

CELDA DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE BIOGÁS:
CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE GENERACIÓN ELÉCTRICA
EN EL SECTOR RURAL CON IDEFO

ERICK EMMANUEL LÓPEZ VEGA
MARIO FERNANDO RUIZ DELGADO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA
2008

CELIDAS DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE BIOGÁS:
CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE GENERACIÓN ELÉCTRICA
EN EL SECTOR RURAL CON IDEFO

ERICK EMMANUEL LÓPEZ VEGA
MARIO FERNANDO RUIZ DELGADO

Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Electricista

Director:
DR. GILBERTO CARRILLO CAICEDO

Codirector:
ING. ALVARO ALYAMANÍ TRIANA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA
2008

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este proyecto se permiten agradecer a:

Doctor Gilberto carrillo Caicedo, director de este proyecto, por su guía, su gran ayuda, y su crítica, siempre encaminada a mejorar nuestro trabajo.

Doctor Johan Farid Petit, quien colaboró constantemente con nuestra investigación.

Escuela de ingenierías eléctrica, electrónica y de telecomunicaciones y grupo de investigación GISEL, por su ayuda constante en la realización de este trabajo.

A todas las personas que de una u otra forma estuvieron vinculadas con este proyecto.

A mi familia,

Que siempre esperó este momento.

Erick Emmanuel López.

A mis Padres, Azucena y Mario, por su gran apoyo y paciencia

A mi hermano, por su forma de ser

A Irina, por su amor incondicional

Mario Fernando Ruiz.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	1
1. Preliminares	4
1.1 Efecto invernadero y calentamiento global	4
1.2 Precios del petróleo y del carbón	7
1.3 Impacto de las energías renovables	9
1.4 Celdas de combustible y sus ventajas	10
1.5 Metodología IDEF0	11
1.5.1 Concepto de modelo	12
1.5.2 Sintaxis y Semántica	12
1.5.3 Diagramas IDEF0	19
2. Producción de biogás	38
2.1 Digestión anaerobia	38
2.2 Procesos que participan en la digestión anaerobia	39
2.2.1 Hidrólisis	40
2.2.2 Acidogénesis	42
2.2.3 Acetogénesis	43
2.2.4 Metanogénesis	43
2.2.5 Reducción de sulfato	46
2.2.6 Amonificación	47
2.2.7 Nitrificación	48
2.2.8 Desnitrificación	49
2.3 Microorganismos que participan en la producción de metano	50
2.3.1 Bacterias formadoras de ácidos o acidogénicas	51

2.3.2 Bacterias acetogénicas	51
2.3.3 Bacterias metanogénicas	51
2.4 Parámetros del proceso	52
2.4.1 Temperatura	53
2.4.2 pH y Alcalinidad	56
2.4.3 Potencial Redox	57
2.4.4 Ácidos Grasos Volátiles (AGV)	58
2.4.5 Nutrientes	58
2.4.6 Inhibidores	59
2.4.7 Agitación	60
2.5 Productos de la digestión anaerobia	60
2.5.1 Bioabono	61
2.5.2 Biogás	61
2.6 Cantidades de biogás producido de acuerdo con el sustrato	63
2.7 Biodigestores	66
2.7.1 Tipos de biodigestores	68
2.7.2 Aspectos comparativos de los diferentes tipos de biodigestores	76
3. Adecuación del biogás para celdas de combustible	80
3.1 Remoción de azufre	80
3.1.1 Desulfuración biológica	83
3.1.2 Precipitación de sulfuro	83
3.1.3 Absorción con óxidos de hierro	84
3.1.4 Absorción con carbón activado	85
3.1.5 Unión química con zinc	86
3.2 Remoción de Halógenos	86

3.3 Remoción de siloxanos	87
3.4 Remoción de la humedad	87
3.5 Conversión de biogás a hidrógeno	88
3.5.1 Reformado con vapor de agua (WSR)	88
3.5.2 Reformado por oxidación parcial (POX)	89
3.5.3 Reformado autotérmico (ATR)	89
3.6 Purificación del hidrógeno	90
4. Proceso de generación de energía eléctrica	92
4.1 Celdas de combustible	92
4.1.1 Principios Básicos de las celdas de Combustible de Hidrógeno	92
4.1.2 Límites de Corriente	96
4.1.3 Conexión de las celdas en serie – la placa bipolar	98
4.1.4 Abastecimiento de gas y refrigeración	100
4.2 Funcionamiento de las celdas de combustible	105
4.2.1 Energía Libre de Gibbs y Potencial de Nernst en las celdas	106
4.2.2 Funcionamiento Ideal	109
4.2.3 Balance de Energía	115
4.2.4 Eficiencia en la celda	115
4.2.5 Funcionamiento real de las celdas de combustible	119
4.3 Tipos de celdas de combustible	132
4.3.1 Celdas Membrana de Intercambio Protónico o de Electrolito Polimérico (PEMFC)	133
4.3.2 Celda de Combustible Ácido Fosfórico (PAFC)	137
4.3.3 Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)	141
4.3.4 Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	145

4.4 Aspectos comparativos de las celdas de combustible	150
5. Acondicionamiento de potencia	152
6. Cogeneración	162
6.1 Ciclo Combinado	164
6.2 Producción simultánea de Electricidad y refrigeración	166
6.3 Trigeneración: Producción simultánea de Electricidad, Calor y Refrigeración	167
7. Cálculo tipo para autoabastecimiento de energía eléctrica en el sector rural	172
7.1 Cálculo de la producción de biogás y capacidad de un biodigestor hindú	172
7.2 Construcción y Materiales de un biodigestor hindú	177
7.3 Celda de combustible a Utilizar	179
7.4 Costos del sistema diseñado	183
8. Modelado con IDEF0	184
8.1 Modelado del proceso general	184
8.2 Modelado de la generación de biogás	187
8.3 Modelado del proceso del tratamiento del biogás	191
8.4 Modelado del proceso de generación eléctrica	195
8.5 Modelado del proceso de cogeneración	201
8.6 Modelado del proceso de acondicionamiento de potencia	204
9. Conclusiones	206
10. Bibliografía	210
Anexos	216

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relación entre las concentraciones de CO ₂ y la temperatura promedio de la tierra.	7
Figura 2. Variaciones del precio del petróleo 1861-2007.	8
Figura 3. Variaciones del precio del carbón 1987-2007 en los diferentes mercados.	9
Figura 4. Sintaxis de una caja.	13
Figura 5. Sintaxis de las flechas.	14
Figura 6. Roles y posiciones de las flechas.	16
Figura 7. Semántica de las Etiquetas y Nombres.	18
Figura 8. Ejemplo de un diagrama de nivel superior.	20
Figura 9. Estructura de descomposición.	22
Figura 10. Uso del DRE.	23
Figura 11. Significado de restricción.	24
Figura 12. Operación Concurrente.	25
Figura 13. Flecha tubería con bifurcación.	26
Figura 14. Bifurcación de flechas y unión de estructuras.	27
Figura 15. Conexiones entre cajas.	28
Figura 16. Flechas internas y límite.	29
Figura 17. Correspondencia de la flechas límite.	30
Figura 18. Códigos ICOMs.	31
Figura 19. Flechas “tuneliadas” en el final conectado.	32
Figura 20. Flechas “tuneliadas” en el final desconectado.	33
Figura 21. Ejemplo de flechas “tuneliadas”.	33
Figura 22. Control de realimentación.	35

Figura 23. Entrada de realimentación.	36
Figura 24. Mecanismo de realimentación.	36
Figura 25. Unión de flechas con la misma fuente.	36
Figura 26. Producción de metano o biometanización.	41
Figura 27. Proceso de reducción de sulfato.	47
Figura 28. Ciclo del nitrógeno en la digestión anaerobia.	50
Figura 29. Producción de biogás en función de la temperatura.	54
Figura 30. Tasa de crecimiento de las bacterias metanogénicas en función de la temperatura.	55
Figura 31. Producción de metano experimenta y teórica por fermentación de estiércol de ganado vacuno.	65
Figura 33. Biodigestor de domo flotante (tipo hindú convencional).	68
Figura 34. Biodigestor tipo hindú modificado con agitación manual.	69
Figura 35. Biodigestor de domo fijo (tipo chino).	71
Figura 36. Biodigestor de estructura flexible.	73
Figura 37. Proceso de adecuación del biogás.	81
Figura 38. Torre de desulfuración con óxidos de hierro.	85
Figura 39. Electrólisis del agua.	93
Figura 40. Un pequeño flujo de corriente eléctrica. El hidrógeno y el oxígeno son recombinados.	93
Figura 41. Cátodo-Electrolito-Ánodo, Construcción básica de una celda de combustible.	94
Figura 42. Reacciones en el electrodo y flujo de electrones en una celda de combustible de electrolito ácido.	96
Figura 43. Diagrama clásico de energía para una simple reacción química exotérmica.	97
Figura 44. Conexión simple de tres celdas en serie.	98

Figura 46. Dos placas bipolares de diseño simple.	100
Figura 47. Stack de tres celdas con placas bipolares.	101
Figura 48. Construcción del ánodo/electrolito/cátodo con los bordes sellados.	101
Figura 49. Stack de tres celdas, con colector externo. A diferencia de la figura 47, los electrodos ahora tienen bordes sellados.	102
Figura 50. Stack de celdas con colector externo. Este sistema no tiene refrigeración.	103
Figura 51. Colector interno.	104
Figura 52. H ₂ /O ₂ Potencial ideal de la celda de combustible como una función de la temperatura.	112
Figura 53. Efecto de la utilización del combustible en la eficiencia de la tensión y de la eficiencia en la celda para condiciones de operación típicas de la celda SOFC (800°C, 50% concentración inicial de hidrógeno).	118
Figura 54. Características Ideal y Real de Tensión/Corriente en las celdas.	120
Figura 55. Ejemplo de gráfica de Tafel.	120
Figura 56. Relación Tensión/ Potencia.	126
Figura 57. Variación del potencial reversible de la celda en función de la utilización del reactante	132
Figura 58. Celda de Membrana de Electrolito Polimérico	135
Figura 59. Celda de Ácido Fosfórico	138
Figura 60. Celda de Carbonato Fundido	143
Figura 61. Celda de Oxido Sólido	147
Figura 63. Curva Potencia de la Celda vs. Corriente	153
Figura 64. Diagrama de bloques de una unidad típica de potencia de un stack de celdas, para el suministro a una carga (120V/240V)	154

Figura 65a. Diagrama de bloques de la unidad acondicionadora de potencia, con transformador lineal	157
Figura 65b. Circuito topológico del acondicionador de potencia con transformador lineal	157
Figura 66a. Diagrama de bloques de un acondicionador de potencia con transformador de aislamiento de alta frecuencia dentro de la etapa del convertidor DC-DC.	158
Figura 66b. Circuito topológico de un acondicionador de potencia con transformador de aislamiento de alta frecuencia dentro de la etapa 3 y 4 del convertidor DC/DC.	159
Figura 67a. Diagrama de bloques de un acondicionador de potencia con menos etapas de conversión	160
Figura 67b. Circuito topológico de un acondicionador de potencia con menos etapas de conversión de potencia.	160
Figura 68. Sistema de control de un acondicionador de potencia.	161
Figura 69. Ciclo combinado SOFC/turbina de vapor	165
Figura 70. Celda de combustible con recuperador de calor para calentamiento de agua y calefacción.	169
Figura 71. Celda de combustible con recuperador de calor para calentamiento de agua y refrigeración por absorción	169
Figura 72. Celda de combustible con recuperador de calor para calentamiento de agua y absorción/compresión de vapor con bomba de calor.	170
Figura 73. Influencia de la temperatura sobre la producción del biogás	175
Figura 74. Sistema de celda de combustible alimentada con biogás.	182

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades y efectos de los principales gases invernadero.	6
Tabla 2. Degradación acetogénica.	44
Tabla 3. Tipos de sustratos para que se dé la metanogénesis.	45
Tabla 4. Principales reacciones en la metanogénesis según el tipo de sustrato.	46
Tabla 5. Parámetros de la digestión anaerobia.	53
Tabla 6. Concentración límites de sustancias en el proceso anaerobio.	59
Tabla 7. Concentración límites de amonio y amoníaco.	60
Tabla 8. Componentes del biogás.	62
Tabla 9. Propiedades físicas del biogás.	63
Tabla 10. Producción de biogás de acuerdo al sustrato.	64
Tabla 11. Aspectos comparativos entre el biodigestor de domo flotante y domo fijo.	78
Tabla 12. Aspectos comparativos de los biodigestores.	79
Tabla 13. Tipos, efecto y cantidades máximas de impurezas en las celdas de combustible.	82
Tabla 14. Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible.	110
Tabla 15. Reacciones en la celda de combustible y su correspondiente ecuación de Nernst.	110
Tabla 16. Tensión ideal como una función de la temperatura de la celda.	112
Tabla 17. Características de operación y rendimiento de las celdas de combustible	151

Tabla 18. Especificaciones de una celda de combustible típica con unidad de acondicionamiento de potencia para carga residenciales independiente (U.S.A).	155
Tabla 19. Posible utilización del calor residual de las celdas de combustible	163
Tabla 20. Comparación de las emisiones en la producción de energía eléctrica.	164
Tabla 21. Características de los excrementos referidos a 100kg de peso vivo total.	173
Tabla 22. Características del biodigestor tipo hindú diseñado. Los autores.	176

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Glosario	216
--------------------------------	------------

RESUMEN

TÍTULO: CELDAS DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE BIOGÁS: CARACTERIZACIÓN DE LA GENERACIÓN ELÉCTRICA EN EL SECTOR RURAL CON IDEF0 *.

AUTORES: Erick Emmanuel López Vega, Mario Fernando Ruiz Delgado **.

PALABRAS CLAVES: Materia Orgánica, Biogás, Biodigestores, Celdas de Combustible, IDEF0.

DESCRIPCIÓN:

Para proporcionar una caracterización clara y sencilla del proceso de generación eléctrica mediante celdas de combustible alimentadas con el biogás producido por biodigestores, se realizó un modelado con la metodología IDEF0 (Integration Definition for Function Modeling).

IDEF0 permite documentar, analizar y mejorar todo tipo de procesos, describiendo lo que hace, qué controla, en qué trabaja, que medios utiliza para realizar sus funciones, y que produce.

El biogás es uno de los más importantes recursos energéticos que se pueden obtener en la actividad rural por medio de la materia orgánica en general, utilizando biodigestores. Este biogás debe ser tratado de forma adecuada para su correspondiente utilización según el tipo de celda de combustible que se decida utilizar para la generación de energía eléctrica. Debido a que la tensión eléctrica de las celdas de combustible es constante (DC), se puede hacer necesaria la utilización de acondicionadores de potencia que la vuelvan senoidal (AC), para ser entregada a los usuarios finales. Las celdas de combustible además generan calor y agua que pueden ser aprovechados para cogeneración aumentando así la eficiencia del proceso.

La ejecución de este trabajo permite observar que la implementación gradual de las celdas de combustible, y el uso de nuevas fuentes energéticas como el biogás, generan una paulatina independencia de los combustibles de origen fósil, no sólo disminuyendo la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes, sino también promoviendo el desarrollo sostenido y autónomo de diferentes regiones, disminuyendo la pobreza y mejorando los niveles de vida.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingeniería Físico-Mecánicas. Ingeniería Eléctrica. Director: Gilberto Carrillo Caicedo.

ABSTRACT

TITLE: FUEL CELL FROM BIOGAS: CHARACTERIZATION OF ELECTRICITY GENERATION IN RURAL AREA WITH IDEFO *.

AUTHORS: Erick Emmanuel López Vega, Mario Fernando Ruiz Delgado **.

KEYWORDS: Organic matter, Biogas, Anaerobic digester, Fuel Cells, IDEFO.

DESCRIPTION:

To provide a clear and simple characterization of the process of generating electricity through fuel cells fed with biogas produced by anaerobic digester, a model was developed with the IDEFO methodology (Integration Definition for Function Modeling).

IDEFO allows to document, to analyze and to improve any kind of process, describing what does, controls, works, which means used to carry out their duties, and its products.

Biogas is one of the most important energy resources that are available in the rural business through organic matter in general, using anaerobic digester. This biogas must be properly treated for its corresponding use to the fuel cell type that will be use for power generation. Taking into account that the voltage of the fuel cell is constant (DC), it could be necessary the use of power conditioners that the return (AC) sine wave, to be delivered to end users. The fuel cells also generate heat and water that can be used for cogeneration thus increasing the efficiency of the process.

The execution of this work shows that the gradual implementation of fuel cells, and use of new energy sources such as biogas, generated a gradual independence of fossil fuels, not only reducing the amount of greenhouse gas emissions gases and other pollutants, but also by promoting sustained development and autonomous regions, reducing poverty and improving living standards.

* Grade Work

**College of Engineering's Physique Mechanics. Electrical Engineering. Director: Gilberto Carrillo Caicedo.

Introducción

En la actualidad, el problema ambiental y la necesidad de proveer de energía eléctrica a sectores distantes de los centros urbanos o de las zonas interconectadas, han llevado a la búsqueda de nuevas formas de aprovisionamiento energético.

El uso racional y eficiente de la energía se convierte, día a día, en un imperativo, pues, por un lado busca establecer cierta armonía con el medio ambiente, y por el otro, significa un mayor ahorro económico, debido a las mejoras que introduce en los procesos y en el aprovechamiento de nuevos recursos. De acuerdo con estos planteamientos, el biogás como fuente energética, y las celdas de combustible como instrumento de generación, representan un enorme potencial de ahorro económico y ambiental, de ser introducidos en forma autónoma en escenarios, que, por su posición geográfica, necesitan o les conviene, generar su propio suministro de energía eléctrica.

El biogás se da como producto de la descomposición de la materia orgánica y está constituido en su mayoría por Metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂). Si bien éste se origina en varios procesos de descomposición orgánica en ausencia de oxígeno, para su óptimo aprovechamiento, requiere ser producido y acumulado mediante los biodigestores. Éstos son dispositivos destinados al almacenamiento de la materia orgánica con agua en proporciones favorables, de forma anaerobia.

Las celdas de combustible son dispositivos de generación eléctrica, que aprovechan la combinación química del hidrógeno y del oxígeno, mediante el uso de ciertas membranas aislantes, para la circulación de una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, que completa la reacción química según la ecuación: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Aunque en su funcionamiento se asemejen a las pilas electroquímicas, el

restablecimiento continuo de los reactivos consumidos, les brinda mayor versatilidad. Es importante mencionar que el hidrogeno necesario para su funcionamiento no sólo puede ser suministrado del biogás, sino también del gas proveniente de algunos hidrocarburos, en los cuales el metano es preponderante.

El sector rural brinda un escenario propicio para la implementación de la generación eléctrica a partir de celdas de combustible, puesto que, de los residuos orgánicos derivados de sus procesos productivos (sobre todo los de ganado vacuno y porcino), se puede obtener el metano necesario para la operación de las celdas de combustible, pudiéndose lograr así, su autosuficiencia energética.

En este proyecto de grado se caracteriza el proceso de generación eléctrica con celdas de combustible a partir de biogás, mediante la metodología IDEF0 modelando los aspectos más relevantes, ya que permite identificar las funciones que se ejecutan, las relaciones que hay entre ellas, lo que se necesita para realizarlas, los sistemas usados y las materias primas sobre la cuales la actividad agrega valor, pues al estar basada en un estándar con especificaciones precisas y rigurosas, tiene una amplia aplicabilidad como medio para comunicar reglas y procesos, obteniendo una vista estratégica de éstos y facilitar el análisis identificando puntos de mejora.

En el primer capítulo se dará un bosquejo sobre el calentamiento global, el precio de los combustibles fósiles, la necesidad de nuevas alternativas energéticas y se presenta la metodología IDEF0. En el segundo capítulo se presenta la generación del biogás a partir del proceso de digestión anaerobia, posteriormente en el tercer capítulo se mostraran los procesos necesarios para su uso. El cuarto capítulo se refiere al proceso de generación de energía eléctrica mediante celdas de combustible donde se explicará como por medio de cada tipo de celda se obtiene energía eléctrica. En el quinto capítulo se explica el proceso de acondicionamiento de potencia mediante el cual se pasa la energía eléctrica en DC a energía

eléctrica en AC respectivamente. En el sexto capítulo se describe el proceso de cogeneración mediante ciclos combinados y otras formas de aprovechamiento del calor producido por las celdas de combustible. En el séptimo y octavo capítulo se realiza un cálculo tipo y se desarrolla el modelado con la metodología IDEF0 respectivamente. Finalmente, en el noveno capítulo, se presentan las conclusiones del proyecto.

El modelado realizado con la metodología IDEF0, ayuda a entender las relaciones entre las actividades más importantes de todo el proceso, identificando cuando, por ejemplo, la salida de una determinada etapa resulta apropiada para la ejecución de otro proceso. Un caso claro se presenta en el proceso de tratamiento del biogás, donde las tres salidas son las entradas respectivas para el proceso de generación de energía eléctrica por medio de celdas de combustible.

1. Preliminares

1.1 Efecto invernadero y calentamiento global

Cuando los rayos solares atraviesan la atmósfera, calientan la superficie terrestre y, por consiguiente, ésta emite radiaciones en el espectro infrarrojo. Gracias al efecto de ciertos gases, como el vapor de agua, el dióxido de carbono o el metano, que no permiten el paso de luz infrarroja ni ultravioleta, este calor no es completamente disipado al espacio sino que es retenido en la atmósfera, hasta alcanzar cierto equilibrio natural, conocido como efecto invernadero [1]. Dicho efecto en principio no es adverso, ya que si no existiera, la temperatura promedio de la tierra fuera de -22°C y no de 14°C , como lo es actualmente. Sin embargo, la continúa emisión de gases, producto de la actividad humana, ha venido incrementando paulatinamente su concentración, provocando una mayor retención de calor, trayendo como consecuencia el aumento gradual de la temperatura terrestre [1,2].

El conocimiento de este fenómeno data del siglo XIX cuando en 1827 el matemático francés Jean B. J. Fourier planteó que los gases de la atmósfera, a manera de los cristales de un invernadero, retenían el calor de la tierra. En 1859 el físico irlandés John Tyndall descubrió que el oxígeno y el nitrógeno no producen efecto invernadero, mientras que el vapor de agua, el dióxido de carbono y el ozono si retienen grandes cantidades de energía.

Es importante resaltar que, aunque eran de público conocimiento para la comunidad científica de la primera mitad del siglo XX, las propiedades del dióxido de carbono para absorber la energía irradiada por la tierra, nunca se estimó que las emisiones causadas por las actividades humanas

podieran contribuir al incremento de la temperatura terrestre, pues se creía que éstas podían ser completamente asimiladas por los océanos, produciendo carbonato de calcio y depositándose en los lechos oceánicos. No obstante, ya en 1896, el químico sueco Svante A. Arrhenius, señaló que la duplicación de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, elevaría la temperatura promedio en la tierra entre 5°C y 6°C, determinando además, junto al geólogo norteamericano Thomas Chamberlin, que las concentraciones de dióxido de carbono estaban incrementando continuamente, debido a la quema de carbón, petróleo y leña. En 1950 se llevó a cabo una investigación que concluyó que sólo un tercio del dióxido de carbono producido por el hombre era captado por el océano.

Comúnmente se llaman gases invernadero a los gases con la capacidad para retener el calor emanado por la tierra en forma de radiaciones infrarrojas. Es importante resaltar que el vapor de agua es responsable de las dos terceras partes del efecto invernadero natural, constituyéndose así en el gas con más preponderancia [1], sin que sea considerado gas invernadero, pues su presencia no es producto de la actividad humana sino de ciclos geológicos. A pesar de esto, se teme que el aumento de la temperatura por el aumento de dióxido de carbono en la atmósfera, incremente a su vez las concentraciones de vapor de agua, arreciando el problema de sobrecalentamiento a causa del efecto invernadero extra producido por el hombre.

Aunque el gas invernadero más relevante es el dióxido de carbono por las cantidades originadas, existen otros gases derivados directa o indirectamente de la producción industrial y agrícola, como el metano y el óxido nitroso, cuya capacidad para almacenar la energía infrarroja es mucho mayor, al igual que su tiempo de vida media en la atmósfera. En la Tabla 1 se muestran las principales características de diferentes gases invernadero [2].

Gas invernadero	Fuentes principales	sumideros	Tiempo de vida en la atmósfera (años)	Concentración atmosférica (1998)	Tasa anual de crecimiento (1998)	Capacidad de absorber calor con relación al CO₂	Proporción de contribución al calentamiento invernadero
Dióxido de carbono (CO₂)	Combustibles fósiles, deforestación, quema de biomasa, quema de gas natural, producción de cemento	Fotosíntesis, Superficie del océano.	5-500	365 ppmv	0.4%	1	60%
Metano (CH₄)	Plantaciones de arroz, escapes de gas natural de minas, animales rumiantes	Hidroxilos troposférico, eliminación por suelos	12	1745 ppmv	0.4%	21	20%
Halocarbonatos (Incluidos CFCs, HFCs, FCFCs, perfluorocarbonatos)	Producción industrial, refrigerantes, aerosoles y solventes	varios	2-50000 Dependiendo del tipo de gas	Variable de acuerdo al gas	Variable de acuerdo al gas	Hasta 22000	14%
Óxido nitroso (N₂O)	Procesos biológicos, combustión de biomasa, estiércol de ganado	Removido por los suelos, fotólisis estratosférica	114	314 ppmv	0.25%	310	6%

Tabla 1. Propiedades y efectos de los principales gases invernadero. Tomado de [2].

Actualmente existe consenso general entre la comunidad científica acerca del incremento constante de la concentración de dióxido de carbono en la atmosfera, aún así, no existe consenso respecto a si ha empezado el calentamiento global o no, o si éste es producto de la actividad humana o de la actividad solar; incluso, algunos científicos sostienen que puede ser el inicio de una nueva glaciación.

A pesar de esta falta de consenso científico, existe una significativa relación entre el aumento de la temperatura promedio de la tierra y la emisión de dióxido de carbono durante los dos últimos siglos, como se muestra en la Figura 1 [3].

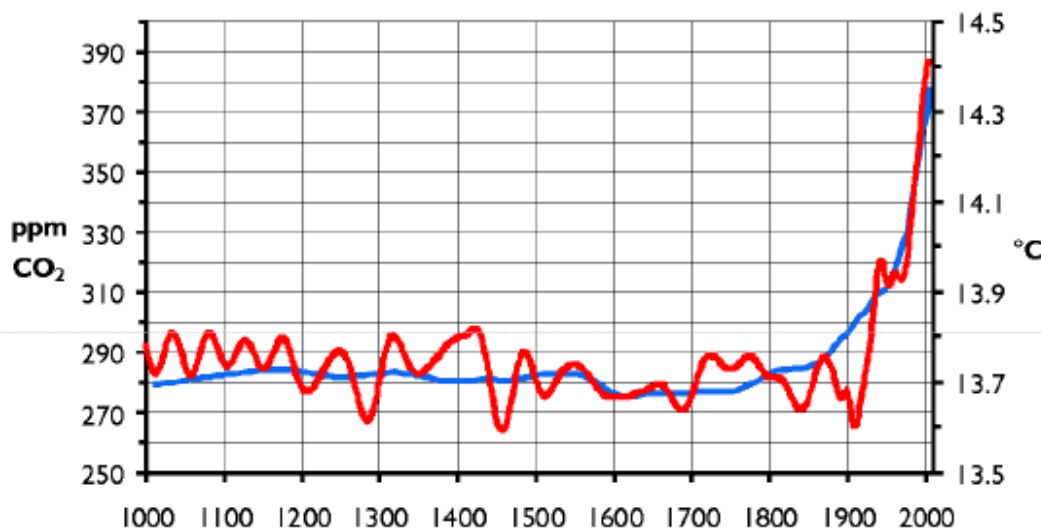


Figura 1. Relación entre las concentraciones de CO₂ y la temperatura promedio de la tierra. Tomado de [3].

En azul se muestran las concentraciones de dióxido de carbono y en rojo la temperatura promedio anual de la tierra.

1.2 Precios del petróleo y del carbón

En los últimos años se ha venido incrementando el precio del petróleo y del carbón a nivel internacional, como se muestra en la Figuras 2 y 3, ocasionando el aumento internacional de los precios de todos los productos, por ser éstos las principales combustibles utilizados en la industria para la producción de energía. Estas variaciones en los precios corresponden, más que a la disposición del producto en sí, a fenómenos de orden geopolítico, mostrando cierta inestabilidad e incremento en los precios, siempre que ocurren cambios políticos importantes en los países que lo producen o en aquéllos que son grandes consumidores.

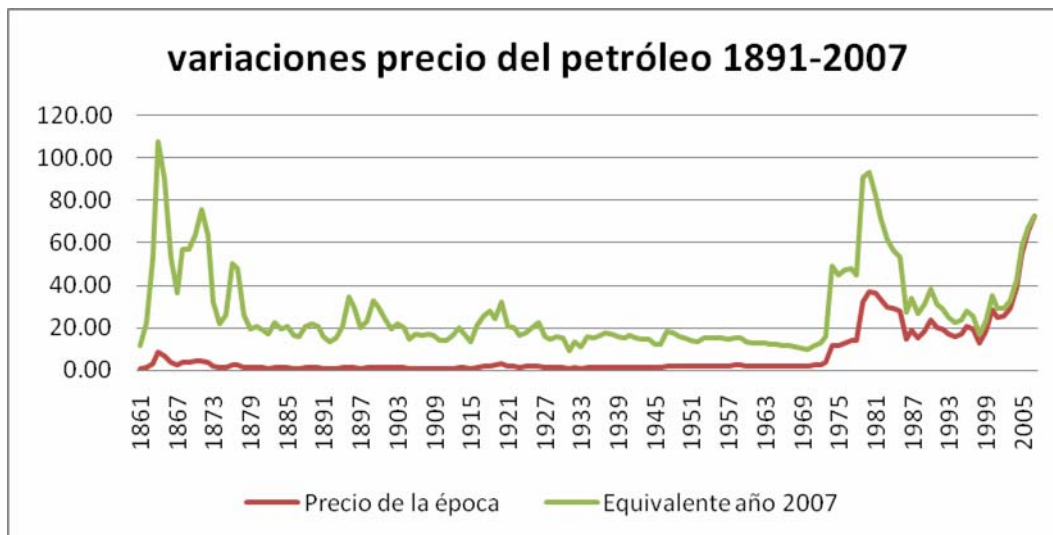


Figura 2. Variaciones del precio del petróleo 1861-2007. Los autores⁴.

⁴ Las figuras 2 y 3 están basadas en datos suministrados por [4].

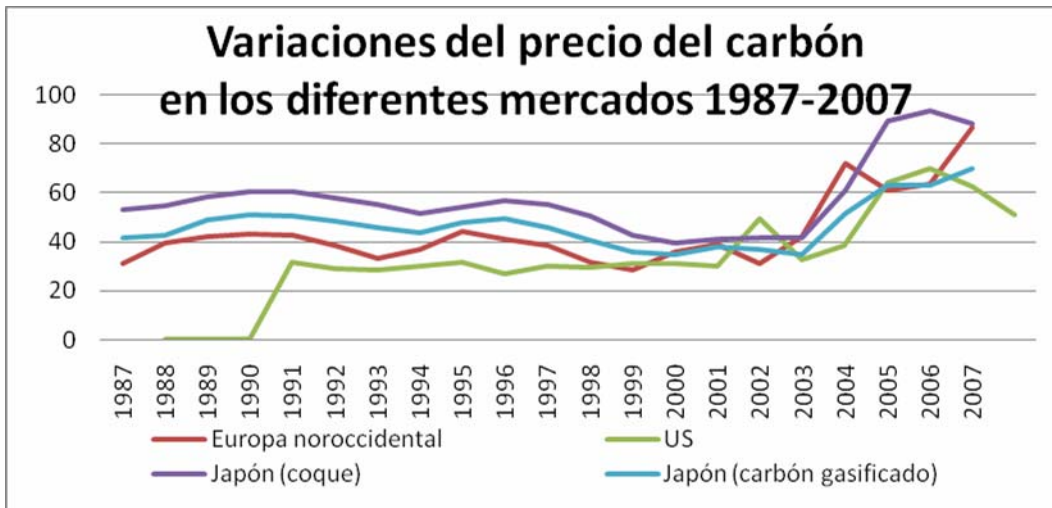


Figura 3. Variaciones del precio del carbón 1987-2007 en los diferentes mercados. Los autores.

1.3 Impacto de las energías renovables

Como consecuencia directa del calentamiento global y de la inestabilidad asociada a las fluctuaciones del precio del petróleo, en los últimos años se ha venido investigando acerca de nuevas posibilidades para el abastecimiento energético. De esta manera, la energía solar, eólica y geotérmica, al igual que el hidrógeno y los biocombustibles, han sido objeto de continuo estudio e implementación. Así mismo, formas alternativas de generación han sido desarrolladas, como es el caso de las celdas combustible, el motor Stirling, las turbinas de vapor y los ciclos combinados, aumentando la eficiencia en los procesos y la utilización de muchas de las fuentes energéticas antes mencionadas.

En el mundo actualmente se encuentran instalados más de 60000MW de potencia en sistemas de generación eólica y su crecimiento es de más del 28% anual, siendo Alemania el país con mayor capacidad instalada

(18428MW) [5]. Las celdas de combustible, gracias a la disminución de costos de producción, empiezan a ser utilizadas para el autoabastecimiento energético en sistemas distribuidos, gracias a su versatilidad y alta eficiencia energética, además de su uso potencial para producir electricidad, calefacción y refrigeración, en un proceso llamado trigeneración [6]. En cuanto a la energía solar, el desarrollo de nuevas tecnologías empieza a disminuir el costo de producción y a aumentar su eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica.

Como resultado de la implementación gradual de estas tecnologías, y el uso de nuevas fuentes energéticas, se espera la paulatina independencia de los combustibles de origen fósil, no sólo frenando la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes, sino también promoviendo el desarrollo sostenido y autónomo de diferentes regiones, disminuyendo la pobreza y mejorando los niveles de vida.

1.4 Celdas de combustible y sus ventajas

Las celdas de combustible son dispositivos que generan energía eléctrica al hacer pasar el hidrógeno y el oxígeno por electrodos porosos, liberando electrones que al circular externamente, producen una corriente mientras se completa la reacción química.

A pesar de ser diseñadas en principio para ser operadas con hidrógeno, los avances para hacerlas más competitivas comercialmente, las han llevado a operar con metano y metanol, combustibles más económicos y fáciles de conseguir. Actualmente empiezan a implementarse centrales de generación con ellas, destacándose la de Milán, con 1,3MW de capacidad instalada y que utiliza celdas de tipo PAFC. Actualmente la empresa Fuelcell Energy

posee la capacidad para construir plantas con capacidad de hasta 400MW, utilizando MCFC y desarrollándose pruebas en un prototipo de 2MW, en Santa Clara, California, para determinar su desempeño [7].

Las ventajas que brindan las celdas de combustible son:

- Baja contaminación por ruido.
- Alta eficiencia energética.
- Posibilidad para generar, electricidad, calefacción y refrigeración (trigeneración).
- Bajas emisiones de dióxido de carbono al ser utilizadas con combustibles diferentes al hidrogeno, siendo nulas al ser usadas con éste.
- Al ser operadas con gas natural, las emisiones de óxidos de nitrógeno y azufre resultan ínfimas en comparación con cualquier otra tecnología de generación convencional [8].
- Posibilidad de generación con biocombustibles como el biogás y el metanol.

1.5 Metodología IDEF0

IDEF0 es un método diseñado para modelar las decisiones, las acciones, y las actividades de una organización o de un sistema. IDEF0 fue obtenido a partir de un lenguaje gráfico llamado SADT (*Structured Analysis and Design Technique*). La fuerza aérea de Estados Unidos comisionó a especialistas del SADT para desarrollar un método de modelamiento que permitiera analizar y comunicar la perspectiva funcional de un sistema. Los modelos eficaces de IDEF0 ayudan a organizar el análisis de un sistema y a promover

la buena comunicación entre el analista y el cliente. IDEF0 es útil para establecer el alcance de un análisis, especialmente para un análisis funcional. Como herramienta de comunicación, IDEF0 asiste al modelador para identificar qué funciones se realizan, cómo es necesario realizar esas funciones, qué hay que cambiar del sistema actual, y qué hay que mantener. Así, los modelos de IDEF0 se crean a menudo como una de las principales tareas para el desarrollo de un sistema [9].

1.5.1 Concepto de modelo

Un modelo es una representación de un conjunto de componentes de un sistema. El modelo se desarrolla para entender, analizar, mejorar o reemplazar un sistema. Los sistemas se conforman mediante la interconexión de piezas interdependientes que trabajan juntas para realizar una función útil. El modelo describe lo que hace un sistema, qué controla, en qué trabaja, qué medios utiliza para realizar sus funciones, y qué produce.

Un modelo IDEF0 se compone de una serie jerárquica de diagramas que exhiben gradualmente niveles diferentes de detalle en la descripción de funciones y sus interfases dentro del contexto de un sistema. Hay tres tipos de diagramas: gráfico, texto, y glosario. Los diagramas gráficos definen funciones y relaciones funcionales. Los diagramas de texto y de glosario proporcionan la información adicional para la ayuda de los diagramas gráficos [10].

1.5.2 Sintaxis y Semántica

Sintaxis

La sintaxis describe la forma como se relacionan los componentes estructurales y las características de un lenguaje. Los componentes de la sintaxis de IDEF0 son cajas, flechas, reglas y diagramas. Las cajas representan funciones definidas como actividades, procesos o transformaciones. Las flechas representan datos u objetos que relacionan las funciones. Las reglas definen la forma como los componentes son usados, y los diagramas proveen un formato para representar modelos tanto verbalmente como gráficamente. El formato también provee las bases para manejar la configuración del modelo [10].

- **Cajas.** Proveen una descripción de lo que pasa en una función específica. Una caja típica es mostrada en la Figura 4. Cada caja tendrá un nombre y un número dentro de los límites de la caja. El nombre será un verbo o una frase verbal que describa la función. Cada caja en el diagrama contendrá un número en la esquina derecha inferior. Los números de la caja se utilizan para identificar la caja [10].

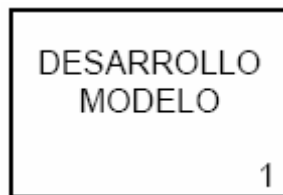


Figura 4. Sintaxis de una caja. Tomado de [10].

- **Flechas.** Se componen de uno o más segmentos de línea, con una punta de flecha terminada en un extremo. Como se muestra en la Figura 5, los segmentos de flecha pueden ser rectos o curvos (con un ángulo de 90° conectando piezas horizontales y verticales), y pueden tener

ramificaciones. Una flecha no representa el flujo o la secuencia como en un diagrama de flujo de un proceso tradicional. Las flechas transportan los datos a los objetos relacionados con las funciones [10].

- **Reglas de Sintaxis**

Cajas: Deben ser lo suficientemente grandes para incluir el nombre, ser rectangulares y de esquinas cuadradas, y estar dibujadas con líneas sólidas.

Flechas: Solo podrán curvarse usando ángulos de 90 grados; se dibujaran en segmentos de línea llena, verticalmente u horizontalmente, no diagonalmente; tocarán el externo de la caja y no se cruzarán en la caja; se unirán a la caja en sus lados, no en las esquinas [10].

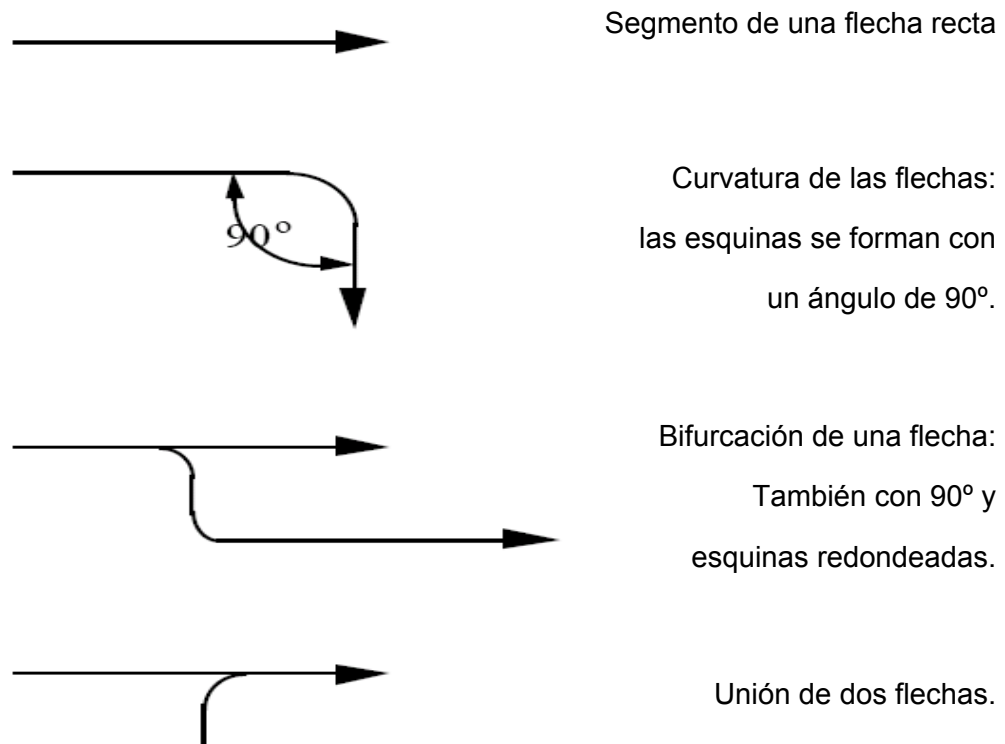


Figura 5. Sintaxis de las flechas. Tomado de [10].

Semántica

La semántica se refiere al significado de los componentes sintácticos de un lenguaje.

- **Semántica de las cajas y las flechas.** Ya que IDEF0 da soporte a las funciones de modelado, el nombre de la caja debe ser un verbo, o una frase verbal, como "Realizar Inspección", para describir la función que representa. Por ejemplo, la función "Realizar Inspección" transforma las partes que no se han inspeccionado, en partes inspeccionadas. El paso definitivo después de la fase de nombramiento de la caja, es la incorporación de las flechas (concordando la orientación de los lados de la caja) que complementa y completa el poder expresivo de la caja IDEF0 [10].

Debe usarse una terminología estándar para poder asegurar una comunicación precisa. Los significados de las cajas son "nombres-descriptivos" usando verbos o frases verbales, estos están separados y agrupados en un diagrama de descomposición. Los significados de las flechas están agrupados y separados en diagramas, y los segmentos de las flechas etiquetados con nombres o frases nominales para expresar sus significados. Las etiquetas de los segmentos de flecha son preceptivas, las cuales restringen el significado de su segmento para ser aplicado exclusivamente a los datos particulares u objetos que el segmento de flecha representa gráficamente. Los significados de las flechas son expresados posteriormente por medio de sintaxis de bifurcación y ensamble [10].

Cada lado de la caja "función" tiene un significado estándar en términos de la relación caja/flecha. El lado de la caja con el cual interfiere una

flecha, refleja el papel que ésta desempeña. Las flechas que entran por el lado izquierdo de la caja son las entradas. Las entradas son transformadas o consumidas por la función para producir las salidas (resultados). Las flechas que entran en la caja por la parte superior son los controles. Los controles especifican las condiciones requeridas por la función, para producir las salidas correctas (resultados). Las flechas que salen de la caja por la parte derecha son las salidas (resultados). Las salidas son datos u objetos producidos al ejecutar la función.

Las flechas conectadas a la parte inferior de la caja representan los mecanismos. Las flechas que indican hacia arriba identifican algunos de los recursos que dan soporte a la ejecución de las funciones. Otros recursos pueden ser heredados de la caja “padre”. Las flechas de mecanismos que apuntan hacia abajo son llamadas Flechas de Llamada. Las flechas de llamada permiten compartir los detalles en común entre modelos (ligarlos juntos) o entre las partes de un mismo modelo. Las posiciones estándar de las flechas se muestran en la Figura 6 [10].

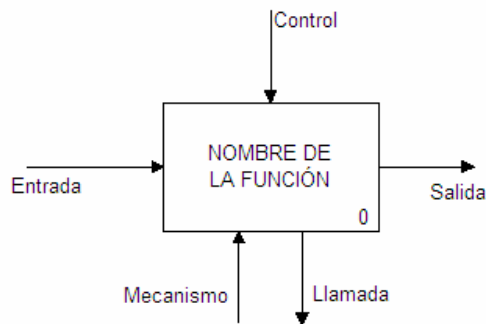


Figura 6. Roles y posiciones de las flechas. Tomado de [10].

- **Etiquetas y Nombres.** El nombre de la caja será un verbo o una frase verbal descriptiva de la función que representa. Los nombres pueden ser expresiones tales como:

- Digestión Anaerobia
- Tratamiento del biogás
- Fermentación
- Transporte Iónico
- Reducción
- Acondicionamiento de Potencia

Las etiquetas de las flechas tendrán significado según el lado de la caja en que se encuentren. Cada flecha será etiquetada con un sustantivo o una oración nominal. Las etiquetas pueden utilizar expresiones tales como:

- Agua
- Aire
- Residuos Orgánicos
- Electrolito
- Inversor
- Celda de Combustible

Un ejemplo de las etiquetas de las flechas y los nombres de las cajas se muestra en la Figura 7.

- **Reglas de la semántica de cajas y flechas**

a) Una caja será nombrada con un verbo activo o una frase verbal.

b) Cada lado de una caja función tendrá una relación estándar caja/flecha:

— Las flechas de entrada llegan al lado derecho de la caja.

— Las flechas de control llegan al lado superior de la caja.

— Las flechas de mecanismo (excepto flechas llamada) apuntarán hacia arriba y se conectarán al lado inferior de la caja.

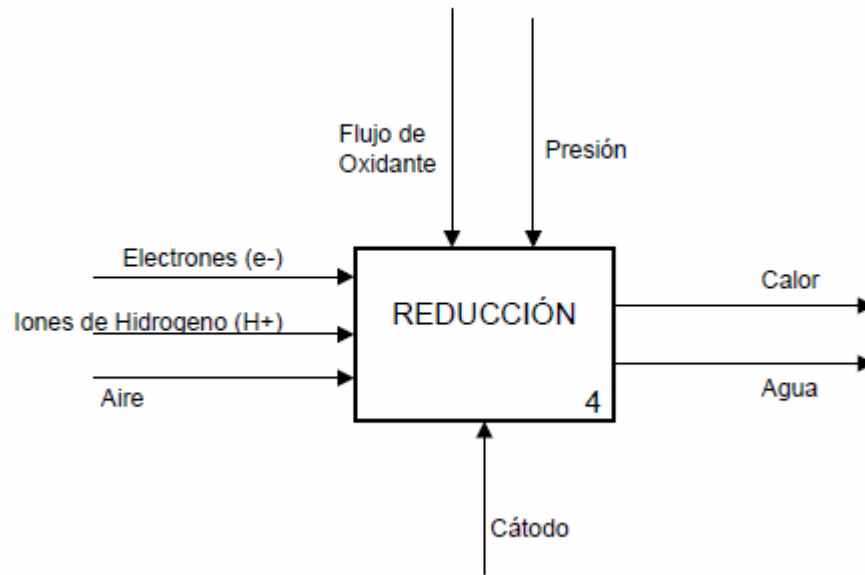



Figura 7. Semántica de las Etiquetas y Nombres. Los autores.

— Las flechas “llamada” apuntarán hacia abajo y se conectarán al lado inferior de la caja, deben etiquetarse con la expresión que se refiera a la caja que se llama.

c) Los segmentos de flecha, excepto para flechas llamada, deberán etiquetarse con un nombre o frase nominal a menos que la etiqueta de una flecha se emplee claramente de manera general.

d) Un “garabato” () debe ser usado para enlazar una flecha con su etiqueta asociada, a menos que la relación flecha/etiqueta sea obvia.

e) Las etiquetas de las flechas no serán los términos: función, entrada, control, salida o llamada. [10].

1.5.3 Diagramas IDEF0

Tipos de Diagramas

Los modelos IDEF0 se componen de tres tipos de información: diagramas gráficos, texto, y glosario. Estos tipos de diagrama hacen referencia entre ellos. El diagrama gráfico es el componente principal de un modelo IDEF0, conteniendo las cajas, las flechas, las interconexiones de caja/flecha y las relaciones asociadas. Estas funciones se analizan o se descomponen en diagramas más detallados, hasta que el tema se describa al nivel necesario para apoyar las metas de un proyecto particular. El diagrama de nivel superior en el modelo proporciona la descripción más general o más abstracta del tema representado por el modelo. Este diagrama es seguido por una serie de diagramas “hijo” que proporcionan más detalle sobre el tema [10].

Hay que dejar claro que el sistema IDEF0 es un sistema jerárquico en el que se avanza desde un diagrama general y, de forma descendente, a sucesivos diagramas donde se especifica con más detalle la función a realizar [10].

- **Diagrama de nivel superior.** Cada modelo tendrá un diagrama de contexto de nivel superior, en el cual el tema del modelo se represente por una sola caja con sus flechas. Este se denomina diagrama A-0 (pronunciado A menos cero).

Puesto que una sola caja representa el tema entero, el nombre descriptivo escrito en la caja es general. El diagrama A-0 también fija el alcance o el límite y la orientación del modelo. Un ejemplo del diagrama A-0 está mostrado en la Figura 8.

