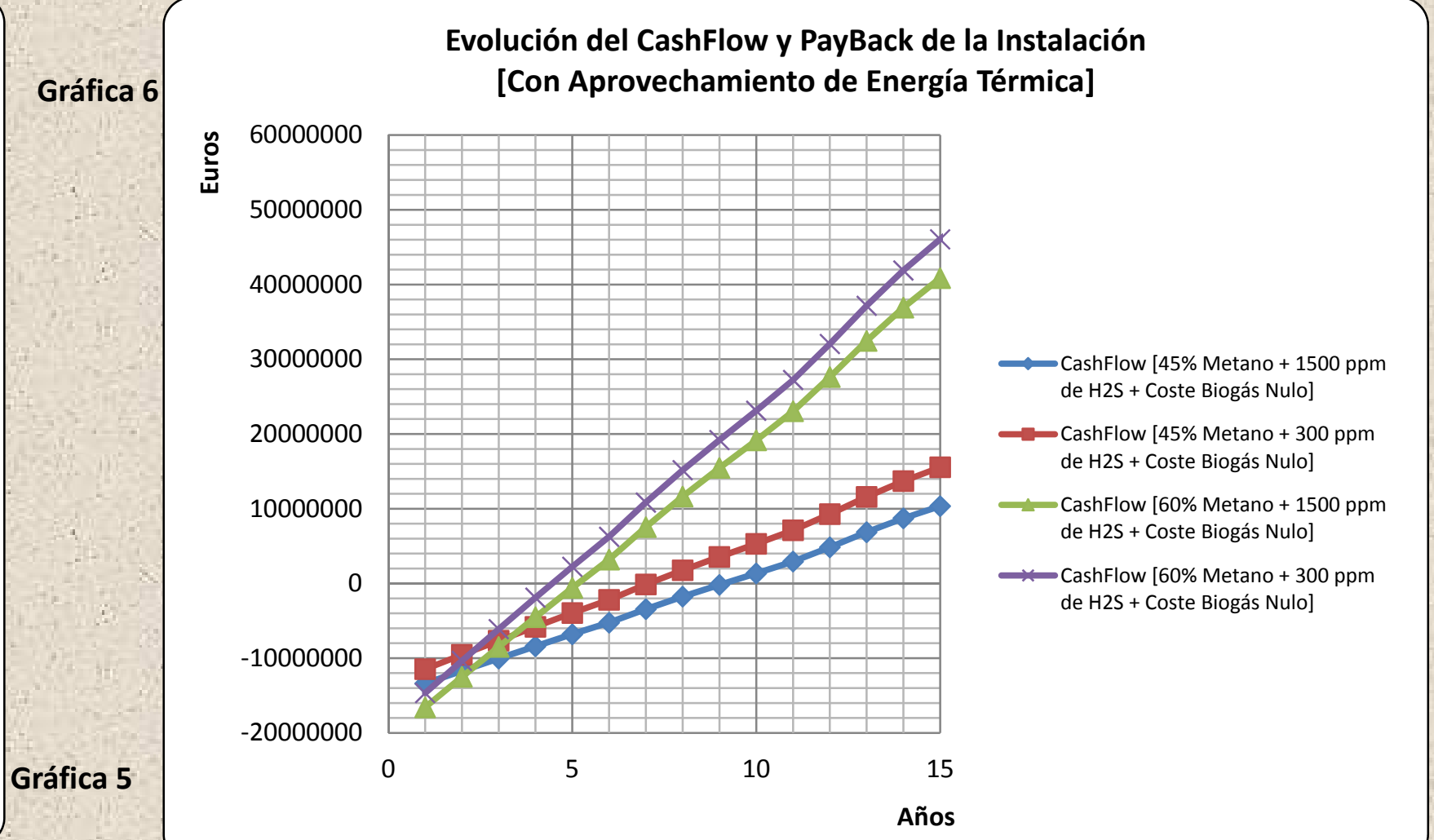
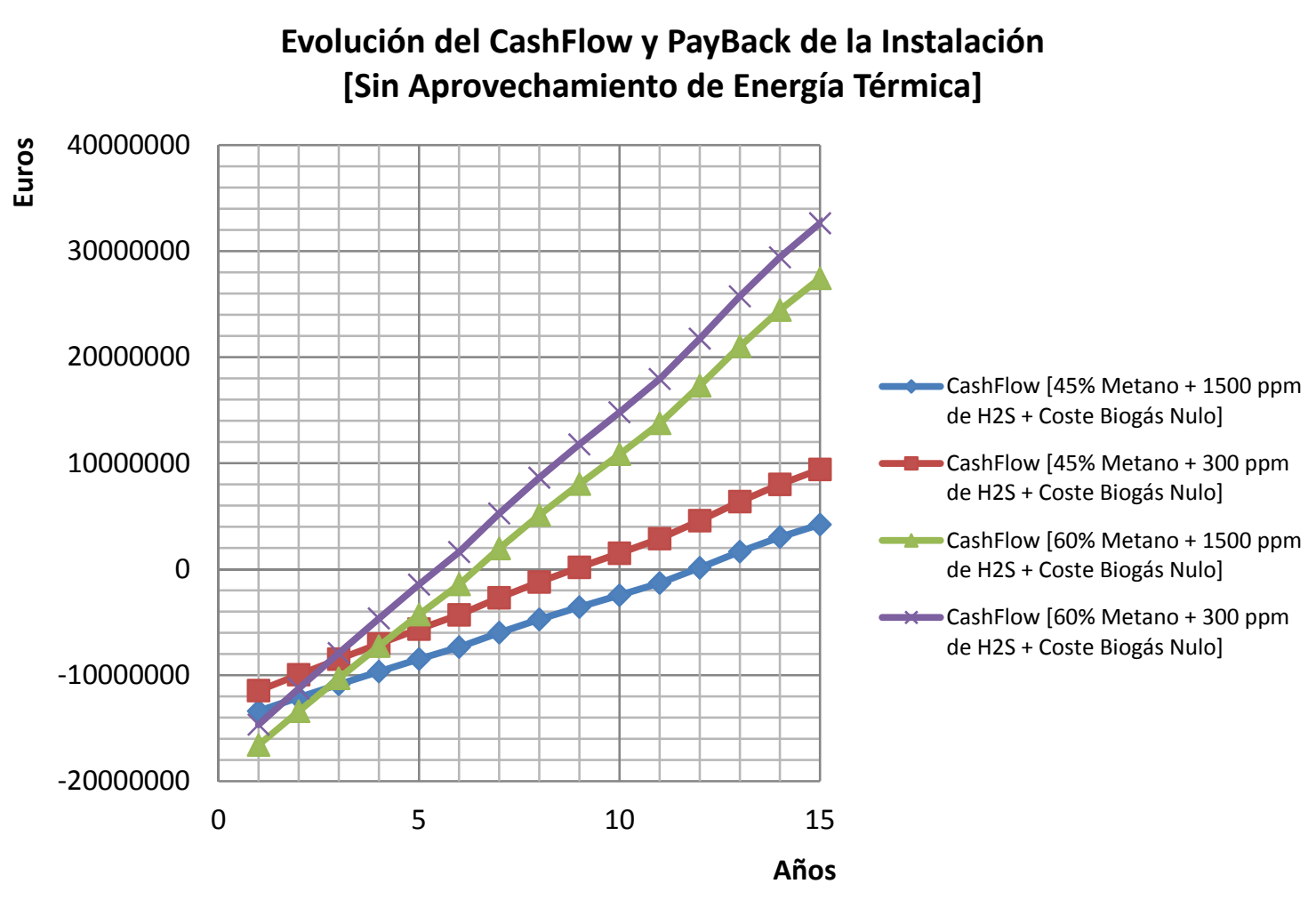
Se han considerado además en los escenarios anteriores, el no y sí aprovechamiento térmico. En este último, los ingresos obtenidos durante el funcionamiento de la Pila MCFC se obtienen mediante la venta de electricidad y calor, aunque la mayor parte de estos proviene de la electricidad.