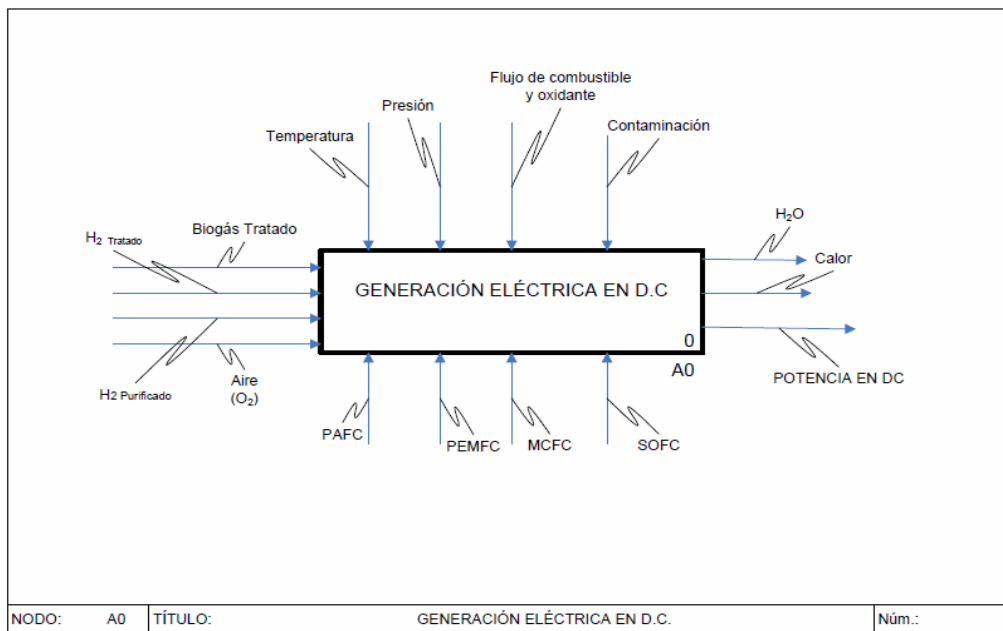


Figura 8. Ejemplo de un diagrama de nivel superior. Los autores.

- **Diagrama hijo.** Una función representada en un diagrama de contexto de nivel superior se puede descomponer en subfunciones creando un diagrama "hijo". Alternadamente, cada una de estas subfunciones se puede descomponer en otros diagramas de nivel inferior. Cada diagrama "hijo" contiene las flechas y las cajas "hijo" que proveen detalles adicionales de la caja "padre". Así, un diagrama "hijo" se puede pensar como el "interior" de la caja anterior. Esta estructura está ilustrada en la Figura 9.
- **Diagrama padre.** Es un diagrama que contiene una o más cajas. Un diagrama "padre" puede ser "hijo" a su vez de otro diagrama. También un diagrama "hijo" puede ser "padre" de otros diagramas. La primera relación

jerárquica es entre una caja “padre” y el diagrama “hijo” que la detalla [10].

Cuando una caja “hijo” está detallada, y es por consiguiente una caja “padre”, se indica mediante la presencia de una expresión de referencia de detalle (DRE/ Detail Reference Expression). El DRE es un código corto escrito debajo de la esquina derecha inferior de la caja.

El DRE tomará las formas siguientes:

- Un número de creación cronológico llamado un "C-número" que identificará únicamente una versión particular de un diagrama del “hijo”.
- La página del diagrama “hijo” en el cual el modelo aparece.
- El número del nodo al que se refiere el diagrama “hijo”. Si hay múltiples versiones de un diagrama “hijo”, una versión particular no puede ser especificada.
- Un número nota de un modelo cuyo texto especifica las condiciones de una versión “hijo” particular.

La Figura 10 ilustra el uso de los números de nodo como DREs. La presencia de DREs debajo de las cajas 1, 2 y 3 indica que se han detallado en los diagramas “hijo” correspondientes.

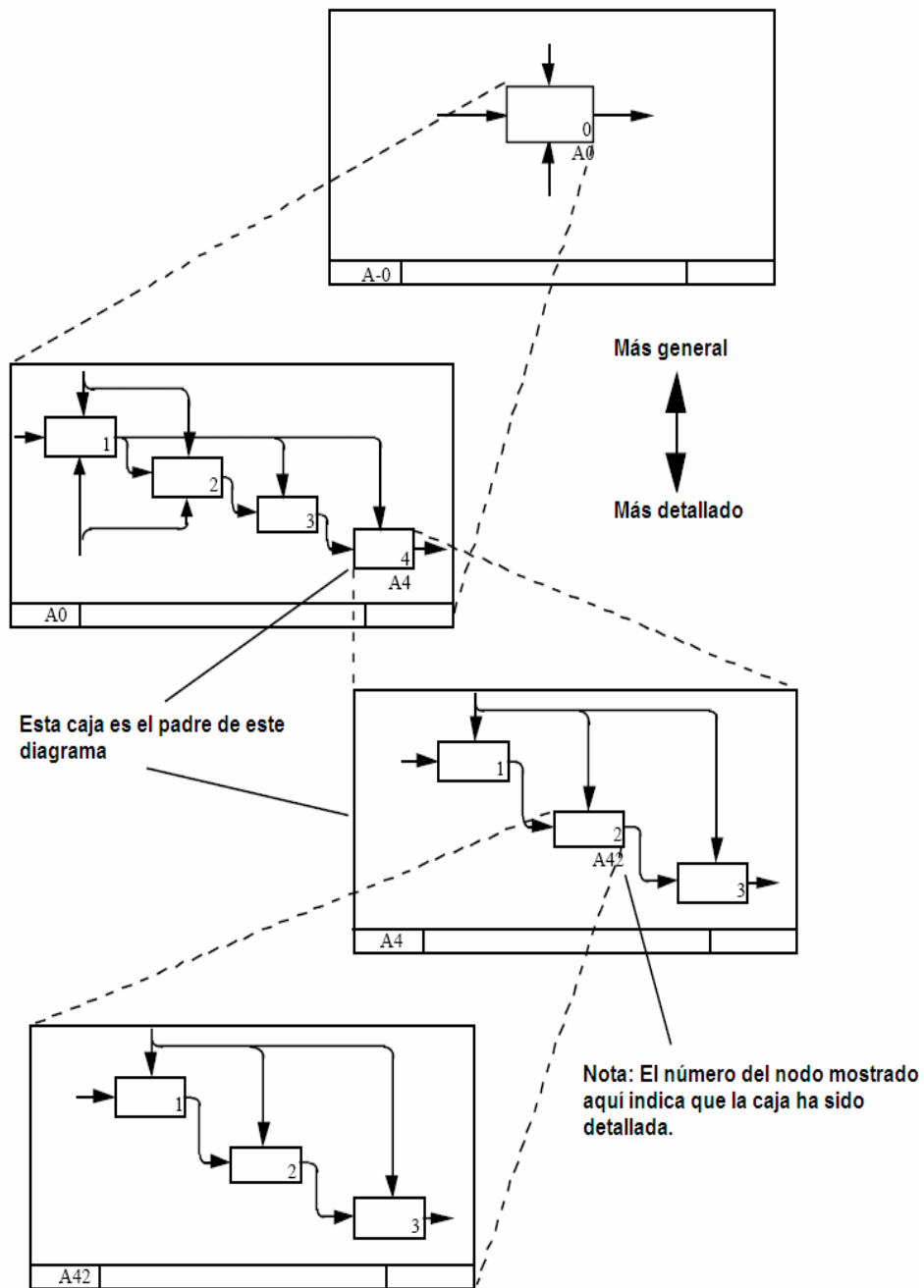


Figura 9. Estructura de descomposición. Tomado de [10].

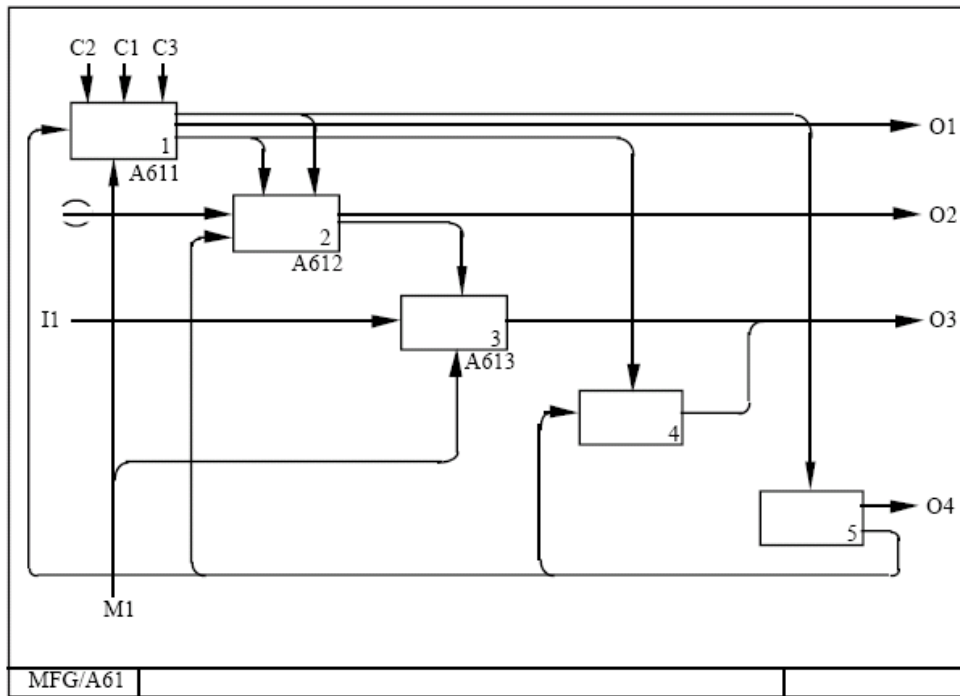


Figura 10. Uso del DRE. Tomado de [10].

- **Texto y Glosario.** Un diagrama puede tener asociada una estructura de texto, para proveer una visión general concisa del diagrama. El texto se utilizará para destacar características, flujos y conexiones entre las cajas, y para clarificar los objetivos de los ítems y los patrones considerados significativos. El texto no será utilizado simplemente para describir el significado de cajas y flechas. El glosario será utilizado para definir siglas, palabras claves y frases que se han utilizado conjuntamente con gráficos del diagrama [10].

El glosario define palabras en el modelo que deben transmitir un entendimiento común para interpretar correctamente el contenido del modelo.

- **Diagramas FEO.** Los diagramas que se usan para presentación se denominan FEO (For Exposition Only) y serán utilizados donde se requiera un nivel adicional de conocimiento para entender adecuadamente áreas específicas de un modelo. Un diagrama FEO no necesita obedecer las reglas de sintaxis de IDEF0 [10].

Características de los diagramas

- **Flechas con restricción.** Las flechas en un diagrama IDEF0 representan datos u objetos con restricción. Solamente en los niveles bajos de detalle las flechas pueden representar un flujo o una secuencia, cuando el tema modelado es suficientemente detallado para tratar cambios específicos en datos u objetos. Conectando la salida de una caja a la entrada, control, o mecanismo de otra caja, muestra que la función modelada requiere estas flechas y está restringida por la correspondiente salida de la caja. Este tipo de restricción se muestra en la Figura 11. Las flechas conectadas a una caja representan todos los datos u objetos para que la función se ejecute completamente [10].

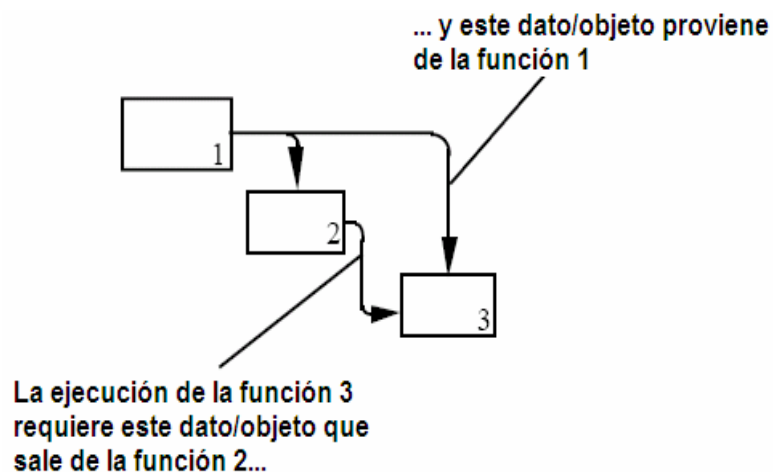


Figura 11. Significado de restricción. Tomado de [10].

- **Activaciones de una caja.** Una caja puede ejecutar varias partes de su función bajo diferentes circunstancias, usando diferentes combinaciones de sus entradas y controles y produciendo diferentes salidas. Estas diferentes ejecuciones son llamadas las activaciones de la caja [10].
- **Operaciones concurrentes.** Varias funciones en un modelo pueden ser ejecutadas concurrentemente, si la restricción necesaria ha sido cumplida. Como se ilustra en la Figura 12, una salida de una caja puede proveer algunos o todos los datos y objetos necesarios para las activaciones de una o más cajas. Cuando una salida de una caja entrega algunas o todas las entradas, controles o mecanismos necesarios para otra caja, la activación de esta caja puede depender de la ejecución secuencial. Sin embargo, activaciones diferentes de la misma caja(s), con requerimientos posiblemente diferentes, pueden operar concurrentemente [10].

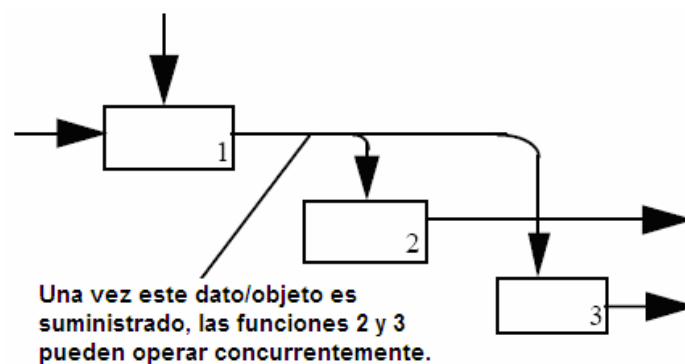


Figura 12. Operación Concurrente. Tomado de [10].

- **Flechas como tuberías.** Es práctico pensar en las flecha de alto nivel como tuberías o conductos. Las flechas de alto nivel tienen etiquetas generales, mientras que las flechas de nivel bajo tienen etiquetas más específicas. Si una flecha se divide formando dos o más segmentos de flecha, cada uno de estos puede tener una etiqueta específica, como se muestra en la Figura 13.

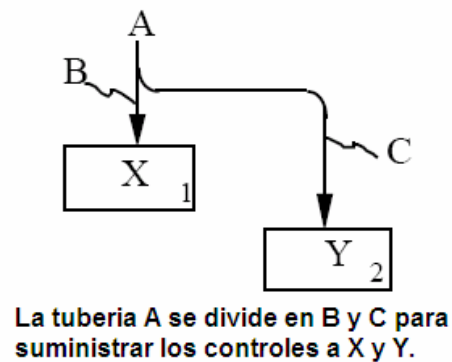


Figura 13. Flecha tubería con bifurcación. Tomado de [10].

- **Bifurcación de flechas.** Una flecha puede bifurcarse indicando que la misma clase de dato u objeto puede ser necesaria para más de una función. Las ramas pueden representar la misma cosa o porciones de la misma. Puesto que las etiquetas especifican lo que las flechas representan, las etiquetas en los segmentos de flechas ramificados suministran un detalle del contenido de la flecha [10].

Todo el contenido es proporcionado a través de todas las ramas a menos que se indique lo contrario por medio de una etiqueta especial en cada segmento de la flecha. Estas convenciones son ilustradas en la Figura 14.

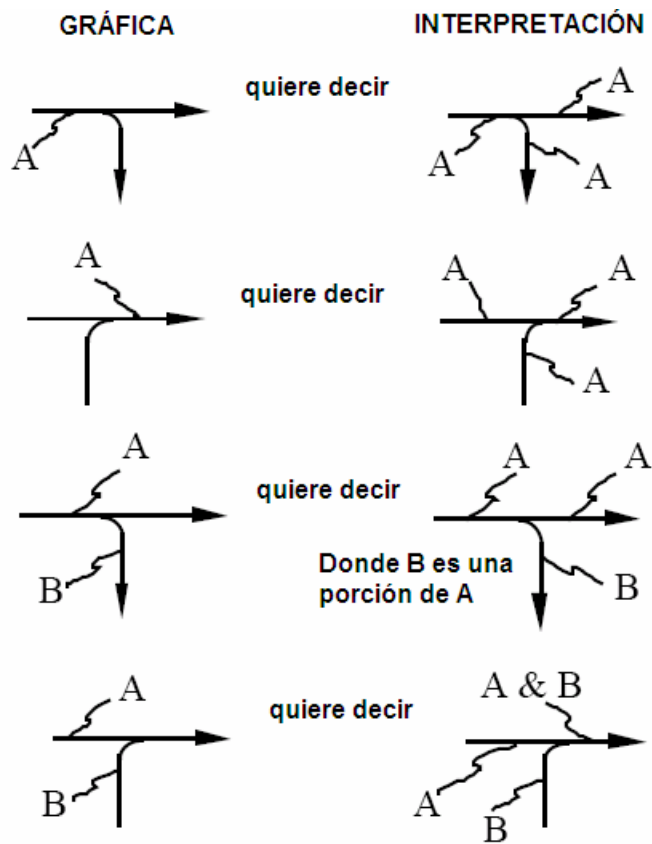


Figura 14. Bifurcación de flechas y unión de estructuras. Tomado de [10].

- **Interconexión de cajas.** A excepción del diagrama del contexto A-0, un diagrama gráfico contiene un mínimo de tres y un máximo de seis cajas. Las cajas se organizan normalmente en diagonal de la esquina izquierda superior a la derecha inferior, es decir, en una configuración de "escalera". Cualquier flecha de salida puede proporcionar algunas o todas las entradas, controles o mecanismos de cualquier otra caja. Una flecha de salida puede proporcionar datos u objetos a varias cajas por medio del mecanismo bifurcado, como se muestra en la Figura 15.

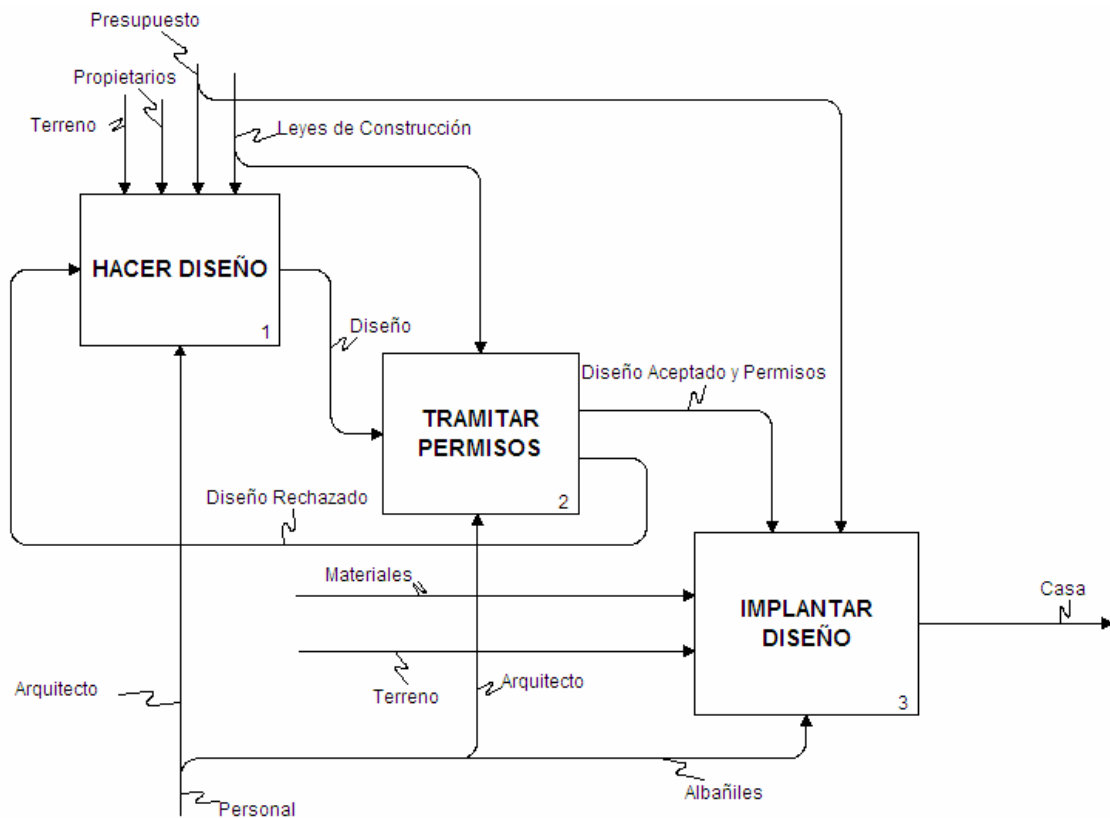


Figura 15. Conexiones entre cajas. Tomado de [10].

Si una caja en un diagrama es detallada por un diagrama “hijo”, cada flecha conectada a la caja “padre” aparecerá en el diagrama “hijo”, a menos que la flecha esté hecha “túnel” en la caja “padre”.

En un diagrama los datos u objetos pueden ser representados por una flecha interna, con ambos bordes (fuente y fin) conectados a las cajas o por una flecha límite con sólo un extremo conectado (fuente o fin). Las flechas interna y límite son mostradas en la Figura 16.

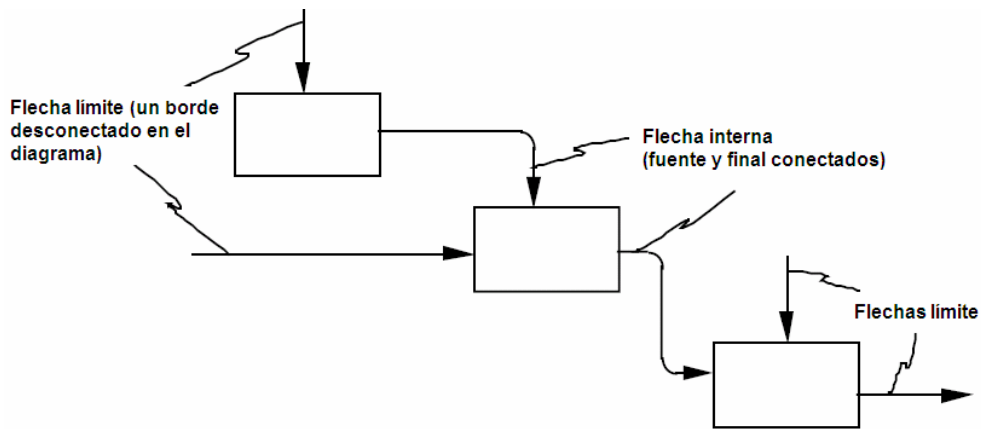


Figura 16. Flechas internas y límite. Tomado de [10].

- **Flechas límite.** Las flecha límite en un diagrama ordinario (no de contexto) representan las entradas, controles o mecanismos de la caja del diagrama “padre”. La fuente o el fin de estas flechas límite pueden ser encontradas solamente examinando el diagrama “padre”. Todas las flechas límite en un diagrama “hijo” (excepto para flechas “túnel”) corresponderán a las flechas que están contenidas en el diagrama “padre”, como se muestra en la Figura 17.
- **Codificación ICOM de las flechas límite.** Los códigos ICOM relacionan las flechas límite en un diagrama “hijo” con las flechas conectadas con su caja “padre”. Una notación específica, llamada código ICOM, especifica las conexiones que emparejan. La letra I, C, O ó M (Input, Control, Ouput, Mechanism) se escribe cerca del extremo no relacionado de cada flecha límite en el diagrama “hijo”. Esta codificación identifica la flecha como una entrada, un control, una salida o mecanismo en la caja “padre”. Esta letra es seguida por un número que da la posición relativa en la cual la flecha se muestra conectada con la caja “padre”, numerando de izquierda a

derecha o de arriba hacia abajo. Por ejemplo, "C3" escrito en una flecha límite en un diagrama "hijo" indica que esta flecha corresponde a la tercera flecha de control (de la izquierda) que entra en su caja del "padre". Esta codificación relaciona cada diagrama "hijo" con su caja "padre" inmediata. Si las cajas en un diagrama "hijo" son detalladas en subsecuentes diagramas "hijo", nuevos códigos ICOM se asignan en cada nuevo diagrama "hijo", relacionando las flechas límite del diagrama con las flechas en su caja "padre". La Figura 18 muestra un ejemplo del uso de los códigos ICOM [10].

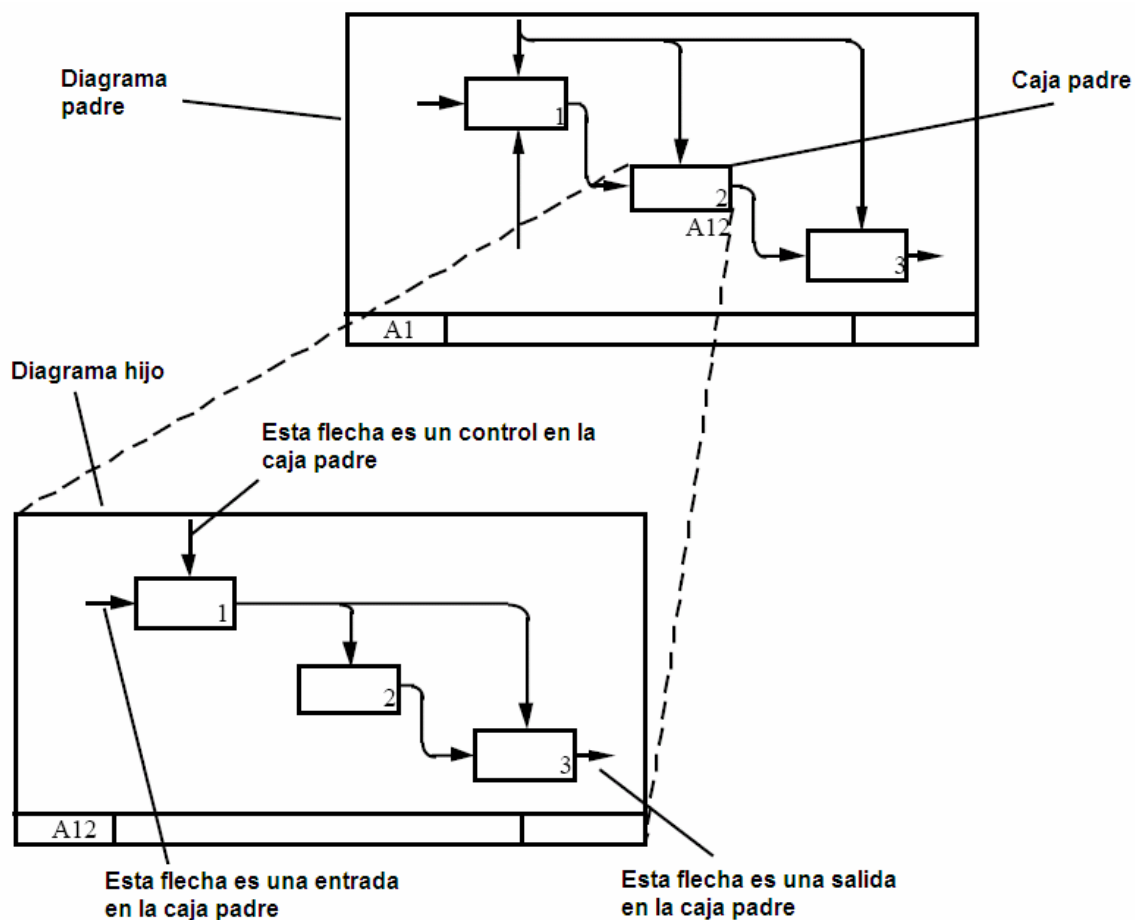


Figura 17. Correspondencia de la flechas límite. Tomado de [10].

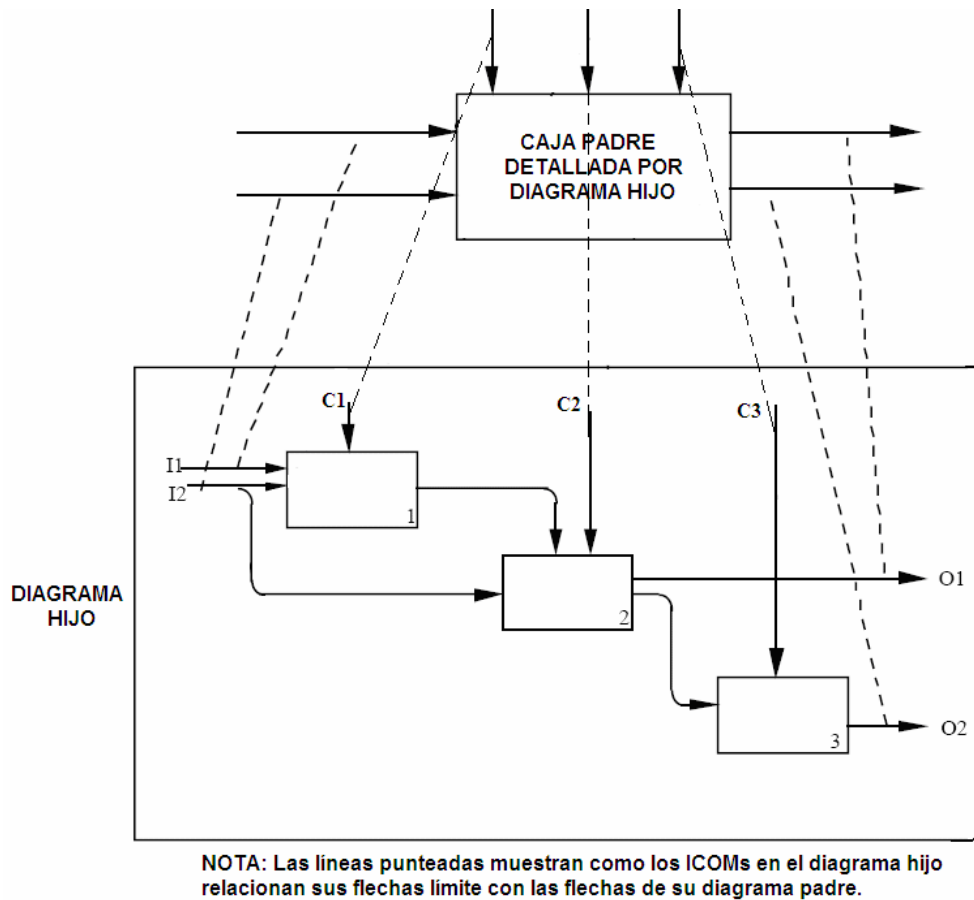


Figura 18. Códigos ICOMs. Tomado de [10].

- **Flechas túnel.** Las flechas “túnel” se utilizan para proporcionar información a un nivel específico de descomposición que no se requiera para entender otros niveles. Una flecha puede ser “túnel” en cualquier nivel elegido [10]. Usando la notación de paréntesis ilustrada en la Figura 19, una flecha “túnel” conectada a un lado de la caja significa que los datos o los objetos expresados por dicha flecha no son necesarios para entender el nivel siguiente de la descomposición, y no será mostrada así en su diagrama “hijo”. Sin embargo, debido a que esta flecha corresponde a una flecha en su diagrama “padre”, esta flecha tiene un código ICOM. Una flecha “tuneliada” en su conexión final se puede omitir de unos o más niveles de

descomposición y entonces reaparecer en otro nivel, en uno o más lugares, “tuneliando” el final desconectado.

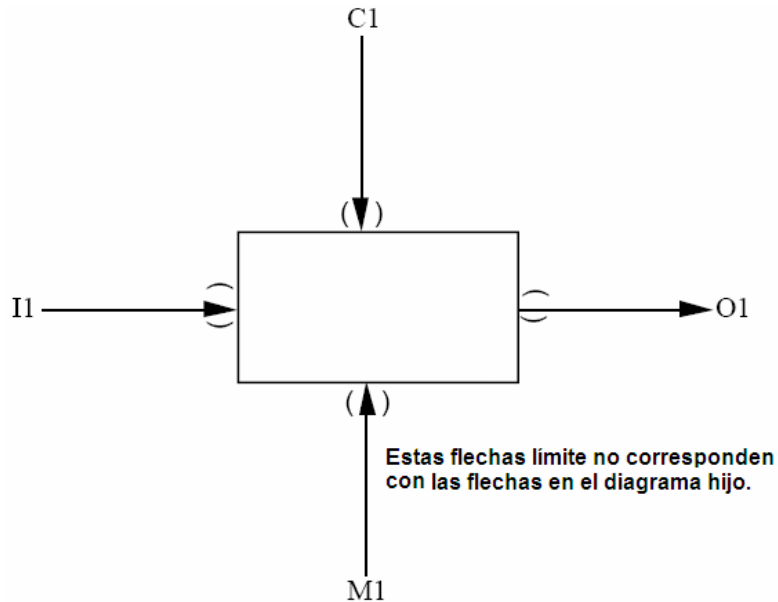


Figura 19. Flechas “tuneladas” en el final conectado. Tomado de [10].

Ponerle “túnel” a una flecha en el final desconectado quiere decir que los datos u objetos no son necesarios en el siguiente nivel superior (padre) y por lo tanto no será mostrada la conexión en la caja “padre”. Esto se muestra en la Figura 20. Debido a que estas flechas no corresponden a ninguna en el diagrama “padre”, estas no tienen código ICOM. La flecha puede tener una nota adherida al modelo conteniendo el nodo de referencia y el código ICOM que localiza el “otro fin” del “túnel”. El código ICOM para la flecha se resume para cualquier diagrama “hijo” subsecuente.

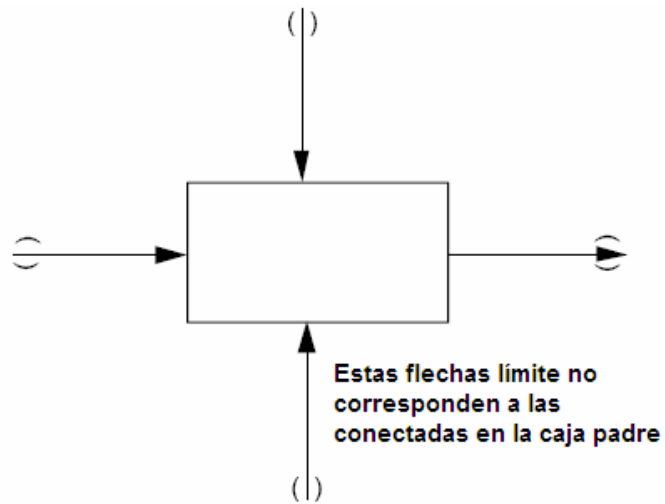


Figura 20. Flechas “tuneliadas” en el final desconectado. Tomado de [10].

La Figura 21 muestra un ejemplo de las flechas “tuneliadas” en el diagrama “padre” y en el diagrama “hijo”.

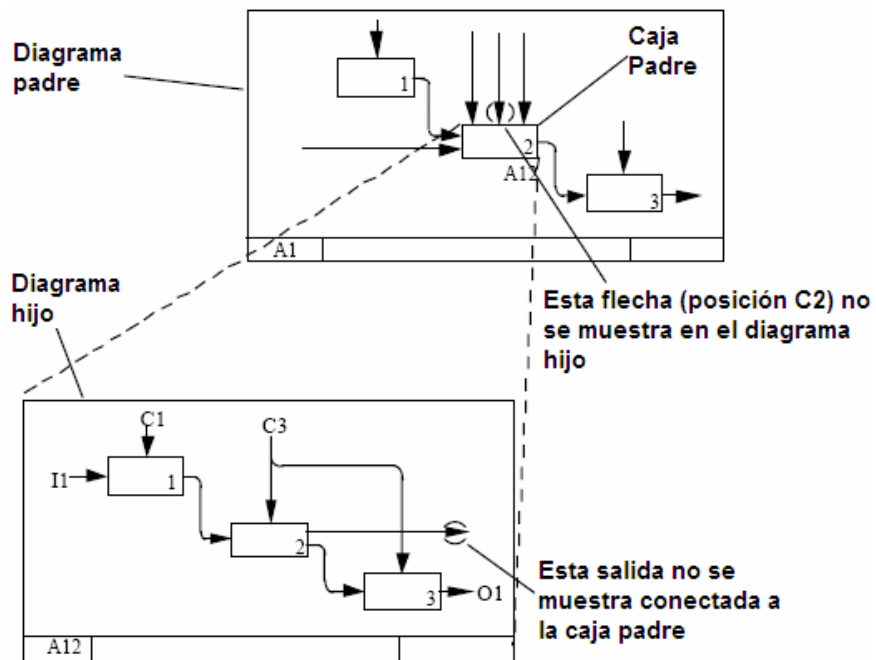


Figura 21. Ejemplo de flechas “tuneliadas”. Tomada de [10].

- **Flechas llamada.** Una flecha “llamada” es un caso especial de flecha de mecanismo. Esto significa que la caja llamadora no tiene su propio diagrama “hijo” que la detalle, pero en cambio es detallada completamente por otra caja (y sus descendientes) en el mismo o en otro modelo. Múltiples cajas llamadoras pueden llamar a la misma caja.

Las flechas “llamada” deben etiquetarse con nodo de referencia del diagrama que contiene a la caja llamada, junto con el número de la caja llamada. Una caja llamadora puede llamar solamente una caja en una activación dada. Sin embargo, dependiendo de las condiciones especificadas en la nota adherida a la flecha “llamada” en un modelo, la caja llamadora puede seleccionar una de varias posibles cajas llamadas. En este caso, la etiqueta de la flecha llamada deberá incluir una lista de los nodos de referencia de todas las posibles cajas llamadas.

Las flechas de la caja llamada pueden no corresponder exactamente con las flechas de la caja llamadora, en el número o en el significado. En estos casos las notas adheridas a las flechas “llamada” en el modelo, especificarán la relación que hay para la correcta interpretación que pueden tener los datos y objetos compartidos [10].

Reglas de sintaxis de los diagramas

- Los diagramas contexto tendrán números nodo A-n, donde n es mayor o igual a cero.
- El modelo contendrá un diagrama contexto A-0, el cual contiene solamente una caja.
- El número de la caja en el diagrama contexto A-0 será 0.

- El diagrama no contexto A tendrá al menos tres cajas y no más de seis.
- Cada caja en un diagrama no contexto será numerada en su esquina derecha inferior, en orden (de izquierda a derecha) de uno a máximo seis.
- Cada caja que ha sido detallada tendrá una expresión de detalle de referencia (DRE, por ejemplo número de nodo, número C o número de la página) de su diagrama “hijo” escrito debajo de la caja en la esquina inferior derecha.
- Las flechas tendrán que ser dibujadas en segmentos de línea recta horizontales y verticales. Las líneas diagonales no podrán ser usadas.
- Cada caja tendrá al menos una flecha de control y una flecha de salida.
- Una caja podrá no tener flechas de entrada.
- Una caja podrá no tener flechas “llamada”.
- Una caja podrá no tener flechas de mecanismo.
- El control de realimentación será mostrado como “up and over”, como se muestra en la Figura 22.

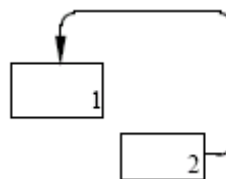


Figura 22. Control de realimentación. Tomado de [10].

- La entrada de realimentación será mostrada como “down and under”, como se muestra en la Figura 23.

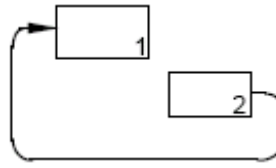


Figura 23. Entrada de realimentación. Tomado de [10].

- El mecanismo de realimentación será mostrado también como “down and under”, como se ilustra en la Figura 24.

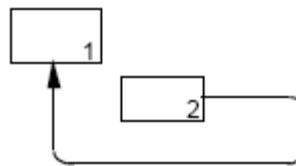


Figura 24. Mecanismo de realimentación. Tomado de [10].

- El final desconectado de una flecha límite tendrá su propio código ICOM especificando la conexión a su caja “padre”, o será “tuneleada”.

- Las flechas límite abiertas al final que representan los mismos datos u objetos, serán conectadas a través de una bifurcación para mostrar todos los lugares afectados, a menos que éste resulte en un diagrama ilegible. Las múltiples fuentes que representan los mismos datos u objetos serán unidas para formar una única flecha límite (ver Figura 25)

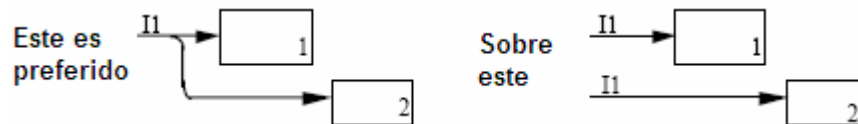


Figura 25. Unión de flechas con la misma fuente. Tomado de [10].

- Los nombres de las cajas y las etiquetas de las flechas no tendrán las siguientes palabras: función, actividad, proceso, entrada, salida, control o mecanismo.

2. Producción de biogás

2.1 Digestión anaerobia

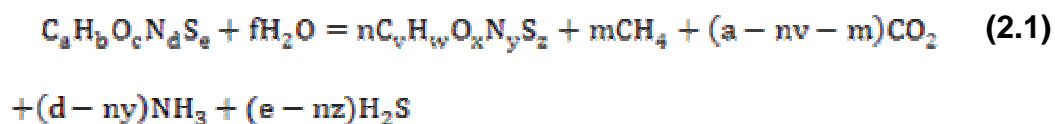
La digestión anaerobia es el proceso biológico por el cual algunos grupos de bacterias, entrelazados en ausencia de oxígeno, realizan su metabolismo degradando la materia orgánica de la que disponen como nutriente, produciendo una combinación de metano, dióxido de carbono y trazas de otros compuestos, que recibe el nombre de biogás.

La comunidad de bacterias que lleva a cabo dicho proceso forma un ecosistema complejo, estable, sostenible y autorregulado, donde los residuos de un tipo de bacterias se constituyen en los nutrientes de los otros, convirtiéndose así, cada una de sus etapas, en limitante de las otras [11,12]. En vista de esto se hace importante resaltar que el material orgánico que provee de carbono y energía a las bacterias, procede de diferentes fuentes cambiando así su composición, dictando que etapas serán las controlantes del proceso y determinando también los puntos de regulación más relevantes; por ejemplo, el material que sirve como nutriente rico en nitrógeno orgánico (estiércol, residuos agroindustriales, etc.) produce un efecto inhibitorio en las bacterias metanogénicas, debido al amoníaco libre que se genera [12].

Una de las ventajas que posee es su baja tasa de síntesis o bajo porcentaje de conversión de materia orgánica en células biológicas, minimizando el material de residuo sólido [13,14]. Esto se debe a que para sintetizar una unidad de masa celular, aerobia o anaerobiamente, se requiere la misma

cantidad de energía y las mismas cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y demás nutrientes. Como la energía obtenida por transferencia de electrones en el proceso aerobio es mucho mayor que en el proceso anaerobio, este último produce una menor cantidad de residuos finales [15].

En la siguiente ecuación estequiométrica se muestra el resultado de la estabilización anaerobia ideal de la materia orgánica:



En esta ecuación, los términos $C_a H_b O_c N_d S_e$ y $C_v H_w O_x N_y S_z$ representan, sobre una base empírica molar, la composición del material orgánico al iniciar y al terminar el proceso de digestión respectivamente. Se puede también apreciar que una parte de la materia inicial es transformada en metano, dióxido de carbono, amoníaco y ácido sulfhídrico, siendo estos los componentes fundamentales del biogás, ocupando cerca del 98% de su composición total.

2.2 Procesos que participan en la digestión anaerobia

Debido a que el influente o material orgánico crudo que participa en la degradación anaerobia es una muy variada mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos, en suspensión o en solución, producto de diferentes procesos biológicos e industriales, resulta imposible modelarlos por separado. Sin embargo, a pesar de las variadas formas en que se puede presentar, es posible abordar esta problemática, bajo ciertas hipótesis; en forma general: un sustrato con una composición representativa parametrizada según su

naturaleza u origen, que se degrada según todas las etapas del proceso de digestión anaerobia [11].

Así, bajo esta suposición, se pueden establecer varios procesos en la digestión anaerobia, asociados a la producción de metano, al azufre y al nitrógeno:

- Hidrólisis
- Acidogénesis
- Acetogénesis
- Metanogénesis
- Reducción de sulfato
- Amonificación
- Nitrificación
- Desnitrificación

En la siguiente figura se ilustra el proceso de producción de metano.

Dichas etapas son, como se dijo en el apartado anterior, simultáneas e interdependientes entre sí, siendo la etapa de hidrólisis la controlante total, ya que en ella se produce la ruptura de los biopolímeros, imposibles de traspasar la membrana celular, en monómeros, dando inicio al proceso.

2.2.1 Hidrólisis

La hidrólisis constituye la primera etapa de la digestión anaerobia. Esta etapa consta de dos fases: la solubilización del material particulado insoluble y la descomposición biológica de polímeros orgánicos a monómeros o dímeros, con el objetivo de que éstos puedan pasar a través de la membrana celular.

La hidrólisis de polímeros orgánicos es usualmente llevada a cabo por enzimas extracelulares llamadas hidrolasas, excretadas por las bacterias fermentativas.

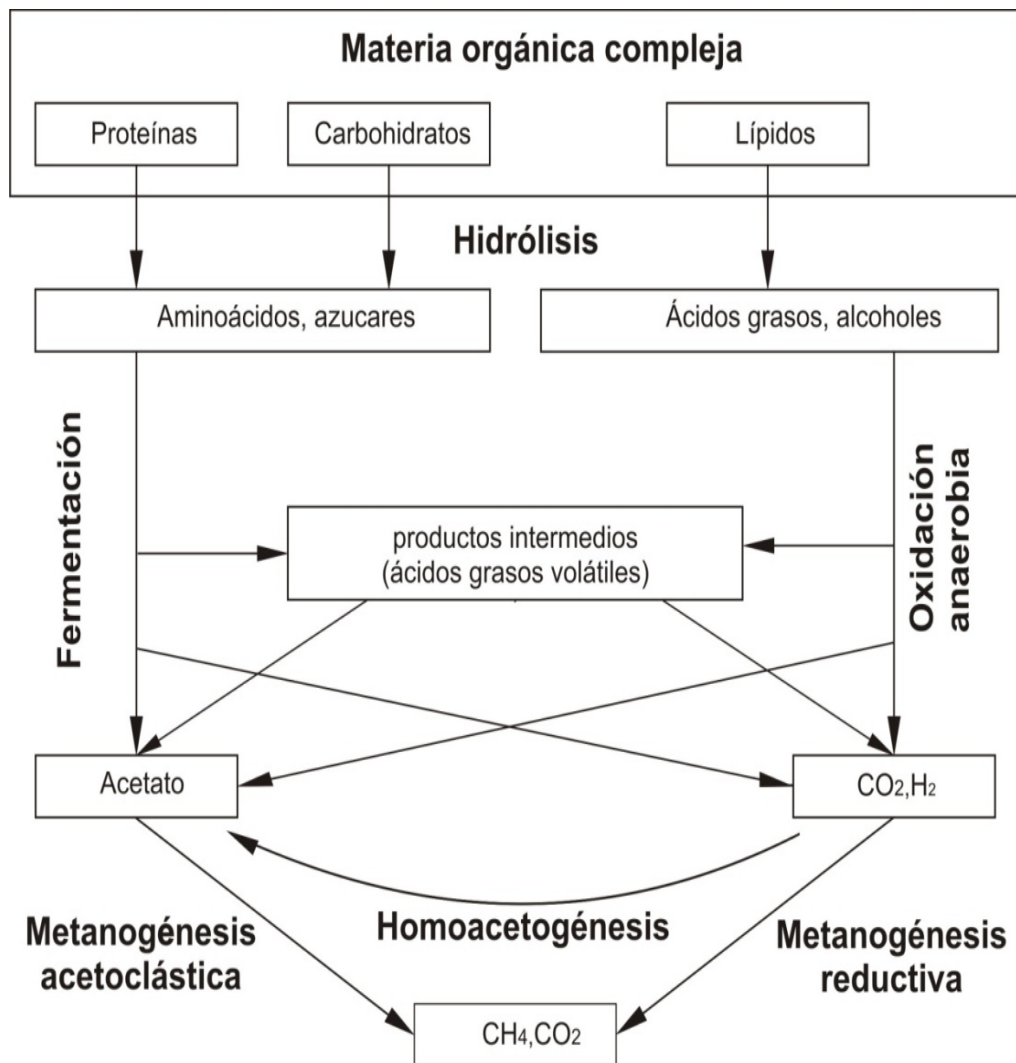


Figura 26. Producción de metano o biometanización. Tomado de [16].

La etapa hidrolítica puede ser la etapa limitante de la velocidad del proceso global, sobre todo tratando residuos con alto contenido en sólidos: incluso en

casos donde la fase acidogénica o metanogénica son consideradas como pasos limitantes, la hidrólisis puede afectar el conjunto del proceso.

La solubilización no es un proceso enzimático sino fisicoquímico, además esta etapa depende de muchos otros factores como el tamaño de partícula, el pH, la producción de enzimas, la difusión y absorción de enzimas a partículas, lo cual deja ver su complejidad.

La hidrólisis es descrita por el modelo cinético de primer orden y por el de Contois pero se ha observado que ésta tiende a seguir la cinética de primer orden por lo que se puede afirmar que la hidrólisis es relativamente independiente de la concentración de microorganismos, incluso a concentraciones muy bajas de estos. Esta independencia puede ocurrir debido a que enzimas extracelulares, no las bacterias, llevan a cabo las reacciones de hidrólisis [11].

2.2.2 Acidogénesis

La acidogénesis es la etapa en donde la materia orgánica disuelta es biodegradada a ácidos grasos volátiles (ácido acético, propiónico, butírico), hidrógeno, dióxido de carbono y alcoholes, por una población bacterial heterogénea. La especie dominante es la bacteria acidogénica, aunque se han reportado pequeñas poblaciones de protozoos y hongos. Estas bacterias son consideradas de crecimiento rápido, tiempo de duplicación mínimo de 30 minutos [11] y la reacción preferida por éstas, es la que conduce a ácido acético; las otras reacciones son las respuestas de las bacterias a la acumulación de hidrógeno durante las perturbaciones de carga al sistema produciendo también ácido propiónico, ácido butírico y etanol.

2.2.3 Acetogénesis

En esta etapa se aprovechan los productos provenientes de la etapa anterior para la producción de ácido acético. Es llevada a cabo mediante dos procesos distintos, la acetogénesis en sí, y la homoacetogénesis.

La acetogénesis es producida por bacterias acetogénicas y consiste en la oxidación de cadenas largas de ácidos grasos volátiles. Es un proceso energéticamente difícil (endotérmico), que por lo tanto, sólo puede desarrollarse a bajas presiones relativas de hidrógeno [14,15].

La homoacetogénesis consiste en la reducción de hidrogeno y dióxido de carbono por parte de las bacterias homoacetogénicas, de forma exotérmica, para producir ácido acético, como se muestra en la ecuación 2.1 [15]:



El proceso acetogénico, dado el efecto inhibitor del hidrógeno, debe ser ayudado por los otros procesos que consumen hidrógeno, tales como la homoacetogénesis y la metanogénesis [14].

En la Tabla 2, se muestra la degradación acetogénica de diferentes tipos de sustratos.

2.2.4 Metanogénesis

Para el propósito de la producción de biogás, la metanogénesis es la etapa más importante, puesto que en ella se da la producción del metano y la eliminación de los productos de las etapas anteriores. El metano es un

producto final del proceso anaerobio, ya que en estas condiciones, no puede ser metabolizado, y además es poco soluble [14,15].

Sustrato	Reacción
Ácido propiónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Ácido butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Ácido valérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Ácido isovalérico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Ácido caprónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 5\text{H}_2$
Glicerina	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
etanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$

Tabla 2. Degradación acetogénica. Tomado de [15].

Al igual que la acetogénesis, la metanogénesis consta de dos procesos: la metanogénesis acetoclástica y la metanogénesis hidrogenofílica, cada una asociado a su respectivo grupo bacterial.

Es importante resaltar que las bacterias metanogénicas no son capaces de degradar cualquier tipo de sustratos para poder realizar su metabolismo. En la Tabla 3 se muestran los grupos en los que se pueden dividir los sustratos para que se pueda llevar a cabo la metanogénesis [14,15]:

Tipo de sustrato	Formula del sustrato
CO ₂	CO ₂ , HCOO ⁻ , CO
Metil	CH ₃ OH, CH ₃ NH ₃ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ , (CH ₃) ₃ NH ⁺ , CH ₃ SH, (CH ₃) ₂ S
Acetato	CH ₃ COO ⁻

Tabla 3. Tipos de sustratos para que se dé la metanogénesis. Tomado de [15].

Las bacterias acetoclásticas convierten el ácido acético en dióxido de carbono y metano. Se desarrollan muy lentamente, con un tiempo de duplicación mínimo de 2-3 días, e influyen apreciablemente en el pH del sistema por eliminación de ácido acético y formación de dióxido de carbono. Además son responsables de la mayoría del metano producido.

Las bacterias metanogénicas que utilizan hidrógeno (hidrogenofílicas) se desarrollan rápidamente con un tiempo de duplicación mínimo de 6 horas. Actúan convirtiendo el hidrógeno y el dióxido de carbono a metano, controlando el Potencial Redox del proceso; las trazas de hidrógeno que quedan en el medio regulan la velocidad total de producción de ácidos por las bacterias acidogénicas, y la composición de la mezcla formada. El hidrógeno también controla la velocidad a la cual los ácidos propiónico y butírico son convertidos a ácido acético. En definitiva, regulan la formación de ácidos volátiles [11].

Las bacterias metanogénicas son extremadamente sensibles a la temperatura, la carga y las fluctuaciones del pH, siendo inhibidas por un gran número de compuestos como el amoníaco [11].

En la Tabla 4 se muestran las principales reacciones que se llevan a cabo en la metanogénesis:

Tipo de sustrato	Reacción química
Tipo CO2	$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Tipo CO2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Tipo CO2	$4\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Acetato	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$
Tipo metilo	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
Tipo metilo	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Tipo metilo	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

Tabla 4. Principales reacciones en la metanogénesis según el tipo de sustrato. Tomado de [15].

2.2.5 Reducción de sulfato

Es la etapa del proceso donde los compuestos que poseen azufre son degradados por las bacterias sulfato-reductoras. Estas bacterias son anaerobias y pueden transformar hidrógeno, ácido acético y ácidos grasos altamente volátiles, durante la reducción de los sulfatos. El carbono orgánico se oxida siempre a dióxido de carbono de forma opuesta a lo que ocurre con las bacterias metanogénicas. Una actividad alta de las bacterias sulfato-reductoras puede entonces hacer decrecer la cantidad de productos orgánicos disponibles para la generación de metano [12]. El proceso se ilustra en la Figura 27.

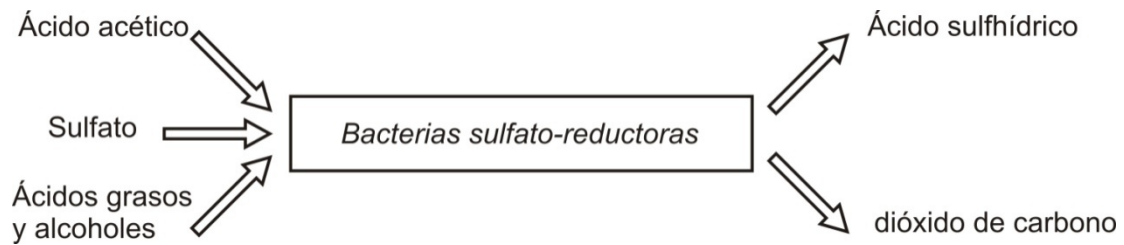


Figura 27. Proceso de reducción de sulfato. Los autores.

2.2.6 Amonificación

La amonificación es conversión de nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal. Esto se da por la acción enzimática de la hidrólisis, y la metabólica de diferentes tipos bacterianos, acompañando la mineralización de material orgánico, tanto en los procesos aerobios como anaerobios. El nitrógeno amoniacal se puede presentar bajo dos formas distintas: el amoníaco (NH_3) y el amonio (NH_4^+) [16,17].

Este proceso puede ser descrito por la siguiente expresión:



El efecto del nitrógeno amoniacal es importante en la biometanización, ya que en altas proporciones actúa como inhibidor por afectar directamente el pH del sistema.

2.2.7 Nitrificación

La nitrificación es la etapa donde el nitrógeno amoniacal es convertido en nitrato mediante la acción bacteriana. Este proceso es exotérmico, requiere de oxígeno disuelto (DO) en el sustrato, y se da en dos etapas: en la primera, el nitrógeno amoniacal es oxidado a través de las bacterias *nitrosomas* a nitrito (producto intermedio), y en la segunda, el nitrito es convertido a nitrato, mediante la acción de las bacterias *nitrobáctera*. Las dos etapas son descritas según las siguientes ecuaciones [18,19]:



Siendo la reacción total sistema:



Es necesario tener presente que la transformación de nitrógeno amoniacal en nitrógeno en forma de nitrato no supone la eliminación del nitrógeno, aunque sí permite eliminar su demanda de oxígeno [19]. Las bacterias nitrificantes son muy sensibles a gran cantidad de sustancias inhibitorias, que pueden llegar a impedir el crecimiento y su actividad. Pueden resultar inhibitorias altas concentraciones de amoníaco y de ácido nitroso, siendo también importante el efecto del pH. La cuantificación de esta influencia es difícil de establecer.

2.2.8 Desnitrificación

La desnitrificación no es un proceso anaerobio en sí, sino una modificación de la respiración aerobia, por lo que se considera más apropiado denominarlo como proceso anóxico. Éste consiste en la utilización de nitrito o nitrato como aceptadores de electrones, en ausencia de oxígeno disuelto, siendo la única diferencia entre la respiración aerobia y la respiración anóxica, la enzima que cataliza la transferencia inicial de electrones [13,18]. Para promover este proceso se debe excluir el oxígeno; de lo contrario, si existen simultáneamente, oxígeno y compuestos nitrogenados, los microorganismos prefieren el oxígeno como aceptador de electrones [13]. La desnitrificación está dada por la reducción del nitrato a nitrógeno molecular, por la acción de bacterias para obtener energía, en cuatro etapas principales:



Cada etapa involucra una enzima reductasa específica que cataliza la transferencia de electrones al nitrógeno, los cuales se originan en el sustrato o donador de electrones. La desnitrificación biológica utiliza metanol, etanol, ácido acético, metano, monóxido de carbono y agua residual como fuente de carbono, y nitrato, como aceptador final de electrones. La desnitrificación autotrófica la realizan bacterias autotróficas que pueden usar hidrógeno o algunos compuestos reducidos de azufre, tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) o sulfuro (S^{2-}), como fuente de energía. En crecimiento autotrófico no se requiere de carbono orgánico, usándose dióxido de carbono o bicarbonato para el efecto. En la figura se ilustra el proceso del nitrógeno, a través de la digestión anaerobia.

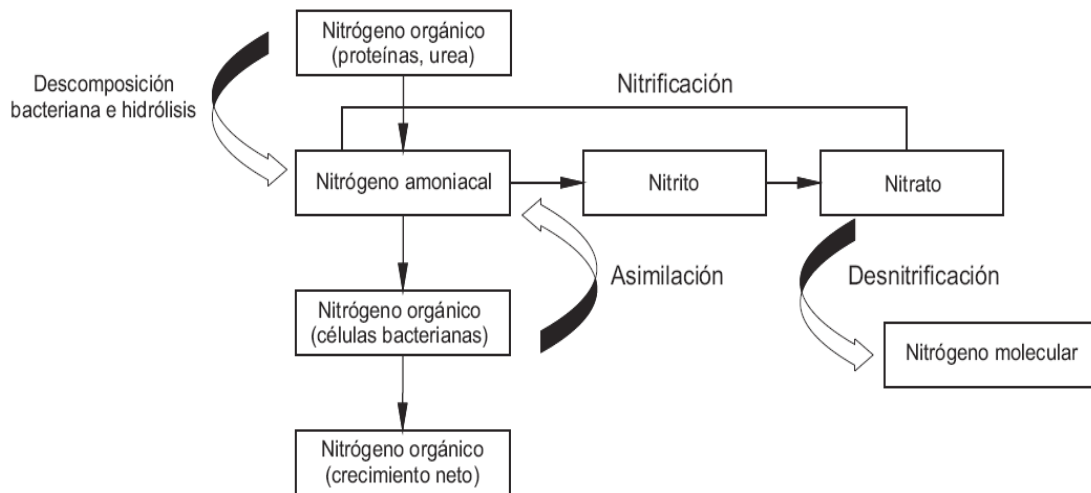


Figura 28. Ciclo del nitrógeno en la digestión anaerobia. Tomado de [19].

2.3 Microorganismos que participan en la producción de metano

La degradación anaeróbica del material orgánico se lleva a cabo por una población mixta de microorganismos. Dependiendo del tipo de producto que resulte de la degradación del sustrato que utilizan como nutriente, en el proceso de biometanización, se clasifican como:

- Bacterias formadoras de ácidos o acidogénicas
- Bacterias acetogénicas
- Bacterias metanogénicas

Las trazas de hidrógeno que quedan en el medio regulan la velocidad total de producción de ácidos por las bacterias acidogénicas y la composición de la mezcla formada. El hidrógeno también controla la velocidad a la cual los ácidos propiónico y butírico son convertidos a ácido acético; en definitiva,

regulan la formación de ácidos volátiles. La concentración de ácido orgánico es un indicador fundamental del funcionamiento del sistema. Los ácidos orgánicos clave son la serie de ácidos grasos de cadena corta que varían en longitud de cadena desde el ácido fórmico con un carbono por mol, hasta el ácido octanóico de ocho carbonos por mol. Estos ácidos han sido denominados *ácidos volátiles*, debido a que en su forma no ionizada pueden destilar con agua en ebullición.

2.3.1 Bacterias formadoras de ácidos o acidogénicas

Son bacterias de crecimiento muy rápido (tiempo de duplicación mínimo de 30 minutos), utilizan la glucosa para producir una mezcla de ácido acético, propiónico y butírico. La reacción preferida por estas bacterias es la que conduce a ácido acético. Las otras reacciones son las respuestas de las bacterias a la acumulación de hidrógeno durante las perturbaciones de carga al sistema [11].

2.3.2 Bacterias acetogénicas

Convierten ácido propiónico y butírico en ácido acético. Tienen crecimiento relativamente lento (tiempo de duplicación mínimo de 8,5 a 4 días). Las reacciones que producen son energéticamente difíciles y se interrumpen fácilmente por acumulación de hidrógeno disuelto en el medio [11].

2.3.3 Bacterias metanogénicas

Las denominadas *acetoclásticas* convierten ácido acético en dióxido de carbono y metano. Se desarrollan muy lentamente (tiempo de duplicación

mínimo de 2-3 días) e influyen apreciablemente en el pH del sistema por eliminación de ácido acético y formación de dióxido de carbono. Son responsables de la mayoría del metano producido. Las bacterias metanogénicas *hidrogenofílicas* se desarrollan rápidamente (tiempo de duplicación mínimo de 6 horas) y controlan el potencial redox del proceso [11].

2.4 Parámetros del proceso

Como todo proceso biológico, la digestión anaerobia necesita la constancia de las condiciones necesarias de vida. El metabolismo microbiano depende de muchos parámetros, por ejemplo, cambios repentinos en el sistema, como la presencia súbita de inhibidores, variaciones en la temperatura, o la concentración del sustrato, pueden frenar el proceso de la biodigestión, hasta alcanzar un nuevo punto de equilibrio biológico, donde se alcance la estabilidad, tardando incluso algunas semanas para que esto se dé.

Con el fin de optimizar el proceso, los parámetros que son relevantes en el metabolismo microbiano, deben ser tenidos en cuenta y deben ser controlados, teniendo presente que dichas condiciones no son iguales para cada tipo de bacteria participante.

En la Tabla 5 se muestran algunos parámetros para distintos microorganismos presentes en la digestión anaerobia:

Parámetro	Hidrólisis/acidogénesis	Metanogénesis
Temperatura	25°C-35°C	Mesofílicas 32°C-42°C Termofílicas: 50°C-58°C
Valor del pH	5,2-6,3	6.7-7.5
Proporción C:N	10-45	20-30
Contenido de materia seca	<40%	<30%
Potencial redox	+400mV a -300mV	<-250mV
Razón requerida de C:N:P:S	500:15:5:3	600:15:5:3
Trazas de otros elementos	No tienen requerimientos especiales	Ni, Co, Mo, Se (esenciales)

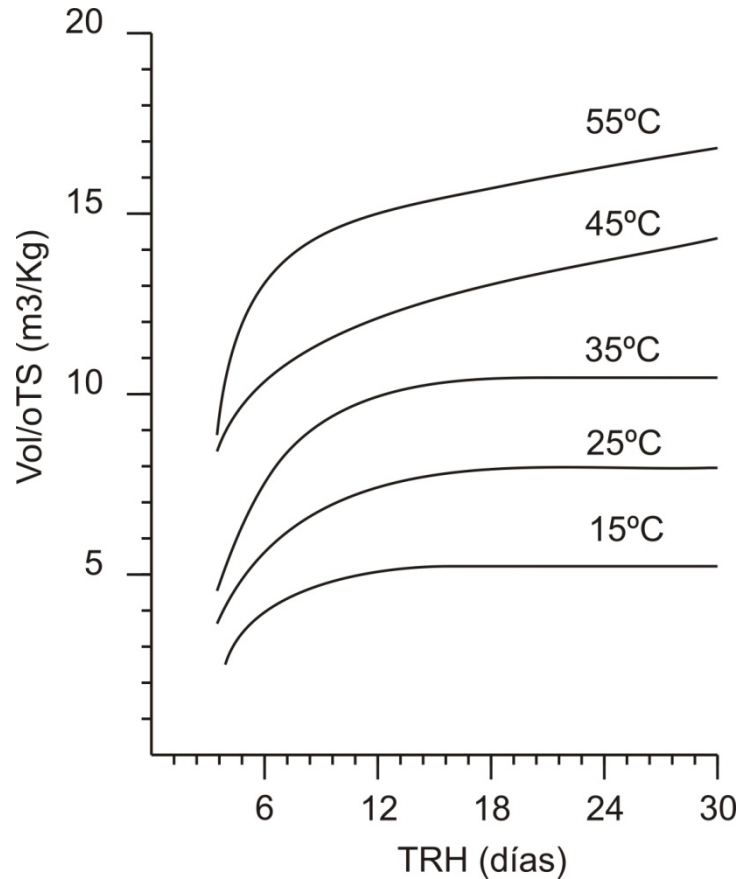
Tabla 5. Parámetros de la digestión anaerobia. Tomado de [15].

2.4.1 Temperatura

De forma general, a altas temperaturas las tasas de reacciones químicas y biológicas son más rápidas que a bajas temperaturas. La velocidad de reacción de los procesos biológicos depende de la velocidad de crecimiento de los microorganismos participantes, que a su vez, depende de la temperatura. El intervalo de temperaturas para que se dé la digestión anaerobia va de 0°C hasta 97°C [14].

Este intervalo se divide en tres rangos principales: el psicrófilico, que va de los 10°C a los 25°C, el mesofílico que va de los 25°C a los 45°C, y el termofílico que va de los 45°C a los 65°C. Existen dos zonas óptimas para la digestión anaerobia: una mesofílica, que va de los 30°C a los 40°C, y una termofílica, que va de los 45°C a los 60°C [20]. La operación en el rango termofílico es más eficiente y trae consigo una mayor producción de biogás, como se muestra en la Figura 29. Esto se debe a que las bacterias termofílicas tienen una tasa de crecimiento mayor a las demás [14,15,20], como se muestra en la Figura 30. Sin embargo, estas bacterias son más

sensibles a las variaciones de temperatura, por lo que generalmente el sistema se opera en el rango mesofílico.



oTS: sólidos orgánicos totales. TRH: tiempo de retención hidráulico

Figura 29. Producción de biogás en función de la temperatura. Tomado de [20].

Otro problema de la operación en el rango termofílico se debe a que a los inhibidores, debido al efecto de la temperatura, se disuelven más rápidamente y, como la viscosidad del medio disminuye, son más fácilmente asimilados, resultando su efecto más nocivo para el proceso. Dada esta situación, se considera que la temperatura óptima es de 35°C, por ser la

temperatura en que se alcanza, en promedio, la tasa máxima de crecimiento de las bacterias mesofílicas [14,15, 20].

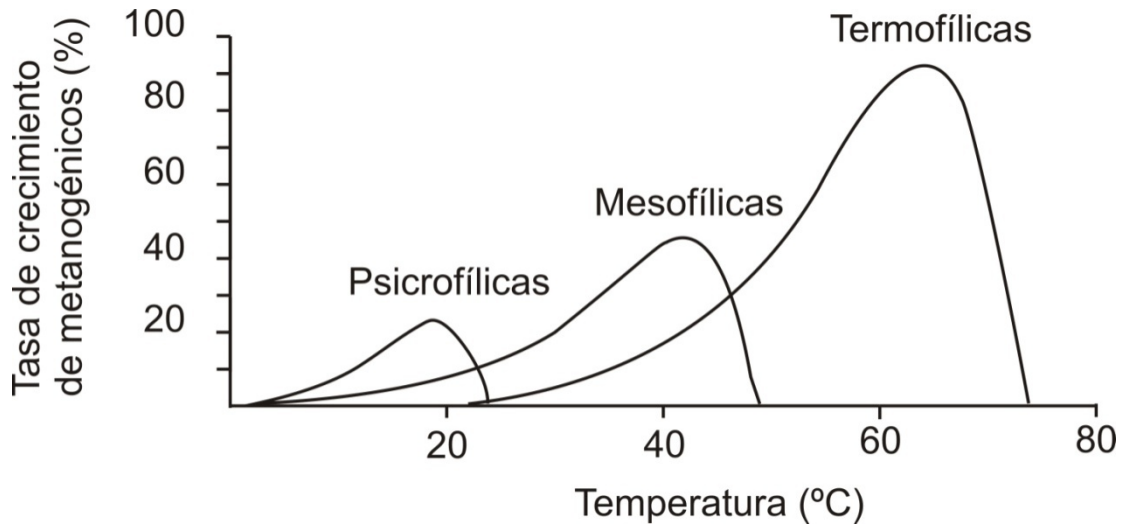


Figura 30. Tasa de crecimiento de las bacterias metanogénicas en función de la temperatura. Tomado de [14].

Control de Temperatura

En climas cálidos el control de temperatura no se hace necesario, aunque en épocas de invierno el tiempo de retención se ve aumentado por la disminución de producción de biogás [20]. En los lugares donde sea necesario el control de la temperatura, por ejemplo en las instalaciones industriales de tratamiento de aguas residuales, donde se necesitan tiempos de retención relativamente cortos, o en las regiones con estaciones, usualmente se logra esto con la utilización de parte del biogás para calentar el biodigestor. Otro mecanismo usado para tal efecto, en plantas rurales, donde el biogás producido se hace necesario para su utilización doméstica,

consiste en la concentración de la luz solar mediante colector, evitando el uso del biogás.

2.4.2 pH y Alcalinidad

Los microorganismos anaerobios necesitan un pH en torno a la neutralidad para su correcto desarrollo, aunque permiten cierta oscilación; generalmente, el intervalo para que se produzca adecuadamente el proceso va de 6,6 a 7,6 [14,20]. El desarrollo óptimo de las bacterias acidogénicas y acetogénicas se da para condiciones de pH entre 5,2 y 6,3, sin embargo, su actividad no decae para condiciones de pH igual a 7 [14,21]. Las bacterias metanogénicas se desarrollan mejor bajo condiciones de pH neutro y ligeramente alcalino (6,7 – 7,5).

Muchos fenómenos tienen influencia sobre él. Por lo tanto, se constituye en una importante variable de diagnóstico. Un ejemplo claro está dado por las sobrecargas orgánicas, o la presencia de inhibidores de la etapa metanogénica, que pueden provocar desequilibrios entre la producción y el consumo de ácidos grasos volátiles, produciéndose la acumulación de éstos y el consiguiente descenso del pH.

A pesar de ser una importante variable del sistema, no es considerada una buena variable de control puesto que, una vez detectada una variación importante del pH, el fracaso del sistema puede ser ya irreversible [14].

La alcalinidad es la capacidad del sistema para soportar y amortiguar la presencia de ácidos sin disminuir su pH. Esto ocurre por el efecto buffer debido a la presencia de iones hidroxilo (OH), carbonato (CO_3) y bicarbonato

($\text{H}_2\text{C CO}_3^-$). Un valor típico de alcalinidad para estos procesos está entre 8.500 y 7.500mg CaCO_3 /L.

Control de pH

Una disminución en el valor del pH y un aumento de las emisiones de dióxido de carbono en el biogás son una indicación de una perturbación del proceso de fermentación. Un primer signo de la acidificación es el aumento de la concentración de ácidos volátiles. Medidas para la prevención del exceso de acidificación son:

- Detención de suministro del sustrato, de manera que las bacterias metanogénicas sean capaces de degradar el ácido [14, 15, 20].
- Aumento del tiempo de retención hidráulica.
- Aumento del buffer del sustrato mediante la adición de determinados cosustratos, en particular, si éste es pequeño. Hay que tener en cuenta en el buffer del sistema los posibles cambios a causa de la eliminación de las emisiones de dióxido de carbono.
- Continua eliminación de los ácidos.
- Adición de neutralizar las sustancias: la leche de cal (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de sodio (Na_2CO_3), solución de sosa cáustica (NaOH).
- Adición de dilución de agua.
- Vaciar y reiniciar el fermentador [14, 15, 20].

2.4.3 Potencial Redox

En la digestión anaerobia es necesario un bajo nivel de potencial redox. Para un desarrollo óptimo de las bacterias metanogénicas de -300mV y -330mV. Además, el potencial redox puede aumentar 0mV en el fermentador. Con el

fin de mantener un bajo potencial redox, son pocos los agentes oxidantes deben ser suministrados, por ejemplo, oxígeno, sulfatos, nitritos o nitratos.

2.4.4 Ácidos Grasos Volátiles (AGV)

Estos ácidos son el resultado de la fase de acidogénesis de la digestión anaerobia y del sustrato de la etapa metanogénica. Las causas principales de una excesiva producción de ácidos volátiles son la elevada velocidad de carga, la baja temperatura y la formación de espuma que constituye una zona favorable para los acetógenos [20]. Cualquier tipo de dificultades que se presentan en la proliferación de bacterias metanogénicas o incrementos en la carga orgánica pueden generar que los niveles de los AGV's se eleven, provocando un efecto de inhibición en la biota.

2.4.5 Nutrientes

El proceso anaerobio se caracteriza por los bajos requerimientos de nutrientes, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa. Sin embargo, son necesarios ciertos nutrientes minerales con el fin de asegurar el desarrollo bacteriano [14,15]. Aunque para la etapa metanogénica, la proporción óptima de C:N del sustrato se considera entre 20 y 30, este valor tan sólo es una referencia, pues el nitrógeno puede estar contenido en la lignina, material que no es degradado anaeróbicamente [15]. En la Tabla 5 se muestran las proporciones adecuadas de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre óptimas para el proceso, así como algunos minerales necesarios para la metanogénesis. En la Tabla 6 se muestran algunas cantidades de nutrientes necesarios para el desarrollo del proceso.

2.4.6 Inhibidores

Cuando se planea la puesta en marcha de un proceso de digestión anaerobia, se debe tener presente que existen productos del proceso, así como compuestos presentes en el sustrato, que deben mantenerse en cierto límite, puesto que, en altas concentraciones, pueden resultar inhibidores para la biocenosis, siendo incluso tóxicos. En las Tablas 6 y 7 se muestran los elementos inhibidores de la actividad bacteriana en la digestión anaerobia:

Sustancia	Cantidad		Concentración para que		Concentraciones donde empieza el efecto tóxico (mg/L)
	mínima	requerida como traza (mg/L)	iones libres	Como carbonato	
Compuestos sulfurosos	Razón orgánica:	materia azufre	H ₂ S:50	100	H ₂ S: 1000
	800:0,5		Na ₂ S:150		Na ₂ S:150
Cr	0,005-50		28-300	530	500
Fe	1-10		n.d.	1750	n.d.
Ni	0,005-0,5		10-300	—	30-1000
Cu	n.d.		5-300	170	170-300
K	n.d.		2500-5000	n.d.	n.d.
Na	n.d.		5000-3000	n.d.	60000
Se	0.06		n.d.	n.d.	n.d.

Tabla 6. Concentración límites de sustancias en el proceso anaerobio.

Tomado de [15].

Sustancia	Regulación	Concentración para que inicie la inhibición (mg/L)	Concentración para alcanzar niveles tóxicos (mg/L)
amonio	Ca ²⁺ , Na ²⁺	1500-10000	30000
amoníaco	—	80	150

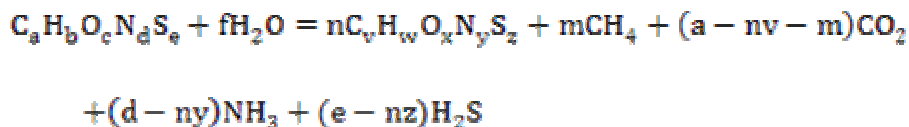
Tabla 7. Concentración límites de amonio y amoníaco. Tomado de [15].

2.4.7 Agitación

La agitación en la digestión anaerobia se hace necesaria en grandes procesos ya que en éstos, a raíz del tamaño del biodigestor, quedan zonas muertas en donde los sustratos permanecen sin ser fermentados [13,19]. Los objetivos de este parámetro son poner en contacto el sustrato fresco con las bacterias, homogenizar la temperatura en el interior del reactor, remover más rápidamente los gases y evitar la formación de costras y espumas. Gracias a esto, la velocidad del proceso se ve beneficiada, provocando un aumento en la producción de biogás o disminuyendo el tamaño del biodigestor [14,19].

2.5 Productos de la digestión anaerobia

Como productos de la digestión anaerobia se obtienen varios compuestos, según lo indicado en la ecuación (2.1):



El término correspondiente a $C_v H_w O_x N_y S_z$ representa un efluente estabilizado químicamente, mientras que los demás términos del lado derecho, representan los principales componentes del biogás.

2.5.1 Bioabono

El efluente líquido producto de la digestión anaerobia recibe el nombre de bioabono o biofertilizante. Es una sustancia químicamente estabilizada, de color oscuro, sin presencia de patógenos ni malos olores. Posee un enorme potencial en la agricultura por su contenido de nitrógeno amoniacal, producto de la transformación del nitrógeno orgánico del sustrato [14]. En el bioabono se conservan no se observan pérdidas sustanciales de fósforo, potasio y otros nutrientes por lo que se constituye en un complemento o sustituto de los fertilizantes químicos.

2.5.2 Biogás

El biogás es una mezcla gaseosa, formada principalmente por metano y dióxido de carbono, conteniendo también trazas de otros gases, amoníaco y ácido sulfhídrico. Las proporciones en las cuales se hallan en el biogás, están dadas en la Tabla 8.

Componente	Fórm.	Unidad	Tipo de biogás		
			Aguas residuales	Residuos agrícolas	vertederos
Metano	CH ₄	% en vol.	65-75	45-75	45-55
Dióxido de carbono	CO ₂	% en vol.	20-35	25-55	25-30
Monóxido de carbono	CO	% en vol.	<0,2	<0.2	<0.2
Nitrógeno	N ₂	% en vol.	3,4	0,01-5	10-25
Oxígeno	O ₂	% en vol.	0,5	0,01-2	1-5
Hidrógeno	H ₂	% en vol.	trazas	0,5	0,00
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	mg/Nm ³	<8000	10-30	<8000
Azufre mercaptano	S	mg/Nm ³	0,00	<0,1-30	n.a.
Azufre total	S	mg/Nm ³	n.a.	n.a.	n.a.
Amoníaco	NH ₃	mg/Nm ³	trazas	0.001-2,5	trazas
Siloxanos		mg/Nm ³	<0,1-5	trazas	<0,1-5
CFC		mg/Nm ³	0	20-1000	n.a.
Benceno, tolueno, xileno		mg/Nm ³	<0,1-5	0,00	<0,1-5

Tabla 8. Componentes del biogás. Tomado de [15].

Sus propiedades son descritas en la Tabla 9:

Composición	55%-70% metano 30%-45% dióxido de carbono Traza de otros elementos
Contenido energético	6,0-6,5kWh/m ³
Combustible equivalente	0,6-0,65L de petróleo por m ³
Limite explosivo	6-12% de biogás en el aire
Temperatura de ignición	650-750°C ⁵
Presión crítica	75-89bar
Temperatura crítica	-82,5°C
Densidad normal	1,2kg/m ³
Olor	Mal olor ⁶
Masa molar	16,043kg/kmol

Tabla 9. Propiedades físicas del biogás. Tomado de [15].

2.6 Cantidades de biogás producido de acuerdo con el sustrato

El biogás producido en un biodigestor está directamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas de operación y del tipo de sustrato utilizado. De esta forma, en la Tabla 10 se muestra la cantidad de biogás producido de acuerdo con el tipo de sustrato utilizado.

⁵ Con el contenido de metano mencionado en la composición.

⁶ el olor después de la desulfurización es apenas notable.

Tipo de sustrato	DM (%)	oDM (%) en DM(%)	Volumen de biogás producido por oTS (m ³ /kg/oTS)	Recomendaciones
Diversos tipos de cereales	85-90	85-89	0,4-0,9	U, S, II
Paja de cereales	86	89-94	0,2-1,5	U, II
Paja de maíz	86	72	0,4-1	U, II
Paja de arroz	25-50	70-95	0,55-0,62	U, II
Bagazo, pulpa y cascara de papa	6-18	85-96	3-10	Regulación del pH
Bagazo de cereales	6-8	83-90	0,9	U, S, II
Bagazo de frutas	2-3	95	0,3-0,7	S, II
Cascaras de cacao	95	91	—	S,III
Excreta líquida de ganado vacuno	6-11	68-85	0,1-0,8	U, I
Excreta ganado vacuno (fresca)	25-30	80	0,6-0,8	U, I
Excreta de cerdo	3-10	77-85	0,3-0,8	U, I
Excreta de pollos	10-29	67-77	0,3-0,8	U, I
Excreta de ovejas, chivos y carneros	18-25	80-85	0,3-0,4	U, I
Excreta de caballo	28	25	0,4-0,6	U, I
Suero de leche	4-6	80,92	3-10	U, I

DM: materia seca

oDM: materia orgánica seca

oTS: sólidos orgánicos totales

U: inocuo

S: contenido de basuras

I: sin complejidad

II: poca complejidad

III: alta complejidad

Tabla 10. Producción de biogás de acuerdo al sustrato. Tomado de [15].

De acuerdo con las investigaciones del doctor Schlutz [21] la producción de biogás en un biodigestor convencional, en una capa de sustrato, obedece a la expresión:

$$M = M_{m\acute{a}x} \left(1 - e^{-\frac{r}{A}} \right) \quad (2.8)$$

Donde M , corresponde a la producción de metano en el tiempo por kilogramo, $M_{\text{máx}}$ corresponde a la máxima producción de metano por kilogramo de materia orgánica y A es un parámetro que depende de la temperatura y la disponibilidad de los sustratos. Para estiércol de ganado vacuno y cerdos se obtuvieron las siguientes constante, $A= 0,009$ y $A=0,013$ respectivamente, a una temperatura de 35°C , temperatura a la que habitualmente se encuentra el biodigestor en estado estable. Los resultados de muestran en la figura 31 y figura 32.

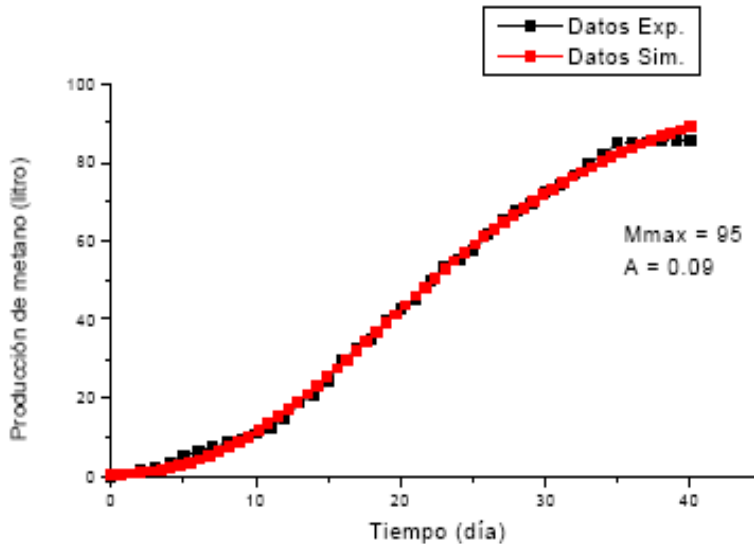


Figura 31. Producción de metano experimenta y teórica por fermentación de estiércol de ganado vacuno. Tomado de [22].

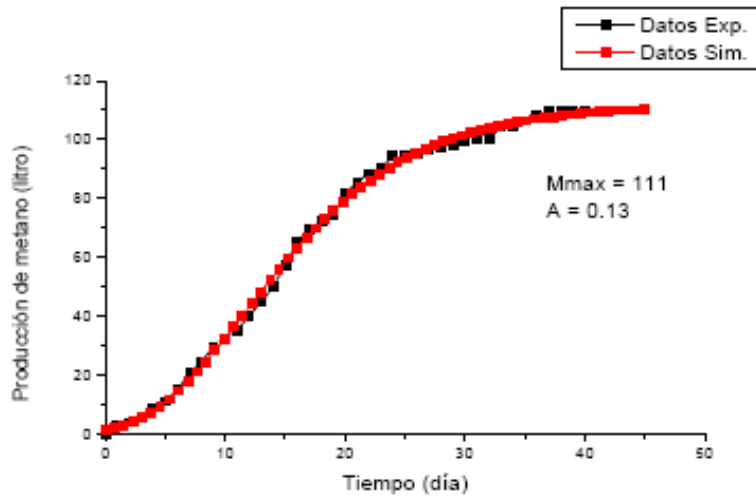


Figura 32. Producción de metano experimental y teórica por fermentación de estiércol de cerdo. Tomado de [22].

2.7 Biodigestores

Con el fin de hacer eficiente el proceso de la biodigestión se necesita un reactor adecuado, que permanezca herméticamente sellado, pueda ser fácilmente cargado de materia orgánica y, así mismo, pueda ser descargado del efluente final del proceso. Este reactor recibe el nombre de biodigestor y empezó a ser utilizado en la india a partir de 1939 para conseguir el aprovisionamiento de metano, con el fin de usarlo para calefacción e iluminación.

Para el cálculo del volumen del biodigestor se utiliza la siguiente ecuación [20]:

$$V = \left[\frac{C \cdot R(1 + D)}{Y \cdot d} \right] t_{RH} \quad (2.9)$$

Donde C corresponde a capacidad deseada de la planta para producir biogás en m³/día, R es la razón entre la materia orgánica húmeda y la materia orgánica seca, equivalente a 100/%DM (ver tabla 2.10), Y la cantidad de biogás producido por kg de oTS (ver tabla 2.10), D es el peso de agua añadida por unidad de peso de materia orgánica, t_{HR} es el tiempo de retención hidráulica y d es la densidad de la mezcla.

La velocidad de carga diaria está dada por:

$$L = \frac{d}{R(1 + D)t_{RH}} = \frac{C}{Y \cdot V} \quad (2.10)$$

El volumen del tanque de almacenamiento está determinado por dos condiciones, la primera es el almacenamiento necesario para el periodo de máximo consumo, y la segunda es el periodo de consumo nulo de biogás. En el primer caso el volumen del tanque de almacenamiento está dado por:

$$V_{TA} = V_{Cmáx} \cdot t_{máx} \quad (2.11)$$

Donde V_{Cmáx} es el volumen máximo consumo (m³/h) y t_{Cmáx} es el tiempo que demora dicho consumo.

En el segundo caso, se determina el volumen del tanque de almacenamiento en virtud de la producción de biogás (C) y el máximo tiempo de consumo nulo del mismo (t_{NULmáx}):

$$V_{TA} = C \cdot t_{NULmáx} \quad (2.11)$$

2.7.1 Tipos de biodigestores

Biodigestor del domo flotante (Indio)

Este biodigestor consiste en un tambor, originalmente hecho de acero pero después reemplazado por fibra de vidrio reforzada en plástico (FRP) para superar los problemas de corrosión. Normalmente se construye la pared del reactor y fondo de ladrillo, aunque a veces se usa refuerzo en hormigón. Se entrapa el gas producido bajo una tapa flotante que sube y se cae en una guía central. La presión del gas disponible depende del peso de la campana por el área de la unidad. El reactor es de flujo semicontinuo y usualmente se atraviesa con una pared para aumentar la longitud del recorrido de la biomasa por el reactor para obtener la mayor cantidad de biogás posible.

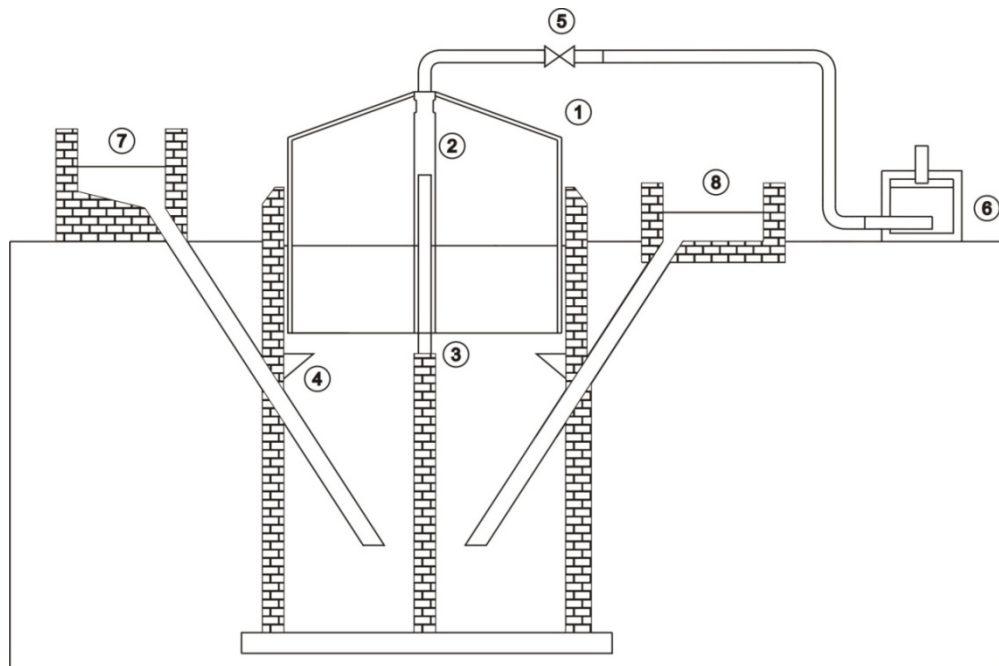


Figura 33. Biodigestor de domo flotante (tipo hindú convencional). Los autores.

En la Figura 33 se muestra el biodigestor de tipo hindú convencional. Sus componentes, de acuerdo con la enumeración de la misma son:

1. Campana
2. Tubo guía recolector de biogás
3. Tubo guía
4. Soportes de la campana
5. Válvula de gas
6. Trampa de agua
7. Entrada de materia orgánica
8. Salida de bioabono

En la Figura 34 se muestra el biodigestor tipo hindú modificado con un sistema de agitación manual:

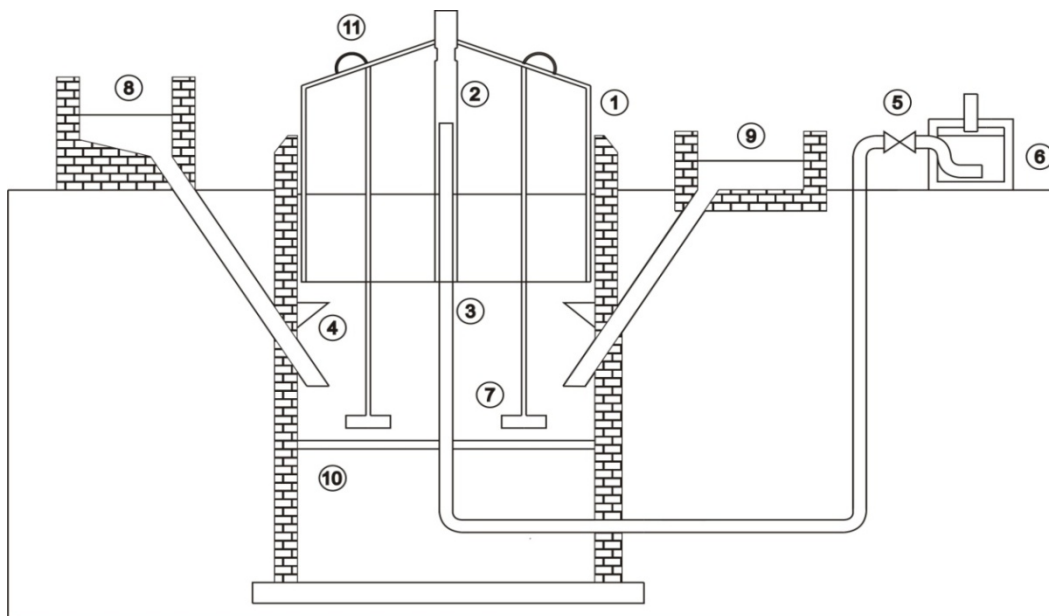


Figura 34. Biodigestor tipo hindú modificado con agitación manual. Los autores.

Sus componentes, de acuerdo con la enumeración son:

1. Campana
2. Tubo guía
3. Tubo central para la salida del biogás
4. Soportes de la campana
5. Válvula de gas
6. Trampa de agua
7. agitadores
8. Entrada de materia orgánica
9. Salida de bioabono
10. Soporte del tubo central
11. Asas para agitar el sustrato

La ventaja de esta modificación consiste en la reducción del tiempo de retención hidráulico debido a que la agitación pone en contacto el sustrato que aún no ha empezado el proceso con las bacterias, evita la formación de espumas y costras, y mantiene uniforme la temperatura.

El volumen de la campana está determinado por las condiciones de consumo de biogás a largo del día y por la capacidad de los tanques de almacenamiento externos, recomendándose que no exceda el volumen de producción diaria del biodigestor.

Biodigestor de domo fijo (Chino)

Este reactor consiste en una cámara de gas-firme construida de ladrillos, piedra u hormigón. La cima y el fondo son hemisféricos y están unidos por lados rectos. La superficie interior es sellada por muchas capas delgadas de

mortero para hacerlo firme. La tubería de la entrada es recta y con extremos nivelados. Hay un tapón de la inspección a la cima del digestor que facilita el limpiado. Se guarda el gas producido durante la digestión bajo el domo y se cambia de sitio algunos de los volúmenes del digestor en la cámara del efluente, con presiones variables. Esto crea fuerzas estructurales bastante altas y es la razón para la cima hemisférica y el fondo. Se necesitan materiales de alta calidad y recursos humanos costosos para construir este tipo de biodigestor. Más de cinco millones de biodigestores se ha construido en China y ha estado funcionando correctamente pero, desgraciadamente, la tecnología no ha sido tan popular fuera de China. Esta instalación tienen como ventaja su elevada vida útil (pueden llegar como promedio a 20 años), siempre que se realice un mantenimiento sistemático.

En la Figura 35 se muestra su diseño básico.

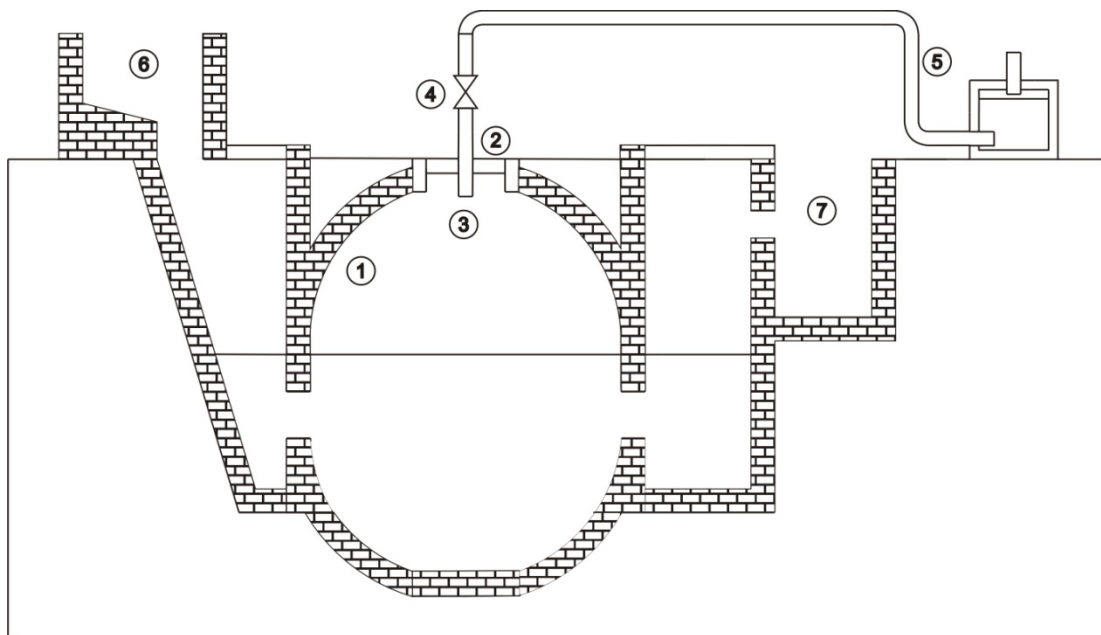


Figura 35. Biodigestor de domo fijo (tipo chino). Los autores.

Sus componentes, de acuerdo con la enumeración son:

1. Domo fijo
2. Tapón de inspección
3. Tubo de salida del biogás
4. Válvula
5. Trampa de agua
6. Entrada del sustrato
7. Salida de bioabono

Biodigestor de estructura flexible

La inversión alta que exigía construir el biodigestor de estructura fija resultaba una limitante para el bajo ingreso de los pequeños granjeros. Esto motivó a ingenieros en la Provincia de Taiwán en los años sesenta a hacer biodigestores de materiales flexibles más baratos. Inicialmente se usaron nylon y neopreno pero ellos demostraron ser relativamente costoso. Un desarrollo mayor en los años setenta era combinar PVC con el residuo de las refineras de aluminio producto llamado "el barro rojo PVC."

Esto fue reemplazado después por polietileno menos costoso que es ahora el material más comúnmente usado en América Latina, Asia y África. En pequeñas se recomiendan los biodigestores de plástico económico como la tecnología apropiada por hacer mejor uso de excrementos del ganado, reduciendo la presión así en otros recursos naturales.

En este digestor el gas se acumula en la parte superior de la bolsa, parcialmente llena con Biomasa en fermentación; la bolsa se va inflando

lentamente con una presión de operación baja, pues no se puede exceder la presión de trabajo de la misma.

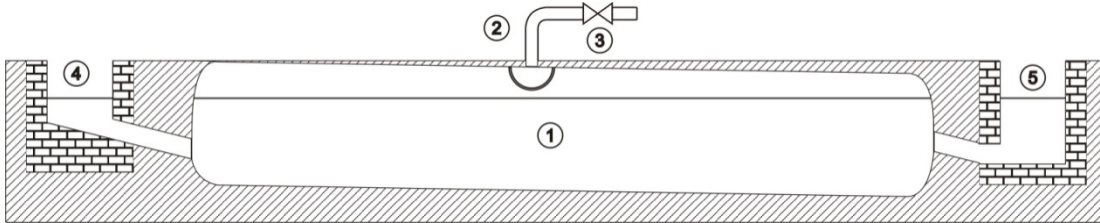


Figura 36. Biodigestor de estructura flexible. Los autores.