5.- Resultados Obtenidos en la Evaluación Económica

A continuación se realiza la evaluación económica empleando en la Pila MCFC como combustible Biogás. Para ello, se parte de los datos aportados por la sociedad pública MARE de la cantidad de Biogás producido entre los años 1997 y 2011 en el Vertedero de Meruelo (Cantabria).

Tabla 7 – Biogás Producido en el V. de Meruelo. Fuente: elaborado a partir de datos de MARE.

| Año | Biogás (Nm ³) | Año | Biogás (Nm ³) |
|------|---------------------------|------|---------------------------|
| 1997 | 9.939.273 | 2006 | 9.410.858 |
| 1998 | 9.939.273 | 2007 | 9.977.046 |
| 1999 | 9.939.273 | 2008 | 11.202.820 |
| 2000 | 9.939.273 | 2009 | 12.079.445 |
| 2001 | 9.738.862 | 2010 | 11.228.977 |
| 2002 | 10.619.950 | 2011 | 10.002.373 |
| 2003 | 10.070.936 | | |
| 2004 | 9.571.299 | | |



3.- Las Pilas de Combustible comerciales MCFC de FuelCell Energy (FCE)

Las Pilas MCFC de este fabricante operan a temperaturas lo suficientemente elevadas como para permitir que se realice un reformado interno en el ánodo de la propia pila.

El hidrógeno que se genera durante el proceso de reformado se consume de manera inmediata por los ánodos de la Pila de Combustible, como parte de la reacción de generación de energía electroquímica. En la otra parte se produce la otra mitad de la reacción electroquímica, en la cual se consume el oxígeno del aire en los cátodos de la pila de combustible. La reacción del ánodo produce electrones que consume la reacción del cátodo (este circuito de electrones es la potencia de salida de la celda de combustible).

Este tipo de pilas son insensibles al CO₂ presente en el Biogás, debido a que producen este compuesto en el ánodo y es consumido en el cátodo. La presencia de este gas disminuirá el rendimiento en el ánodo y aumentará el rendimiento del cátodo, obteniendo de este modo una pérdida de rendimiento global prácticamente nula.

Este proveedor estadounidense en la actualidad (2013), tiene en el mercado tres productos:

- i. DFC 3000A de 300 kW
- ii. DFC 1500 de 1400 kW
- iii. DFC 3000 de 2800 kW

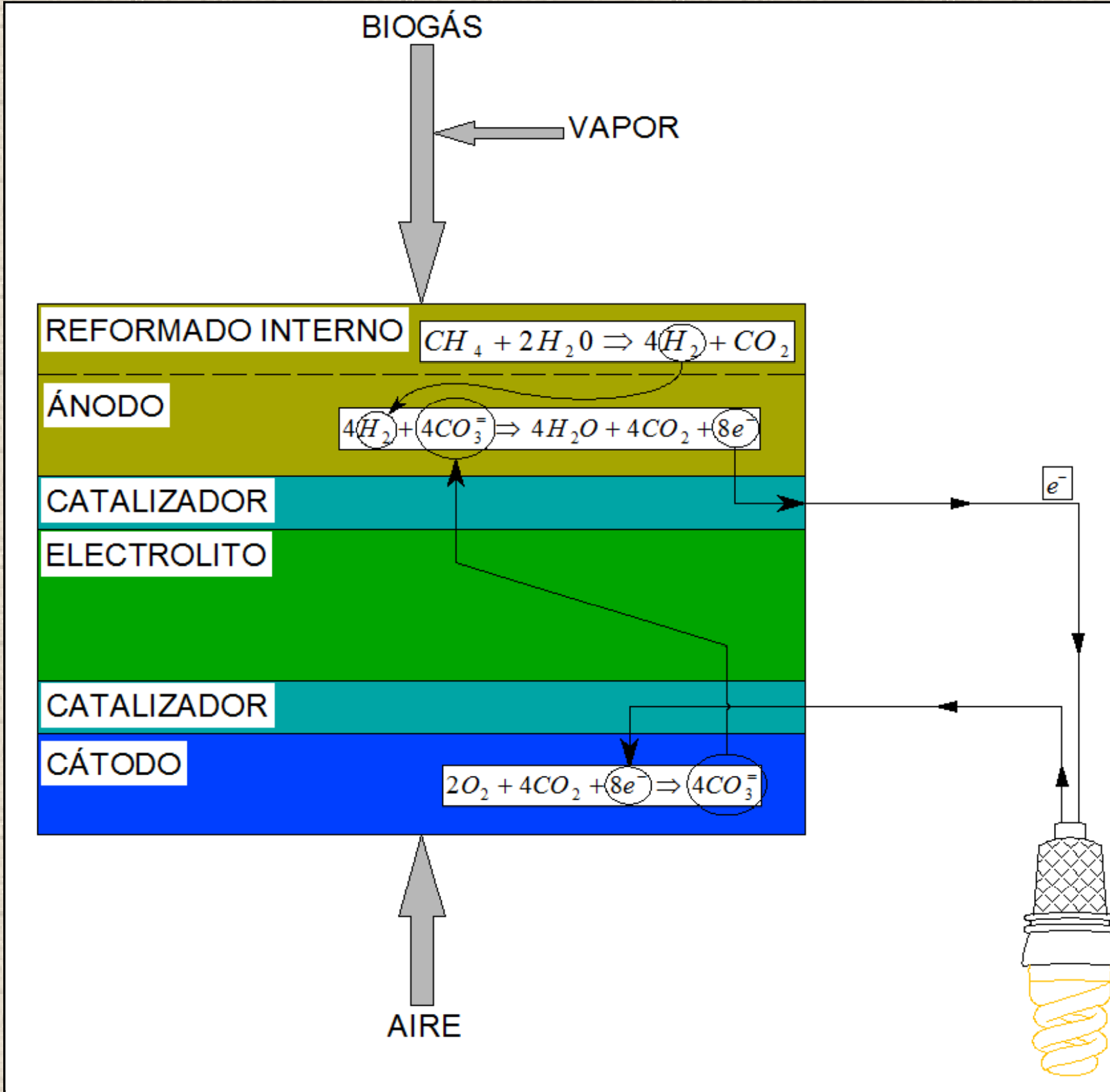
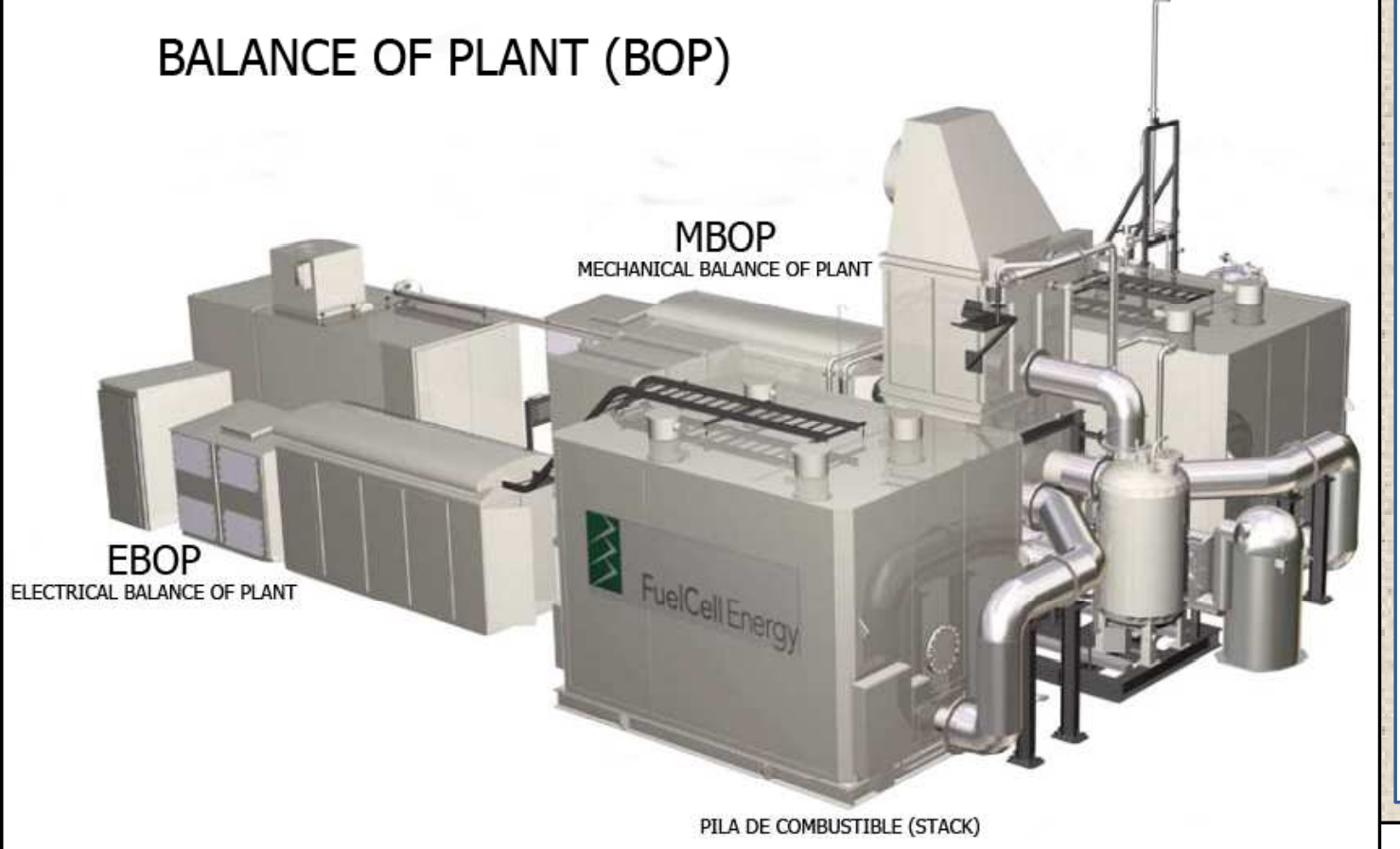