Sus componentes, de acuerdo con la enumeración son:

1. Bolsa plástica
2. Tubo de salida del biogás
3. Válvula
4. Entrada del sustrato
5. Salida de bioabono

Digestor con tanque de almacenamiento tradicional y cúpula de polietileno

Otro tipo de planta de producción de biogás que ha logrado disminuir los costos hasta 30 % con respecto a los prototipos tradicionales, es la que se caracteriza por tener una estructura semiesférica de polietileno de película delgada en sustitución de la campana móvil y la cúpula fija, y un tanque de almacenamiento de piedra y ladrillo como los empleados en los prototipos tradicionales. Este tipo de instalación posee a su favor que resulta más económica que los sistemas tradicionales y la estructura de polietileno flexible puede llegar a alcanzar hasta diez años de vida útil.

Digestores de alta velocidad o flujo inducido

Estos son los utilizados comúnmente en instalaciones industriales o semiindustriales. Generalmente trabajan a presión constante, por lo que se podrían catalogar como Digestores Tipo Hindú Modificado.

Se les conoce de ordinario como CSTD (Conventional Stirred Digestor). Se diferencian de los digestores convencionales en que se les ha agregado algún tipo de agitación mecánica, continua o intermitente, que permite al material aún no digerido, entrar en contacto con las bacterias activas y así obtener buena digestión de la materia orgánica, con tiempos de retención hidráulica relativamente cortos, de hasta 15 días.

Este es un concepto nuevo dentro de la tecnología de fermentación anaeróbica, combina las ventajas de varios tipos de digestores en una sola unidad, facilitando el manejo y procesamiento de material biodegradable de diverso origen y calidad.

Generalmente los desechos de origen animal, excrementos de cualquier clase, son procesados en digestores convencionales de tipo continuo, que periódicamente reciben carga y entregan por desalojo efluente ya digerido. El tiempo de operación continua de estos equipos es bastante largo y requiere un mínimo de atención al momento de cargarlos, como es el evitar introducir elementos extraños tales como arena, piedra, metal, plásticos o cualquier otro tipo de material lento o imposible de digerir. Luego de unos cuatro o cinco años se debe detener su funcionamiento para hacer una limpieza general y retirar sedimentos indigeridos.

Buscando un tipo de digestor ideal, se llegó al concepto de digestor de Segunda y Tercera generación, siendo los clásicos modelos Hindú o Chino, los de la primera.

Este nuevo modelo de digestor retiene la materia de origen vegetal, que normalmente tiende a flotar, dentro de las zonas de máxima actividad bacteriana como son la inferior y la de sobrenadante intermedia, para que las bacterias tengan tiempo de atacar, hidrolizar y procesar efectivamente el material en descomposición; al mismo tiempo permite que los gases y el material parcialmente degradado sigan el recorrido del proceso normal dentro del digestor.

- El Digestor de Segunda Generación divide al convencional en dos cámaras, una de ellas a un nivel inferior del resto del digestor. Utiliza compartimentos en ferrocemento o mampostería, espaciados adecuadamente para retener los materiales y las partículas sólidas grandes, pero permite el paso del gas y los líquidos. A este modelo se puede adicionar hasta un 25% de carga de origen vegetal sin que se atasque o paralice la operación.
- El Digestor de Tercera Generación modifica radicalmente al de tipo Hindú tradicional, aunque sigue los lineamientos de esta escuela. Ha logrado una eficiencia de trabajo en forma continua que permite cargarlo con toda clase de materiales, hasta un 50 o 60% de materia de origen vegetal mezclada con excrementos, empleando una sola unidad que trabaja en forma de digestor continuo.

Instalaciones Industriales

Las instalaciones industriales de producción de biogás emplean tanques de metal que sirven para almacenar la materia orgánica y el biogás por separado. Este tipo de planta, debido al gran volumen de materia orgánica

que necesita para garantizar la producción de biogás y la cantidad de biofertilizante que se obtiene, se diseña con grandes estanques de recolección y almacenamiento contruidos de ladrillo u hormigón. Con el objetivo de lograr su mejor funcionamiento se usan sistemas de bombeo para mover el material orgánico de los estanques de recolección hacia los biodigestores, y el biofertilizante de los digestores hacia los tanques de almacenamiento. También se utilizan sistemas de compresión en los tanques de almacenamiento de biogás con vistas a lograr que éste llegue hasta el último consumidor.

Para evitar los malos olores se usan filtros que separan el gas sulfhídrico del biogás, además de utilizarse válvulas de corte y seguridad y tuberías para unir todo el sistema y hacerlo funcionar según las normas para este tipo de instalación. La tendencia mundial en el desarrollo de los biodigestores es lograr disminuir los costos y aumentar la vida útil de estas instalaciones, con el objetivo de llegar a la mayor cantidad de usuarios de esta tecnología.

2.7.2 Aspectos comparativos de los diferentes tipos de biodigestores

Los aspectos relevantes para la elección del biodigestor adecuado para la producción de biogás están determinados por las cantidades necesarias de éste, el tipo de materia orgánica, el tiempo de retención hidráulica y las cantidades disponibles. En las Tablas 11 y 12 se muestran las diferentes características de los biodigestores según el tipo de tecnología utilizada. En la Tabla 11 se hace la comparación entre el biodigestor de domo flotante y el biodigestor de domo fijo, que son los biodigestores rurales de larga vida útil más usados. En la Tabla 12 se hace una comparación general entre

diferentes tipos de biodigestores que pueden ser usados con fines de baja y alta producción de biogás.

Domo flotante	Domo fijo
Capital de inversión es alto.	El capital invertido por unidad de metro cúbico de biogás es bajo.
La campana de acero es frecuente y necesita ser reemplazada después de unos pocos años debido al efecto de la corrosión.	La campana de acero no es requerida.
El costo de mantenimiento es relativamente alto.	Al no existir partes móviles el costo de mantenimiento es relativamente bajo
La vida útil del biodigestor se proyecta para 15 años.	Debido al uso de hormigón y piedra en su construcción, el tiempo de vida es mayor
La campana flotante no permite el uso de espacio para otros propósitos.	Como la unidad es una estructura subterránea, el espacio sobre ella puede ser usado para otros propósitos.
El efecto de bajas temperaturas en el ambiente es mayor.	El efecto de la temperatura es menor ya que el suelo funciona como un aislante térmico.
Es adecuado para estiércol animal y residuos humanos. Otro tipo de materiales orgánicos podrían atascar la entrada al reactor.	Puede ser fácilmente adaptado o modificado para funcionar con otros materiales junto al estiércol.

Domo flotante	Domo fijo
El suministro de gas está a una presión constante.	El suministro de gas se encuentra a una presión variable que puede causar una ligera reducción en la eficiencia para las aplicaciones del gas. En la operación de máquinas diesel es necesario el uso de reguladores de presión en las tuberías.
La construcción del digestor puede ser realizada por albañiles pero la construcción de la campana requiere cierto nivel técnico.	La construcción de la porción del domo de la unidad es un trabajo para personal calificado, necesitándose el entrenamiento adecuado de los albañiles.
La localización de defectos en la campana y su reparación son fáciles.	La localización de defectos en el domo y sus reparaciones son dificultosas.
Requiere trabajo de excavación relativamente bajo	Requiere más trabajo de excavación.
En áreas donde se tienen altos niveles de agua, plantas horizontales pueden ser excavadas.	La construcción de la planta se dificulta en áreas con altos niveles de agua.
Puede ser modificado para proporcionarle un sistema de agitación manual que disminuya el tiempo de retención hidráulico.	Los métodos de agitación manual son menos efectivos ya que consisten en la agitación con cañas en la salida del bioabono, para transmitir el movimiento hasta el reactor.

Tabla 11. Aspectos comparativos entre el biodigestor de domo flotante y domo fijo. Modificado de [22].

Tipo	Sistema de digestión	Tiempo de retención (días)	Vida útil (años)	Inversión	Costo de operación	Finalidad
Domo flotante (hindú)	Desplazamiento vertical	30-60	15 (tanque) 5-8 (campana)	Alta	Medio	Biogás y fertilizantes
Domo fijo (chino)	Desplazamiento vertical	45-90	20	Media	Bajo	Biogás y fertilizantes
Estructura flexible	Desplazamiento horizontal	30-60	2	Baja	Bajo	Biogás y fertilizantes
Cúpula de polietileno	Desplazamiento vertical	45-90	20 (tanque) 10 (cúpula)	Media	Bajo	Biogás y fertilizantes
Alta velocidad	Desplazamiento vertical u horizontal	15-20	10	Muy alta	Medio	Biogás, tratamientos de residuos agroindustriales y fertilizantes
Industrial	Desplazamiento vertical u horizontal	15-20	20	Muy alta	Alto	Biogás, tratamiento de residuos industriales y agroindustriales, fertilizantes

Tabla 12. Aspectos comparativos de los biodigestores.

3. Adecuación del biogás para celdas de combustible

Al ser el biogás una mezcla heterogénea de gases y partículas en suspensión, muchos de los cuales resultan nocivos para el correcto funcionamiento de las celdas de combustible, se requiere una adecuación especial, de acuerdo con el tipo de celda de combustible. En la Tabla 13 se muestran los niveles de tolerancia permisibles a determinados compuestos, por parte de las celdas de combustible. En la Figura 37 se muestra el proceso necesario para la adecuación del biogás para alimentar la celda de combustible.

Es importante resaltar que en la actualidad, los “stacks” de celdas de combustible, traen consigo los sistemas de adecuación para su funcionamiento con gas natural, así que, con un apropiado tratamiento del biogás y teniendo en cuenta que el componente fundamental de ambos es el metano y el dióxido de carbono, se puede conseguir la alimentación para las celdas de combustible de baja temperatura, sin tener que añadir las etapas de reformado del gas natural y de la purificación del hidrógeno.

3.1 Remoción de azufre

El azufre se presenta en el biogás, en forma de ácido sulfhídrico. Éste, es altamente corrosivo y tóxico, responsable de los malos olores, y su presencia desgasta la vida útil de las tuberías y demás instalaciones del proceso de biodigestión, siendo especialmente dañino para las celdas de combustible, pues ataca directamente el electrolito y los electrodos [14]. Para su remoción son utilizados, métodos físicos, químicos y biológicos, siendo muchas veces

necesaria su combinación, para conseguir los niveles aceptables. Estos métodos se basan en la absorción, reducción o biofiltración [14,23].

Los niveles mínimos de azufre soportados por los diferentes tipos de celdas, son mostrados en la Tabla 13.

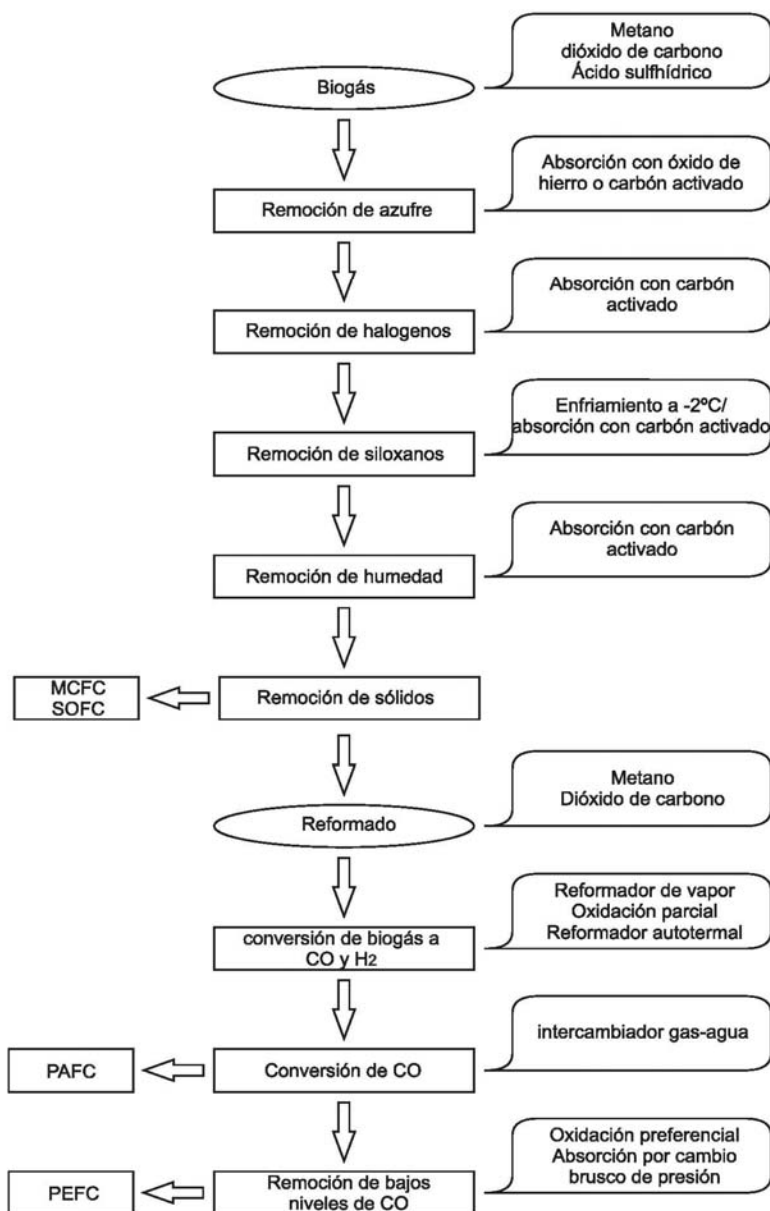


Figura 37. Proceso de adecuación del biogás. Tomado de [24].

Impureza	PEMFC		PAFC		MCFC		SOFC	
	Efecto	nivel	Efecto	Nivel	Efecto	Nivel	efecto	nivel
CO	Envenenamiento del catalizador	10ppm	Envenenamiento del catalizador	1%	Combustible	—	Combustible	—
CO ₂	Envenenamiento del catalizador	n.d.	disolvente	—	Disolvente (esencialmente en el cátodo)	18.4% en el aire, 67% en O ₂	Disolvente	—
H ₂ S	Envenenamiento del catalizador	n.d.	Envenenamiento del catalizador	20ppm	Envenenamiento	<1ppm	Envenenamiento	<1ppm
COS	Envenenamiento del catalizador	n.d.	Envenenamiento del catalizador	50ppm ⁷	Envenenamiento	<1ppm	—	—
NH ₃	Envenenamiento (probablemente en la membrana)	n.d.	Envenenamiento del electrolito	0.2%	Relativamente inofensivo	1%	Relativamente inofensivo	0,5%
HCL y otros halógenos	Envenenamiento	n.d.	n.d.	(NH ₄)H ₂ PO ₄ ⁸	Envenenamiento	0.1ppm	Envenenamiento	0,1%
siloxanos	Envenenamiento del catalizador	n.d.	Envenenamiento del catalizador	n.d.	Probablemente Envenenamiento	n.d.	Envenenamiento en el ánodo	n.d.
otros	—	—	—	—	Envenenamiento	0,2ppm H ₂ Se, 0,1ppm As	—	—

Tabla 13. Tipos, efecto y cantidades máximas de impurezas en las celdas de combustible. Tomado de [24].

⁷ Contenido de azufre total

⁸ En el electrolito

3.1.1 Desulfuración biológica

Es el método más usado actualmente y su eficacia está dada para concentraciones superiores a 300mg/Nm³. El tratamiento consiste en la absorción del ácido sulfhídrico en agua, para su posterior reducción biológica. Microorganismos de las especies *Thiobacillus* y *Sulfolobus* son omnipresentes en los procesos biológicos y, por lo tanto, no tienen que ser inoculados especialmente, para la degradación. Presenta como beneficio adicional sobre otras tecnologías, la carencia de contaminantes secundarios, costos de operación generalmente bajos, altas eficiencias de degradación, biomasa inmovilizada de vida larga y seguridad intrínseca del sistema [15,23].

3.1.2 Precipitación de sulfuro

Para la fijación del azufre, iones de Fe²⁺, en la forma de cloruro ferroso, o iones de Fe³⁺, en forma de cloruro férrico, admiten los sulfatos, lo que conduce a la precipitación estable de hierro (II), sulfuro y azufre, que permanecen en los residuos.



Para la precipitación de sulfuro sólo es necesaria la adición de un tanque de mezclado y una bomba dosificadora al sistema, sin embargo, las sales de hierro necesarias para el proceso son costosas y deben ser constantemente administradas [15,25].

3.1.3 Absorción con óxidos de hierro

Consiste en la circulación del biogás por una torre de desulfuración, en donde se encuentran pellets de hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) u óxido de hierro (Fe_2O_3), siendo el hidróxido de hierro el preferido para este proceso y su mayor campo de aplicación es aquel donde se necesita una absorción total del ácido sulfhídrico. El proceso sigue las siguientes reacciones [25]:

Para el hidróxido de hierro:



Para el óxido de hierro:



Siendo la reacción total, siguiendo el proceso de Claus [25]:



El sólido puede ser puro o soportado sobre sólido inerte poroso y de elevada área superficial (denominados esponjas) y las condiciones de operación incluyen moderadas temperaturas (35°C) en un ambiente alcalino. Ambas impiden que se pierda el agua de hidratación del sorbente sólido: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que son las únicas formas cristalinas del óxido férrico útiles para la absorción regenerativa [5]. En la Figura 38 se ilustra el proceso de absorción con óxidos de hierro.

3.1.4 Absorción con carbón activado

Las moléculas de ácido sulfhídrico pueden ser absorbidas en una superficie con carbón activado si el biogás está libre de oxígeno y la concentración es media o alta. Sin embargo, la eficiencia de este método no es suficiente. Por lo tanto, el carbón acostumbra a ser impregnado con catalizadores para aumentar la eficiencia del proceso [15].

La impregnación con yoduro de potasio (KI), en proporciones de 1% a 5% en peso, son razonables, sólo ante la presencia de oxígeno y agua. Otro catalizador que acostumbra a usarse es el permanganato de potasio (KMnO_4).

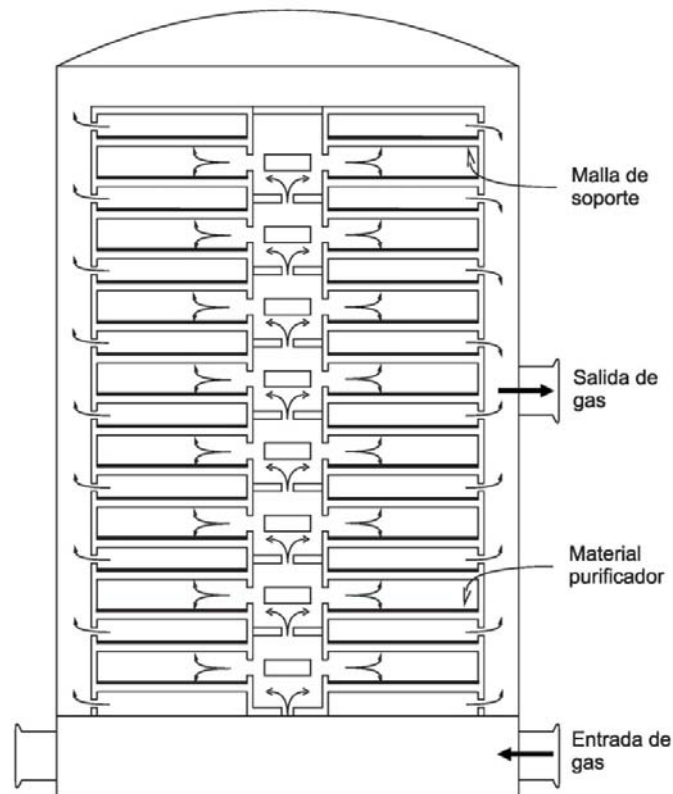


Figura 38. Torre de desulfuración con óxidos de hierro. Tomado de [25].

3.1.5 Unión química con zinc

Otra forma de remover el ácido sulfhídrico del biogás, consiste en hacerlo pasar a través de cartuchos de óxido de zinc (ZnO). Este método de desulfuración alcanza eficiencias relativamente altas, lográndose reducir la concentración de impurezas hasta $1\text{mg}/\text{Nm}^3$, alcanzándose, en casos especiales, reducciones de hasta $0,005\text{mg}/\text{Nm}^3$ [5]. El proceso está dado por:



El azufre sigue químicamente adherido en el interior del cartucho, que tiene que ser sustituido de vez en cuando. Incluso sulfuro de carbonilo (COS) y mercaptanos pueden quitarse con óxido de zinc, cuando ambos están hidrolizados previamente para H_2S . Este método es viable para ser aplicado en pequeñas plantas de producción de biogás de origen agrícola [15]. Es importante tener en cuenta que la eficiencia del proceso se da para temperaturas entre los 600°C y 700°C , ya que para temperaturas mayores a 800°C el Zn se gasifica, y para temperaturas menores a 600°C , no se consigue la completa conversión del ácido sulfhídrico debido a lenta difusión en el sólido de éste [25].

3.2 Remoción de Halógenos

Las concentraciones de hidrocarburos halogenados no son muy frecuentes en la fermentación anaerobia de residuos agrícolas, siendo más comunes en la de los vertederos y de las aguas residuales. Los efectos corrosivos de los hidrocarburos halogenados resultan nocivos para las tuberías, las piezas metálicas y las celdas de combustible, siendo necesaria la determinación o no de su presencia, en las plantas de producción agrícola de biogás, en virtud de los residuos comúnmente

utilizados [26]. Para su remoción se presuriza el gas en presencia de carbón activado.

3.3 Remoción de siloxanos

Los siloxanos son un grupo de compuestos gaseosos que contienen silicona, oxígeno y grupos metilo. Son utilizados en la manufactura de productos de higiene y generalmente no se encuentran presentes en el biogás producto de la digestión de residuos agrícolas como la biomasa vegetal y las excretas de ganados [27, 28]. Su origen se da en virtud de las siliconas contenidas en los productos antes mencionados, presentes en los vertederos y en las aguas residuales, mediante procesos físicos y químicos [29].

Para su remoción son usados sistemas de filtros biológicos, reducción con carbón activado, absorción con gel de silicio o enfriamiento del biogás a -2°C .

3.4 Remoción de la humedad

Dependiendo del tipo de celda a utilizar, es necesario reducir los niveles de humedad en el biogás. Así, para celdas de tipo MCFC resulta necesaria la mezcla de metano y vapor de agua, en proporciones determinadas por las características de operación específicas del modelo utilizado.

El proceso de remoción de la humedad es llevado a cabo en la mayoría de los casos mediante la absorción con SiO_2 , aunque también es muy utilizado el carbón activado y los tamices moleculares. Para procesos continuos, un mínimo de 2 absorbentes son necesarios. Combinándose

métodos por presurización y temperatura. A escales industriales se acostumbra a utilizarse glicol y trietilenglicol.

Para un buen secado, la adsorción sólo con carbón activado es un procedimiento adecuado. Además, el carbón activado no sólo separa el agua, sino también otros rastros de impurezas el biogás.

3.5 Conversión de biogás a hidrógeno

Las celdas de combustible de tipo ácido fosfórico (PAFC) o de membrana de intercambio protónico (PEMFC) funcionan a partir de hidrógeno. Para alimentar las celdas de combustible a partir de biogás, se necesita la conversión del biogás a hidrógeno. Los métodos más utilizados para este fin son:

- Reformado con vapor de agua (WSR)
- Reformado por oxidación preferencial (POX)
- Reformado autotérmico (ATR)

3.5.1 Reformado con vapor de agua (WSR)

Es el método más utilizado para el reformado de biogás y de gas natural. Consiste en la ruptura de la molécula de metano con vapor de agua, en presencia de un catalizador. La reacción del proceso está dada en la ecuación (3.9):



El proceso es endotérmico. Se necesitan temperaturas alrededor de los 1200K y presiones bajas (30bar-40bar) y los catalizadores más efectivos son los compuestos de níquel. Aunque la estequiometría de la reacción

solamente requiere 1 mol de H₂O por mol de CH₄, se incorpora un exceso de H₂O (usualmente 2.5-5.0) para reducir la formación de carbón. La conversión de CH₄ a la salida del reformador está en el orden 90-92% y la composición de la mezcla se acerca a la que predice el equilibrio termodinámico. A la salida del reformador primario se coloca un segundo reformador autotérmico en el que 8-10% del CH₄ no convertido reacciona con oxígeno en la parte superior del tubo. La composición del gas se equilibra con un catalizador de Ni colocado en la zona de combustión [30].

3.5.2 Reformado por oxidación parcial (POX)

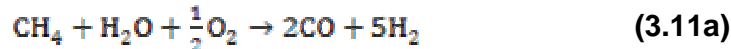
En este método de reformado, el biogás se hace reaccionar, bajo atmósfera controlada con el oxígeno del aire, para producir dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno. Las reacciones para este reformado se presentan en la ecuación (3.10).



Este tipo de procesos son exotérmicos. Los catalizadores más utilizados poseen óxido de níquel o cobre, con contenidos pequeños de metales noble (Ej. NiO/ZrO₂, NiO/Al₂O₃/CaO, Cu/Pd/SiO₂); el soporte es monolítico, con alta resistencia térmica [28].

3.5.3 Reformado autotérmico (ATR)

La reforma autotérmica es la combinación del método de reformado con vapor y del método de oxidación parcial. Estos sistemas pueden ser muy productivos, aparte de rápidos y compactos, ya que la reacción de oxidación parcial exotérmica puede suministrar el calor necesario para el reformado con vapor de agua. Las reacciones que se producen en este proceso son [29]:



Las condiciones operativas, empleando un catalizador de níquel, son: presión entre 20 y 30 atm y temperaturas entre 800 y 1000°C [31].

3.6 Purificación del hidrógeno

Para la alimentación de la celda de combustible tipo PAFC con el hidrógeno reformado, se necesita un proceso de purificación tal que mantenga los índices de CO por debajo del 1%. El proceso más utilizado consiste en el intercambiador gas-agua. La reacción que se lleva a cabo es:



La aplicación en una celda de combustible tipo PEM, requiere que el H₂ contenga menos de 10 ppm de CO [24] ya que este gas se adsorbe en el electrodo de Pt disminuyendo su eficiencia. Independientemente de que materia prima se emplee para producir H₂, la etapa de purificación es objeto hoy día de intensas investigaciones en todo el mundo ya que su resolución facilitaría la penetración en el mercado de las PEM en fuentes móviles. En las plantas de amoniaco, que necesitan una corriente de H₂ con menos de 3000 ppm de CO, el proceso de purificación ya visto consiste en dos reactores de conversión de CO (de alta y baja temperatura), un absorbente de CO₂ y un metanador. Sin embargo este proceso no permite reducir el contenido de CO a menos de 30 ppm. Además el metanador, último reactor de este proceso, opera a temperatura de 350-400°C lo que lo hace inadecuado desde el punto de

vista del balance energético del proceso en su conjunto (se debe tener en cuenta que la celda de combustible PEM opera en el rango 60-100°C).

Para la purificación del hidrógeno, se usan comúnmente métodos físicos y químicos, consistiendo los primeros en absorción a altas presiones (PSA) y los segundos en la oxidación preferencial (PROX).

4. Proceso de generación de energía eléctrica

Para la Generación de Energía Eléctrica por medio del biogás producido por biodigestores, debidamente tratado, las celdas de combustible se constituyen en un instrumento ideal para tal fin debido al gran contenido de hidrógeno en el biogás.

A continuación se describirá la teoría de las celdas de combustible, su funcionamiento ideal y real, y los diferentes tipos de celdas.

4.1 Celdas de combustible

En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad y calor combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga puesto que viene continuamente alimentada por el gas combustible y oxidante. Las celdas de combustible no producen contaminación y el único subproducto que genera es agua 100% pura [24].

4.1.1 Principios Básicos de las celdas de Combustible de Hidrógeno

La operación básica de las celdas de combustible de hidrógeno es extremadamente simple. La primera demostración de una celda de combustible fue realizada por el investigador y científico William Grove en 1839, utilizando el experimento que se ilustra en la Figuras 39 y 40. En la Figura 39, el agua se electroliza con el hidrógeno y el oxígeno, pasando

por ella una corriente eléctrica. En la Figura 40, la batería es reemplazada por un amperímetro, pasando una corriente pequeña. La electrolisis se invierte (síntesis), el hidrógeno y el oxígeno se recombinan, produciendo una pequeña corriente [32].

Nótese que las flechas en la Figura 40 representan el flujo de electrones negativos de (-) a (+) (por lo tanto muestra el flujo de una corriente negativa).

Otra forma de entender el funcionamiento de la celda de combustible es diciendo que el hidrógeno es “quemado” o combustionado en una simple reacción:

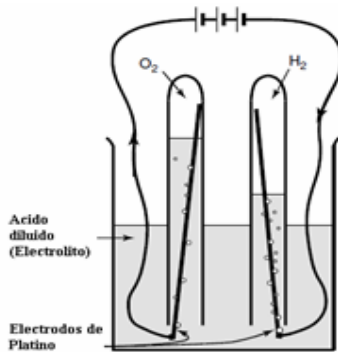
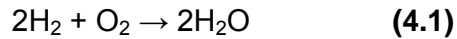


Figura 39. Electrólisis del agua. Tomado de [32].

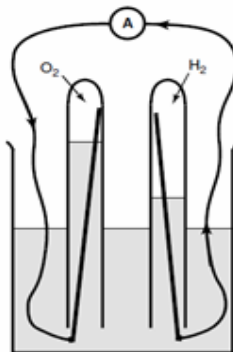


Figura 40. Un pequeño flujo de corriente eléctrica. El hidrógeno y el oxígeno son recombinados. Tomado de [32].

Sin embargo, en lugar de liberar energía en forma de calor, se produce energía eléctrica.

El experimento mostrado en las Figuras 39 y 40 es una demostración razonable de los principios básicos de las celdas de combustible, aunque la corriente producida es muy pequeña. Las principales razones de producir una corriente muy pequeña son:

- Pequeña área de contacto entre el gas, el electrodo, y el electrolito (básicamente en un pequeño anillo donde el electrodo emerge del electrolito).
- Gran distancia entre los electrodos – el electrolito se resiste al flujo de corriente eléctrica.

Para superar estos problemas, los electrodos suelen hacerse planos, en una fina capa como se ilustra en la Figura 41. La estructura del electrodo es porosa para que tanto el electrolito desde un lado con el gas desde el otro, lo puedan atravesar dando el máximo contacto entre los electrodos, el electrolito y el gas.

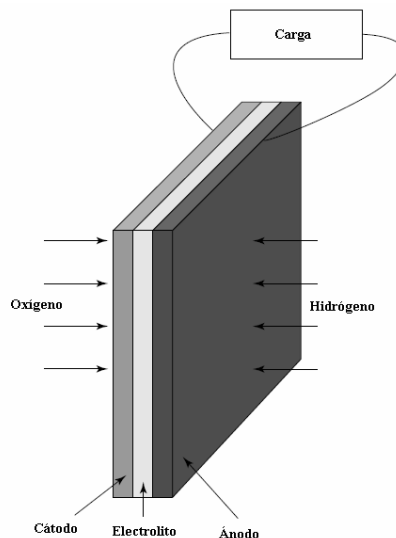
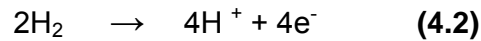


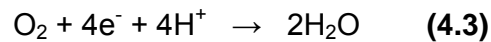
Figura 41. Cátodo-Electrolito-Ánodo, Construcción básica de una celda de combustible. Tomado de [32].

Sin embargo, para entender cómo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno produce una corriente eléctrica, se deben considerar las distintas reacciones que tiene lugar en cada electrodo. Estas varían para las distintas celdas de combustible según el tipo de electrolito.

En el ánodo de una celda de combustible que utiliza un electrolito ácido, el gas hidrógeno se ioniza, produciendo electrones y creando iones H^+ (o protones).



Esta reacción libera energía. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones provenientes del circuito externo, y con los iones H^+ provenientes del electrolito, para formar agua.



Para que estas reacciones sean continuas, los electrones que se producen en el ánodo deben pasar por un circuito eléctrico hacia el cátodo. Además los iones de H^+ deben pasar por el electrolito. Un ácido es un líquido con iones libres de H^+ sirviendo muy bien para este propósito como conductor iónico e impidiendo el paso de electrones. Algunos polímeros también son buenos conductores de iones de H^+ los cuales son llamados “membranas de intercambio de protones”, debido a que los iones H^+ también son protones. Comparando las ecuaciones 4.2 y 4.3 se puede ver que las dos moléculas de hidrógeno son necesarias para cada molécula de oxígeno si el sistema se quiere mantener en equilibrio. Cabe señalar que el electrolito solo debe permitir el paso de iones H^+ y no de electrones. De lo contrario, los electrones se pasarían por el electrolito provocando pérdidas.

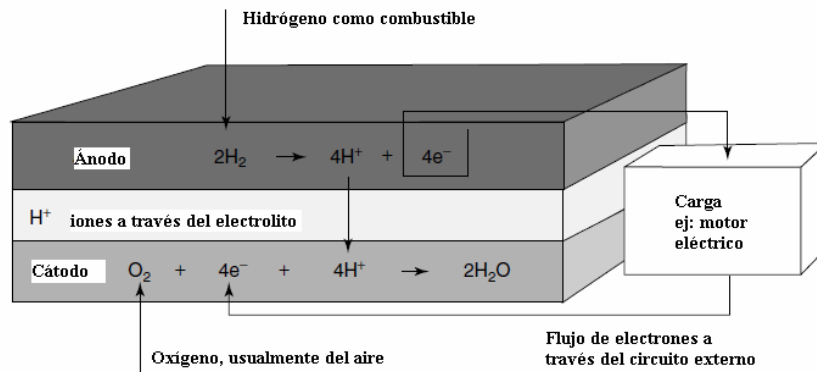


Figura 42. Reacciones en el electrodo y flujo de electrones en una celda de combustible de electrolito ácido. Tomado de [32].

4.1.2 Límites de Corriente

En el ánodo, el hidrógeno reacciona, liberando energía. Sin embargo, sólo porque la energía es liberada, eso no significa que la reacción avanza a un ritmo ilimitado. La reacción tiene una forma “clásica” mostrada en la Figura 43 [32].

Aunque la energía es liberada, la “energía de activación” debe ser suministrada para conseguir el “pico de energía”. Si la probabilidad de una molécula de tener suficiente energía es baja, entonces la reacción es lenta. Excepto en temperaturas muy altas tal como ocurre en las reacciones de las celdas de combustible.

Las tres principales formas de hacer frente a las reacciones lentas son:

- El uso de catalizadores,
- La elevación de temperatura,
- El incremento del área del electrodo.

Las dos primeras pueden aplicarse a cualquier reacción química. Sin embargo, la tercera es un caso especial para las celdas de combustible ya que la velocidad de la reacción será proporcional al área del electrodo. De hecho, el área del electrodo es muy importante en el rendimiento de una celda de combustible, en el diseño es normalmente citada en términos de corriente *per cm²*.

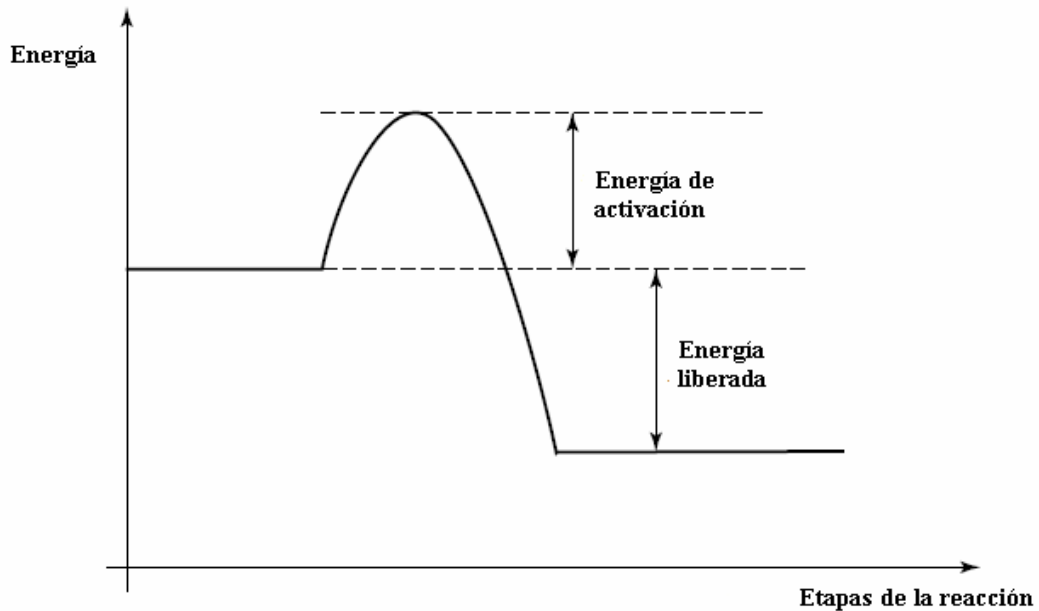


Figura 43. Diagrama clásico de energía para una simple reacción química exotérmica. Tomado de [32].

Sin embargo, el área exterior (largo x ancho) no es el único problema. Como anteriormente se ha mencionado, el electrodo se fabrica altamente poroso. Para aumentar la superficie efectiva. Las celdas de combustible actuales tienen micro-estructuras que les dan superficies cientos o miles de veces su área exterior. El diseño y la fabricación microestructural de un electrodo es muy importante, por tanto, las celdas de combustible. Además de las consideraciones de superficie, se debe tener en cuenta el catalizador y las temperaturas elevadas en ambientes corrosivos [32].

4.1.3 Conexión de las celdas en serie – la placa bipolar

La tensión de una celda de combustible es muy pequeña, aproximadamente 0,7V cuando se aprovecha su corriente útil. Esto significa que para aumentar la tensión hay que conectar las celdas en serie. La combinación de celdas en serie es conocida como “stack”. La manera más obvia para hacer esto es simplemente conectando el borde de cada ánodo al cátodo de la celda siguiente, como en la Figura 44 (por simplicidad, este diagrama ignora los problemas de suministro de gas a los electrodos).

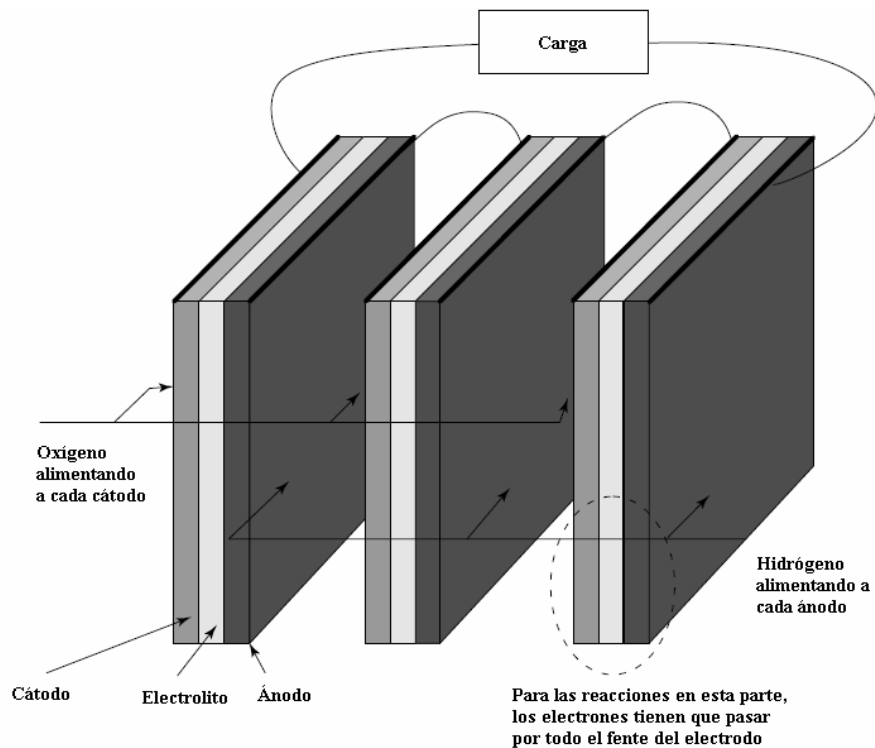


Figura 44. Conexión simple de tres celdas en serie. Tomado de [32].

El problema con este método es que el flujo de electrones tiene que pasar por todo el frente de los electrodos hasta llegar al borde de conexión. Los electrodos pueden ser buenos conductores, pero si cada celda está operando alrededor de 0,7V, una pequeña caída de tensión es

significativa. Si el flujo de corriente es demasiado bajo, este método no se usa [32].

Un mejor método para interconectar las celdas es usar una 'placa bipolar'. Esta conecta toda la superficie del ánodo de una celda al cátodo de la siguiente celda (de aquí 'bipolar'); al mismo tiempo la placa bipolar sirve como un medio de suministro de oxígeno a los cátodos y gas combustible a los ánodos. Aunque se realice una buena conexión eléctrica entre los dos electrodos, los dos suministros de gas deben estar estrictamente separados. El método de conexión de una sola celda, cubriendo toda la superficie de los electrodos, suministrando al mismo tiempo hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo, se muestra en la Figura 45 [32].

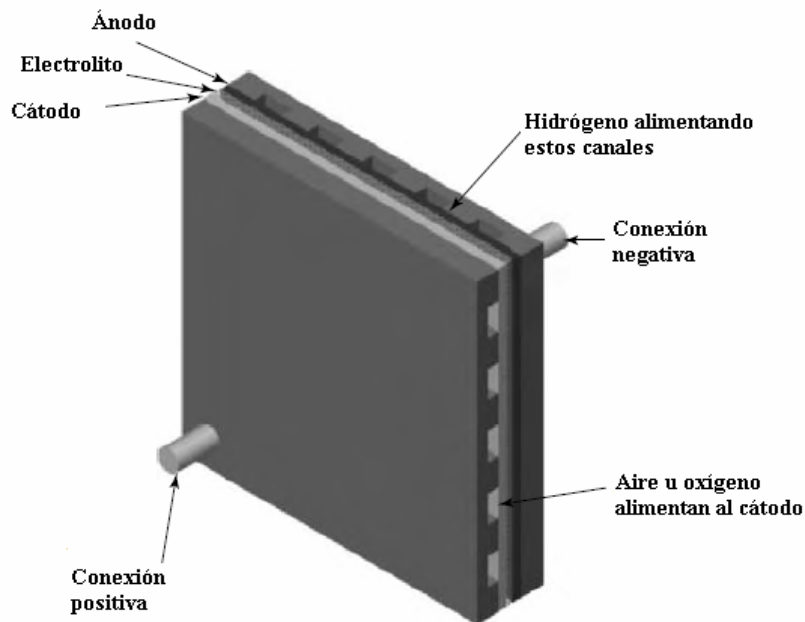


Figura 45. Monocelda con placas bipolares. Tomado de [32].

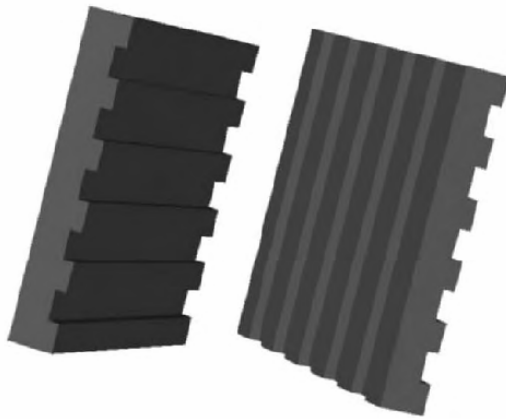


Figura 46. Dos placas bipolares de diseño simple. Tomado de [32].

4.1.4 Abastecimiento de gas y refrigeración

La configuración mostrada en la Figura 47 nos muestra la conexión básica de la placa bipolar. Sin embargo, el problema del abastecimiento del gas y evitar las fugas significa hacer del diseño algo complejo.

Los electrodos al ser porosos (para permitir el paso del gas), permiten que el gas pueda salirse por sus bordes. Debido a esto los electrodos deben estar sellados como se muestra en la Figura 48.

La unión de los dispositivos mostrados en la figura 4.11 forma el 'stack' de celdas tal como se muestra en las Figuras 47 y 49.

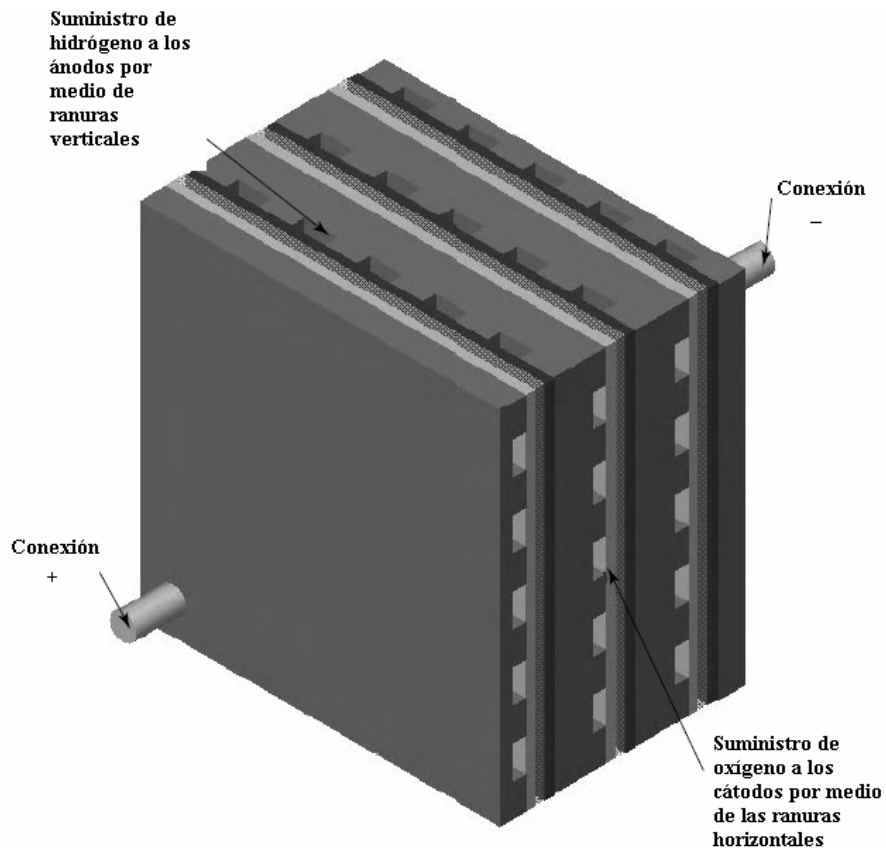


Figura 47. Stack de tres celdas con placas bipolares. Tomado de [32].

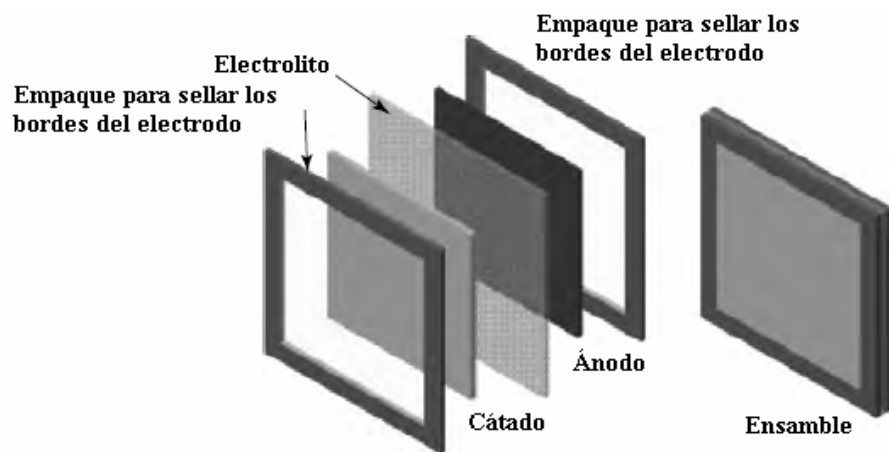


Figura 48. Construcción del ánodo/electrolito/cátodo con los bordes sellados. Tomado de [32].

El combustible y el oxígeno se pueden suministrar a los electrodos usando colectores como se muestra en la Figura 49 y ensamblándolas como en la Figura 50. Debido a los sellos en los bordes de los electrodos, el hidrógeno sólo puede entrar en contacto con el ánodo cuando es suministrado verticalmente por medio del “stack” de las celdas. Así mismo, el oxígeno u aire se debe suministrar horizontalmente a través del “stack” para poder hacer contacto con los cátodos, y no tocar los bordes de los ánodos. La Figura 47 no cumple con esto ya que sus electrodos no están sellados [32].

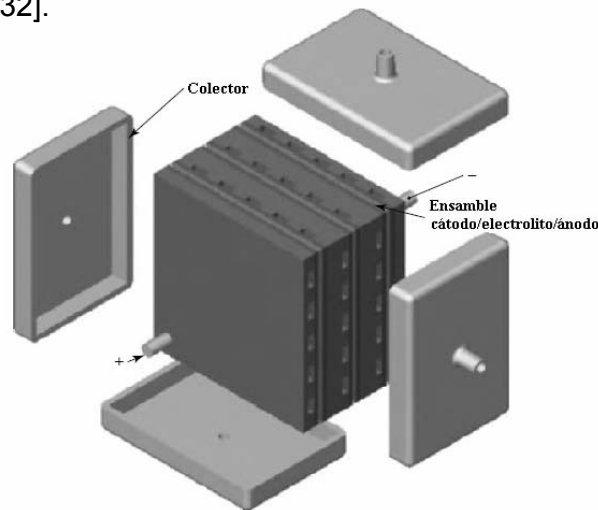


Figura 49. Stack de tres celdas, con colector externo. A diferencia de la figura 47, los electrodos ahora tienen bordes sellados. Tomado de [32].