Figura 2 – Diagrama de funcionamiento de las Pilas de Carbonatos Fundidos de FuelCell. Fuente: elaboración propia.

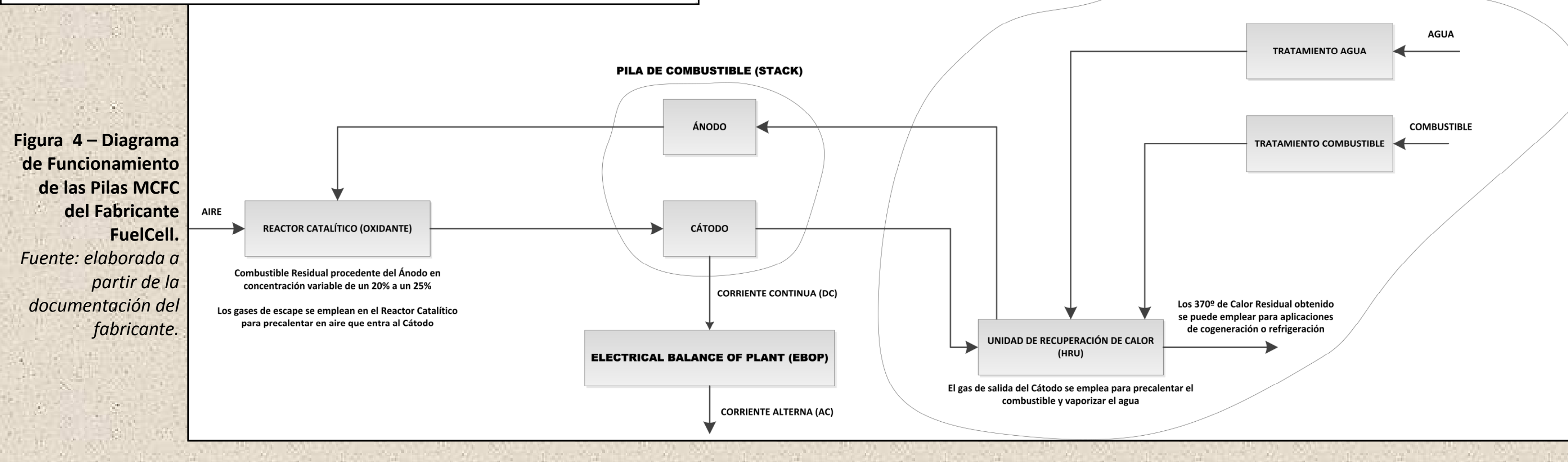
3.1.- Elementos que conforman la Pila MCFC de FuelCell

Figura 3 – Elementos que conforman la Pila MCFC del Fabricante FuelCell. Fuente: elaborada a partir de la documentación proporcionada por el fabricante.