La configuración de las Figuras 49 y 50 son usadas en algunos sistemas. Es llamado *colector externo*. Teniendo la ventaja de ser muy sencillo. Sin embargo tiene dos desventajas. La primera es que se le dificulta la refrigeración del sistema. Las celdas de combustible están lejos de ser 100% eficientes considerando las cantidades de energía en forma de calor que la generación de energía eléctrica produce. Es claro que para los sistemas mostrados en la Figura 49 y 50 suministrar un flujo para la refrigeración de la celda es algo complicado. En la práctica, este tipo de celdas es refrigerado por el paso de aire sobre el cátodo. Esto significa que el flujo del aire se tiene que suministrar a una tasa más alta que la

normalmente es exigida por la celda de combustible; algunas veces es suficiente para refrigerar la celda, pero las pérdidas de energía son muy altas. La segunda desventaja es que si el empaque alrededor de los bordes del electrodo no presiona uniformemente en el punto donde está el canal, el empaque no presionara firmemente sobre el electrodo. Lo que dará como resultado un incremento de las probabilidades de fuga de los gases reactantes.

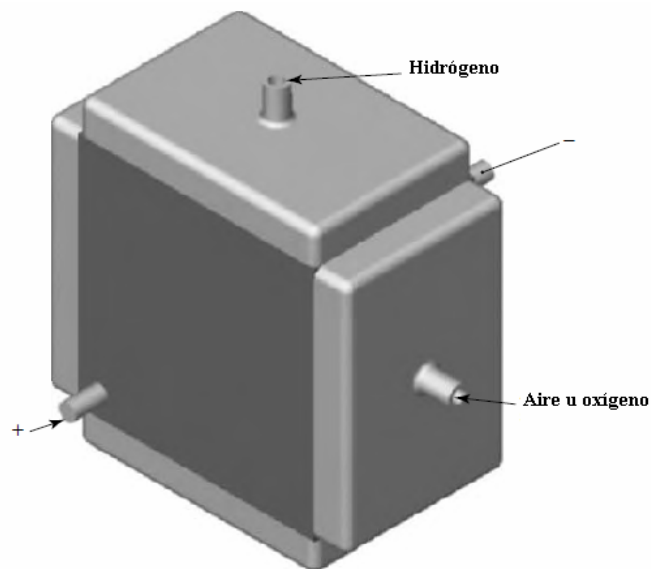


Figura 50. Stack de celdas con colector externo. Este sistema no tiene refrigeración. Tomado de [32].

Una configuración muy común requiere de una placa bipolar más compleja (Figura 51). Las placas son más anchas en relación a los electrodos, tienen canales o conductos extras que permiten el flujo de combustible y aire a través de la celda y de la superficie de los electrodos. Este tipo de configuración es llamada de *colector interno* y da como resultado una apariencia de bloque. Allí, el suministro de los gases reactivos y las conexiones de los terminales positivo y negativo se encuentran en los extremos.

Las placas bipolares con colectores internos que pueden ser refrigeradas de varias formas. La forma más sencilla es hacer canales angostos en las placas para conducir aire o agua refrigerante a través de ellas. Alternativamente, se pueden construir canales a lo largo de la longitud de la celda, la disposición para este sistema es el mostrado en la Figura 51. Hay una gran variedad de métodos de refrigeración los cuales dependen del tipo de celda [32].

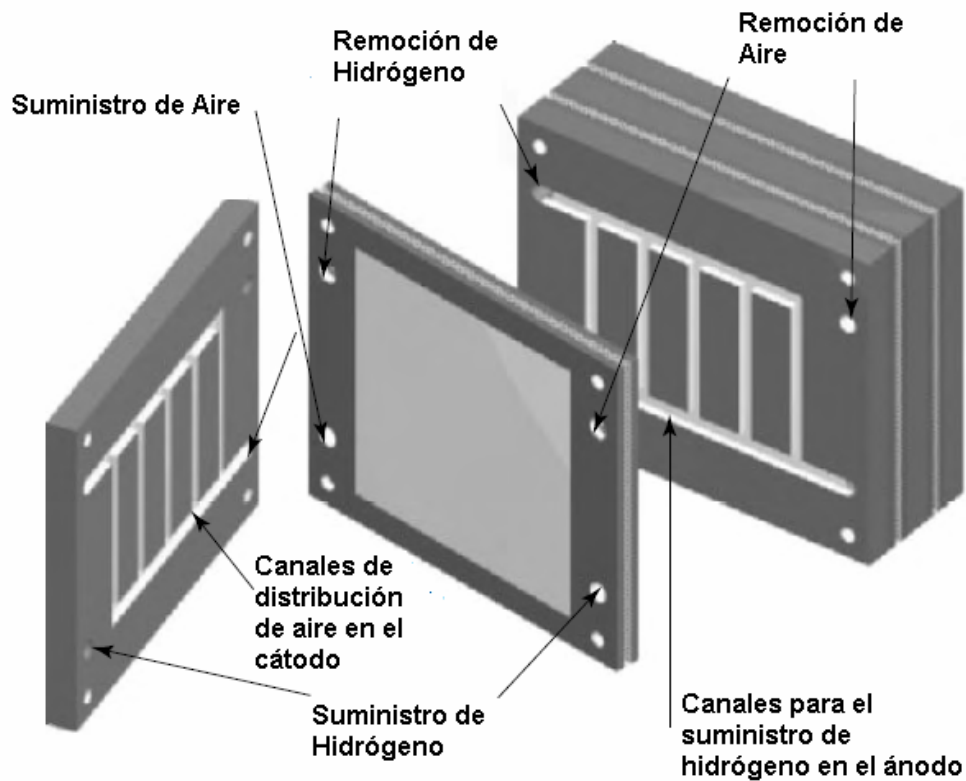


Figura 51. Colector interno. Tomado de [32].

Las placas bipolares y los materiales que las componen suelen ser un tema bastante complejo en las celdas de combustible. El grafito por ejemplo, es comúnmente utilizado, pero trabajar con este material es difícil debido a su fragilidad. El acero también puede ser utilizado, pero se corroe en algunos tipos de celdas de combustible. Materiales cerámicos

han sido utilizados en celdas de altas temperaturas. La placa bipolar influye en el costo de la celda de combustible.

Los fabricantes de celdas de combustible se deben enfrentar a uno de los más grandes problemas, las filtraciones. Si es hidrógeno el flujo que atraviesa una celda de combustible con placas bipolares en configuración de colector interno, las posibilidades de escape de gas son grandes. El gas debe pasar por los bordes de los electrodos porosos, de modo que cada borde de cada electrodo es una posible vía de escape. Hay que tener también mucho cuidado con el total de la celda ya que cualquier agujero en el electrolito podrá producir una grave fuga [32].

4.2 Funcionamiento de las celdas de combustible

El funcionamiento de las celdas de combustible es afectado por las condiciones de operación y por las relaciones entre la química y la termodinámica. Entender el impacto de variables como la temperatura, la presión y los componentes de los gases en su rendimiento, permite el desarrollo de las celdas de combustible, optimizando su diseño y mejorando los procesos.

El primer paso para entender la operación de una celda de combustible es definir su funcionamiento ideal. Una vez se define su funcionamiento, las pérdidas derivadas del comportamiento no ideal se pueden calcular y de esta manera describir su operación real [7].

4.2.1 Energía Libre de Gibbs y Potencial de Nernst en las celdas

El máximo trabajo eléctrico (W_{el}) obtenible en la operación de una celda de combustible a temperatura y presión constante sí está dado por el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (4.4)$$

donde n es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de faraday (96,487 coulombs/g-mol electrón), y E es la diferencia de potencial ideal de la celda.

El cambio de la energía libre de Gibbs también está dado en términos termodinámicos por la siguiente función:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.5)$$

Donde ΔH es el cambio de entalpía y ΔS es el cambio de entropía. La energía térmica total disponible es ΔH . La energía libre disponible es equivalente al cambio de entalpía menos $T\Delta S$ que representa la energía disponible resultante del cambio de entropía dentro del sistema.

La cantidad de calor producida por la operación reversible es $T\Delta S$. Las reacciones en la celda que tienen entropía negativa generan calor (oxidación de hidrógeno), mientras que los cambios positivos de entropía (oxidación directa de carbono) pueden absorber calor de su entorno si la generación de calor irreversible es menor que la absorción de calor reversible.

En la celda la reacción general es:



Donde A, B, C, D son los elementos en la reacción y α , β , c , δ son constantes de proporción de los elementos a los que multiplican.

El estado normal del cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción está dada por:

$$\Delta G^{\circ} = c \underline{G}_C^{\circ} + \delta \underline{G}_D^{\circ} - \alpha \underline{G}_A^{\circ} - \beta \underline{G}_B^{\circ} \quad (4.7)$$

Donde \underline{G}_i° es la fracción molar de la energía libre de Gibbs para los elementos i , a temperatura T . El potencial puede ser calculado de la capacidad calorífica (C_p) de los elementos involucrados, como función de T y para los valores de ΔS° y

ΔH° a la temperatura de referencia, usualmente 298°K . Experimentalmente, la capacidad de calor de un elemento, como función de T , se puede expresar como:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (4.8)$$

Donde a , b y c son constantes experimentales. La entalpía específica para cualquier elemento presente durante la reacción está dada por:

$$\underline{H}_i = \underline{H}_i^{\circ} + \int_{298}^T C_{p_i} dT \quad (4.9)$$

y, a presión constante, la entropía específica a temperatura T está dada por:

$$S_i = S_i^o + \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT \quad (4.10)$$

Entonces:

$$\Delta H = \sum_i n_i H_i \Big|_{out} - \sum_i n_i H_i \Big|_{in} \quad (4.11)$$

$$\Delta S = \sum_i n_i S_i \Big|_{out} - \sum_i n_i S_i \Big|_{in} \quad (4.12)$$

El coeficiente a, b, y c, como también H^o y S^o , están disponibles en tablas normalizadas, y pueden ser usadas para calcular ΔH y ΔS . De estos valores es posible calcular ΔG y E a temperatura T.

En lugar de usar los coeficientes a, b y c se utilizan tablas, ejemplo de esto son las Tablas Termodinámicas [33] que dan los valores de C_p , ΔH , ΔS y ΔG sobre un rango de temperaturas para todos los elementos presentes en la reacción.

El cambio de la energía libre de Gibbs de una reacción puede ser expresada por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{f_C^c f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (4.13)$$

donde ΔG^o es el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción a presión normalizada (1atm) y temperatura T, y f_i es la actividad del elemento i. Sustituyendo la ecuación 4.4 en la 4.13 se tiene la relación:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_A^\alpha f_B^\beta}{f_C^c f_D^\delta} \quad (4.14)$$

O más general

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod [\text{actividad del reactante}]}{\prod [\text{actividad del producto}]} \quad (4.15)$$

Esta es la forma general de la ecuación de Nernst. El potencial reversible de una celda de combustible a temperatura T, E° , es calculado para ΔG° de la reacción de la celda a esta temperatura.

Las celdas de combustible generalmente operan a bajas presiones, suficiente para que la actividad pueda ser aproximada a la presión parcial [7].

4.2.2 Funcionamiento Ideal

El potencial de Nerst, E, da la idea del potencial de circuito abierto de la celda de combustible. Este potencial establece el límite superior o el máximo rendimiento que puede lograr la celda de combustible. En la Tabla 14 se muestran las diferentes reacciones para cada tipo de celda de combustible. En la Tabla 15 se muestran las correspondientes ecuaciones de Nerst.

Celda de combustible	Reacción en el Ánodo	Reacción en el Cátodo
Electrolito Polimérico y Ácido Fosfórico	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkalina	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Carbonatos Fundidos	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Sólidos de Óxido	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

CO - monóxido de carbono e⁻ - electrón H₂O - agua
CO₂ - dióxido de carbono H⁺ - ion hidrógeno O₂ - oxígeno
CO₃²⁻ - ion carbonato H₂ - hidrógeno OH⁻ - ion hidróxido

Tabla 14. Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible. Tomado de [7].

Reacciones de la celda *	Ecuación de Nernst
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(a)} \rightarrow H_2O + CO_{2(c)}$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}(P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^{\circ} + (RT/8F) \ln [P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

(a) - ánodo P - presión del gas
(c) - cátodo R - constante universal del gas
E - potencial de equilibrio T - temperatura (absoluta)
F - Constante de Faraday

*Reacciones de las celdas obtenidas en el ánodo y el cátodo, estas relaciones se muestran en la tabla 4.1

Tabla 15. Reacciones en la celda de combustible y su correspondiente ecuación de Nernst. Tomado de [7].

La ecuación de Nernst establece la relación entre el potencial ideal normalizado (E^o) de la reacción de la celda y el potencial ideal de equilibrio (E) a diferentes presiones parciales de los reactantes y los productos. En la reacción global de la celda, el potencial se incrementa

con el aumento en la presión parcial (concentración) de los reactantes y una disminución en la presión parcial de los productos. Por ejemplo, para la reacción del hidrógeno, el potencial ideal de la celda a una determinada temperatura puede ser incrementada por el aumento en la presión de los reactantes, y aumenta el rendimiento de las celdas de combustible [7].

La reacción de H_2 y O_2 produce H_2O . Cuando el contenido de carbón del combustible reacciona en el ánodo se produce CO_2 . Para las celdas MCFC, el CO_2 es requerido en la reacción en el cátodo para mantener constante la concentración de carbonato en el electrolito. Esto se debe a que el CO_2 se produce en el ánodo y se consume en el cátodo en las MCFC, y las concentraciones en el ánodo y cátodo no necesariamente son iguales. El CO_2 a presión parcial está presente para ambos electrodos en la segunda ecuación de Nernst mostrada en la Tabla 15.

El potencial ideal normalizado (E^0) a 298°K para una celda con combustible H_2 y O_2 como reactante es de 1,229V con agua líquida como producto u 1,18V con vapor de agua como producto. Este valor es mostrado en la mayoría de libros de química [25] como el potencial de oxidación del H_2 . El potencial es el cambio en la energía libre de Gibbs que resulta de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno. La diferencia entre 1,2289V y 1,18V representa el cambio de la energía libre de Gibbs de la vaporización de agua a condiciones normalizadas.

La Figura 52 muestra la relación del potencial E y la temperatura de la celda. La figura muestra el potencial al aumentar la temperatura en las celdas, el potencial ideal corresponde a una reacción donde el agua como producto se encuentra en estado gaseoso (ejemplo: E^0 es 1,18 V) [7].

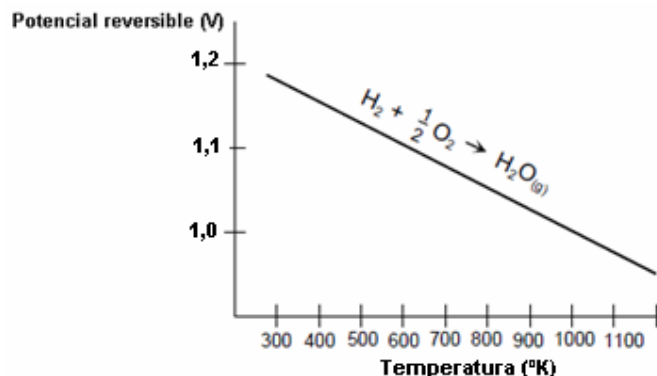


Figura 52. H₂/O₂ Potencial ideal de la celda de combustible como una función de la temperatura. Tomado de [7].

El impacto de la temperatura en la tensión ideal, E, para la oxidación de hidrógeno se muestra en la Tabla 16 para varios tipos de celdas de combustible. Cada caso asume como base que los productos están en estado gaseoso [7].

Temperatura	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Tipo de celda		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Tensión ideal	1,18	1,17	1,16	1,14	1,03	0,99	0,91

Tabla 16. Tensión ideal como una función de la temperatura de la celda. Tomado de [7].

La tensión de circuito abierto de una celda de combustible está fuertemente influenciada por la concentración de los reactantes. El máximo potencial ideal ocurre cuando los reactantes en el ánodo y el cátodo se encuentran en estado puro. En un sistema con suministro de aire (o si el gas combustible en el ánodo es diferente a hidrógeno seco y puro), el potencial de la celda puede disminuir. Igualmente ocurre cuando la concentración de los reactantes en la entrada y la salida se disminuye. La reducción en la presión parcial de la ecuación de Nernst conduce a

que se reduzca la tensión de circuito abierto, normalmente de 250mV para las celdas de alta temperatura [7].

El funcionamiento ideal de una celda de combustible depende de las reacciones electroquímicas que ocurren entre los diferentes combustibles y el oxígeno, como se muestra en las Tablas 14 y 15. Las celdas de combustible de baja temperatura (PEMFC, AFC, y PAFC) requieren de electrocatalizadores de metales nobles para lograr pocas variaciones en las reacciones del ánodo y el cátodo, aceptando solamente H_2 como combustible. Con las celdas de combustible de altas temperaturas (MCFC y SOFC), los requerimientos de catalizadores son menores, y las posibilidades de variedad de combustibles son mayores. El monóxido de carbono genera envenenamiento a los metales nobles del ánodo por lo tanto se utilizan catalizadores de platino (Pt) en celdas de combustible de baja temperatura, en las celdas de combustible de altas temperaturas (temperaturas de operación de $300^\circ C$ o mayores) se utilizan catalizadores de metales no-nobles como el níquel (Ni) [7].

El H_2 , CO y CH_4 mostrados en la Tabla 14 experimentan potencialmente oxidación directa en el ánodo. En la actualidad, la oxidación electroquímica directa del CO y CH_4 normalmente representa una pequeña parte de la oxidación total de estos gases. Es común que en la práctica al analizar un sistema se asuma que el H_2 es el combustible más oxidable, producido por reacciones de CO y CH_4 , en equilibrio, con H_2O mediante el vapor de agua y las reacciones en el reformado de vapor, respectivamente.

Los factores que explican por qué la oxidación directa rara vez es la principal vía de reacción en la mayoría de celdas de combustible son:

- La fuerza motriz para la oxidación en el ánodo de CO y CH_4 es más baja que la oxidación de hidrógeno, como se refleja en el aumento de la tensión de circuito abierto de la oxidación de hidrógeno.

- La cinética de la oxidación del hidrógeno en el ánodo es significativamente más rápida que la oxidación del CO y CH₄.
- Hay mucha más superficie disponible para el reformado en un catalizador y los cambios en las reacciones para la oxidación electroquímica se presentan en tres fases limitadas, en el área del ánodo.
- La transferencia de masa del CO, CH₄, en las tres fases limitadas y a través de los poros del ánodo es diez veces más lenta que la del hidrógeno, teniendo un impacto más significativo en la concentración por polarización.

Sin embargo, la oxidación directa puede ser importante bajo ciertas condiciones. La degradación que un ánodo soporta por la oxidación directa se puede dar por el impacto del prerreformado que la celda requiera.

El H₂ se puede producir a partir de CO y CH₄. La temperatura y los catalizadores en las celdas SOFC y MCFC proporcionan el entorno adecuado para que la reacción de vapor de agua pueda producir H₂ y CO₂ a partir de CO y H₂O. Si solamente H₂ y CO son suministrados a las celdas de combustible, esto se conoce como reformado externo (ER) de la celda. En un reformado interno (IR), la reacción del reformado produce H₂ y CO a partir de CH₄ y H₂O en el interior de la celda. En algunas celdas con reformado interno, el reformado toma lugar en el ánodo mientras que en otras con reformado por medio de catalizador toma lugar en las proximidades del ánodo para provocar la reacción [7].

4.2.3 Balance de Energía

El balance de energía en las celdas de combustible está basado en la energía absorbida/liberada en los procesos (por ejemplo, potencia producida, reacciones, pérdidas de calor) que pueden ocurrir en la celda. Como resultado, el balance de energía varía para los diferentes tipos de celdas porque ocurren diferentes reacciones según su tipo.

En general, el balance de energía da como resultado que el flujo de entalpía de los reactantes que entran a la celda será igual al flujo de entalpía de los productos que salen de la celda más la suma de tres términos: (1) el calor neto generado por los procesos físicos y químicos dentro de la celda, (2) la potencia DC de salida para la celda y (3) las pérdidas de calor de la celda con sus alrededores.

Los componentes de entalpía en una base por masa están fácilmente disponibles de tablas [33]. El producto de la entalpía generalmente incluye el calor de formación (tomados de tablas). Un típico balance de energía determina la temperatura de salida de la celda conociendo la composición de los reactantes, la temperatura del flujo de alimentación, utilización de H₂ y O₂, la potencia de salida esperada, y un porcentaje de pérdidas de calor.

4.2.4 Eficiencia en la celda

La eficiencia térmica de un dispositivo de conversión de combustible es definido como la cantidad producida de energía útil en relación con el cambio de entalpía, ΔH , entre los productos y el flujo de alimentación.

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} \quad (4.16)$$

Convencionalmente, la energía química (combustible) es la primera convertida en calor, luego se convierte en energía mecánica, y luego puede ser convertida a energía eléctrica. Para las conversiones térmicas o mecánicas, se usa generalmente un motor térmico. Carnot demostró que la máxima eficiencia de un motor está limitada por la proporción de la temperatura absoluta en que el calor es rechazado y absorbido [7].

Las celdas de combustible convierten directamente la energía química en energía eléctrica. En el caso ideal de una conversión electroquímica, el cambio en la energía libre de Gibbs, (ΔG), de la reacción, está disponible como energía eléctrica útil a la temperatura de conversión. La eficiencia ideal de una celda de combustible, operando reversiblemente, es entonces:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (4.17)$$

La eficiencia más ampliamente utilizada de una celda de combustible está basada en los cambios en la energía libre normalizada para la reacción de la celda:



Dada por:

$$\Delta G_r^\circ = \underline{G}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ - \underline{G}_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2}\underline{G}_{\text{O}_2}^\circ \quad (4.19)$$

Donde el producto agua está en forma líquida. A condiciones estándar de 25°C (298°K) y a 1 atmósfera, la energía térmica (ΔH) en la reacción hidrógeno/oxígeno es 285.8 kJ/mol, y la energía libre disponible para trabajo útil es 273.1 kJ/mol. Así, la eficiencia de una celda de combustible

ideal operando reversiblemente con hidrógeno puro y oxígeno a condiciones estándar es:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (4.20)$$

Para otras reacciones electroquímicas, se aplican diferentes eficiencias ideales. Curiosamente para la oxidación electroquímica directa de carbón ΔG es más grande que ΔH , y en consecuencia la eficiencia ideal es ligeramente más grande que 100% cuando se usa la definición de eficiencia ideal [7].

Por conveniencia, la eficiencia de una celda de combustible actual es a menudo expresada en términos de la relación de la tensión de operación de la celda y de la tensión ideal. La tensión actual de la celda es menor que la tensión ideal porque hay pérdidas asociadas a la polarización y pérdidas óhmicas. La eficiencia térmica de una celda de combustible hidrógeno/oxígeno puede entonces ser escrita en términos de las tensiones actuales de la celda:

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia útil}}{(\Delta G/0.83)} = \frac{\text{Voltage}_{actual} \times \text{Corriente}}{\text{Voltage}_{ideal} \times \text{Corriente} \cdot 0.83} = \frac{(0.83)(V_{actual})}{E_{ideal}} \quad (4.21)$$

Como anteriormente se mencionó, la tensión ideal de una celda de combustible operando reversiblemente con hidrógeno puro y oxígeno a presión de 1 atm y 25°C es 1,229V. De esta manera, la eficiencia térmica de una celda de combustible actual operando a una tensión V_{celda} , basada en el mayor valor calorífico del hidrogeno, está dada por:

$$\eta = 0,83 \times V_{celda} / E_{ideal} = 0,83 \times V_{celda} / 1,229 = 0,675 \times V_{celda} \quad (4.22)$$

Se asume que el combustible se convierte completamente en la celda de combustible, como es común en la mayoría de los tipos de motores

térmicos. Esta eficiencia también es referida como la eficiencia de tensión. Sin embargo, en las celdas, el combustible no se convierte totalmente. Para llegar a una eficiencia neta, la eficiencia de tensión debe ser multiplicada por la utilización de combustible. Una excelente revisión del impacto de este fenómeno es provista por Winkler [35].

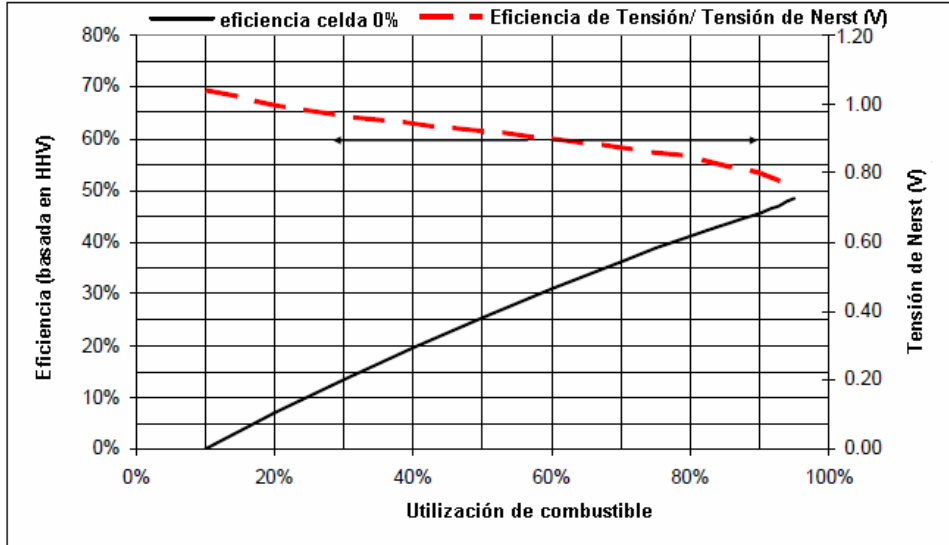


Figura 53. Efecto de la utilización del combustible en la eficiencia de la tensión y de la eficiencia en la celda para condiciones de operación típicas de la celda SOFC (800°C, 50% concentración inicial de hidrógeno). Tomado de [7].

Las actividades de los reactantes en el gas combustible disminuyen cuando la utilización sube y la tensión de la celda no puede ser superior que el menor potencial local en la celda. Estas consideraciones pueden limitar aun más la eficiencia. La Figura 53 muestra el impacto de la utilización de combustible en el voltaje de Nernst, la eficiencia de tensión, y la máxima eficiente de la celda para condiciones de operación típicas en SOFC (800°C, 50% concentración inicial de hidrógeno). La Figura 53 muestra la utilización del 90% del combustible, las caídas de voltaje de Nernst sobre 200mV. Como consecuencia, la máxima eficiencia de la celda no es 62%, como se predijo basado en el potencial ideal, sino de

54%. Por supuesto, los efectos de la operación de las celdas en la práctica reducen aun más la eficiencia. Estos efectos son menores cuando se opera a bajas temperaturas [7].

4.2.5 Funcionamiento real de las celdas de combustible

El potencial real de la celda es menor que el potencial ideal por consecuencia de los diferentes tipos de pérdidas irreversibles, como se muestra en la Figura 54. Estas pérdidas se deben en la parte eléctrica a la polarización, sobrepotencial o sobretensión aunque solamente las pérdidas ohmicas se comportan como una resistencia. Sin embargo múltiples fenómenos contribuyen a las pérdidas por irreversibilidad en las celdas de combustible, como son:

- Pérdidas por activación. Se derivan de la activación de energía en las reacciones electroquímicas en los electrodos. Estas pérdidas dependen de las reacciones realizadas, del material del electrocatalizador y su microestructura de las actividades de los reactantes (y también utilización), y de la disminución de la densidad de corriente.

- Pérdidas Óhmicas. Son causadas por la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, la resistencia electrónica en los electrodos, la corriente en los colectores e interconexiones, y la resistencia de contacto. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente, dependen de la selección del material y la geometría del “stack”, y de la temperatura.

- Pérdidas por transporte de masa. Es el resultado por las limitaciones en el transporte de masa de los reactantes y depende fuertemente de la densidad de corriente, de la actividad de los reactantes, y de la estructura del electrodo.

En el diagrama V-I, (especial para celdas de baja temperatura) los efectos de los tres tipos de pérdidas son fáciles de determinar, como se ilustra en la Figura 54.

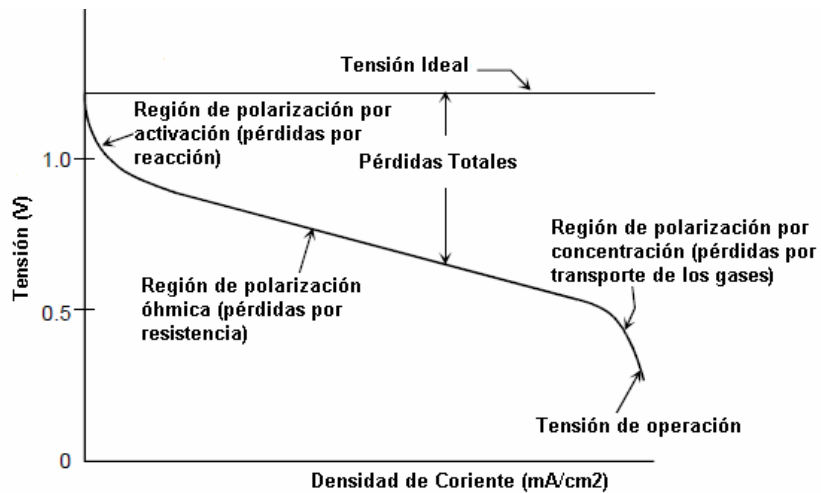


Figura 54. Características Ideal y Real de Tensión/Corriente en las celdas. Tomado de [7].

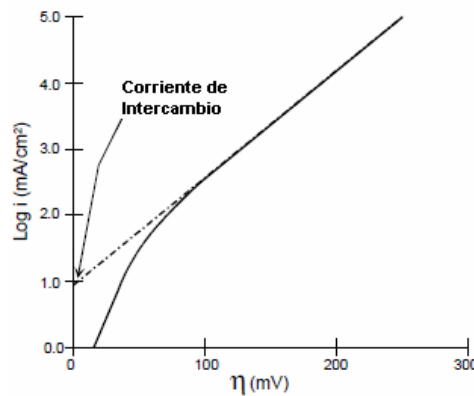


Figura 55. Ejemplo de gráfica de Tafel. Tomado de [7].

En las celdas de alta temperatura, las pérdidas por activación son menos significativas, (la curva en la grafica V-I está menos marcada). Las pérdidas por transporte tienen un papel más importante, la curva de transporte se mueve un poco hacia la izquierda [7].

Es común querer caracterizar todas las pérdidas en las celdas como una resistencia equivalente, pero solamente a las pérdidas óhmicas se las puede representar de esta manera. Las pérdidas óhmicas dependen solamente de la geometría de la celda, los materiales usados y la temperatura de operación. Las otras pérdidas dependen fuertemente de las concentraciones en los reactantes, los cambios en la operación y la utilización de combustible. Si se incluyen este tipo de pérdidas como una resistencia más se podrían presentar confusiones y mal interpretaciones [7].

Pérdidas por activación: Para que se produzca una reacción química o electroquímica, es necesario que los reactantes superen una barrera de energía, *la energía libre de activación*. La polarización de activación está directamente relacionada con la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos [7]. Para sobretensiones superiores a 0,1V, la potencia de activación puede describirse por la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (4.23)$$

Donde $a = (-2,3RT/\alpha nF)\log i_0$ y $b = 2,3RT/\alpha nF$, α es el coeficiente de transferencia e i_0 es la densidad de corriente de intercambio. El término b se denomina pendiente de Tafel y se obtiene de la gráfica de η como una función de $\log i$. La pendiente de Tafel para una reacción electroquímica está alrededor de 100mV/década a temperatura ambiente. Así, un incremento de 10 veces en la densidad de corriente causa un incremento de 100mV en la polarización por activación. Por otro lado, si la pendiente de Tafel es de solo de 50mV/decada, entonces el mismo incremento en la densidad de corriente produce un incremento de 50mV en la polarización por activación. Claramente existe un incentivo para desarrollar electrocatalizadores que produzcan una pendiente de Tafel pequeña para reacciones electroquímicas [7].

Polarización Óhmica: La resistencia interna de la celda provoca una caída de tensión de tipo resistivo. Este proceso incluye tanto la resistencia al flujo de electrones en los electrodos y al flujo de iones en el electrolito, como la resistencia de contacto debida a las finas capas de electrolito en los poros de los electrodos y viene dada por:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (4.24)$$

Donde i es la corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda que incluye la resistencia electrónica, iónica y de contacto.

$$R = R_{electrónica} + R_{iónica} + R_{contacto} \quad (4.25)$$

La resistencia electrónica se disminuye siempre que los electrodos estén constituidos por materiales altamente conductores así como reduciendo la separación entre los electrodos y mejorando la conductividad iónica del medio electrolito, lo cual se consigue con altas concentraciones o aumentando la temperatura de operación.

Pérdidas por transporte de masa: A medida que un reactante se va consumiendo por las reacciones electroquímicas en los electrodos, se establecen gradientes de concentración que limitan el transporte de masa y suponen una nueva barrera de energía que es necesario superar. El origen se puede encontrar en varios procesos: baja difusión de gas por pérdidas de presión en la estructura porosa de los electrodos, interferencias con las moléculas inertes, baja disolución de los reactantes o de los productos en el electrolito y baja difusión de los reactantes o de los productos para poder llegar o escapar del lugar de reacción, respectivamente.

La velocidad de transporte de masa hacia la superficie del electrodo, en muchos casos, puede ser descrita por la primera Ley de difusión de Fick, que relaciona la densidad de corriente con el gradiente de concentración [7].

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (4.26)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie reactiva, C_B es la concentración en el seno del electrolito, C_S es la concentración en la superficie del electrolito y δ es el espesor de la capa límite de difusión. La corriente límite (i_L) es una medida de la velocidad máxima a la que un reactivo puede ser suministrado a un electrodo, y ocurre cuando la concentración en la interface se anula ósea $C_S = 0$; por ejemplo:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (4.27)$$

Con una manipulación apropiada de las dos ecuaciones anteriores se llega a:

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (4.28)$$

La ecuación de Nernst para las especies reactivas en condiciones de equilibrio, o cuando no está fluyendo corriente es:

$$E_{i=0} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (4.29)$$

Cuando esta fluyendo corriente, la concentración en la superficie llega a ser menor que la concentración en el seno, y la ecuación de Nernst es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad (4.30)$$

La diferencia de potencial (ΔE) producida por un cambio de concentración en el electrodo se denomina polarización por concentración. La sobretensión por concentración en el electrodo viene dada por la diferencia entre el potencial del electrodo cuando opera con carga y cuando está en equilibrio.

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B} \quad (4.31)$$

Sustituyendo la ecuación 4.28 en 4.31, la polarización por concentración está dada por:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (4.32)$$

En este análisis de polarización por concentración, la polarización por activación se asume despreciable, esto es, la reacción por transferencia de carga tiene una densidad de corriente de intercambio tan alta que la polarización por activación es mucho menor que la polarización por concentración [7].

Disminuir la polarización por concentración es equivalente a aumentar la densidad de corriente límite, reduciendo el espesor de la capa de difusión de Nernst con la utilización de electrodos con una estructura porosa que permita la formación de capas de electrolito muy finas [32].

4.2.6 Tensión producida por las celdas

La tensión que adquiere la celda vendrá dado por la diferencia entre la tensión de equilibrio y las diferentes polarizaciones, las polarizaciones de activación se presentan tanto en el ánodo como en el cátodo, mientras que la polarización óhmica se presenta en ambos electrodos y en el electrolito, por lo tanto la tensión será:

$$V = E_e - (n_{\text{act}} + n_{\text{conc}} + n_{\text{ohm}})_{\text{ánodo}} - (n_{\text{act}} + n_{\text{conc}} + n_{\text{ohm}})_{\text{cátodo}} - (n_{\text{ohm}})_{\text{electrolito}}$$

(4.33)

A la vista de la ecuación puede entenderse que el objetivo principal en el desarrollo de las celdas de combustible se centra en minimizar la polarización de forma que V se aproxime lo más posible a E_e , actuando sobre:

- Parámetros de operación (presión, temperatura, composición de los gases, etc.)
- Mejorar el diseño de las estructuras de los electrodos.
- Aumentar la conductividad de los electrolitos
- Aumentar la estabilidad y durabilidad de los materiales y componentes de la celda.

4.2.7 Variables en el funcionamiento de las celdas de combustible

El funcionamiento de las celdas de combustible es afectado por variables de operación (ejemplo: temperatura, presión, composición del gas, utilización de reactivos, densidad de corriente), diseño de la celda y otros factores (impurezas, vida útil de la celda) que influyen en el potencial ideal de la celda y las pérdidas de tensión antes descritas.

Densidad de corriente: Los efectos en el funcionamiento al incrementar la densidad de corriente ya fueron nombrados, tales como las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración o transporte que ocurren cuando la corriente varía. La Figura 56 es una descripción simplificada de cómo estas pérdidas afectan el normal funcionamiento de las características tensión-corriente de la celda. Como se muestra inicialmente la corriente y la cinética lenta (pérdidas por activación) causan una disminución en la tensión de la celda. A densidades altas de corriente, se inhabilita en una gran medida la difusión de reactantes en los sitios de reacción (pérdidas por concentración) ya que la celda experimenta una sostenida disminución en el rendimiento debido a la falta de reactantes. Esto se puede asociar al problema de la difusión de las reacciones de los productos de la celda [7].

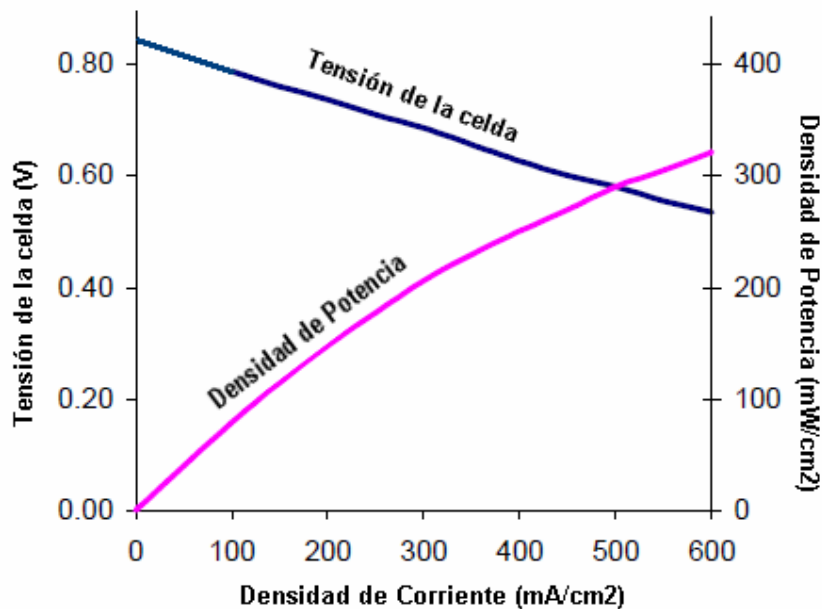


Figura 56. Relación Tensión/ Potencia. Tomado de [7].

Las pérdidas óhmicas predominan en el funcionamiento normal de las celdas. Estas pérdidas pueden ser expresadas como $i \cdot R$ donde i es la

corriente y R es la suma de todas las resistencias internas en la celda, ecuación 4.24. Como es evidente en esta ecuación, las pérdidas óhmicas y la variación de la tensión es una función directa de la corriente (densidad de corriente multiplicada por el área de la celda) [7].

La Figura 56 presenta los cambios más importantes en la selección del punto de operación. Parecería lógico diseñar las celdas de combustible para operar en la máxima densidad de potencia y a una alta densidad de corriente (parte derecha de la gráfica). Sin embargo, la operación en altas densidades de potencia podrá significar la operación en bajas tensiones o en baja eficiencia de la celda. La operación cerca al punto máximo de densidad de potencia puede causar inestabilidad en el control porque el sistema puede tener una tendencia a oscilar entre altas y bajas densidades de corriente en los alrededores del pico. Normalmente en la práctica la operación de la celda se encuentra el lado izquierdo donde el pico de densidad de potencia y el punto donde se produce un compromiso entre la operación a bajo costo (alta eficiencia de la celda que ocurre a una alta tensión/baja densidad de corriente) y bajo costo de capital (baja área en la celda que ocurre a baja tensión/alta densidad de corriente). En realidad escoger el punto preciso de operación depende de un complejo sistema de compensaciones, usualmente con los aportes de estudios del sistema que permite al diseñador tomar en cuenta los efectos de tensión de operación y densidad de corriente en el consumo de potencia, dimensionar el balance de componentes de la planta, cumplir con los requerimientos de rechazo de calor, y otras consideraciones en el diseño del sistema [7].

Es interesante observar que gracias a las características de las celdas se tiene un beneficio único, que ninguna otra tecnología de conversión de energía tiene: la eficiencia en la celda de combustible se incrementa a condiciones de carga parcial. Aunque otros componentes dentro del sistema de la celda operan a bajas eficiencias, como la carga del sistema

es reducida, la combinación de incrementar la eficiencia de la celda y soportar bajas eficiencias en sus componentes puede resultar en un fácil rastreo de la eficiencia total del sistema debido a que la carga es reducida. Esto es un contraste con muchas máquinas térmicas basadas en tecnologías de conversión de energía que típicamente experimentan una significativa disminución en la eficiencia a carga parcial [7].

Temperatura y Presión: Los efectos de la temperatura y presión en el potencial ideal de una celda de combustible se pueden analizar en base al cambio de la energía libre de Gibbs.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (4.34)$$

O

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (4.34)$$

El cambio de entropía en la reacción H_2/O_2 es negativa, el potencial reversible del H_2/O_2 en la celda decrece con el incremento de la temperatura ($0.84\text{mV}/^\circ\text{C}$, asumiendo la reacción de los productos como agua líquida). Para la misma reacción, el cambio de volumen es negativo; por consiguiente, el potencial reversible se incrementa con el aumento de la presión (con la raíz cuadrada de la presión, asumiendo que la presión es igual en ambos electrodos) [7].

Sin embargo, la temperatura tiene fuerte impacto sobre otros factores:

- Velocidad de reacción en los electrodos. Las reacciones en los electrodos siguen el comportamiento de Arrhenius. Como

consecuencia, estas pérdidas decrecen exponencialmente con el incremento de la temperatura. Si se aumenta la energía de activación mayor será el impacto de la temperatura.

- Pérdidas óhmicas. El impacto de la temperatura en la resistencia de la celda es diferente para cada tipo de material. Para los metales, normalmente la resistencia se incrementa con la temperatura, mientras que para los cerámicos la conductividad electrónica y iónica decrecen exponencialmente (forma-Arrhenius). Para los electrolitos líquidos, el impacto es limitado aunque el aumento de la temperatura pueden conducir a deshidratación de el electrolito (ejemplo: PEFC) y a pérdidas por conductividad. Como una regla empírica, para las celdas de alta temperatura, el efecto neto es una reducción significativa en la resistencia, mientras que para celdas de combustible de baja temperatura la incidencia en el funcionamiento es limitada.

Los procesos de transporte de masa no son fuertemente afectados por los cambios de temperatura dentro de la temperatura de operación típica y de la presión en la mayoría de los tipos de celdas de combustible.

El incremento en la presión de operación tiene grandes efectos en el funcionamiento de la celda si la presión parcial de reacción, la solubilidad del gas, y la transferencia de masa son aumentadas. En adición, las pérdidas del electrolito por evaporación son reducidas por el aumento de la presión de operación. Incrementar la presión puede tender a aumentar la eficiencia del sistema. Sin embargo, hay compromisos, tales como las tuberías más gruesas y gastos adicionales para la presurización. Los beneficios de aumentar la presión deben ser equilibrados contra el hardware y los problemas de materiales, como los costos de energía parasitaria. En particular, el aumento de las presiones aumenta los problemas en el material de las MCFC, las diferencias de presión deben

ser minimizadas para evitar las fugas de gas reactivo a través de los electrolitos y los bordes, y la alta presión favorece la deposición de carbono y el metano en la formación gas combustible [7].

Utilización de Reactantes y Composición de los Gases: La utilización del reactante y la composición del gas tiene un gran impacto sobre la eficiencia de la celda. Es evidente que a partir de las ecuaciones Nernst en la Tabla 17, que si el combustible y oxidante contienen altas presiones parciales de reactivos electroquímicos producirán un aumento en la tensión de la celda. La utilización (U) se refiere a la fracción del total de combustible y oxidante introducidos en la celda de combustible que reaccionan electroquímicamente. En una celda de combustible de baja temperatura, la determinación de la utilización de combustible es relativamente sencilla cuando el combustible es H₂, porque solamente el reactante está involucrado en la reacción electroquímica, ejemplo:

$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,consumido}}{H_{2,in}} \quad (4.35)$$

Donde H_{2,in} y H_{2,out} son las tasas de flujo de H₂ en la entrada y salida de la celda de combustible, respectivamente. Sin embargo, el hidrógeno puede ser consumido por otras vías diferentes, como por reacción química (es decir, con O₂ y componentes de la celda) y pérdidas a través de las fugas de la celda. Estas vías aumentan la aparente utilización de hidrógeno sin que contribuyan a la energía eléctrica producida por la celda de combustible. Un tipo similar de cálculo se utiliza para determinar la utilización del oxidante. Para el cátodo en celdas MCFC, dos gases reactantes, O₂ y CO₂, son utilizados en la reacción electroquímica. La utilización del oxidante debe basarse en la limitación de reactivo. Con frecuencia O₂, que es fácilmente disponible a partir del aire, está presente en exceso, y el CO₂ es la limitación de reactivo [7].

Una importante ventaja las celdas de combustible de alta temperatura como MCFC es su capacidad de utilizar las emisiones de CO como combustible. La oxidación anódica de CO en la operación de la MCFC es lenta en comparación con la oxidación anódica del H₂, por lo que la oxidación directa de las emisiones de CO no es favorecida. Sin embargo, el cambio en la reacción de vapor de agua es:



Alcanza el equilibrio rápidamente en la MCFC a temperaturas bajas como 650°C (1200F) para producir H₂. Como el H₂ se consume, la reacción es impulsada a la derecha porque ambos H₂O y el CO₂ se producen en cantidades iguales en la reacción anódica. Dado que el cambio de reacción, en la utilización de combustible de las MCFC puede exceder el valor de la utilización de H₂, sobre la base de la entrada en la concentración de H₂. Por ejemplo, para un ánodo con composición de gas de 34% H₂, 22% H₂O, CO 13%, 18% de CO₂, y 12% N₂, una utilización de combustible de 80% (es decir, equivalente al 110% la utilización de H₂) se puede lograr, aunque esto requeriría un 10% más de H₂ (un total de 37,6%) que está disponible en el combustible original. La elevada utilización de combustible es posible porque el cambio de reacción proporciona los recursos necesarios adicionales de H₂ que se oxida en el ánodo. En este caso, la utilización de combustible se define por:

$$U_f = \frac{H_{2,\text{consumido}}}{H_{2,\text{in}} + \text{CO}_{\text{in}}} \quad (4.37)$$

Donde el H₂ consumido proviene del H₂ de entrada (H_{2, in}) y del H₂ producido en la celda por el cambio de la reacción de vapor de agua (CO_{in}).

El MCFC proporciona un buen ejemplo para ilustrar la influencia de la medida de la utilización de reactante en el electrodo. La ecuación de

Nernst puede ser expresado en términos de la fracción molar de los gases (Xi), en la celda de combustible se tiene:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2, cathode} P^{1/2}}{X_{H_2O, anode} X_{CO_2, anode}} \quad (4.38)$$

Donde P es la presión del gas en la celda. El segundo término en el lado derecho de la Ecuación (4.38), es llamado término de Nernst que refleja el cambio en el potencial reversible en función del reactivo, la utilización, la composición del gas, y la presión. La Figura 57 ilustra el cambio en el potencial reversible de las celdas como una función de la utilización mediante la Ecuación (4.38).

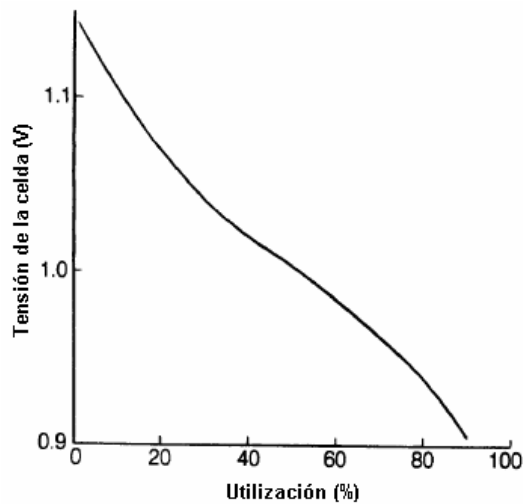


Figura 57. Variación del potencial reversible de la celda en función de la utilización del reactante. Tomado de [7].

4.3 Tipos de celdas de combustible

Los criterios más utilizados para clasificar las celdas de combustible son por la temperatura de operación y por el tipo de electrolito utilizado. Según

la temperatura que la celda maneje estas pueden ser de baja temperatura entre 50°C y 200°C, y de alta temperatura aquellas que operan entre 650°C y 1000°C [7,24,32,36].

A continuación se describen las celdas de acuerdo al tipo de electrolito utilizado que define condiciones de operación de la celda, como: características de los electrodos, temperatura de operación, y tipo de combustible.

Los tipos de celdas más utilizadas y desarrolladas según el tipo de electrolito son: las celdas de combustible de polímero sólido o también llamadas de membrana polimérica o membrana de intercambio protónico(Solid Polymer Fuel Cell, SPFC ó Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) las celdas de combustible de ácido fosfórico(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), las celdas de combustible de carbonato fundido(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) y las celdas de combustible de óxido sólido(Solid Oxid Fuel Cell, SOFC).