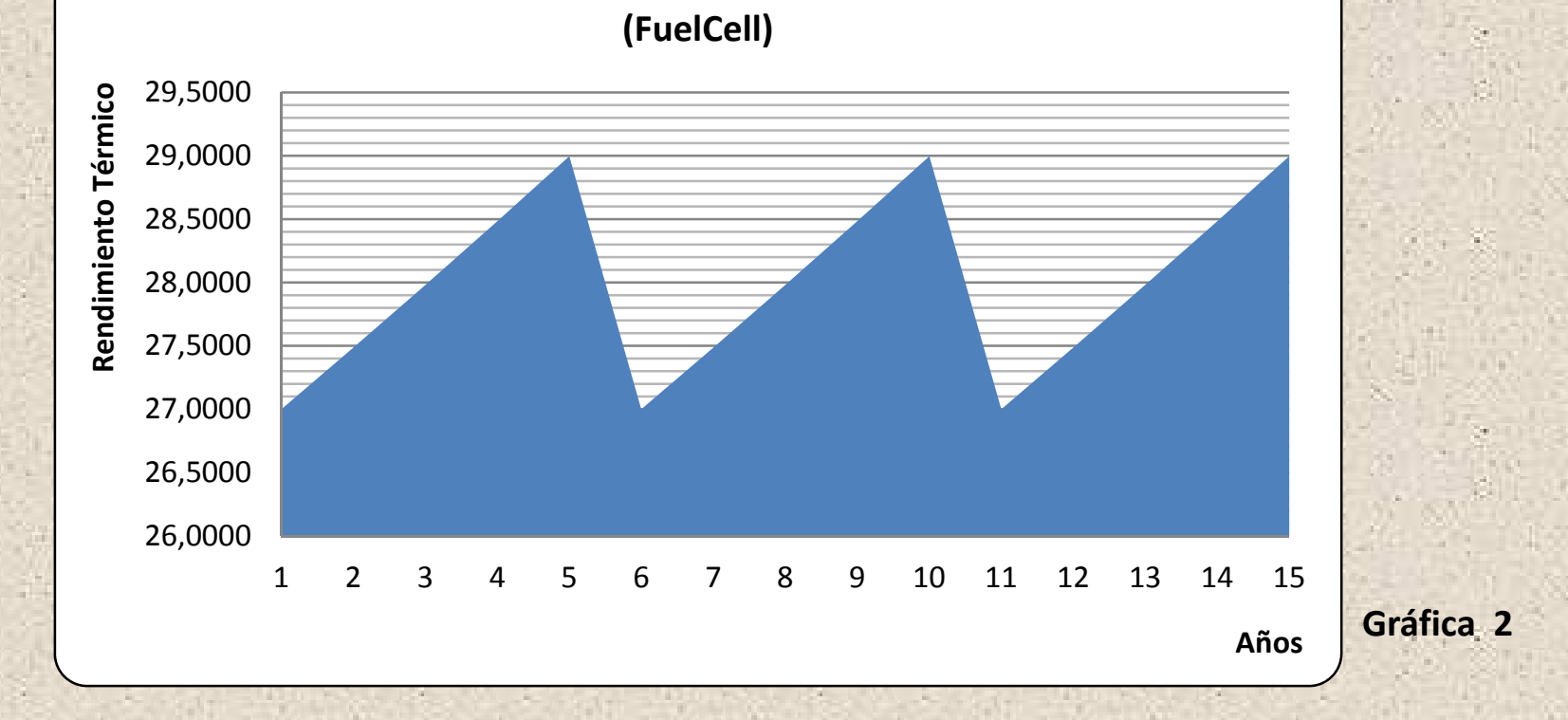
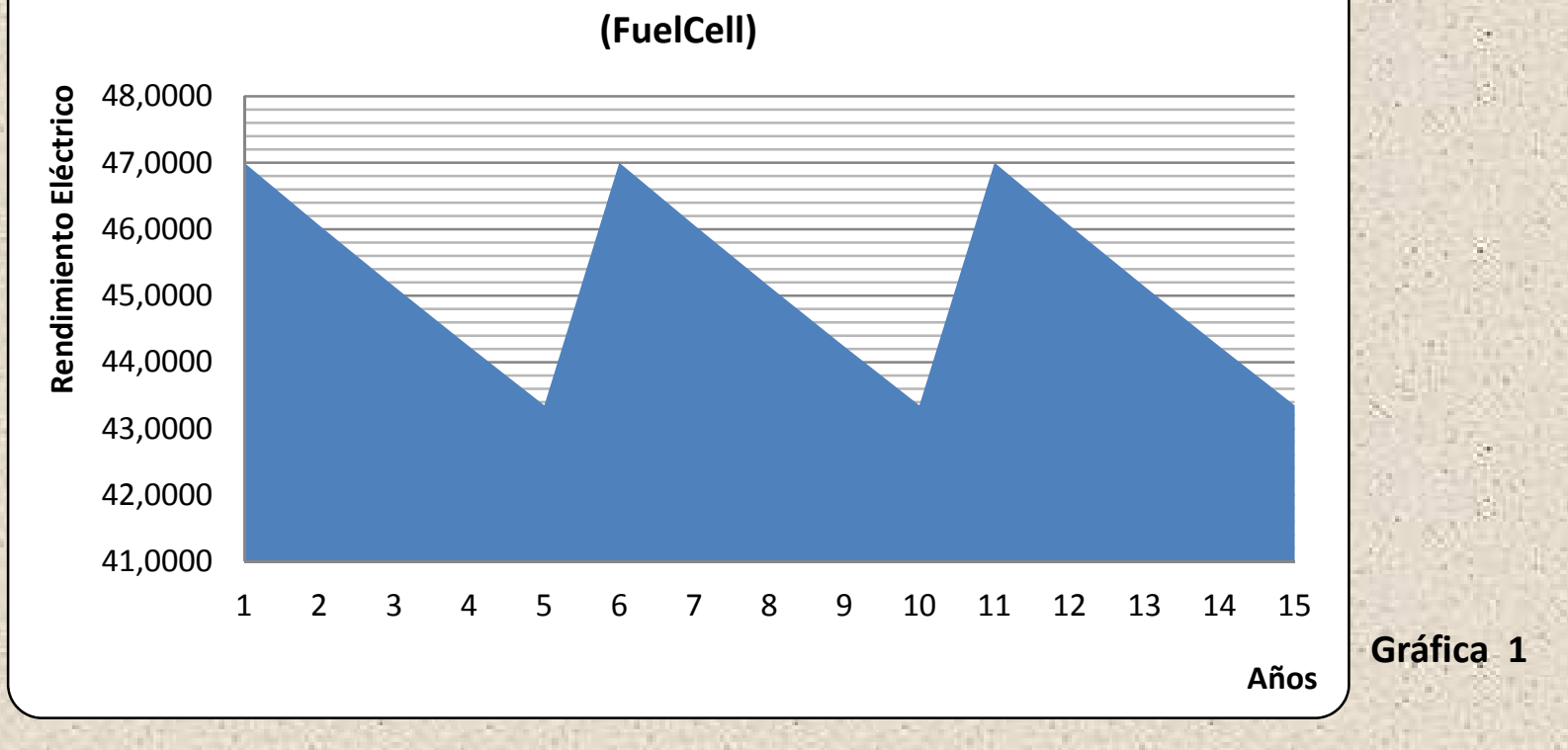
Una Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos consiste en unos Stacks acompañados por un conjunto de equipamientos complementarios. Éstos son necesarios para suministrar el caudal de combustible y realizar la conversión de potencia. Asimismo, estos equipamientos complementarios reciben el nombre de Balance of Plant (BOP).