4.3.1 Celdas Membrana de Intercambio Protónico o de Electrolito Polimérico (PEMFC)

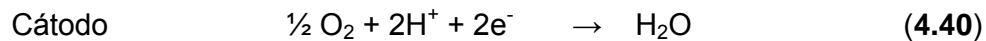
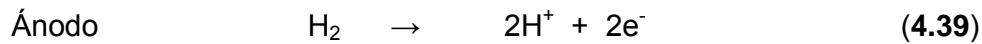
Se clasifica como celda de baja temperatura, a continuación se describirán sus principales características.

Diseño y Operación.

El tipo de electrolito utilizado en estas celdas es una membrana de intercambio iónico (polímeros de ácido sulfónico fluoratado o fluorosulfonadas) que es un excelente conductor de protones. Esta membrana es un aislante de los electrones y un excelente conductor de iones de hidrógeno.

El único líquido presente en estas celdas es el agua, con lo que los problemas de corrosión son mínimos. La membrana debe estar siempre hidratada con el fin de mantener una adecuada conductividad y transferencia iónica, por tal motivo es necesario evitar que el agua se evapore a mayor velocidad de la que se produce. Su temperatura de operación es de las más bajas, se encuentra entre los 50°C y 90°C, esto obliga a mantener una corriente muy rica en hidrógeno con mínimas cantidades de monóxido de carbono (CO) con el objeto de evitar el envenenamiento del catalizador generalmente platino (Pt), cuyas proporciones tanto en el ánodo como en el cátodo son superiores a las de las correspondientes para una celda de ácido fosfórico [32].

Las reacciones electroquímicas en los electrodos de las celdas de membranas poliméricas son:



El Hidrógeno como combustible o proveniente del combustible reformado se transforma en electrones y iones positivos de hidrógeno que van al electrolito. En el cátodo, el oxígeno se combina con los electrones y con los iones de hidrógeno provenientes del electrolito para formar agua. Como la temperatura de operación es baja, el agua no sale en forma de vapor sino en forma líquida y se retira de la celda aplicando un exceso en el flujo del oxidante.

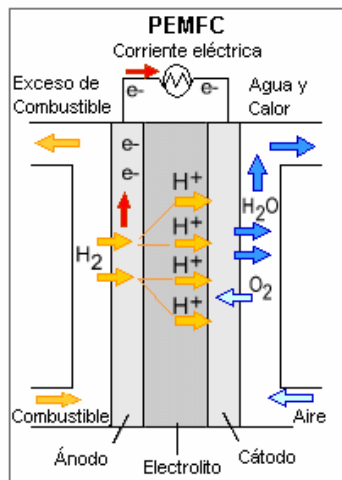


Figura 58. Celda de Membrana de Electrolito Polimérico. Tomado de [37].

Las condiciones Operativas de presión tanto para el oxígeno como para el aire pueden oscilar entre 1-8 atmósferas, no obstante el plantear presiones más altas arroja muy poca densidad de potencia particularmente con aire como reactante catódico.

Generalidades Técnicas

Estas celdas pueden emplear como combustible hidrocarburos reformados o metanol con un pretratamiento y aire como oxidante. Su baja temperatura de operación (entre 50°C y 90°C) permite un arranque instantáneo y no requiere aislamiento térmico para proteger el personal.

Se puede lograr eficiencias alrededor del 55% con una alta densidad de carga, el electrolito no es corrosivo pero sus gases requieren de cierta humidificación para ayudar a preservar la membrana, pero se debe tener cuidado con la presencia de gas líquido en exceso, pues obstaculiza el acceso fácil del gas dentro de la estructura porosa del electrodo, y la celda de combustible disminuye su rendimiento debido a las limitaciones de transporte de masa del gas oxidante. Originalmente las membranas fueron desarrolladas por Du Pont (Nafión) y hoy en día la producen varias

compañías siendo aun muy delgadas (50-200 μ m). El limite en la temperatura de operación de la celda es permitido por la estabilidad térmica y características de conductividad de la membrana polimérica que se utiliza como electrolito; con el Nafión es mejor no excederse en la temperatura de operación de 85°C pero con las nuevas clases de ionómeros desarrollados por la *Dow Chemical Company* y la *Hoescht* esta temperatura puede incrementarse entre 10 y 20° C más [7].

Contaminación (PEMFC)

La actividad catalítica del platino puede ser afectada por pequeñas cantidades de impurezas en el gas de alimentación, hasta el punto de parar las reacciones catalíticas. El azufre es uno de los compuestos que se deben eliminar así como el CO, el cual en pequeñas cantidades (>10ppm) puede ser suficiente para desactivar el catalizador. Esto hace que el sistema de reformado que se instale, para trabajar con combustibles como el biogás, gas natural o metanol, sea bastante complejo. Sin embargo hoy en día se está trabajando con catalizadores de platino-rutenio, el cual permite trabajar con niveles de concentración de CO de hasta 100 ppm. Otra forma como se puede mejorar en este aspecto es aumentando la temperatura de operación, pero esto hace que se vuelva más difícil la humedad requerida en las membranas poliméricas (30- 50%/o). La presencia de CO₂ en el gas de alimentación presenta también problemas, no porque sea un veneno para el catalizador sino, porque el CO₂ bloquea la difusión del hidrógeno hacia el ánodo [36].

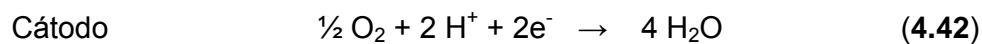
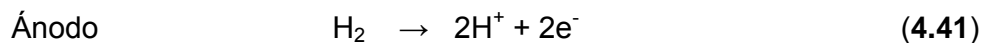
4.3.2 Celda de Combustible Ácido Fosfórico (PAFC)

Junto con la celda de electrolito polimérico se clasifica como celda de baja temperatura, sus principales características se describen a continuación.

Diseño y Operación.

El electrolito utilizado es ácido fosfórico líquido concentrado (H_3PO_4). Este ácido es almacenado en una matriz de carburo de silicio (SiC) reforzada con teflón, su temperatura de operación varía entre 150 y 200 °C. A temperaturas menores el ácido fosfórico es un mal conductor iónico y el envenenamiento del platino como electrocatalizador es más severo. La utilización del ácido concentrado (100 por ciento) minimiza la presión del vapor de agua, por lo que mantener el agua en la matriz no es complicado. Para los electrodos se emplean electrodos porosos con una pequeña cantidad de platino como catalizador en forma de platos tanto para el ánodo como para el cátodo.

Las reacciones en las celdas de ácido fosfórico involucran iones hidrógeno del ácido y los reactivos que se le suministran. En general las reacciones son muy similares a la celda de tipo ácido fosfórico y se llevan a cabo tanto en el ánodo como en el cátodo son:



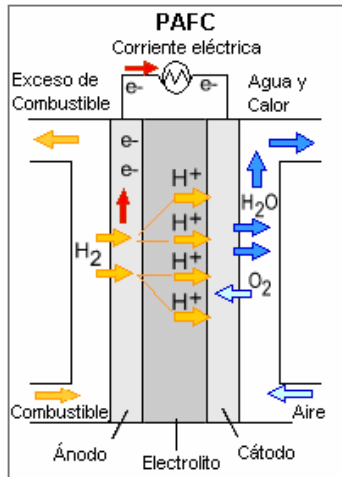


Figura 59. Celda de Ácido Fosfórico. Tomado de [37].

En el ánodo, la molécula de hidrógeno se divide en dos iones de hidrógeno (H^+) los cuales atraviesan el electrolito hacia el cátodo y los electrones van por el circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo, los iones de hidrógeno, el oxígeno y los electrones reaccionan para formar agua.

Después de muchas horas de operación, una pequeña cantidad de mililitros de ácido debe ser agregada a la celda y puede ser introducido con el combustible o con el oxidante.

El agua como producto de las reacciones es removida del lado del cátodo haciendo fluir en exceso algo de oxidante. Este procedimiento de remoción de agua requiere que el sistema opere a temperaturas alrededor de 190°C , porque a temperaturas menores al agua se disolverá en el electrolito y no podrá ser retirado como vapor, mientras que a temperaturas mayores el ácido empieza a descomponerse.

La mayoría de las compañías que investigan y trabajan con este tipo de celdas operan sus celdas en un rango de temperaturas $150\text{-}190$ grados y a presión atmosférica o ligeramente superior. En la mayoría de los casos los parámetros de operación son generalmente 200 grados de

temperatura y una presión de 8 atmósferas lo cual mejora los niveles de alcance en cuanto a potencia de salida se refiere (325 mA/cm^2 y 0.73 V . con hidrógeno reformado y aire como reactantes) [36].

Generalidades Técnicas.

A partir de 1960 los sistemas constituidos por celdas con este tipo de electrolito se consideran listos para ser empleados en aplicaciones puntuales. Se han realizado inversiones del orden de 300 millones de dólares con el propósito de desarrollar plantas de generación de energía tipo PAFC principalmente para tamaños que oscilan entre 1kW y 5MW.

El ácido fosfórico es el electrolito escogido por estos sistemas que utilizan electrolitos tipo ácido, siendo abastecidas por hidrógeno producido en un sistema externo de reformado que se encarga de procesar combustibles orgánicos tales como hidrocarburos (gas natural, biogás) y alcoholes (metanol o etanol) los cuales ejercen como reactantes anódicos [24].

Estos sistemas presentan las siguientes características técnicas del sistema, se encuentran entre otras:

- Rechazo del dióxido de carbono (CO_2).
- Tolerancia entre el 1 y 2% de CO en la corriente de alimentación, operando a una temperatura de 200 grados.
- Utilización en forma eficiente del calor desechado del stack de celdas para necesidades en el reformado o podría ser transferido a los alrededores o al agua producida dentro de la reacción principal induciéndole su condición de vapor.

El combustible reformado y el oxidante entran a las cámaras gaseosas anódica y catódica respectivamente, se disuelven en el electrolito y se difunden hasta los sitios de electrocatálisis ubicados en los electrodos porosos para difusión del gas [24].

Uno de los problemas iniciales que se encontraron en esta tecnología PAFC consistió en la cinética observada por la reacción de reducción del oxígeno ya que fue considerablemente lenta en relación con otros ácidos tales como el sulfúrico y el perclórico; sin embargo la elevación de la temperatura de operación por encima de 150 grados centígrados permitió obtener razonables ratas de cambio en la reducción. La causa de una cinética lenta por debajo de los 150 grados es que la adsorción de las moléculas de ácido fosfórico, inhibe la adsorción del oxígeno en un paso intermedio en la reducción de este. Por encima de los 150 grados se encuentra predominantemente en el estado polimérico como ácido fosfórico, siendo fuertemente ionizado y probablemente por el gran tamaño del anión de este ácido entonces la adsorción del anión es mínima [7].

Contaminación

Un problema padecido por el prototipo PAFC entre 1960 y 1980 consistió en el envenenamiento de hidrógeno por monóxido de carbono (CO) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) evidenciado en el reformado del combustible. Dado que el proceso incluye reformado de vapor y conversión, los niveles de CO fueron reducidos aproximadamente entre 1-2% a un nivel aproximado de 50 ppm en la unidad del hidro-desulfurizador.

Una ruptura marcada en la tecnología PAFC fue el descubrimiento de que el envenenamiento por CO era ampliamente inhibido por el incremento en la temperatura de operación. En una temperatura de operación por encima de los 180 grados el sistema PAFC es tolerante del CO en un

rango entre el 1-2‰. Sin embargo el nivel de sulfuro de hidrógeno tiene que estar necesariamente en ppm [36].

4.3.3 Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Se clasifica como celda de alta temperatura a continuación se describirán sus principales características.

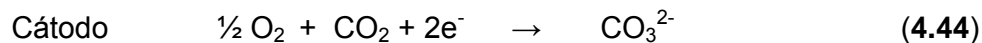
Diseño y Operación

Son un tipo de celda de combustible directa, que elimina los procesadores de combustible externos. Metano, el principal ingrediente del biogás o gas natural y vapor son convertidos en un gas rico en hidrógeno en el ánodo de regeneración o en la cámara de regeneración, la cual es parte de la celda de combustible. El electrolito es una sal fundida de carbonatos de litio y potasio (LiKCO_3) o una sal alcalina (NaOH) que es retenido en una matriz de cerámica aluminato de litio (LiAlO_2) que es porosa, aislante y químicamente inerte.

La distribución del electrolito dentro de la matriz debe ser homogénea para evitar la canalización del gas, lo cual genera un rápido deterioro del desempeño de la celda. A una temperatura de operación de 600°C los carbonatos forman una sal fundida altamente conductora y con iones carbonatos forman una conducción iónica. A altas temperaturas de operación en la MCFC, tanto en el ánodo (Ni con 10% de cromo) como en el cátodo (NiO con un recubrimiento de litio) son materiales adecuados como electrodos porosos, sin la necesidad de utilizar metales nobles como catalizadores los cuales son necesarios a menor temperatura. El intervalo de temperatura en el que opera está comprendido entre los

600°C y los 700°C, intervalo en el que la mezcla presenta una conductividad adecuada para los iones carbonato [32].

Para las celdas de carbonatos fundidos, en los electrodos suceden las dos siguientes reacciones:



El combustible gaseoso entra al ánodo, mezclado con vapor de agua, donde es reformado por la alta temperatura y una película de catalizador colocada antes de entrar en contacto con el electrodo. El reformador produce básicamente hidrógeno (H_2), CO_2 y trazas de CO . El agente oxidante (oxígeno del aire) entra en el cátodo donde se mezcla con el CO_2 . El proceso que ocurre en el ánodo involucra una reacción entre el hidrógeno y el ion carbonato, que proviene del electrolito, del cual se produce agua y dióxido de carbono y se liberan electrones. En el cátodo, el oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) y los electrones que llegan a él, son convertidos en iones de carbonatos que entran al electrolito. La necesidad de CO_2 en el flujo del oxidante requiere que se recoja el dióxido de que se produce en el ánodo y se mezcle con el vapor que alimenta el cátodo. El electrolito permite a los iones viajar hacia el ánodo. En el ánodo, el hidrógeno reacciona con los iones para formar agua y CO_2 , y dos electrones son liberados. Conectando los electrones a través de un circuito externo se completa el flujo de generación de corriente continua. En resumen el proceso es el siguiente: el oxígeno reacciona con el CO_2 y electrones para formar iones carbonato (CO_3^{2-}), los cuales migraran al ánodo a través del electrolito, produciendo lo que es conocido como corriente iónica. En el ánodo, los iones carbonato reaccionan con el hidrógeno (en menor medida con el CO) para producir agua, CO_2 y electrones. Los electrones migran a través del circuito externo hacia el

cátodo, generando una corriente eléctrica. En la figura 60 se puede ver un esquema de funcionamiento de las MCFC [7].

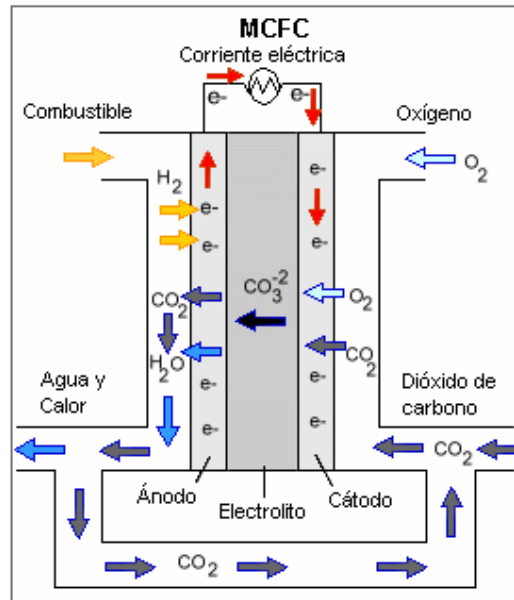


Figura 60. Celda de Carbonato Fundido. Tomado de [37].

La MCFC opera a una tensión de 0.75 voltios por celda a presión atmosférica y una utilización del combustible (hidrógeno) del 75% es decir recirculando el 25%, a medida que se incrementa la presión, el desempeño del sistema es mejor.

El desempeño de la celda es muy sensible a la temperatura en que está operando. Un cambio de la temperatura significa un descenso de casi un 15 % en la tensión de la celda. Esta reducción se debe al incremento en la resistencia iónica y eléctrica de sus componentes y a la disminución en la cinética en los electrodos [32].

Generalidades Técnicas

Las celdas de combustible de carbonato fundido evolucionaron del trabajo realizado en los años sesenta que buscaba producir una celda de combustible la cual pudiera operar directamente con carbón. Aunque, hoy en día, la operación directa de una celda de combustible con carbón es menos probable, la utilización de combustibles gaseosos derivados del carbón o gas natural es muy viable.

La MCFC opera a 650 grados, una planta que utilice un apilamiento de este tipo, tiene varias características para la generación de energía útil, a saber:

- Las pérdidas de polarización son reducidas hasta tal punto, que no requiere de catalizadores costosos como las celdas de baja temperatura.
- La alta temperatura de operación produce calor de desecho de alta calidad que puede ser utilizado en el procesamiento del combustible y sistemas de cogeneración aumentando el rendimiento del sistema.
- Una disminución en la temperatura de operación afecta la tensión producida por la celda de igual forma que la densidad de corriente obtenida.
- Son un tipo de celda de combustible directo, que elimina los procesadores de combustible externo. Metano, es el principal ingrediente del gas natural y vapor son convertidos en gas rico en hidrógeno en el ánodo de regeneración o en la cámara de regeneración, la cual es parte de la pila de combustible.

Una de las principales ventajas de las MCFC es que puede operar directamente con combustibles como gas natural, gas de carbón, biogás, etc, y que el reformado del combustible se puede hacer internamente. El reformado interno (IR) se puede realizar de dos formas; directa ó

indirectamente. En el reformado directo (DRI), las reacciones ocurren directamente en el ánodo de la celda de combustible al cual se le adiciona el catalizador. En el reformado interno indirecto (IIR), las reacciones tienen lugar en una película reformadora ubicada en contacto con el ánodo de la celda. El DIR es más eficiente que el IIR en términos de conversión, porque permite el intercambio directo de los productos del reformado con la celda pero la película con el catalizador puede desactivarse debido a la interacción con el electrolito. El control del gradiente de temperatura a través de la celda es supremamente difícil y esto ha generado grandes retos en investigación, para evitar la degradación del catalizador por alta temperatura [7].

Contaminación

La celda de combustible de carbonato fundido no tiene el problema del envenenamiento del ánodo con CO como sucede en las celdas de baja temperatura (PAFC, PEMFC), de hecho, el gas de monóxido de carbono en el ánodo es usado como un combustible. El combustible gaseoso derivado de combustibles fósiles, tales como carbón y gas natural pueden contener algunos contaminantes.

El desempeño del ánodo se degrada, aun en presencia de pequeñas cantidades de sulfuro (aprox. 0,5ppm) en el combustible o en el flujo de gas oxidante; esto se debe mejorar, removiendo estos componentes sulfurosos mediante una purga periódica en el sistema [36].

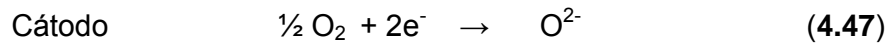
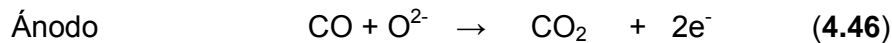
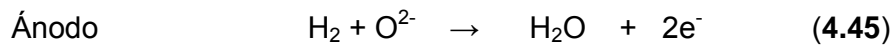
4.3.4 Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Unida a la celda anterior forman la familia de celdas que operan a alta temperatura.

Diseño y Operación

El electrolito utilizado en esta celda es una cerámica sólida, un óxido metálico no poroso, usualmente circonio denso (ZrO_2) estabilizado con ytria (Y_2O_3) por lo que no requiere una matriz para mantener el electrolito, además reduce los problemas de corrosión y elimina los problemas que acarrea el uso de un electrolito líquido. El rango de temperatura de operación de estas celdas es entre 800 y 1000°C convirtiendo al electrolito en un excelente conductor iónico de los iones de oxígeno negativamente cargados. Normalmente el ánodo es un cemento de cobalto y circonio ($Co-ZrO_2$) ó níquel y circonio ($Ni-ZrO_2$) y el cátodo es de magnesio (Mg) dopado con manganato de lantano ($LaMnO_3$) [7].

En este caso, el ión de oxígeno es el que se transporta por el electrolito de óxido sólido; luego las reacciones en los electrodos involucran este ión y los reactivos que se introducen en la celda, así se tiene que las reacciones que ocurren son:



En operación el hidrógeno o el monóxido de carbono en la corriente del combustible reacciona con los iones de oxígeno (O^{2-}) provenientes del electrolito para producir agua o CO_2 y depositar los electrones en el ánodo que pasan por el circuito externo y llegan al cátodo donde se mezcla con el oxígeno para formar los iones que van nuevamente al electrolito.

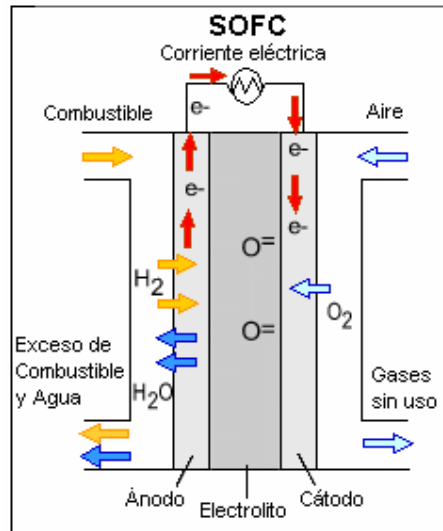


Figura 61. Celda de Oxido Sólido. Tomado de [37].

En realidad el proceso total consiste en la reacción del oxígeno con el hidrógeno para producir agua; el monóxido de carbono podría ser usado en lugar de hidrógeno y la reacción correspondiente produciría dióxido de carbono.

La temperatura de los gases expulsados van de 500 a 800°C, valores que son muy atractivos para realizar una cogeneración o para usos de ciclos combinados. En cuanto al diseño se han desarrollado tres tipos de celdas SOFC[7,32] a saber:

- Monolítico
- Planar
- Tubular

Este último ha sido el más desarrollado. Este diseño usa un tubo cerámico poroso de Zirconio y Calcio estabilizado, el cual es preparado por extrusión seguido por sinterización y finalmente hermetizado. Este tubo se usa como soporte para depositar las capas que componen las

celdas de combustible y también para entregar el oxidante a los sitios de reacción sobre la capa del cátodo.

Existen dos tipos de configuraciones para las celdas de combustible de óxido sólido monolítico:

- Coflujo (coflow): Diseño en el cual el flujo de aire y de combustible se da en la misma dirección.
- En contra Flujo (Crossflow): Diseño en el que hay una intersección de las dos corrientes reactivas oxidante y combustible.

El diseño planar es el tradicional puede ser rectangular o cuadrado para la unión de los tres elementos básicos es elaborado mediante procesos de fundición.

Generalidades Técnicas

Las celdas de óxido sólido operan a aproximadamente a 1000 °C, temperatura que se mantiene con el flujo de aire adecuado. El desempeño de estas celdas es muy sensible a los cambios de temperatura de operación, y además requiere de un tiempo considerable para arrancar la celda. Un descenso en el 10% de la temperatura implica una disminución de 12% de la eficiencia de la celda, debido al aumento de la resistencia al flujo de los iones de oxígeno.

La alta temperatura también implica que el sistema debe tener un significativo aislamiento térmico para proteger el personal y retener el calor.

Su combustible puede ser gas natural o sintético y su oxidante el aire logrando eficiencias del 50% sin presurizar con tensiones de 0,6 voltios

por celda. Las SOFC se pueden operar con una mezcla de H₂ y CO como combustible, seco ó húmedo. Se han obtenido densidades de corriente hasta de 0,56 A/cm², utilizando celdas de combustible de 10 cm x 10 cm alimentadas con hidrógeno y aire.

El diseño planar de la SOFC observa una ventaja sobre el modelo tubular en el contexto de la generación a gran escala; este tipo de celdas permite desarrollar una alta densidad de potencia y la energía específica puede ser mucho más alta que de las celdas tubulares, son fabricadas con laminas de cerámica, cada lamina es horneada y después ensamblada. Una forma de aumentar la eficiencia es utilizando el vapor de agua que sale con alto contenido energético para la generación de electricidad por el método convencional. El electrolito sólido es muy estable; se evita problemas de migración de electrolito, fugas y otros, llegándose a fabricar electrolitos muy densos [7].

Contaminación

La tecnología SOFC opera en igualdad de condiciones tanto con hidrógeno seco o húmedo; de la misma manera puede operar utilizando monóxido de carbono exclusivamente o mezclado. Su alta temperatura disminuye los problemas de contaminación en el catalizador, debido a la remoción del sulfuro del combustible, no se emiten partículas SO_x, así como el no paso de nitrógeno a través del electrolito impide la formación de NO_x los niveles de emisión de estas partículas no superan los 0,5 ppm. Su alta temperatura de trabajo, permite que se haga reformado directamente dentro de la celda y que se utilicen combustibles que contengan niveles relativamente altos de contaminantes, como aceite diesel y gas carbón, aunque estos requieren de un preformado [36].

4.4 Aspectos comparativos de las celdas de combustible

La tabla 17 muestra las principales características de operación y rendimiento de los cuatro tipos de celdas más desarrolladas para el uso de biogás como combustible ya sea tratado o reformado [7,32,36].

Los niveles de contaminación varían según el tipo de celda de combustible. En el caso de las celdas de baja temperatura (PEMFC y PAFC) es necesario el uso de reformadores ya que el único combustible que aceptan es el hidrógeno. Caso contrario ocurre con las celdas de alta temperatura (MCFC, SOFC) ya que internamente pueden realizar este proceso debido a las altas temperaturas de funcionamiento, al material de los electrodos y a las placas bipolares.

Debido a las temperaturas de operación las celdas de combustible de alta temperatura tienen grandes ventajas para aumentar su eficiencia cuando se usan en conjunto con sistemas de cogeneración como turbinas a vapor debido al alto grado de calor que estas celdas manejan.

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Combustible	H ₂ (puro o reformado)	H ₂ Reformado	H ₂ y CO combustible reformado	H ₂ y CO combustible reformado
Temperatura de operación (°C)	50-90	180-200	directo/indirecto 600-700	directo/indirecto 800-1000
Electrolito	Proyectado hasta 130 Polímeros de ácido sulfónico fluoratado	85-100% H ₃ PO ₄	38% Li ₂ CO ₃ /62% K ₂ CO ₃ 50% Li ₂ CO ₃ /50% NaCO ₃	88% ZrO ₂ /12%Y ₂ O ₃
Ion	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Electrocatalizador	Pt en C(~0.2-0.4)	Ánodo: Pt(0.25) Cátodo: Pt-Co-Cr (0.4)	Ni/LiNiO _x	Ni/Sr dopado con LaMnO ₃
Placa bipolar	Carbón grafito	Carbón grafito	Óxido metálico recubiertos de acero inoxidable	Mg-dopado con lantano cromita
Eficiencia (%)	40-55	40-50	50-60	50-65
Densidad de potencia (W/cm ²) por celda	0.7	0.2	0.12	Tubular: 0.25-0.30 Planar: 8.0-8.2
Potencia (kW)	0.01-250	40-200	100-250	Tubular:100 Planar: hasta 1
Cogeneración	Electricidad/calefacción y calentamiento de agua por encima de 5kW	Electricidad/calefacción y calentamiento de agua	Electricidad/ alto grado de calor para plantas químicas o para sistemas híbridos con turbinas a vapor	Electricidad/alto grado de calor para sistemas híbridos con turbinas a vapor
Envenenamiento	Ánodo: CO>10ppm Electrolito: cationes mono y divalentes	CO > 1% H ₂ S >1 ppm	H ₂ S>0.5 ppm	H ₂ S>1 ppm

Tabla 17. Características de operación y rendimiento de las celdas de combustible. Tomado de [7,32,36].

5. Acondicionamiento de potencia

Debido a que la tensión eléctrica de las celdas de combustible es constante (DC), se puede hacer necesaria la utilización de acondicionadores de potencia que la vuelvan senoidal (AC), para ser entregada a los usuarios finales.

Convertidores DC-DC e Inversores DC-AC, son empleados en los sistemas de acondicionamiento de potencia de las celdas de combustible. Las figuras 62 y 63 muestran la variación típica de la tensión de salida en un “stack” de celdas en respuesta a los cambios de la corriente de carga. Desde que la tensión DC es generada por el “stack” de celdas varía ampliamente y se disminuye en magnitud (<50V para un sistema de 5 a 10kW, < 350V para un sistema de 300kW), el paso de la conversión de DC-DC es esencial para regular el aumento en la tensión DC (400V típico para 120/240 V salida en AC). El convertidor DC-DC es responsable de aprovechar la potencia de la celda de combustible, y por tanto debe ser diseñado para mantener las especificaciones de corriente en la celda. Un inversor DC-AC es esencial para cambiar la potencia en DC a potencia utilizable en AC con una frecuencia de 60Hz (o 50Hz). En la salida se conectan filtros para armónicos para mejorar la calidad de la forma de onda AC senoidal que se entrega carga [7].

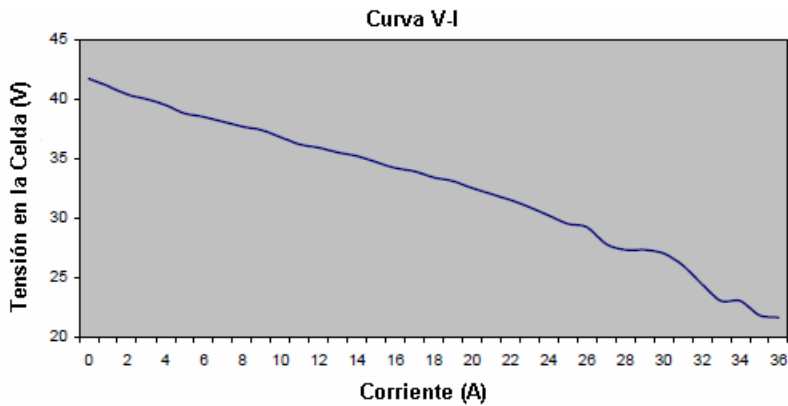


Figura 62. Curva característica tensión vs. Corriente. Tomada de [7].

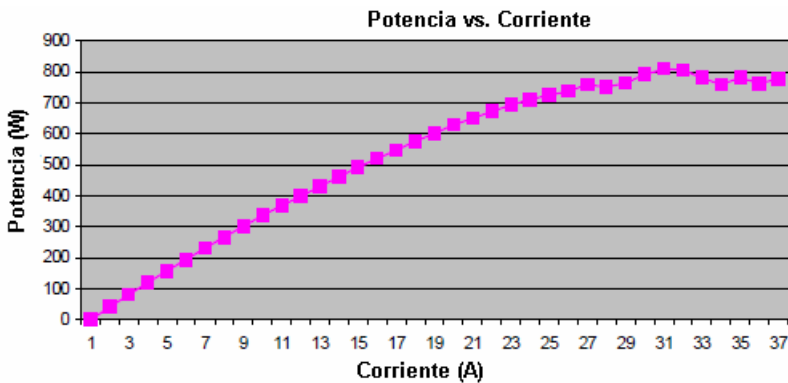


Figura 63. Curva Potencia de la Celda vs. Corriente. Tomada de [7].

Un acondicionador de potencia para una celda de combustible con una carga independiente de 10kW es un claro ejemplo de generación distribuida. La figura 62 muestra las variaciones de la tensión de salida en DC vs la carga; la tensión de salida en DC se aproxima a un rango de tensión de 2:1. La unidad de acondicionamiento de potencia debe estar en la capacidad de operar en este rango y, en particular, debe estar en la capacidad de entregar potencia nominal manteniendo la regulación en la tensión de salida. La salida debe ser de alta calidad con una distorsión de armónicos total de 5% (THD). Para cargas domesticas, debido a el funcionamiento de los interruptores de protección y al arranque de motores la relación de tensión debe ser de 5:1 (por cada 5A se debe disminuir 1V). Esto pone aun más limitación en el

diseño de la unidad acondicionadora de potencia para cargas independientes. La tabla 18, [7] muestra las especificaciones típicas para una celda de combustible con carga independiente.

Actualmente, las celdas de combustible suministran solamente potencia promedio. Por lo tanto, cuando se presenta demanda máxima mayor que la potencia promedio el faltante de potencia debe ser suministrada por otras fuentes de energía como baterías o condensadores de gran almacenamiento [38,39]. La figura 64 muestra un diagrama de bloques de un sistema típico de una celda de combustible para suministrar potencia a una carga, con una batería interconectada. Las figuras 65 a la 69 muestran tres posibles diagramas de bloques y circuitos topológicos de acondicionadores de potencia para cargas independientes.

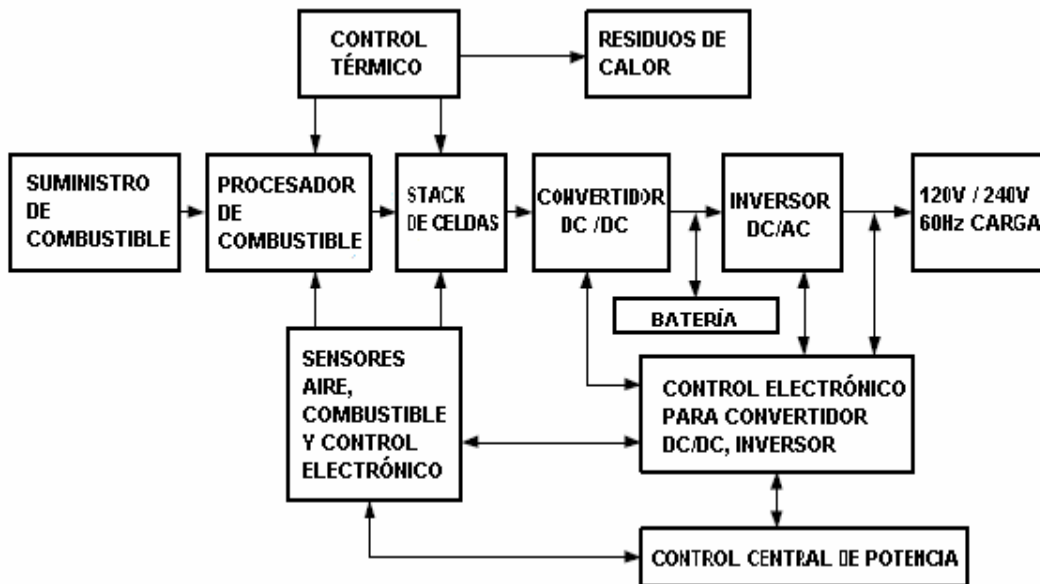


Figura 64. Diagrama de bloques de una unidad típica de potencia de un stack de celdas, para el suministro a una carga (120V/240V). Tomada de [7].

Potencia de salida continua:	10kW
Salida por Fase:	Por fase, cada salida debe estar en un rango nominal de 0 a 5kVA, no debe exceder 10 kVA en total.
Tensión de salida:	120V, 240V Senoidal AC. La regulación de tensión debe ser de $\pm 6\%$. Frecuencia 60 ± 0.1 Hz
Frecuencia de salida:	60Hz (USA) o 50Hz(Europa)
Onda de Corriente:	120Hz: <15% para 10 a 100 % de la carga. 60Hz: < 10% para 10 a 100% de la carga. 10kHz : < 60% para 10 a 100% de la carga
THD:	< 5%
Protección:	Sobre corriente, sobre tensiones, corto circuitos, altas tempe-raturas y bajas tensiones. El inversor se debe apagar si la tensión de entrada se disminuye de 42V. El inversor no se debe reiniciar después de que ocurra una falla en el lado de la carga. Cumplir con la norma IEEE 929.
Ruido:	No mayor que el de un refrigerador. Menor que 50dB.
Funcionamiento:	Instalación dentro de la casa, 10°C a 40°C rango de temperatura ambiente.
Interferencia electromagnética:	Para FCC 18 Clase A – industrial
Eficiencia:	Mayor del 90% para una carga resistiva de 5kW.
Seguridad:	El sistema es seguro, se usa normalmente es una casa o en pequeños negocios para consumidores no técnicos.
Vida:	El sistema puede funcionar por más de diez años con una rutina de mantenimiento y sujeta a el normal uso entra 20°C a 30°C en el ambiente.

Tabla 18. Especificaciones de una celda de combustible típica con unidad de acondicionamiento de potencia para carga residenciales independiente (U.S.A). Tomada de [7].

Acondicionador de potencia con transformador lineal: la figura 65a muestra el diagrama de bloques y la figura 65b muestra el circuito topológico del acondicionador de potencia. En la figura 65b, la salida de tensión DC de la celda de combustible (entre 25V a 39V) es convertida en una salida de tensión DC constante (50V) por un simple convertidor Boost DC-DC. La salida del convertidor DC-DC es procesada por el inversor DC-AC modulado por ancho de pulso (PWM) para generar una tensión senoidal AC de $\pm 35V$ AC (rms), un transformador lineal de aislamiento con una relación de 1:3.5 es utilizado para generar la salida de tensión de 120V/240V AC. Una batería de 42 a 48 V es conectada a los terminales de salida del convertidor DC-DC para suministrar potencia adicional en los terminales de salida para el arranque de motores, etc. Durante estado estable, el convertidor DC-DC regula esta salida a 50V y la batería se encuentra como respaldo. La celda de combustible y el convertidor DC-DC se encargan de suministrar la potencia en estado estable (10kW), mientras que la batería junto con el inversor DC-AC se encargan de suministrar los VA del arranque de los motores. La corriente de arranque de los motores se asume de 3 a 5 veces el valor nominal, el inversor DC-AC entregara una potencia entre 15kVA a 25kVA. El convertidor Boost DC-DC opera en modo controlado de corriente. Durante la operación de arranque de los motores, la corriente del modulo de control puede entrar en saturación y los límites máximos de corriente son suministrados por la celda. Durante este tiempo, se utiliza la energía de las baterías. Durante el estado estable de operación, la energía de la celda de combustible es utilizada para cargar la batería cuando la carga es baja.

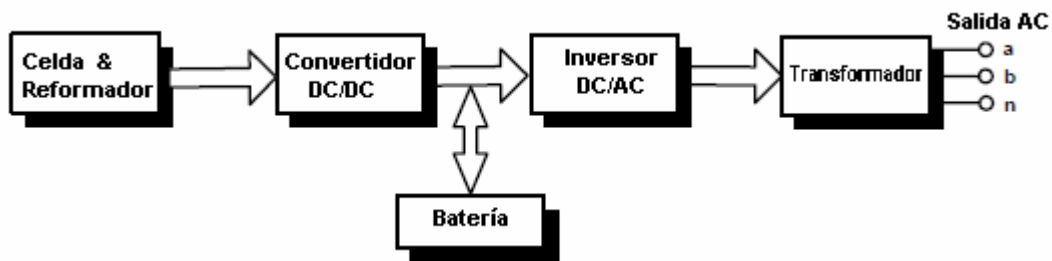


Figura 65a. Diagrama de bloques de la unidad acondicionadora de potencia, con transformador lineal. Tomada de [7].

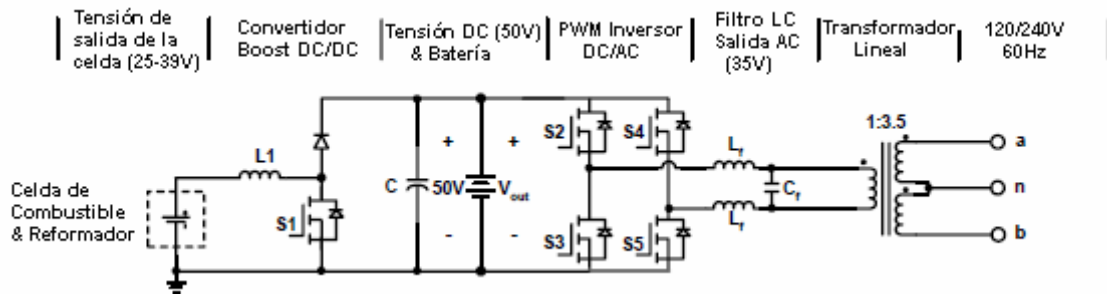


Figura 65b. Circuito topológico del acondicionador de potencia con transformador lineal. Tomada de [7].

Calculo de Eficiencia (aproximado): Respecto a la figura 5.3a, se asume:

Eficiencia del convertidor DC-DC = η_1

Eficiencia del inversor DC-AC = η_2

Eficiencia del transformador lineal = η_3

La eficiencia de la conversión total del acondicionador de potencia $\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$

Asumiendo $\eta_1 = 0,95$ (95%); $\eta_2 = 0,95$ (95%); $\eta_3 = 0,98$ (98%), entonces $\eta = 0,88$ (88%) [7]. La principal limitación de este sistema es la baja tensión de

entrada al acondicionador de potencia, que resulta en un aumento de corriente y una disminución de la eficiencia total. Otra desventaja es la presencia de un transformador lineal, debido a su tamaño y peso (aproximadamente 10kg/kW) [24].

Acondicionador de potencia con transformador de aislamiento de alta frecuencia: La figura 66a muestra un similar diagrama de bloques del acondicionador de potencia. En este diseño, la baja frecuencia en el transformador de aislamiento se ha eliminado con la adición de una etapa del convertidor DC-DC.

En la etapa de conversión DC-DC de 50V a 400V se incluye un transformador de aislamiento de alta frecuencia. La celda de combustible y el primer convertidor DC-DC son utilizados para las condiciones de estado estable. El segundo convertidor de DC-DC, junto con el inversor DC-AC, son utilizados para estado estable y condiciones de estado transitorio. La figura 66b muestra el circuito topológico del acondicionador de potencia. Este diseño tiene tres etapas de conversión de potencia en la trayectoria del flujo de energía, lo que genera una reducción de la eficiencia [7].

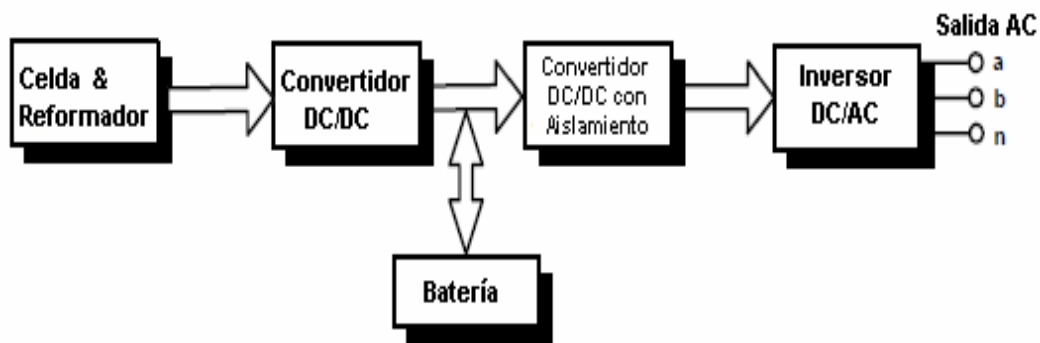


Figura 66a. Diagrama de bloques de un acondicionador de potencia con transformador de aislamiento de alta frecuencia dentro de la etapa del convertidor DC-DC. Tomada de [7].

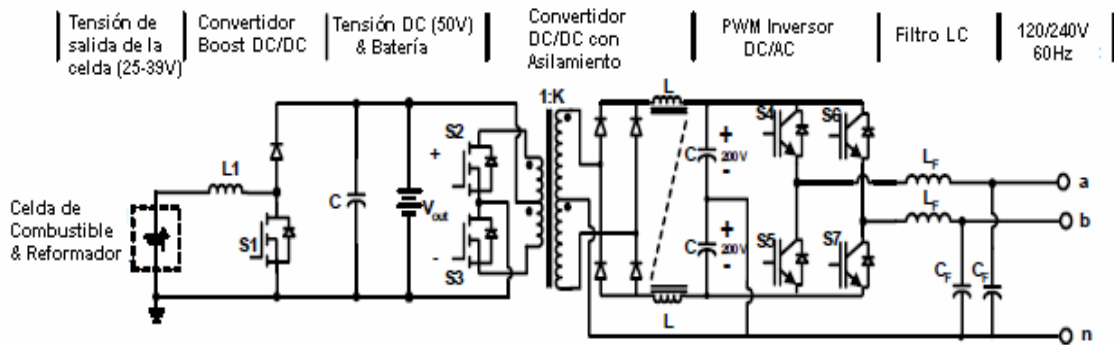


Figura 66b. Circuito topológico de un acondicionador de potencia con transformador de aislamiento de alta frecuencia dentro de la etapa 3 y 4 del convertidor DC/DC. Tomada de [7].

La figura 67a muestra un acondicionador de potencia con menos etapas de conversión de potencia en serie. En este diseño, un tipo de convertidor Boost DC-DC con un transformador de aislamiento de alta frecuencia con ganancia de 1:10 es utilizado. La salida del convertidor DC-DC es de 400V con $\pm 200V$. Esta salida del convertidor DC-DC se conecta a dos inversores DC-AC duales de medio puente para obtener una salida de 120/240V AC. Se instala una batería de $\pm 200V$ en la salida de la etapa del convertidor DC-DC para regular la tensión de salida a $\pm 200V$. La celda de combustible y el convertidor DC-DC se encargan de suministrar la carga en estado estable (10kW), mientras la etapa del inversor DC-AC y la batería se encargan de suministrar la potencia en estado estable y en transitorio para la carga demandada, como arranques de motores, etc. La figura 67b ilustra el posible circuito topológico para este diseño. Asumiendo una eficiencia de conversión para las etapas de DC-DC y DC-AC es de 96% cada una, se puede obtener una eficiencia total de 92% con este diseño. La figura 68 muestra un diagrama de bloques del sistema de control del acondicionador de potencia de una celda de combustible para alimentar una carga. Los bloques de control del DC-DC y DC-AC son controlados separadamente. La potencia consumida por la

carga es registrada primero por el bloque de la señal de referencia del generador, y éste adecua una señal de referencia para el inversor DC-AC y para el control de la celda de combustible. El control del convertidor de DC-DC regula la tensión DC de la celda de combustible. La batería provee de potencia para el arranque [24].

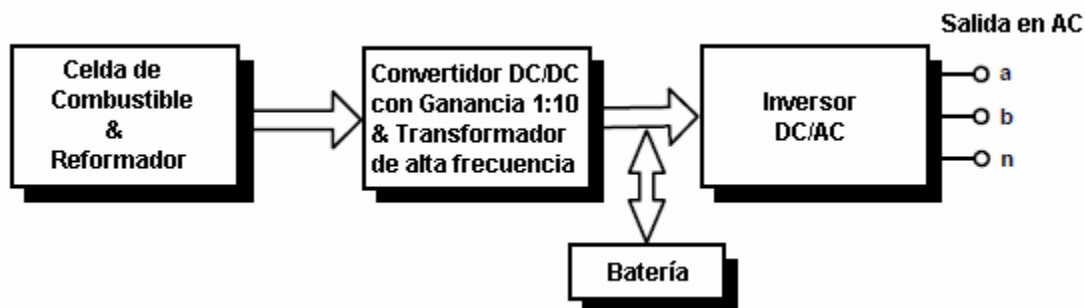


Figura 67a. Diagrama de bloques de un acondicionador de potencia con menos etapas de conversión. Tomada de [7].

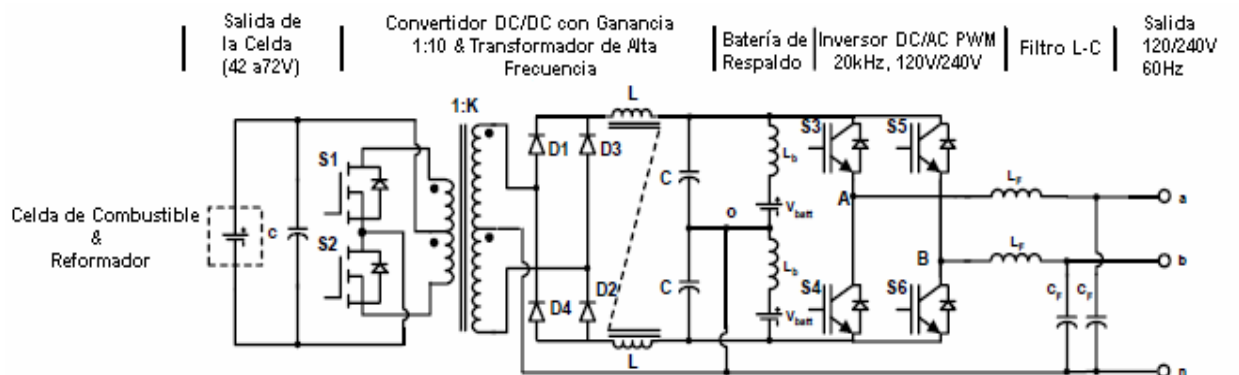


Figura 67b. Circuito topológico de un acondicionador de potencia con menos etapas de conversión de potencia. Tomada de [7].