El Balance of Plant (BOP) de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC) está constituido por dos partes principales, el sistema mecánico complementario o Mechanical Balance of Plant (MBOP) y el sistema eléctrico complementario o Electrical Balance of Plant (EBOP). Las funciones del MBOP son tratamiento del agua y del combustible, precalentamiento y humidificación del combustible (para suministrarlo al ánodo de la Pila) y suministrar el aire al sistema. Por otra parte, el EBOP incluye el alternador, el potenciómetro y el transformador de tensión.



3.2.- Evolución del Rendimiento Eléctrico y Térmico durante la vida del Stack

El Stack de la Pila sólo puede operar durante 5 años, tiempo durante el cual se producirá una disminución de producción y eficiencia eléctrica que se sitúa en torno a un 10% según los estudios realizados por FuelCell. Como resultado de la degradación de potencia y eficiencia eléctrica, se produce un aumento de la energía térmica recuperada que se cuantifica según el fabricante FuelCell en torno al 9% en 5 años. Según los datos mostrados por el fabricante, la energía total de salida del sistema permanece esencialmente constante, dado que la pérdida de eficiencia eléctrica se compensa con el aumento de la eficiencia térmica.

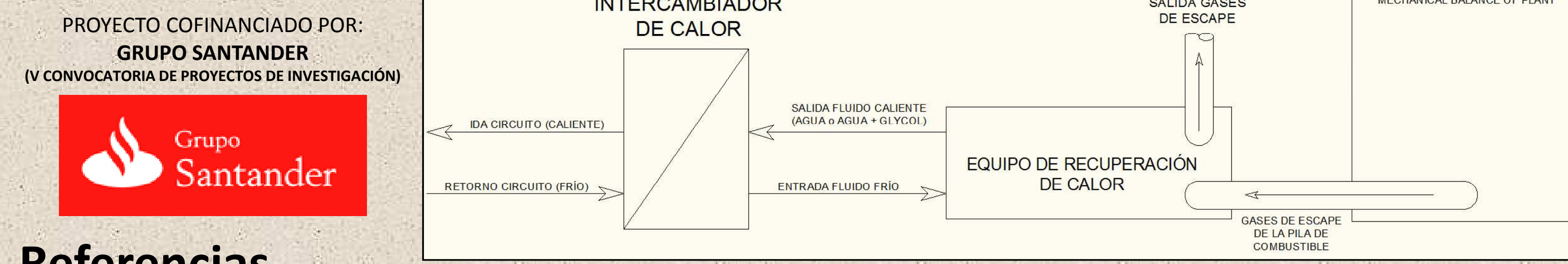


3.3.- La Cogeneración en las Pilas de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Una planta de cogeneración con la Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos consiste en un conjunto de Stacks que generan calor y electricidad. En ellas, el vapor del combustible calentado es enviado a los Stacks, donde se convierte en hidrógeno empleándose la mayor parte del mismo en la reacción electroquímica. El combustible residual es suministrado a un reactor catalítico para calentar el aire de entrada. El aire calentado fluye hacia el cátodo para proporcionar los elementos reactivos, como es el oxígeno del aire y el dióxido de carbono empleado en la reacción del ánodo.

Los gases de escape del cátodo salen del sistema a través del intercambiador de calor. Dicho sistema se utiliza para el precalentamiento del combustible y del agua. Parte del calor extraído se puede emplear en aplicaciones de cogeneración o refrigeración, debido a la elevada calidad de la energía térmica extraída (370 °C).

Figura 5 – Sistema de Recuperación de Calor de la Pila MCFC de FuelCell. Fuente: elaboración propia.



6.- Conclusiones

Según los resultados obtenidos en esta investigación, se puede afirmar que la variable más importante de cara al estudio de viabilidad económica de las Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC), es la concentración de metano que contiene el Biogás que se va a emplear como combustible. Este tipo de Pilas son muy susceptibles a la concentración de metano presente en el Biogás, debido a que concentraciones más bajas del 60% hacen disminuir su potencia de salida de manera sustancial. Esto se puede ver en las Gráficas anteriores en función del escenario planteado. Así, manteniendo los demás parámetros constantes (coste de producción del Biogás y concentración de H₂S), se puede ver que el PayBack aumenta de manera considerable hasta más de un 55% en todos los escenarios, pudiendo llegar incluso a tasas superiores al 92%.

La concentración de sulfuro de hidrógeno presente en el Biogás es también una variable importante que influye en la rentabilidad de este tipo de instalaciones, sin embargo, no tiene la importancia de la variable anterior según los resultados obtenidos en esta investigación.

El coste de producción del Biogás resulta ser también una variable especialmente sensible, ya que según se puede ver en las Gráficas anteriores a partir de un determinado valor, este tipo de instalaciones deja de ser rentable. El punto en el cual esto sucede depende fundamentalmente de las variables anteriores, pero si el Biogás tiene concentraciones superiores al 60% de metano, la instalación soportará costes de Biogás más elevados.

Referencias

[1] Hirschhofer J.H. et al. Fuel Cell Handbook, Sixth Edition, US Department of Energy, (2002).
[2] Larinje L. y Dicks A. Fuel Cell Systems Explained. Wiley and Sons, UK, (2000).
[3] Carrette L., Friedrich K. A. and Stimming U. Fuel Cells from Fundamental to Systems 1, 1, 5-39, (2001).
[4] A. Kirubakaran, S. Jain and R.K. Nema, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2430-2440, (2009).
[5] T. Watanabe, Y. Izaki, Y. Mugiura, H. Morita, et al. Power Sources, 160, 868-871, (2006).
[6] M. Posch, S. Ward and P. Owende. Applied Energy, (2010).
[7] R. Rowe and P. Lught, J. Power Source, 145, 588-593, (2005).

[8] R. Ciccoli, V. Cigolotti, R. Lo Presti, E. Masci, S.J. McPhail, G. Monteleone, et al. Waste Management, 30, 1018- 1024, (2010).
[9] Hydrogen Student Design Contest Q&A. Supported by the U.S. Department of Energy, (2012).
[10] M. Krumbek, T. Klinge and B. Doding. Power Sources, 157, 902-905, (2006).
[11] Desideri U. et al. State of the Art about the Effects of Impurities on MCFCs, NY, USA, (2002).
[12] Campos Pozuelo, E. et al. Proccos Biológicos: La Digestión Anaerobia y el Compostaje, (2005).
[13] The Study of Pre-treatment of Fuel and Operation Technology for 250 kW class MCFC system. (UCM 1886-8280-6).