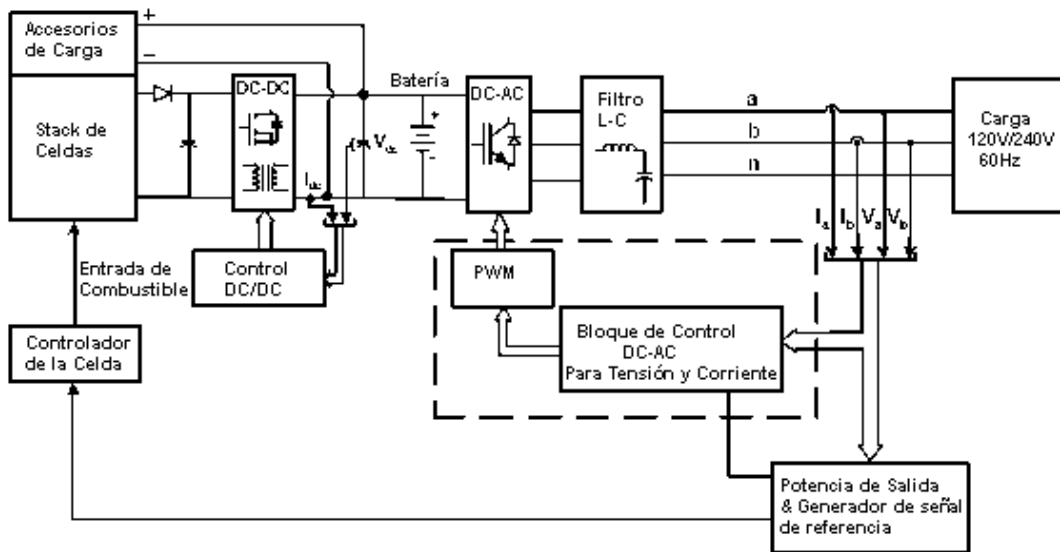


Figura 68. Sistema de control de un acondicionador de potencia. Tomada de [7].

6. Cogeneración

La cogeneración es el procedimiento mediante el cual se obtiene simultáneamente energía eléctrica y energía térmica útil (vapor, agua caliente sanitaria, hielo, agua fría, aire frío, por ejemplo).

Los sistemas de cogeneración operan en ciclos con electricidad y calor útil (o refrigeración) producidos simultáneamente de una fuente de combustible. En las celdas de combustible, dependiendo del electrolito usado, el calor generado a temperaturas entre 200°C y 1000°C tiene gran potencial para la cogeneración [6,7]. El sistema termodinámico resultante logra una mayor eficiencia, dando lugar a la disminución de emisiones de CO₂ [8]. Las celdas de alta temperatura, como la de óxido sólido y la de carbonato fundido, aparte de tener una gran velocidad en sus reacciones electroquímicas, están a menudo exentas de costosos catalizadores de metales nobles. Además, producen gases de alta temperatura y fluidos de refrigeración ideales para turbinas, motores térmicos o ciclos de refrigeración de calor activado. Por esta razón, las celdas de combustible de alta temperatura no pueden ser consideradas sólo para generar energía eléctrica, ya que pueden ser integradas en un sistema de cogeneración [6]. En la tabla 19 se muestran las temperaturas de operación y la posible utilización del calor residual de las celdas de combustible más comunes.

A diferencia de los motores de combustión, las celdas de combustible no están limitadas por la máxima eficiencia térmica (Carnot). Éstas pueden lograr altas eficiencias, a pesar de las inevitables limitaciones técnicas, si se usan en conjunto para cogeneración o ciclos combinados. Las celdas de

combustible son muy atractivas por su bajo impacto ambiental, como se ilustra en la tabla 20, y han despertado la curiosidad de muchos de los que ven la generación distribuida como una alternativa para el suministro de energía en la industria.

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Opciones de utilización del calor residual
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	80	Calentamiento de agua Vapor a baja presión
Ácido Fosfórico (PAFC)	200	Calentamiento de agua Aire acondicionado Vapor a Alta/baja presión y calentamiento de agua
Carbonato fundido (MCFC)	600	Aire acondicionado Turbina de vapor
Oxido solido (SOFC)	800-1000	Vapor de Alta/baja presión y calentamiento de agua Ciclo Rankine con fluido orgánico Turbina de vapor

Tabla 19. Posible utilización del calor residual de las celdas de combustible.

Tomado de [8].

En la tabla 20 se muestra que en las celdas de combustible las emisiones de SO₂ no existen porque el azufre ya ha sido eliminado antes de ser utilizado.

Emisiones (kg/MWh)	NO_x	SO₂
Plantas de combustible fósil	8,91	4,18
Microturbinas	0,13	-----
Ciclos combinados de turbinas a gas	0,10	0,0023
Celdas de combustible	0,0073	-----
Celdas de combustible/turbinas, ciclo combinado	0,0059	-----

Tabla 20. Comparación de las emisiones en la producción de energía eléctrica. Tomado de [40].

6.1 Ciclo Combinado

El calor residual de las celdas de óxido sólido de carbonatos fundidos tiene la suficiente temperatura para ser utilizado en turbinas de vapor o gas y para la calefacción o el calentamiento de agua. Tres de las más comunes formas de utilizar ciclos combinados con las celdas de combustible de alta temperatura utilizando sus gases residuales son [32]:

- El calor residual es usado para aumentar la expansión del vapor que se utiliza en una turbina.
- SOFC y turbina de vapor (SOFC/turbina de vapor): una turbina de vapor se coloca después de la celda de combustible, esta turbina es presurizada. El sistema que resulta es un lazo cerrado, donde el aire y el gas natural son presurizados por dos compresores manejados por la turbina (quien a la vez impulsa el alternador. Figura 6.1 [32].

- SOFC y ciclo combinado con turbina de gas (SOFC/GTCC): Una combinación de las dos, un sistema triple con la celda de combustible y una turbina de vapor y una turbina de gas, genera una expectativa en la eficiencia eléctrica de 80%.

En la figura 69 se ilustra la forma de utilización de ciclos combinados para la cogeneración utilizando el calor residual de una celda tipo SOFC.

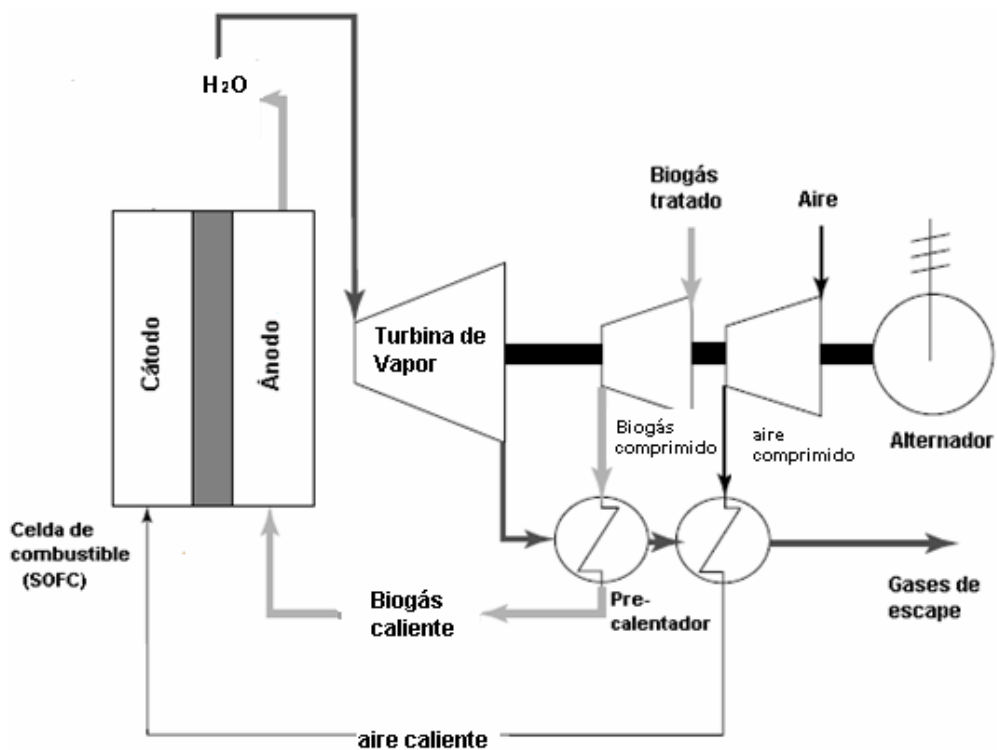


Figura 69. Ciclo combinado SOFC/turbina de vapor. Tomado de [32].

6.2 Producción simultánea de Electricidad y refrigeración

El calor residual de las celdas de combustible de alta temperatura puede ser recuperado en una unidad de refrigeración por absorción, para propósitos de enfriamiento y de aire acondicionado. Al ser una fuente de energía eficiente y amigable con el medio ambiente como fuente de enfriamiento, se espera que las celdas de combustible jueguen un papel muy importante en la industria de la refrigeración y aire acondicionado a mediano plazo [6].

El sistema más usado para el manejo del calor en sistemas de refrigeración es el de absorción. Éstos funcionan con un par de refrigerantes químicos. Son sistemas de dos componentes, donde una de las sustancias es disuelta en la otra y el enfriamiento se produce secando una de las dos sustancias de la solución por medio de la aplicación de calor y luego reabsorbiéndola hacia la solución, donde la elección de los dos fluidos que se utilizaran depende de la aplicación y de la temperatura de refrigeración [41], de la siguiente manera:

1. Bromuro de litio/agua ($\text{LiBr-H}_2\text{O}$): para temperaturas por encima de los 5°C , típicamente para aplicaciones de aire acondicionado.
2. Amoníaco/agua ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$): para temperaturas de refrigeración entre -60°C y 5°C .

Las tecnologías que utilizan ciclos de refrigeración por absorción son muy variadas. Las unidades de absorción usadas en sistemas de cogeneración con celdas de combustible son las de “calentamiento indirecto”, como una unidad de recuperación de calor se utiliza la fuente de calor. Estas son clasificadas efecto simple, doble y triple dependiendo del nivel de

temperatura en que el calor es suministrado. Por ejemplo, la temperatura del calor de agua caliente son de 88°C y 177°C, para simple y doble efecto con unidades de absorción de calentamiento indirecto, respectivamente [42].

6.3 Trigeneración: Producción simultánea de Electricidad, Calor y Refrigeración

En los últimos años, se ha prestado considerable atención a los sistemas de trigeneración por su gran eficiencia energética y su bajo impacto ambiental. La trigeneración puede ser definida como la producción de tres formas de energía útiles (electricidad, calor y refrigeración) de una sola fuente de energía primaria. En un sistema de trigeneración, (i) la energía eléctrica es producida por motores convencionales de gas (GT o motores de combustión interna) o celda de combustible; (ii) el calor residual (de gases de escape, de agua y combustibles lubricantes, según aplique) es recuperado para cumplir, parcial o totalmente con la demanda de calor (agua caliente o amento de vapor); y (iii) la demanda de refrigeración es obtenida de cualquier unidad de refrigeración de recuperación de calor o de los tradicionales ciclos de refrigeración por compresión de vapor [6].

Las configuraciones de estos sistemas son innumerables, todas tienen en común la posibilidad de bajo consumo de combustible primario y la reducción de emisiones de CO₂. A su vez la integración de los componentes y subsistemas es un tema importante durante el diseño, desarrollo y operación de las etapas del proyecto.

Los sistemas de trigeneración pueden ser diseñados a medida, para satisfacer las demandas de calor o de energía eléctrica. La demanda de refrigeración, sin embargo, puede ser grande y constante (típicamente en

procesos industriales) o se puede presentar a diferentes horas y con periodos de demanda máxima, como en aplicaciones residenciales y comerciales. Para satisfacer estas demandas, se pueden utilizar unidades de refrigeración por absorción o refrigeración clásica por compresión de vapor. Esta última, puede funcionar por medio de electricidad o por medio de un motor de combustión interna, en cuyo caso, el calor residual de este motor puede ser recuperado [6].

Un sistema de celdas de combustible genera aproximadamente la misma cantidad de energía térmica como eléctrica. La energía térmica disponible puede ser usada en diferentes formas [43]. Tres conceptos diferentes de sistemas de celdas de combustible para el sector residencial se muestran en las figuras 70 a la 72.

La figura 70 muestra el diseño de un sistema de celda de combustible (FC) y una bomba de calor (HP) para compresión de vapor. La energía térmica de este sistema es usada para el calentamiento de agua y calefacción. La refrigeración es provista por la bomba de calor. Esta bomba también satisface una parte de los requerimientos que exceden la energía térmica de este sistema. La energía eléctrica para la iluminación, equipos y la bomba de calor, es suministrada por el sistema de la celda combustible.

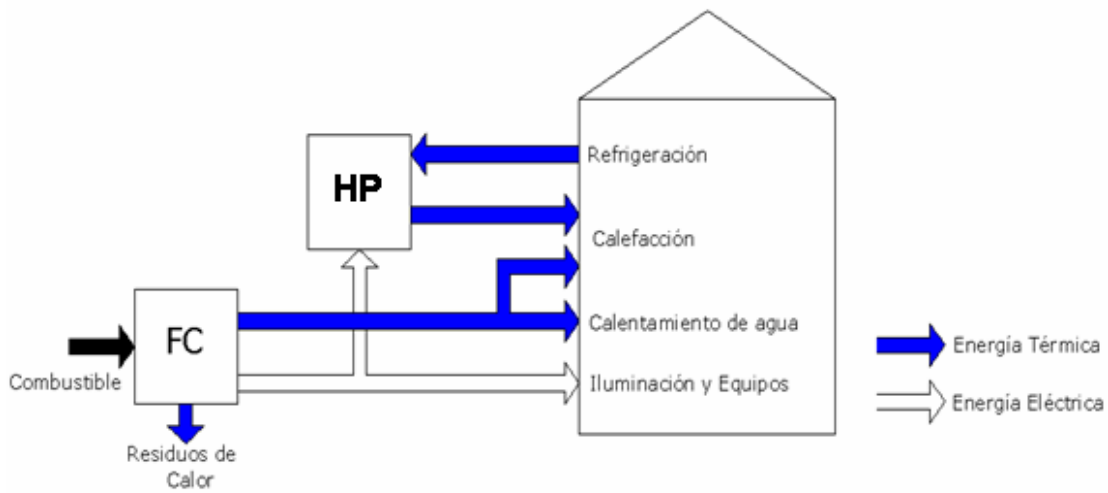


Figura 70. Celda de combustible con recuperador de calor para calentamiento de agua y calefacción. Tomado de [43].

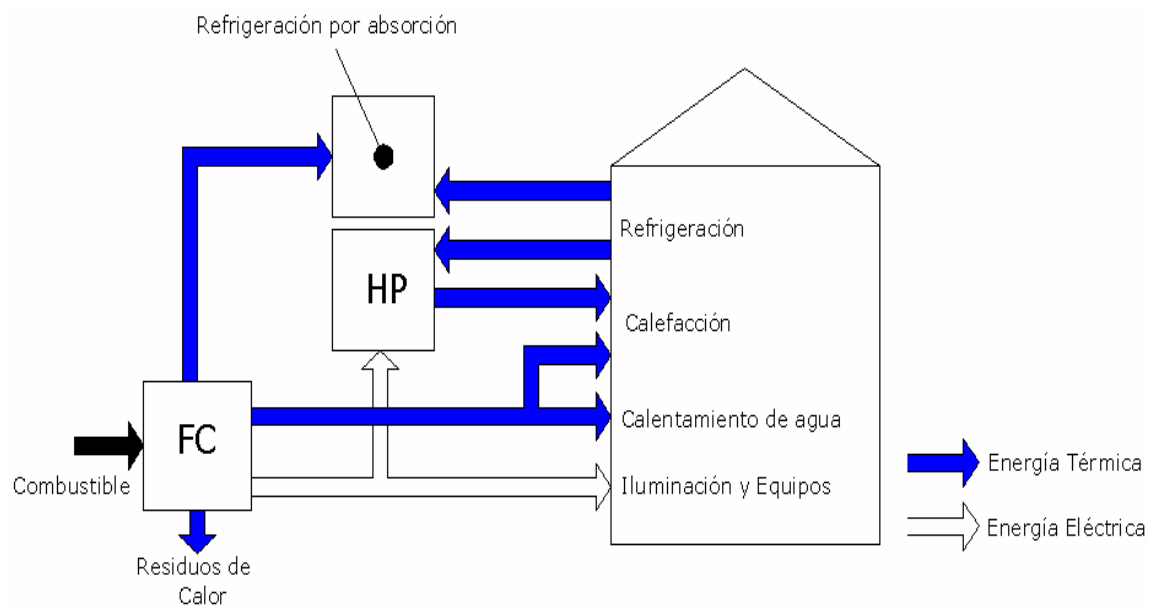


Figura 71. Celda de combustible con recuperador de calor para calentamiento de agua y refrigeración por absorción. Tomado de [43].

La figura 72 considera un diseño que consiste en un sistema absorción/compresión de vapor con bomba de calor. Las dos bombas de calor operan juntas para suministrar calefacción y refrigeración para la casa. La operación en paralelo de la bomba de calor con compresión de vapor y la absorción/generador impulsado térmicamente puede proveer flexibilidad para coordinar las demandas de energía con las salidas térmicas y eléctricas del sistema [43].

7. Cálculo tipo para autoabastecimiento de energía eléctrica en el sector rural

Debido a las necesidades de aprovisionamiento de energía eléctrica en el sector rural se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas que permitan satisfacer su demanda fuentes energéticas propias. Por lo tanto, el biogás se presenta como una de estas fuentes debido a su gran contenido energético, y las celdas de combustible como instrumento de generación.

Aquí se ofrece un caso tipo para la generación de energía eléctrica mediante celdas de combustible a partir del biogás producido por los desechos orgánicos del ganado vacuno y porcino. Se adjunta también, los respectivos cálculos y costos del montaje.

En este cálculo tipo, se toma una granja que tiene 6 vacas y 32 cerdos que producen una cantidad de biogás de aproximadamente 23 metros cúbicos por día, suficiente para ser suministrados a una celda de combustible de 3kW que suplirá la demanda eléctrica de la granja en forma continua.

7.1 Cálculo de la producción de biogás y capacidad de un biodigestor hindú

Se tienen 6 vacas que pesan en promedio 500 kg y 32 cerdos con un peso promedio de 60 kg. El peso vivo por el total de las vacas es de 3.000 kg y el

de los cerdos es de 1.920 kg, de acuerdo a la Tabla 21, las vacas producen 138 kg/día de excrementos húmedos de los cuales se recolecta la mitad teniendo 69 kg/día, de igual forma la de cerdo es de 97,92 kg/día recolectándose toda la producción de excrementos debido a que se encuentran en cocheras. El total de excrementos húmedos disponibles en la granja es de 166,92 kg/día.

Características	Símbolo	Unidad	Bovinos engorde	Cerdos	Ovinos	Gallinas ponedoras	Vacas lecheras
Excrementos húmedos	EH	kg/día*100 kg vivo	4,6	5,1	3,6	6,6	9,4
Orina	-	% de EH	29	45	50	0	31
Sólidos totales	ST	% EH kg/día*100 kg vivo	17,2	13,5	29,7	25,3	9,3
Contenido de humedad	-	% de EH	82,8	86,5	70,3	74,7	90,7
Sólidos volátiles totales	SVT	% de ST kg/día*100 kg vivo	82,8	82,4	84,7	72,8	80,3
Nitrógeno total	N	% de ST kg/día*100 kg vivo	7,8	5,6	4,0	5,9	4,0
			0,055	0,039	0,043	0,099	0,036

Tabla 21. Características de los excrementos referidos a 100kg de peso vivo total. Tomado de [20].

Cálculo del volumen del biodigestor.

El volumen de un biodigestor hindú esta dado por la ecuación (2.9):

$$V = \left(\frac{C \cdot R(1+D)}{(Y \cdot d)} \right) \cdot t_r$$

Donde,

C = Capacidad deseada de la planta en biogás por día (m^3)

R = Relación de estiércol húmedo a estiércol seco

D = Peso de agua añadida a cada unidad de peso de estiércol húmedo

t_f = tiempo de fermentación en días

Y = Gas producido por unidad de peso de peso de estiércol seco (m^3/kg)

d = Densidad de la mezcla estiércol-agua (kg/m^3)

Temperatura de Trabajo: la temperatura para la digestión anaeróbica varía entre 10 y 60°C, las dos temperaturas óptimas son la mesófila (30-40°C) y la termófila (45-60 °C). Casi todos los digestores funcionan dentro de los límites de temperaturas mesófilas ya que resultan más fáciles de alcanzar, por lo que se decidió trabajar a 35°C que es la temperatura óptima para la digestión [20].

Sólidos Totales: Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 7.1 y que el peso húmedo disponible por día es de 69 kg para las vacas, la cantidad de sólidos totales que se obtiene es $ST_v = 10,5$ kg, de igual forma para los cerdos teniendo un peso húmedo disponible por día de 97,92 kg, $ST_c = 13,25$ kg. Se tiene en total $ST = 10,5+13,25= 23,75$ kg.

Sólidos Volátiles Totales: Operando de manera similar al modo como se calculó los ST, tenemos que $SVT_v = 9,75$ kg y $SVT_c = 11$ kg se obtienen en total $SVT = 9,75+11= 20,75$ kg.

Capacidad de la planta de biogás por día: En la Figura 73 se muestran las relaciones típicas que existen entre la producción de gas y la temperatura de funcionamiento con diferentes duraciones de retención (TRH). En dicha Figura se observa que a temperatura baja, por ejemplo 15°C, la producción

de gas por unidad de materia orgánica es la mitad que a 35°C y una cuarta parte que a 55°C. Aun cuando el nivel de temperatura sea importante, los cambios de temperatura del digestor son más críticos. Las bacterias productoras de metano son sensibles a los cambios repentinos de temperatura. Una disminución de sólo unos pocos grados de la temperatura a la cual el cultivo de las bacterias productoras de metano ha venido trabajando, suele interrumpir la producción de gas sin afectar en absoluto a la producción de ácidos. Esto puede provocar una peligrosa acumulación de ácidos. En nuestro caso, para 35°C y un tiempo de retención de 30 días obtenemos 1.1 m³/kg para la relación vol/SVT. Por lo tanto la producción de gas es $C = SVT * 1,1 = 20,75 * 1,1 = 23 \text{ m}^3/\text{día}$ aproximadamente, suficiente para alimentar la celda de combustible.

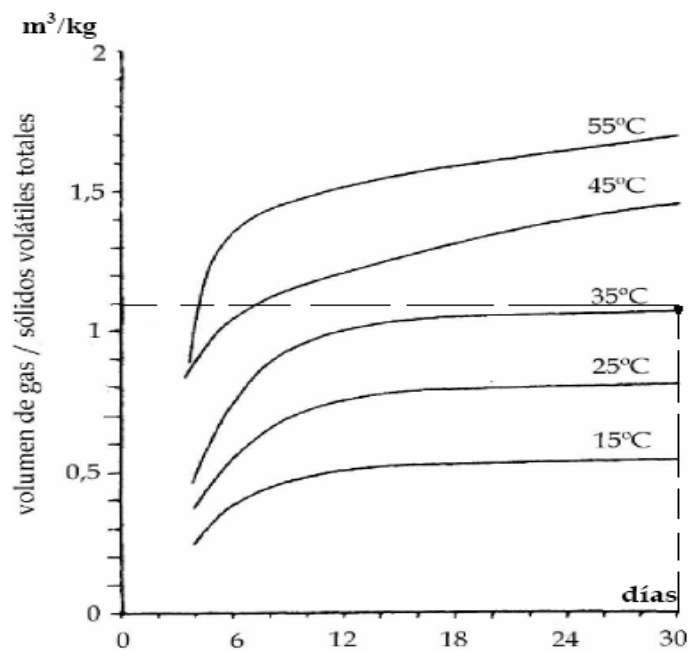


Figura 73. Influencia de la temperatura sobre la producción del biogás.

Tomado de [20].

Relación de estiércol húmedo a estiércol seco: De la Tabla 1 se obtiene para las vacas $R_v = 4,6/0,7 = 4,6$, para los cerdos $R_c = 5,1/0,69 = 7,4$. En promedio $R = 7$.

Peso de agua añadida a cada unidad de peso de estiércol húmedo: se toma igual a 1,25.

Tiempo de fermentación en días: Se eligió de 30 días.

Gas producido por unidad de peso de estiércol seco: $Y = C/ST = 0,968 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Densidad de la mezcla estiércol-agua: Se considera igual a $1100 \text{ kg}/\text{m}^3$

Finalmente se calculó el volumen resultando $V = 10,3 \text{ m}^3$. Si sobredimensionamos en un 40% [22] el volumen resultante es de 15 m^3 . Para la dimensión de la campana se tomo un 20% del volumen total del biodigestor, dando como resultado 3 m^3 .

Biodigestor Hindú	
Capacidad de producción de biogás	23 m ³ /día
Volumen del biodigestor	15 m ³
Diámetro del biodigestor	2,5m
Altura del biodigestor	3 m
Volumen de la campana flotante	3m ³
Altura de la campana flotante	80 cm

Tabla 22. Características del biodigestor tipo hindú diseñado. Los autores.

7.2 Construcción y Materiales de un biodigestor hindú

Los pasos principales de la construcción son: demarcación del terreno, excavación del cilindro, excavación del piso, excavación de las cámaras de carga y descarga, levantamiento de las paredes, construcción de la campana, construcción de las cámaras de carga y descarga, e impermeabilización [20].

La caja de entrada es de 1 m de largo por 1 m de ancho y 1 m de profundidad, se construye con ladrillo de barro y sus paredes interiores se cubren con acabado pulido de cemento, como permeabilizante impidiendo las filtraciones de líquido al exterior.

La caja de salida es de 50 cm de largo por 50 cm de ancho y 75 cm de profundidad, del mismo material que el de la caja de entrada.

Para construir un biodigestor hindú se requiere:

- 2500 Ladrillos de barro.
- 8 sacos de cemento de 50 kg.
- 3 m³ de arena.
- 1 Domo o campana de plástico reforzado con fibra de vidrio de 2,3 de diámetro, y altura de 80 cm.
- Dos tubos de cemento o de gres de 10 a 12 pulgadas de 2 metros de longitud cada tubo.
- Un acople macho y uno hembra de PVC de 1" pulgada de diámetro
- Una "T de polipropileno o PVC de 1" pulgada de diámetro
- Tubería de 1/2" o 1 " para conectar con la celda de combustible
- 5 Abrazaderas de cremallera

- 2 empaques (arandelas) de neumático de carro de 20 cm de diámetro, con un agujero central de 1 pulgada.
- 2 arandelas de 19 cm de diámetro y agujero central de 1" pulgada, en acrílico, aluminio, bronce u otro material fuerte que no se oxide.
- Un recipiente plástico transparente sin tapa de 3 lt de capacidad.

Válvula de seguridad

Con tubería de PVC de 1" (pulgada) se hace una "T". En un extremo de ésta, se acopla la manguera que viene del biodigestor y en el otro lado se coloca provisionalmente un tapón.

Esta válvula debe ir cerca al biodigestor en la conducción de gas, su función es formar un sello de agua que permita la salida del biogás en condiciones normales, pero que a su vez deje escapar el exceso de presión evitando la ruptura de la campana o cúpula.

Se hace una con tubería de PVC de 1" pulgada, se acoplan los niples de PVC de 20 cm a los lados del niple de 30 cm hacia abajo. Se introduce el niple de mayor longitud en el envase plástico, y 5 a 6 cm por encima del extremo de este tubo se hacen unos agujeros para controlar el nivel del agua (cuyo nivel debe mantenerse en la mitad, incluso bajo la lluvia). Luego se llena el envase con agua hasta los agujeros y se procede a asegurar el tubo con la ayuda de un poste o soporte, amarrándolo a la misma manguera de conducción. Esta debe ser de un diámetro tal que entre en el recipiente plástico con agua [44].

Conducción del biogás

La conducción para el consumo puede hacerse en un tubo pvc de 1 pulgada de diámetro para biodigestores grandes y de 1/2" pulgada. Es recomendable usar Agrotubo que posee un recubrimiento interno con poca rugosidad lo que permite el paso más fácil del gas porque existe menos roce. El tubo de conducción de gas hacia el sitio de utilización no debe ser enterrado con el fin de evitar la condensación y humedad interna, además deben evitarse las ondulaciones, pues esto puede permitir la acumulación de agua evitando la salida del biogás. En caso de que se tenga una conducción con longitudes mayores a 100 m es recomendable usar una tubería de mayor diámetro y utilizar bolsas de reservorio [45].

7.3 Celda de combustible a Utilizar

La celda que se seleccionó para esta aplicación y según el cálculo de producción de biogás, es la de óxidos sólidos debido a su alta tolerancia para soportar diferentes combustibles, con una potencia de 3kW la cual es suficiente para el suministro de la demanda en una granja.

Las características de la celda son [46]:

Nombre: Acumentrics 3kW SOFC, demanda máxima 5kW.

Eficiencia: Entre 30-50%; aproximadamente 80% con recuperacion de calor.

Bajas Emisiones: Cero emisiones de NO_x y SO_x, reducidas emisiones de CO₂.

Combustibles: Compatibilidad con el propano, gas natural, biogás, H₂.

Fácil operación: Rápido arranque y parada.

Comunicación: Control y monitoreo usando puerto Ethernet.

Salidas:

Potencia de salida: 3kW nominales, 5kW demanda máxima

Tensión de salida: 120/240 frecuencia 60Hz monofásica, o 230 frecuencia 50Hz

Tiempo de arranque: calentamiento entre 30 a 60 minutos.

Suministro de combustible:

Tipos de combustible: propano, gas natural, biogás, LG, metanol, etanol e hidrogeno

Presión de entrada: 0,25-0,5 psi

Dimensión ducto de entrada: tubería ½"

Cogeneración

Recuperación de calor residual: 3kW

Tubería de conexión: ¾" NPT

Características Físicas

Tamaño: 1,72m (largo) x 0,9144m (ancho) x 0,852m (alto).

Peso: < 363 kg.

Instalación: adecuado al aire libre, bosques, bloqueo de puertas extraíbles.

Montaje: montados en tierra u hormigón.

Operación

Temperatura de operación: -29°C a 49°C.

Altitud: 0 a 1524 metros.

Ruido: 55dB a 1 metro de altura.

Mantenimiento

Filtro de aire de entrada: Inspeccionar y limpiar anualmente o segun las condiciones de garantía.

Filtro de azufre: Sustituir cada 9.000 horas de funcionamiento.

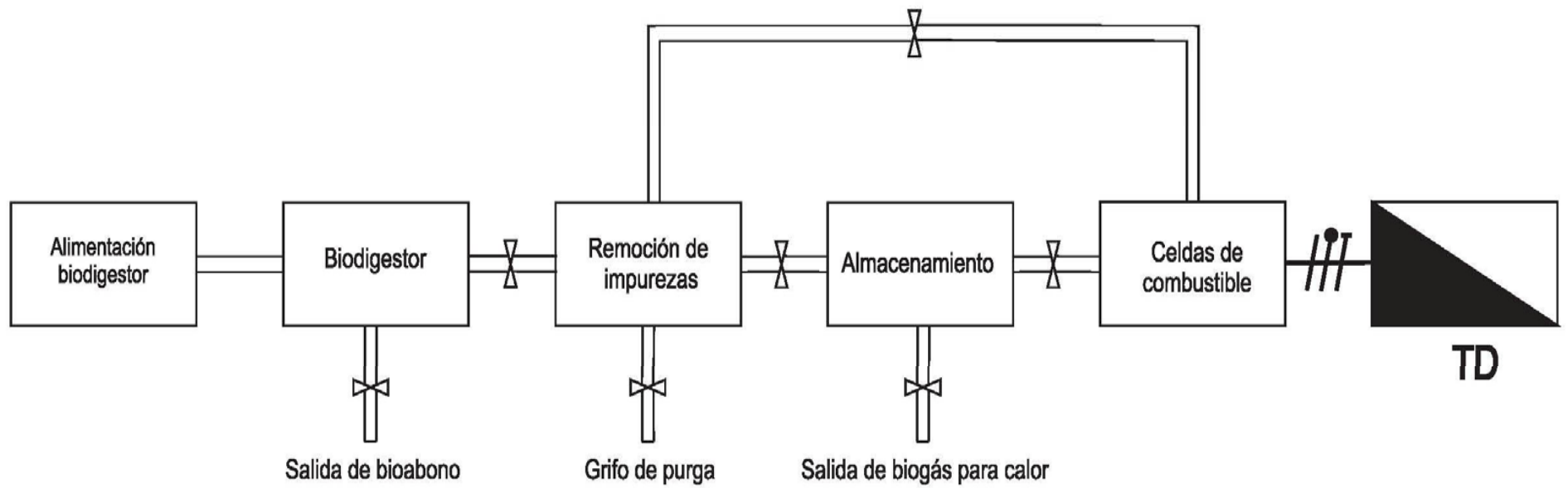


Figura 74. Sistema de celda de combustible alimentada con biogás. Los autores.

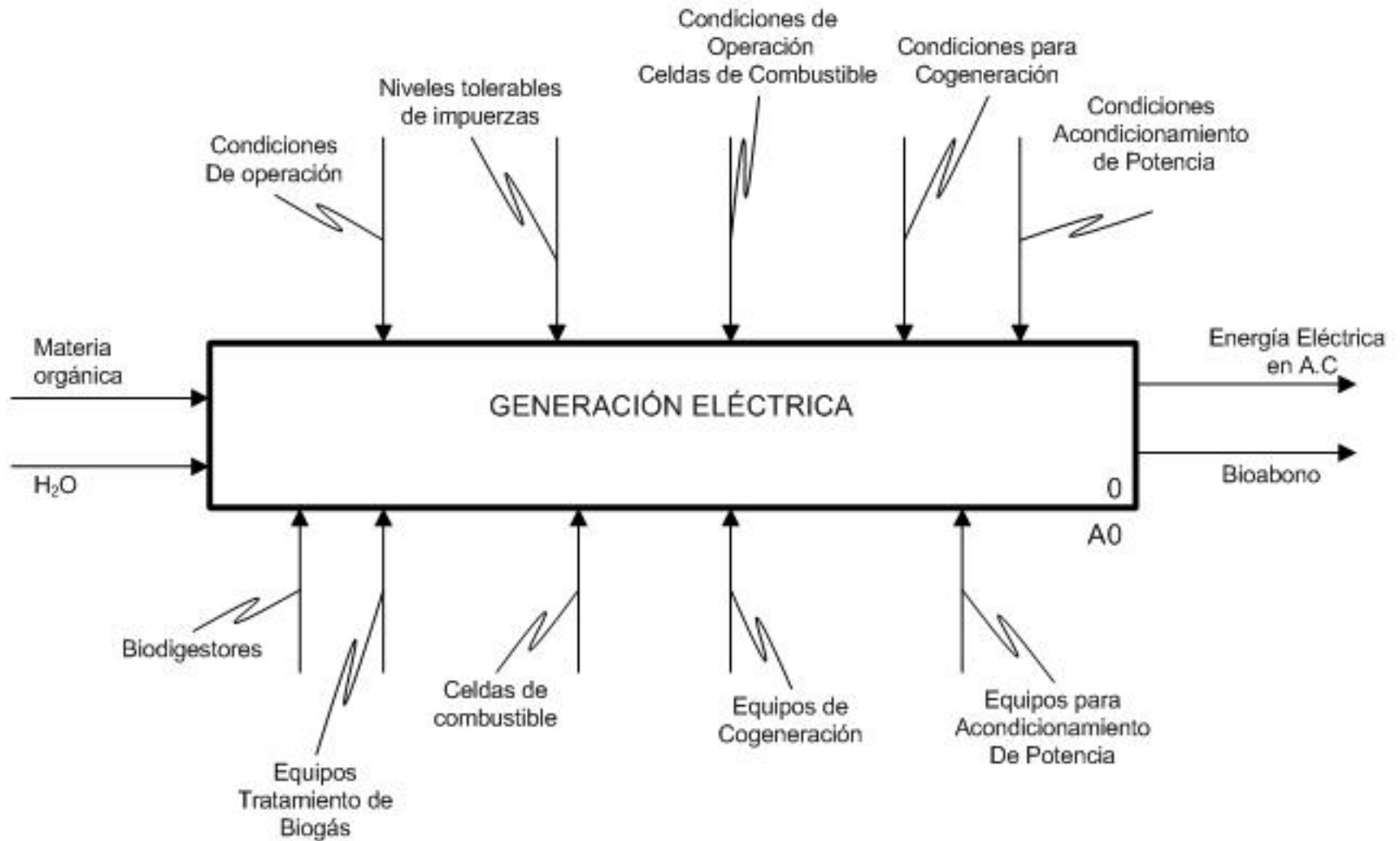
7.4 Costos del sistema diseñado

Material	Unidad	Cantidad	P.U.	Valor total
Ladrillo de barro o bloque de cemento	unid.	2500	\$850	\$ 2'125.000
Saco de cemento de 50 kg.	unid.	8	\$15.000	\$ 120.000
Arena	m3	3	\$ 40.000	\$ 120.000
Domo o campana de plástico reforzado con fibra de vidrio de 2,3 de diámetro, y altura de 80 cm.	unid.	1	\$ 700.000	\$ 700.000
Tubos de cemento o de gres de 10 a 12 pulgadas y 2 metros de longitud	unid.	2	\$ 12.000	\$ 24.000
Acople macho y acople hembra de PVC de 1" pulgada de diámetro	unid.	1	\$ 1.550	\$ 1.550
"T de polipropileno o PVC de 1" pulgada de diámetro	unid.	1	\$ 2.300	\$ 2.300
Tubería de 1/2" o 1" x 3 (m) para conectar con la celda de combustible	m	5	\$ 3.000	\$ 15.000
Abrazaderas de cremallera	unid.	5	\$ 500	\$ 2.500
Empaques (arandelas) de neumático de carro de 20 cm de diámetro, con un agujero central de 1 pulgada.	unid.	2	\$ 300	\$ 600
Arandelas de 19 cm de diámetro y agujero central de 1" pulgada, en acrílico, aluminio, bronce u otro material fuerte que no se oxide.	unid.	2	\$ 500	\$ 1.000
Recipiente plástico transparente sin tapa de 3 lt de capacidad.	unid.	1	\$ 500	\$ 500
Celda de combustible 3kW Acumentrics (SOFC)	Gl	1	\$ 12'250.000	\$ 12'250.000
Base en concreto para la celda de 2m x1m	Gl	1	\$ 125.000	\$ 125.000
Mano de obra	Gl	1	\$ 540.000	\$ 540.000
TOTAL				\$ 16'027.450

8. Modelado con IDEF0

8.1 Modelado del proceso general

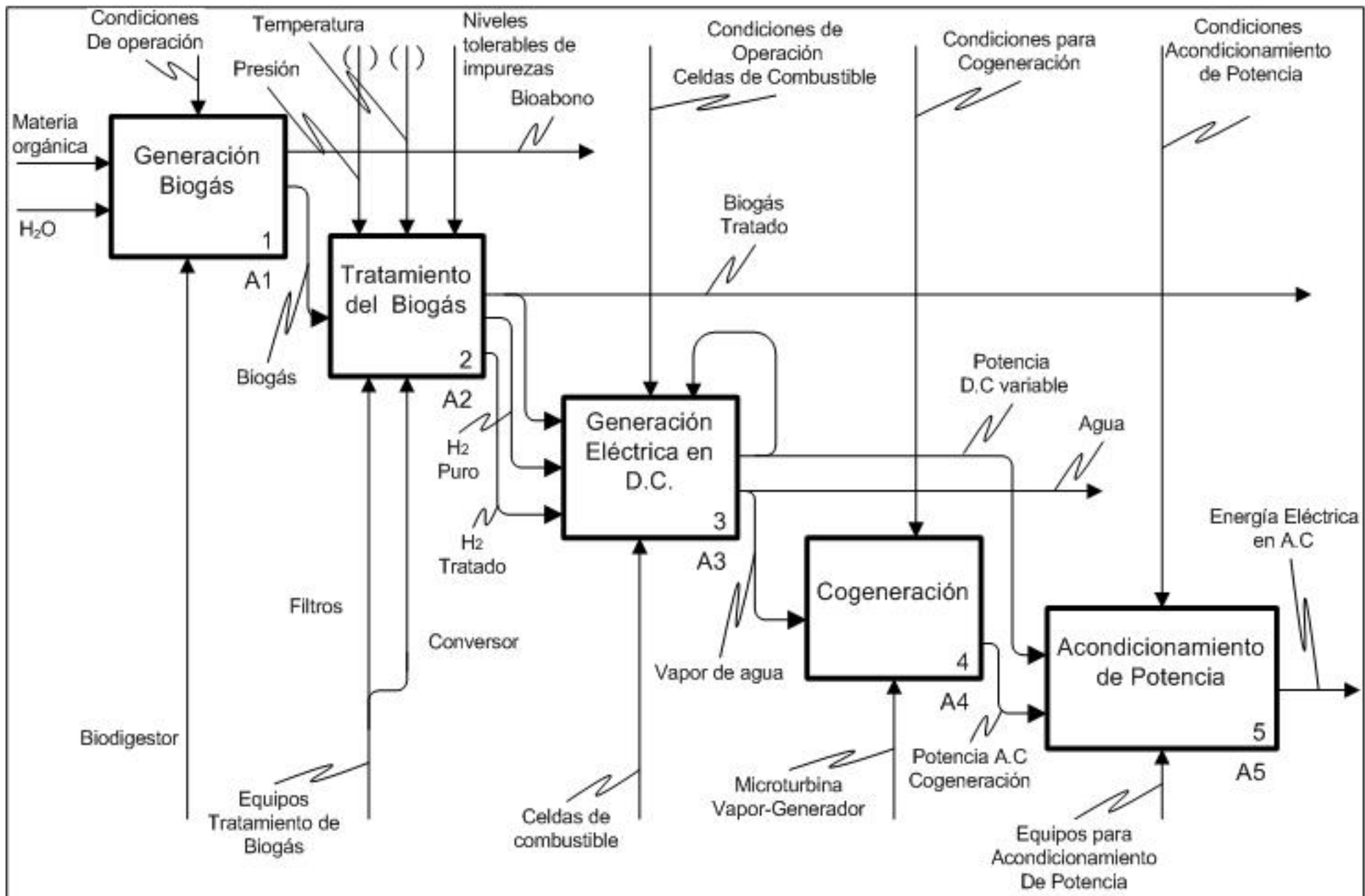
A continuación se muestra el modelo con IDEF0 de la generación de energía eléctrica utilizando celdas de combustible alimentadas con biogás, desde su producción hasta su adecuación final para ser utilizada. Los procesos que se muestran corresponden a la generación del biogás, su tratamiento, la generación de energía eléctrica DC en las celdas de combustible, la adecuación de potencia y la cogeneración para incrementar la eficiencia del proceso.



NODO: A-0

TÍTULO: PROCESO DE GENERACIÓN DE ENERGÍA

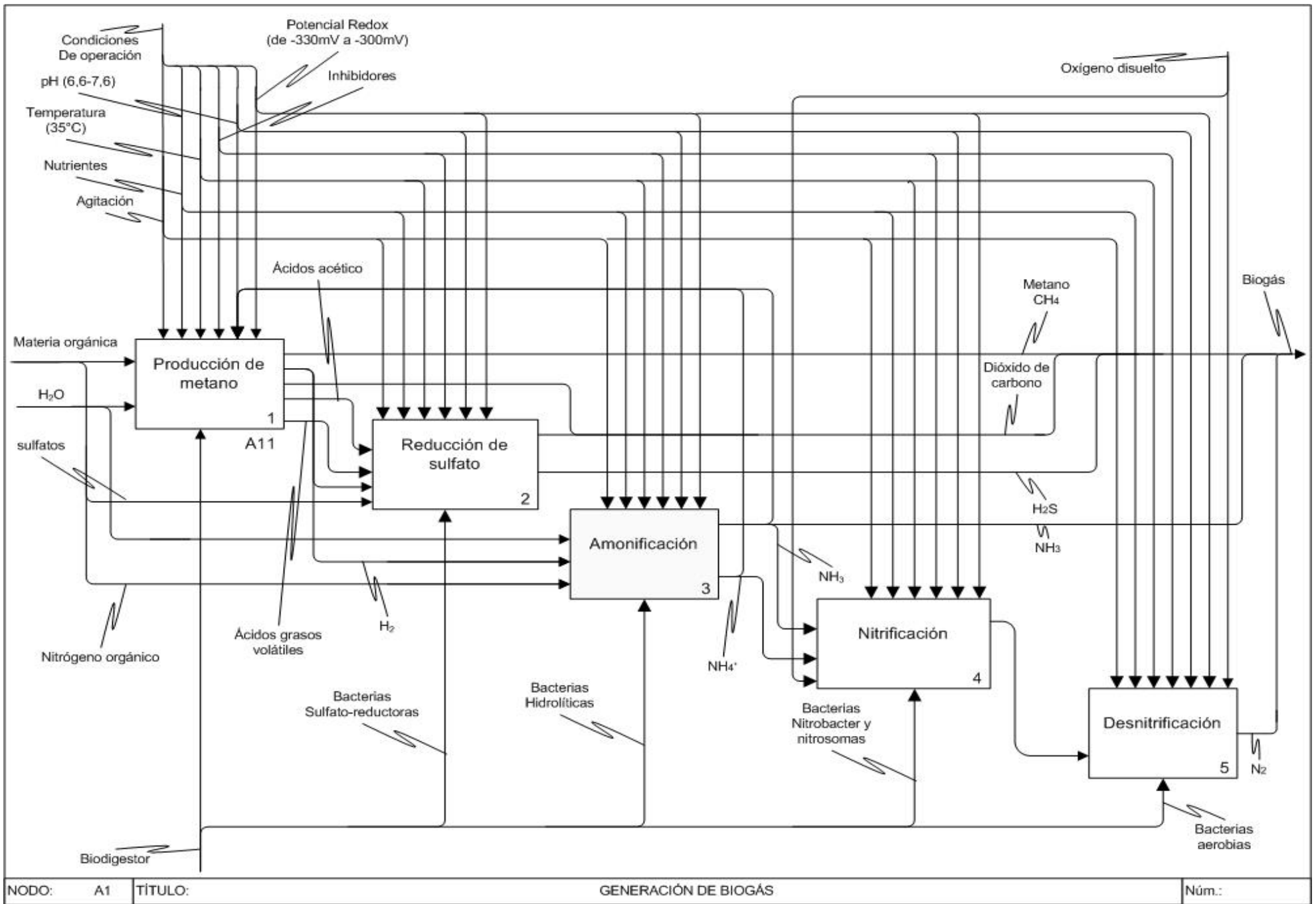
Núm.:



NODO: A0	TÍTULO: PROCESO TOTAL	Núm.:
----------	-----------------------	-------

8.2 Modelado de la generación de biogás

El proceso de generación de biogás se describió en el capítulo 2; de acuerdo con lo planteado en él, se describe a continuación la forma en que intervienen e interactúan las diferentes etapas. Primero se muestra el proceso de generación de biogás, a partir de la actividad bacteriana que degrada la materia orgánica, para producir los diferentes componentes del biogás: la producción de metano, la reducción de sulfatos, la amonificación, la nitrificación y la desnitrificación. Luego se desagrega la etapa más importante desde el punto de vista de este proyecto: la producción de metano. Se muestran los subprocesos de hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

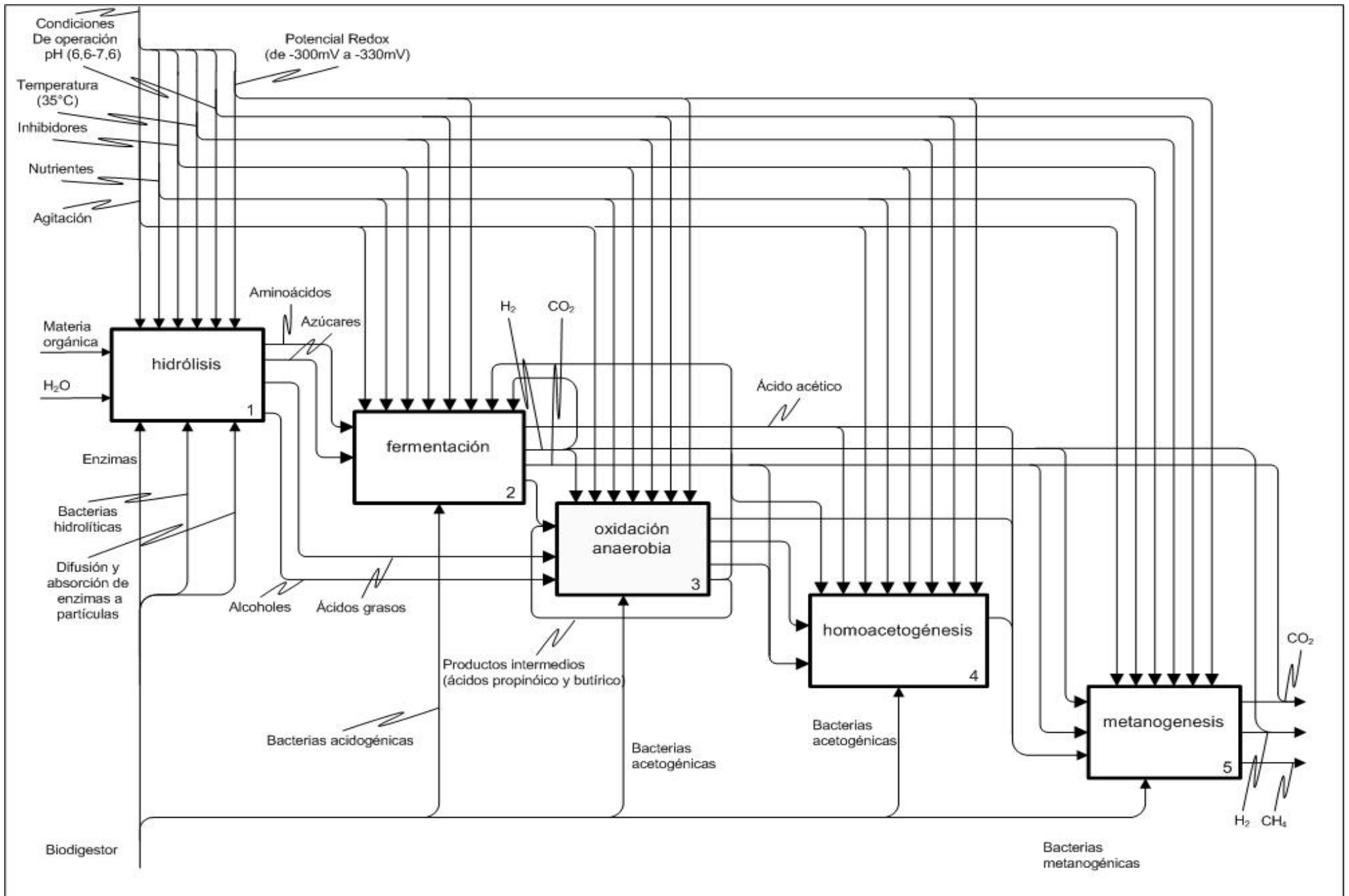


NODO: A1

TÍTULO:

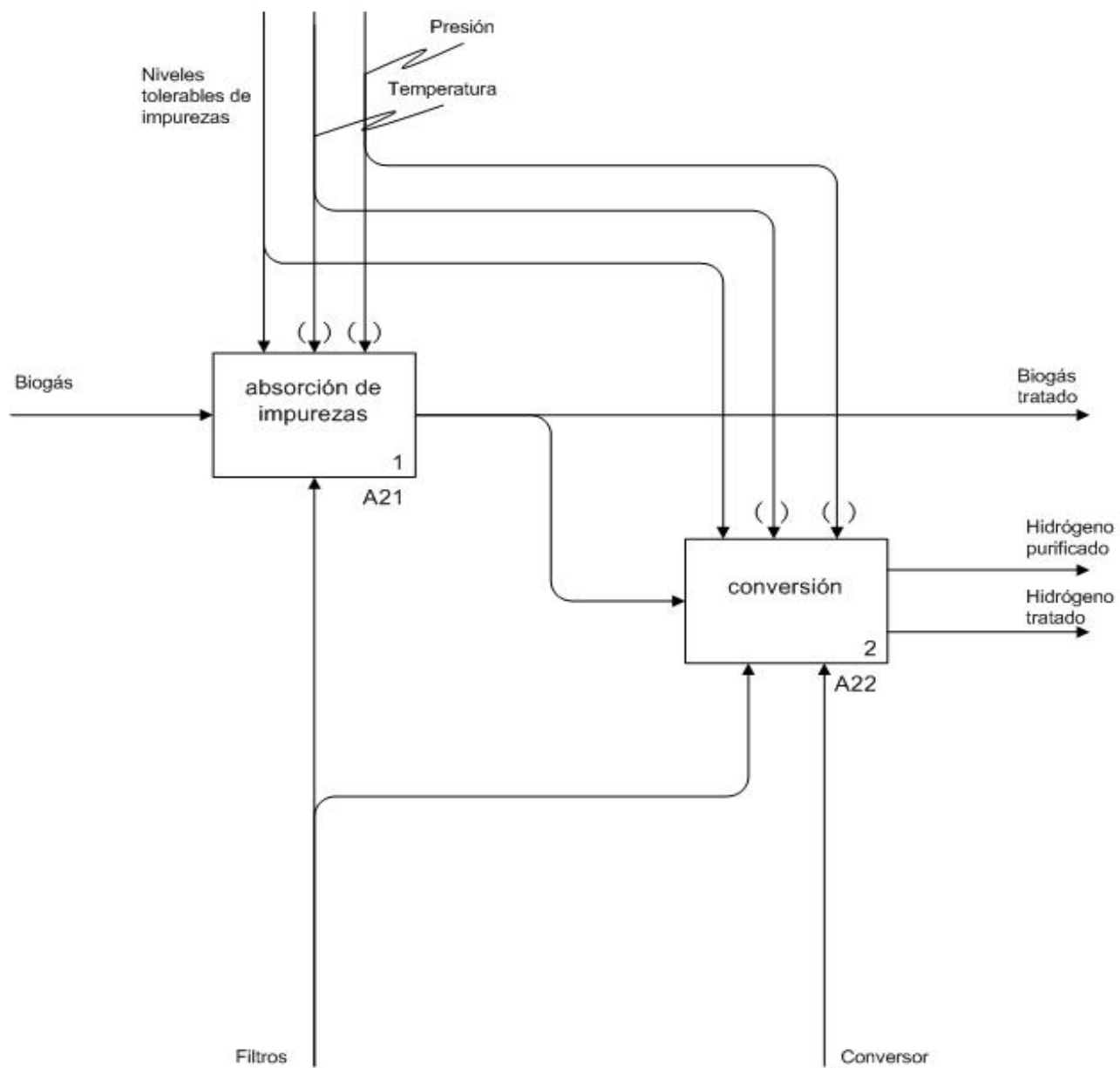
GENERACIÓN DE BIOGÁS

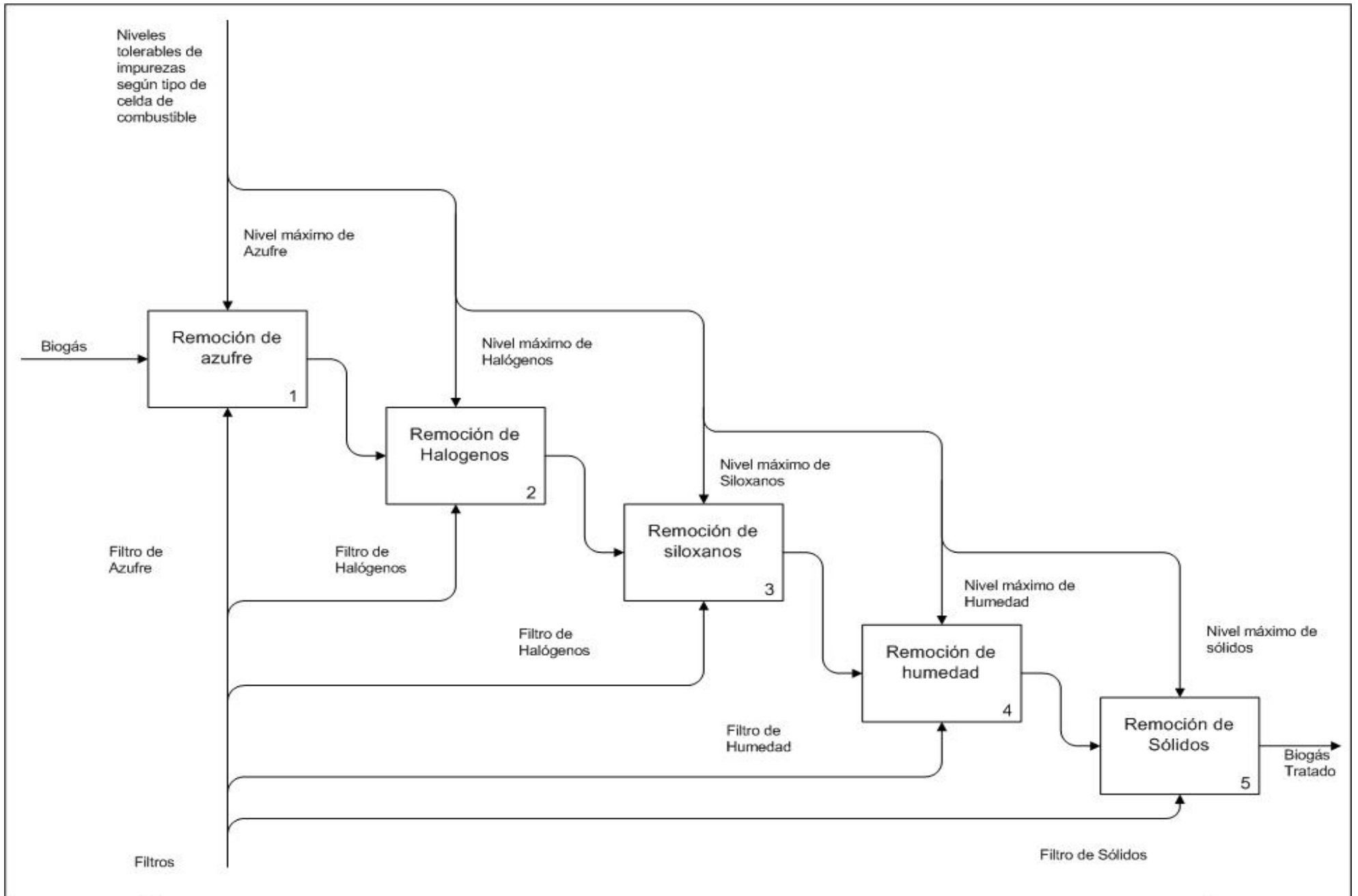
Núm.:

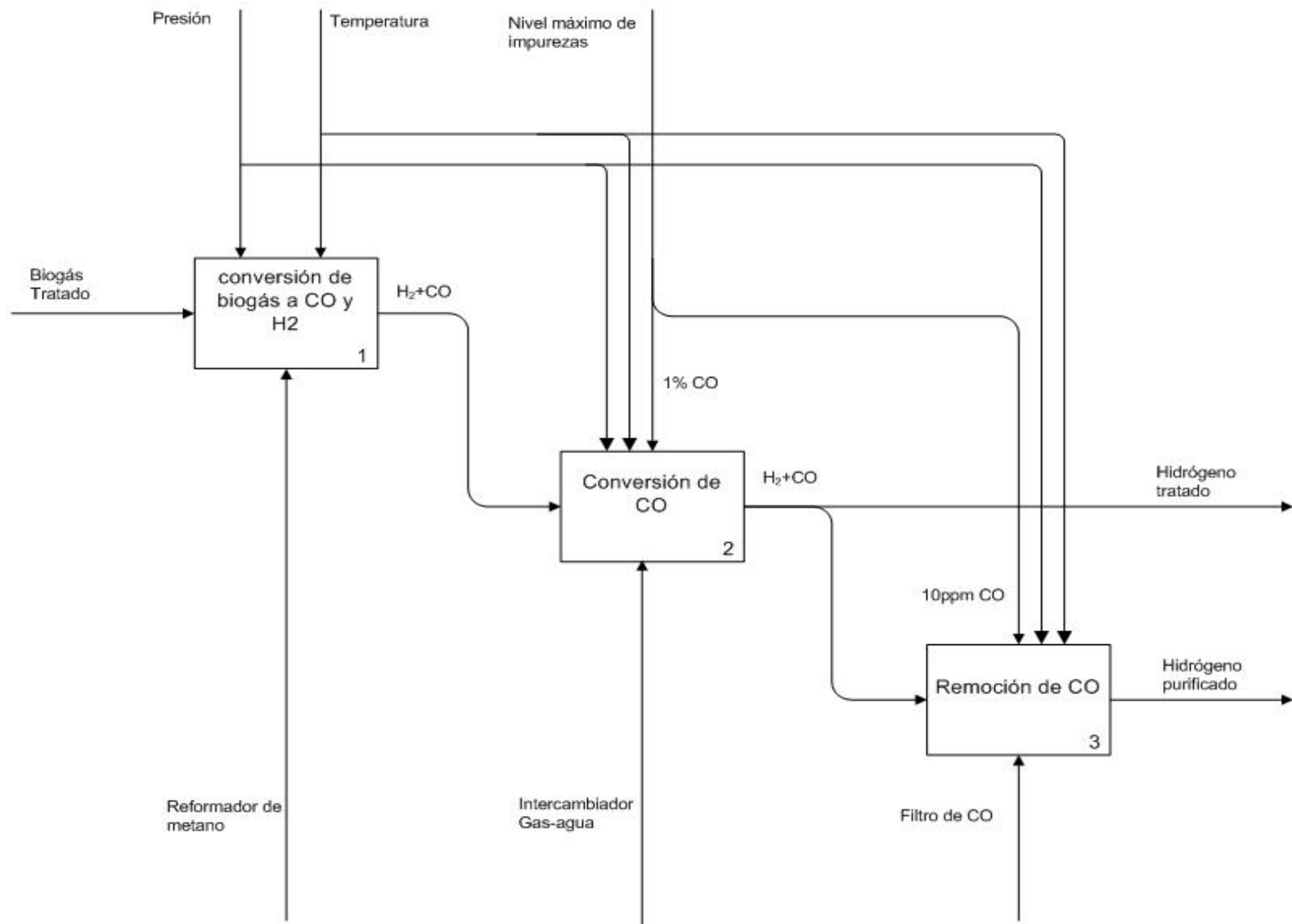


8.3 Modelado del proceso del tratamiento del biogás

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 3, se modela a continuación el proceso de tratamiento del biogás para ser utilizado en celdas de combustible, teniendo en cuenta su tipo. De esta manera se divide el proceso en la purificación del biogás y en el posterior reformado para poder ser usado en las celdas que sólo aceptan hidrógeno.

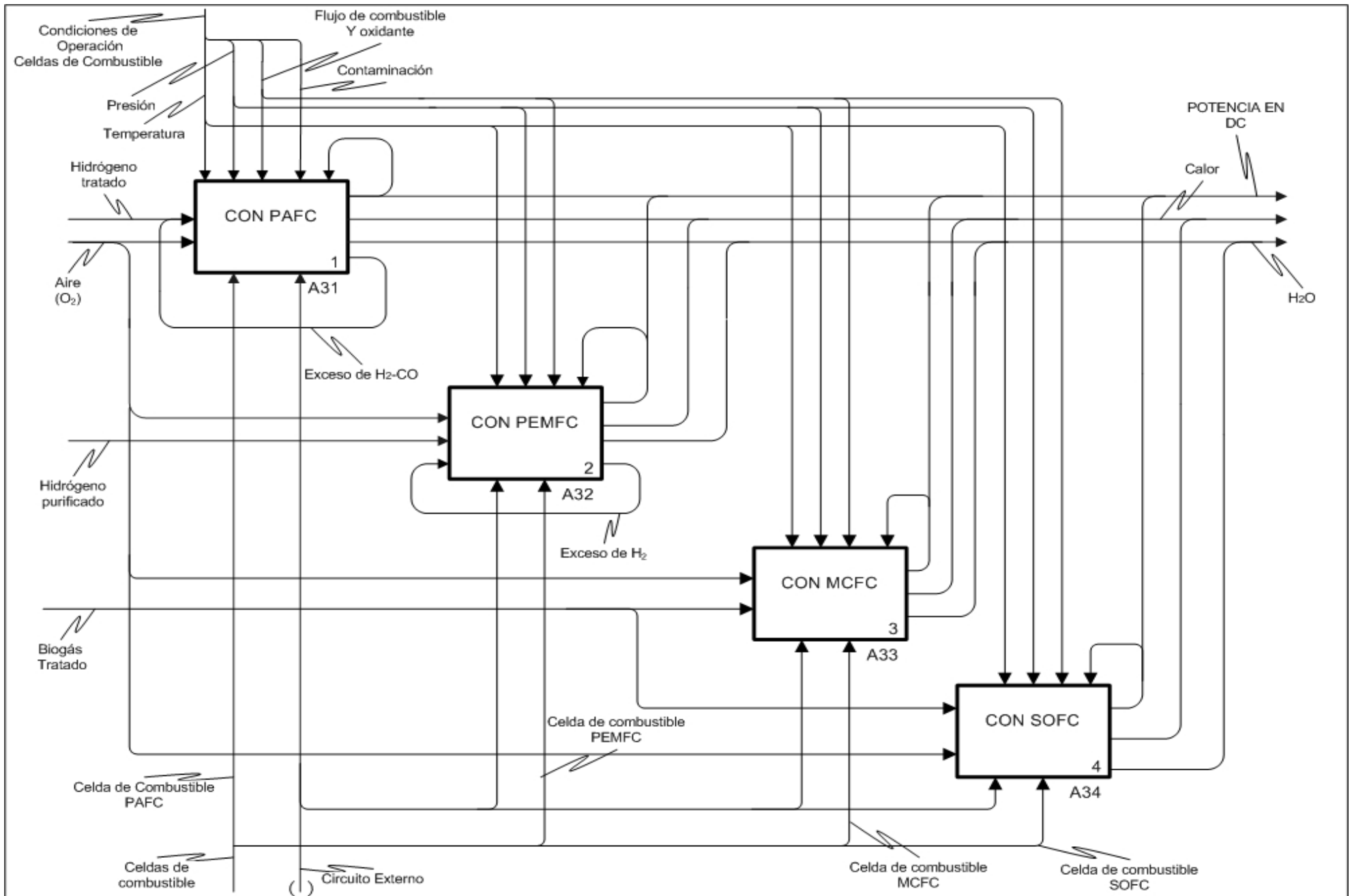


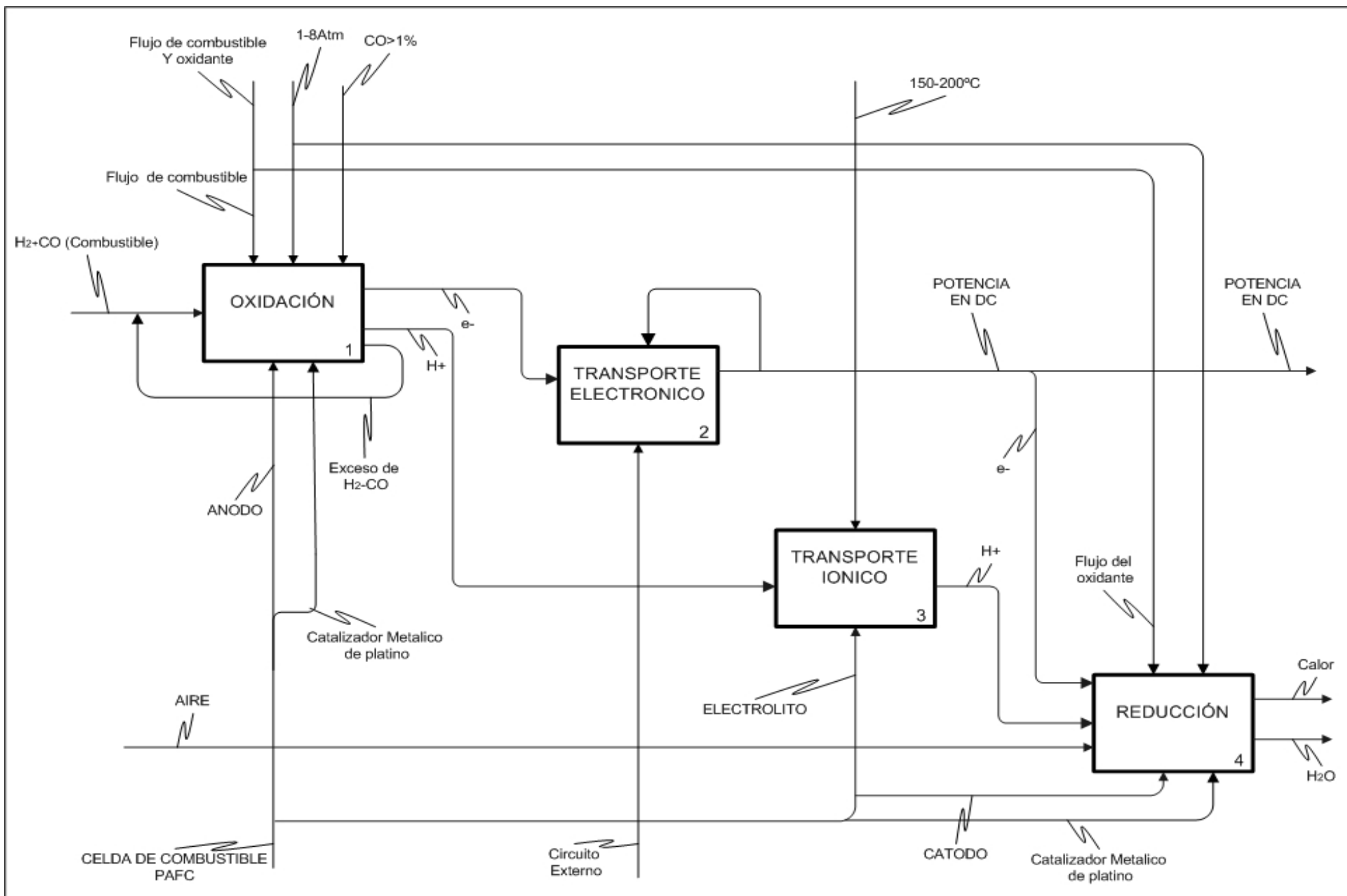




8.4 Modelado del proceso de generación eléctrica

El siguiente modelo describe como se realiza la generacion de energia eléctrica por medio de los diferentes tipos de celdas de combustible. De auerdo con el tratamiento haya recibido el biogás se escoge el tipo de celda a utilizar, por ejemplo, para la generacion de energia por medio de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y carbonatos fundidos (MCFC), su entrada es biogás tratado ya que tienen una alta tolerancia a diferentes tipos de combustible por el tipo de electrodos que utilizan y su temperatura de funcionamiento. En cambio, las celdas de membrana polimérica (PEMFC) y ácido fosfórico (PAFC), no aceptan el biogás tratado directamente, por lo tanto, su entrada tiene que ser hidrógeno puro y tratado respectivamente. Cada celda tiene un proceso diferente de generar energia eléctrica el cual se describe a continuación.

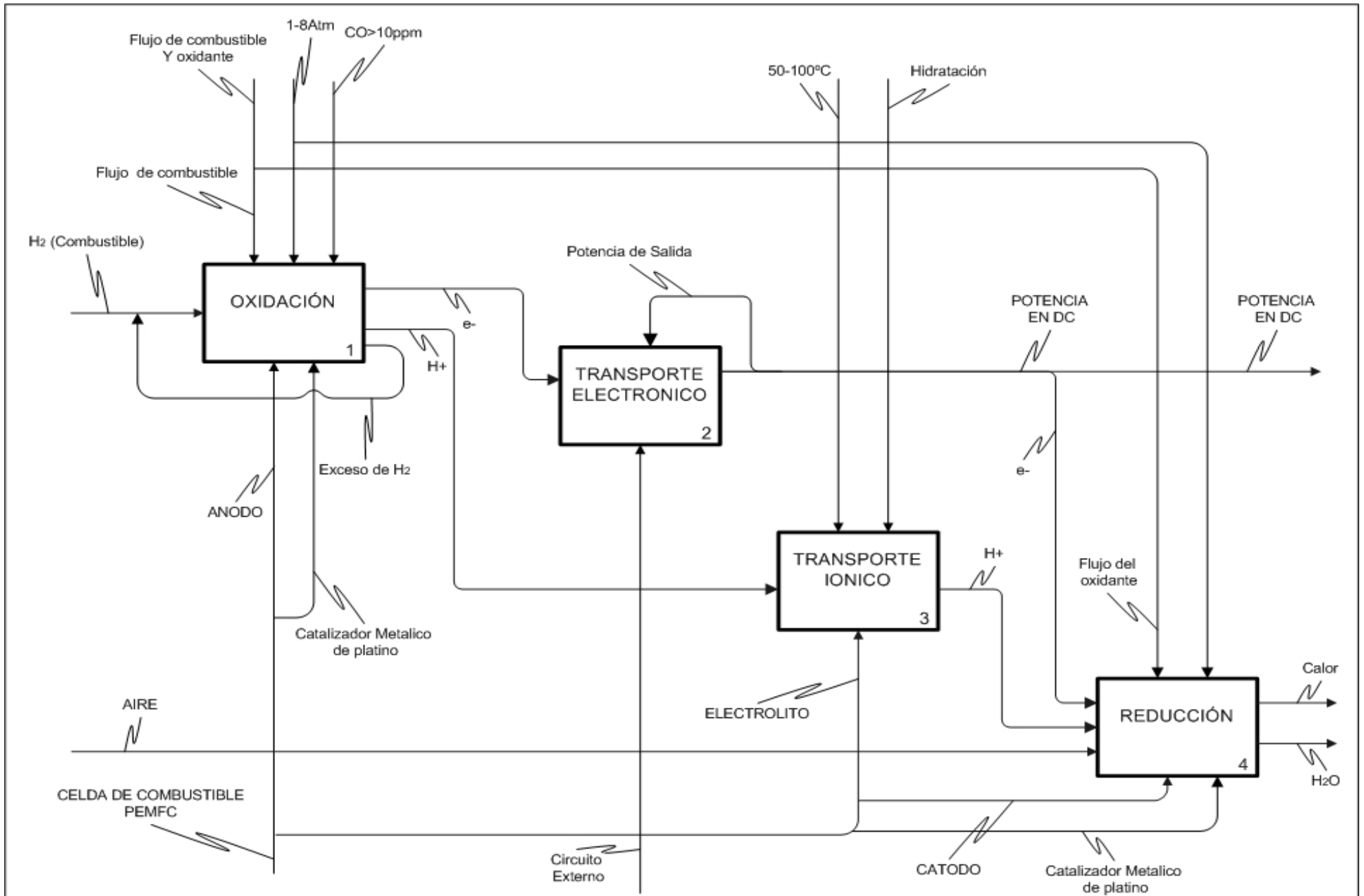


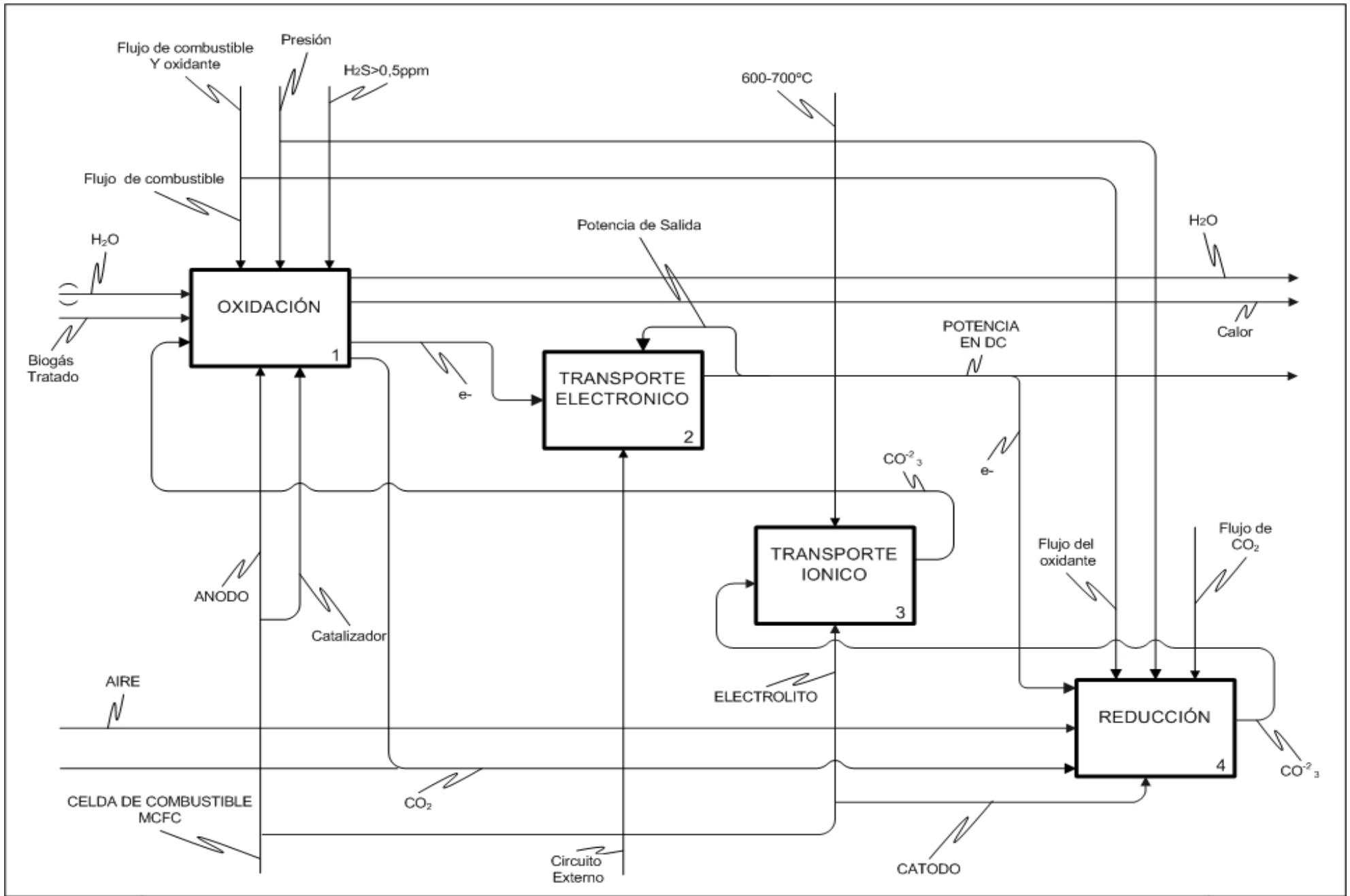


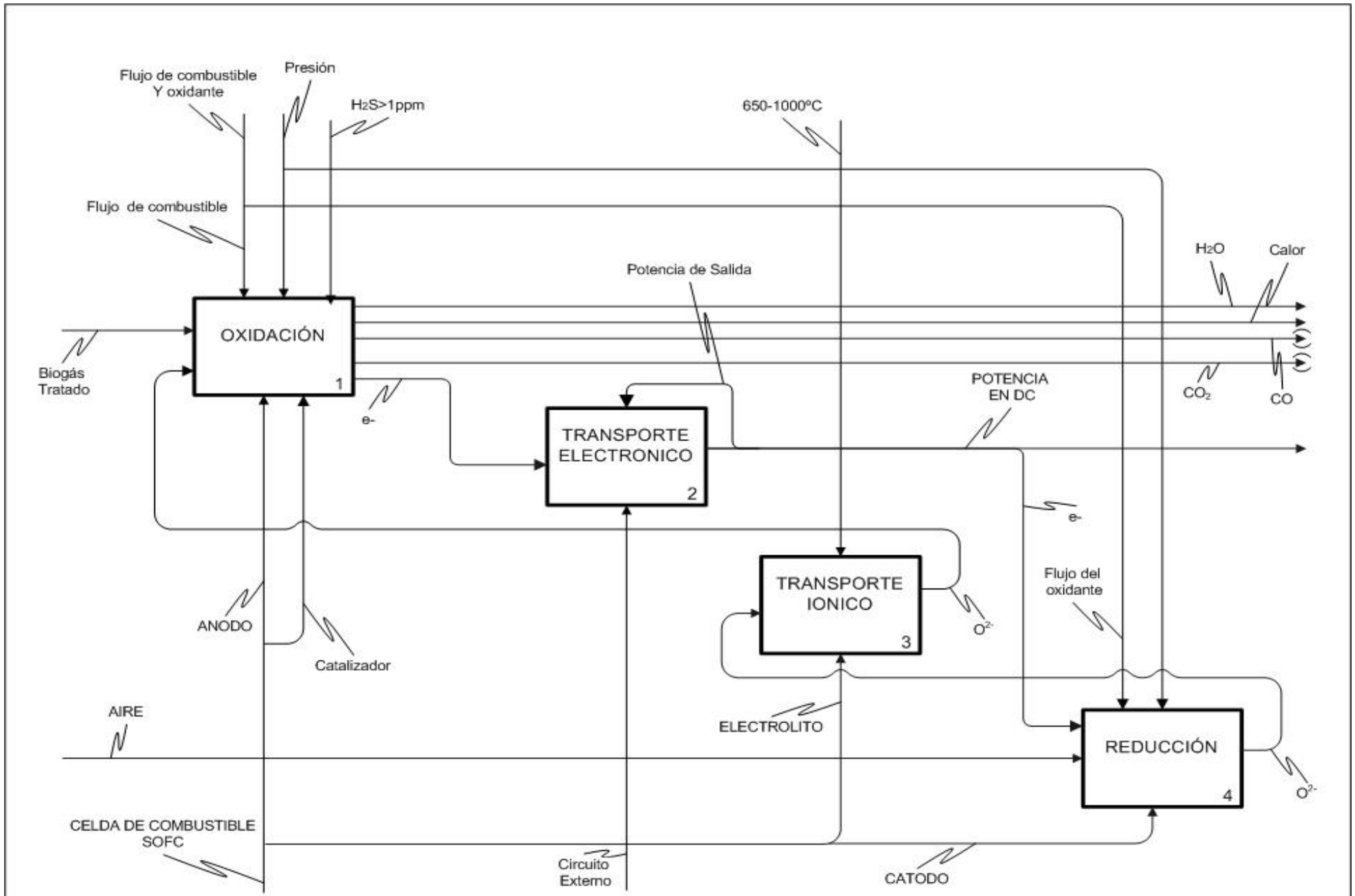
NODO: A31

TÍTULO: GENERACIÓN ELECTRICIA EN DC

Núm.:







NODO: A34

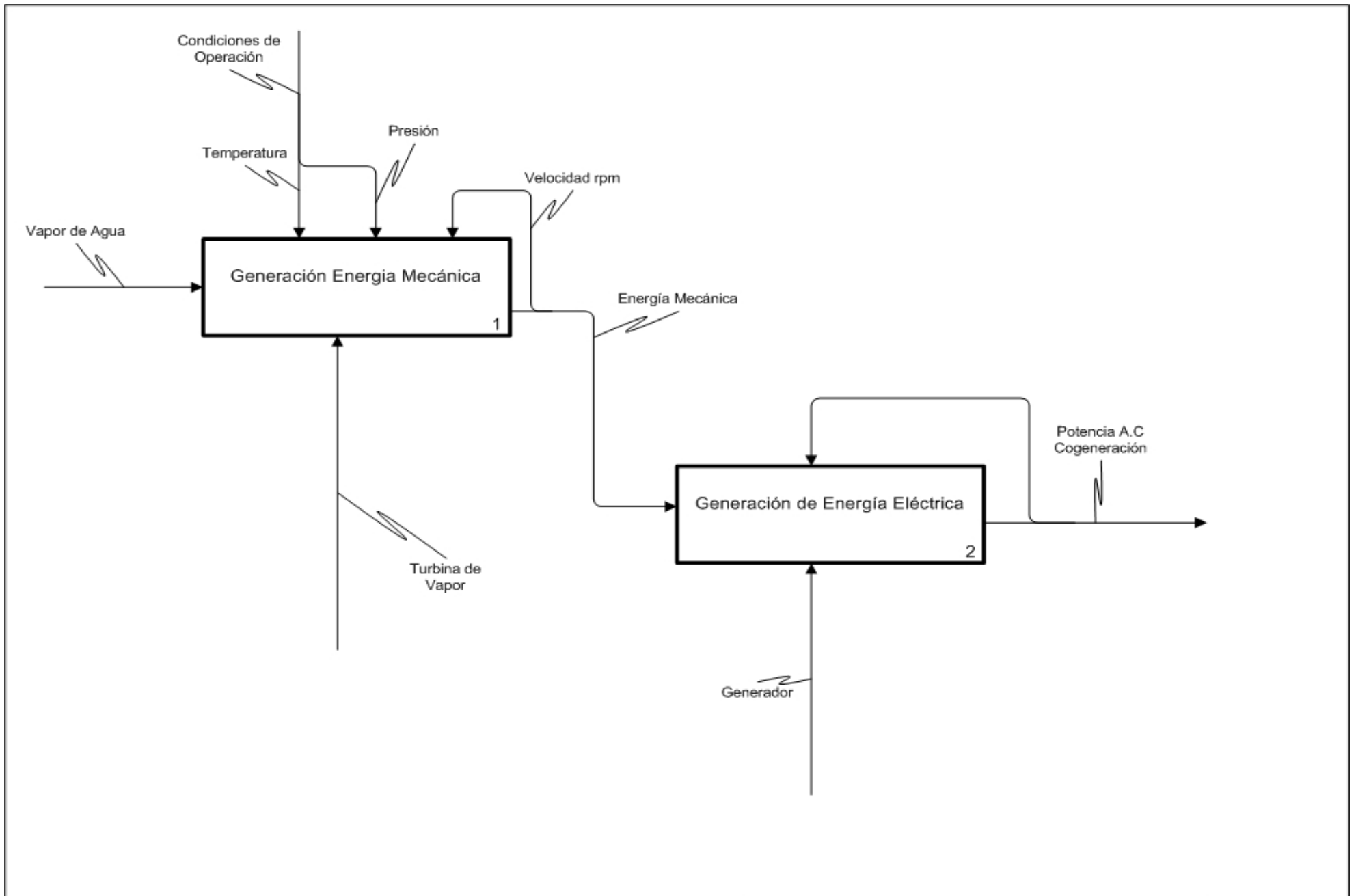
TÍTULO:

Generación Eléctrica en DC

Núm.:

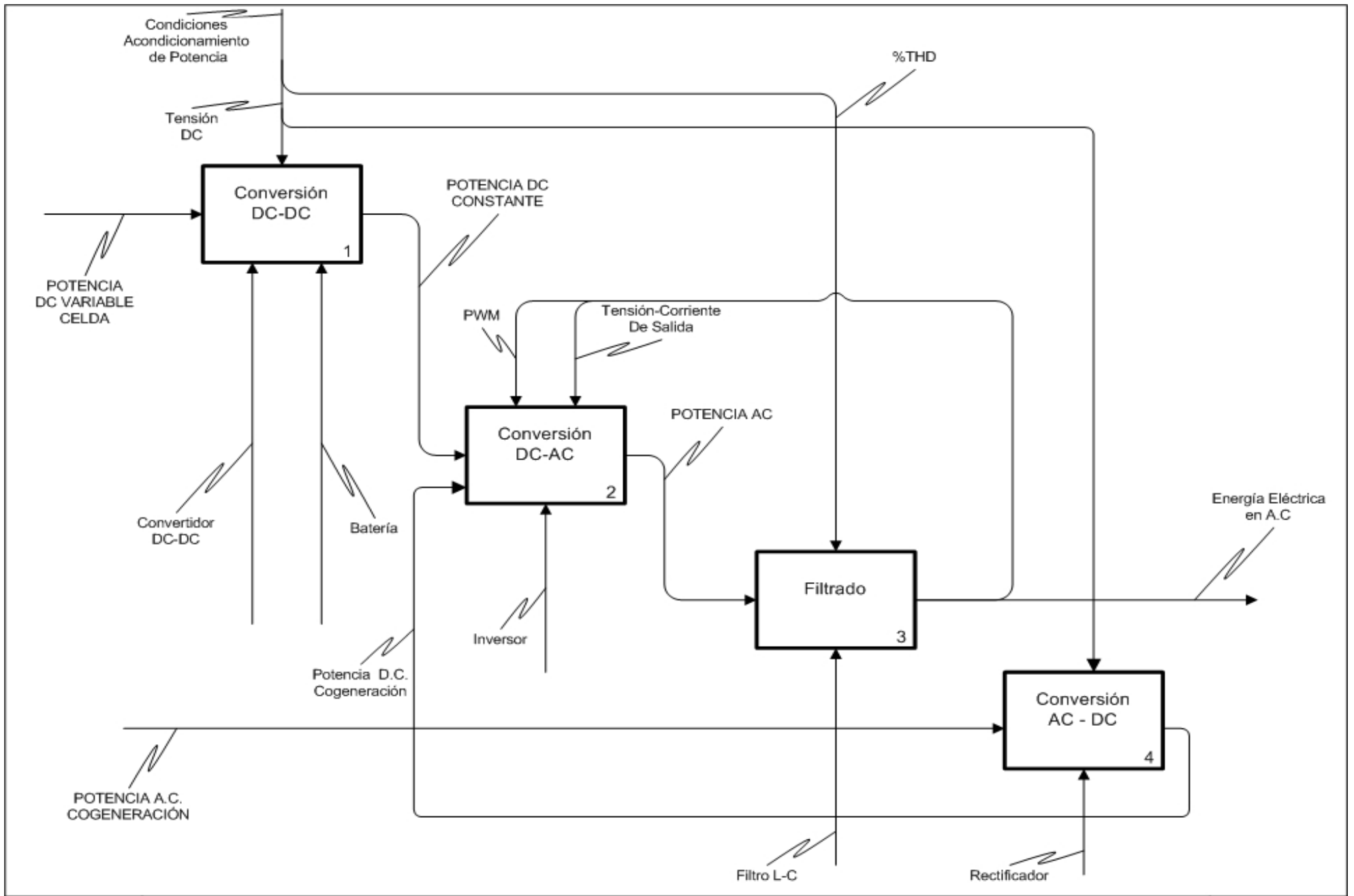
8.5 Modelado del proceso de cogeneración

A continuación se presenta el modelado para cogeneración. El vapor generado por las celdas de combustible puede ser aprovechado para la generación de energía por medio de turbinas de vapor y generadores. Este proceso se encuentra dividido en generación de energía mecánica por medio de la turbina de vapor y la generación de energía eléctrica por medio del generador. Esta energía en el proceso de acondicionamiento de potencia será acoplada para su posterior uso.



8.6 Modelado del proceso de acondicionamiento de potencia

Debido a que la tensión de las celdas de combustible es constante (DC) se hace necesaria la utilización de acondicionadores de potencia los cuales están compuestos por convertidores DC/DC, baterías, inversores, filtros rectificadores. Dentro de los controles para encontramos el porcentaje de distorsión armónica, que esta permito entregarle a la carga, también la potencia de salida que siendo una salida se convierte en control para el inversor del cual obtiene el pwm, la tensión y corriente de salida.



9. Conclusiones

La continúa emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera incrementará paulatinamente la temperatura de la tierra, debido a que los sumideros naturales para éstos no poseen la capacidad suficiente para equilibrar las cantidades producidas por el hombre. Es por esto que se debe empezar la utilización de tecnologías más eficientes y menos contaminantes, con el objetivo de alcanzar un estado de estabilidad y equilibrio con el medio.

La única forma de alcanzar dicho equilibrio consiste en la utilización generalizada de energías renovables. Para alcanzar el desarrollo sostenible, se deben armonizar los intereses de la sociedad con el medio ambiente. Como producto del tratamiento de la biomasa, el biogás se constituye en una importante fuente de energía renovable, capaz de producir calor y electricidad, dependiendo de las necesidades energéticas.

Existen muchas formas de producción de biogás, ya sea de vertederos de basura, de aguas residuales o de desechos de la actividad agrícola. En este último caso, para producirlo se utilizan los biodigestores, instrumentos que facilitan sustancialmente su producción y recolección.

De la producción de biogás en el sector agrícola se derivan múltiples beneficios, pues, aparte de obtener el biogás, también se obtiene un efluente líquido con magnificas propiedades fertilizantes, rico en nitrógeno, fosforo y otros compuestos, que puede ser utilizado directamente o secado para el abono de cultivos.

Otros de los beneficios de la digestión anaerobia consisten en el tratamiento y eliminación de patógenos de los desechos, así como la reducción sustancial del volumen de la masa, ya que, al no ser oxidada

sino fermentada, parte de la materia orgánica al inicio del proceso se transforma en metano.

El proceso de digestión anaerobia es un proceso llevado a cabo por una comunidad entrelazada e interdependiente de bacterias que conforman un sistema estable, en donde los residuos de un tipo, son utilizados como nutrientes por otros tipos. De esta forma, existen ciertos parámetros fisicoquímicos y biológicos que regulan el proceso. Adicionalmente el proceso se requiere la preservación de estos parámetros pues, variaciones drásticas, como la presencia de compuestos tóxicos. Estos efectos son muy importantes pues el tiempo de recuperación y estabilización del sistema puede verse severamente afectado.

Aunque el biogás es un producto derivado directamente de actividades biológicas, en el proceso de obtención se originan ciertos gases tóxicos o perjudiciales para los fines deseados, como el ácido sulfhídrico y los compuestos halogenados, por lo que se hace necesario someter el biogás a un tratamiento previo, con el fin de no afectar la salud humana ni la planta donde será utilizado.

El tipo de biodigestor utilizado en la producción de biogás es fundamental ya que determina el tiempo de retención y la uniformidad del sustrato en el biodigestor haciendo más eficiente la digestión anaerobia, de acuerdo con las necesidades y los volúmenes necesarios del combustible.

Las celdas de combustible representan un instrumento de generación de energía eficiente y versátil, con un amplio potencial de uso tanto en generación a gran escala como en generación distribuida.

Su utilización resulta amigable para el medio ambiente, pues al ser operadas con hidrógeno, el único residuo es vapor de agua a temperaturas relativamente altas, y éste puede ser utilizado para otras

aplicaciones como calor y cogeneración en ciclos combinados; al ser operadas con metano se obtiene como producto del proceso una mezcla de vapor de agua y dióxido de carbono, sin embargo los niveles que se obtienen de óxidos sulfurosos y nitrogenados son mucho más bajos que en los sistemas convencionales.

Al ser un proceso muy eficiente de conversión de energía química a energía eléctrica y calorífica, se logra una reducción considerable de emisiones de gases invernadero, en la producción de la misma cantidad de energía con otras tecnologías de generación, situación que se ve incrementada por el hecho de ahorrar las pérdidas energéticas vinculadas a la transmisión y a la distribución.

En el caso del sector rural que se encuentra considerablemente alejado de los núcleos urbanos representa a futuro una buena posibilidad de abastecimiento energético, pues su utilización trae como ventaja la posibilidad de ser instalada en cualquier ambiente con temperaturas mayores a -20°C , y su precio se ha venido disminuyendo constantemente a medida que ha sido comercializada la tecnología, pasando de un valor promedio en el año 2002 de 4500 US\$/kW, para una sistema con tiempo de vida útil de 10 años, a 1500 US\$/kW, en el 2008 y pronosticándose un decremento en su precio hasta alcanzar los 1000 US\$/kW, para el año 2010 [47]. Además, esta situación se ve beneficiada por el hecho de poder producir el combustible a bajo costo para su puesta en marcha a partir de la biomasa producto de las actividades productivas.

En las aplicaciones rurales los tipos de celda de combustible más conveniente son las de alta temperatura (MCFC, SOFC) por su mayor resistencia a los contaminantes e impurezas del combustible, ahorrando costos de reformado y tratamiento del biogás.

En aplicaciones agroindustriales representa enormes beneficios a futuro, pues puede ser utilizada para la producción directa de energía eléctrica, calorífica y, además, refrigeración, gracias al concepto de trigeneración que se ha venido estudiando en los últimos años [6].

El modelado con IDEF0 de procesos productivos permite su optimización, ya que al ser observado el proceso, de forma jerárquica y sistemática se pueden encontrar redundancias y nudos en el proceso.

En el caso de la generación eléctrica con celdas de combustible alimentadas con biogás, la metodología IDEF0 permite comprender fácil y rápidamente este proceso, mostrando además la forma en que interactúan las etapas en su interior; facilitándose la toma de decisiones respecto a las acciones de control de los distintos parámetros.

10. Bibliografía

[1] MITCHELL, JOHN. Climate change and the greenhouse effect. Hadley Centre, 2005.

[2] BOREAU OF METEOROLOGY AUSTRALIAN GOVERNMENT, The Greenhouse Effect and Climate Change, 2002.

[3] DIAZ, Carlos. Presente y futuro de los combustibles en colombia. Catedra Low Mauss, UIS, 2008.

[4] BP Statistical Review of World Energy June 2008.

[5] GREENPEACE. Perspectivas globales de la energía eólica 2006.

[6] PARISE J. A., VARGAS J. V., MARQUES R. "Fuel Cells and Cogeneration," Journal of Fuel Cell Scienci and Technology, August 2008, Vol 5, 034002-1-13.

[7] EG&G Technical Services Inc. Fuel Cell Handbook (Seventh edition). U.S Department or Energy, Office of Fossil Energy. USA, 2004.

[8] FAROOQUE, M., and MARU, H.C., 2001, "Fuel Cells: The Clean and Efficent Power Generator," Proc. IEEE, 89(12), pp. 1819-1829.

[9] <http://www.ideal.com/IDEF0.html>

[10] Standard for INTEGRATION DEFINITION FOR FUNCTION MODELING (IDEF0), Draft Federal Information Processing Standards Publication 183, 1993 December, USA.

[11] MUSSATI M. AGUIRRE P. SCENNA N. Modelado, simulación y Optimización de procesos químicos. Buenos aires, 1999.

[12] MARTÍN G. Santiago. Producción y recuperación del biogás en vertederos controlados de residuos sólidos urbanos: análisis de variables y modelización. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo, 2007.

[13] ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Tratamiento de aguas residuales, teoría y aplicaciones de diseño. Editorial escuela colombiana de ingenierías. Bogotá, 2004.

[14] CAMPOS POZUELO, Antonia Elena. Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante la codigestión con residuos de la industria agroalimentaria. Tesis doctoral. Universitat de Lleila, Lleida, 2008.

[15] DEUBLEIN, Dieter. STEINHAUSER, Angelika. Biogas from Wasrw and Renewable Resources. Wiley-VCH, Wenheim, 2008.

[16] PAVLOSTATHIS, Spyros GIRALDO-GÓMEZ. Kinetics of anaerobic treatment Water. Science and Techonology 24: 35-59. 1998

[17] QUYNH TRAM, Nguyen Duy. Studies into the Utilization of Pig Manure for Aquaculture in Central Vietnam, Hue University of Agriculture and Forestry, Hue City, Vietnam.

[18] CERVANTES, Francisco J. Spyros G. PAVLOSTATHIS. Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters. IWA Publishing, 2006.

[19]

<http://tar5.eup.us.es/master/formacion/edar/temario/tratam3/nutrientes/nitri.htm>

[20] CARRILLO, Leonor. Microbiología Agrícola. Universidad Nacional de Salta, 2003.

[21] RODRIGUEZ FERNANDEZ-ALBA, Antonio y otros. Tratamiento avanzado de aguas residuales. CEIM. Madrid, 2002.

[22] SOGARI, Noemí. Cálculo de la producción de metano por distintos restos orgánicos. Comunicaciones científicas y tecnológicas. Universidad nacional del nordeste, 2003.

[23] PÉREZ, Heidi. VILLA, pilar. Desulfuración Biológica: Una Alternativa para el Tratamiento de Emisiones de Gases a la Atmósfera, AIDIS, vol. 5 núm. 3, la Habana.

[24] HOOGERS, Gregor. BAUN, Ausilio. Fuel Cell Technology Handbook. Boca Raton, Florida, USA, 2003

[25] PERALES LORENTE, José Francisco. Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Cataluña, 2004

[26] ESPINEL D, GIRALDO E. Evaluación económica del uso de las celdas de combustible para generar energía utilizando biogás proveniente de un relleno sanitario. Universidad de los andes. Bogotá, 1992.

[27] WHELESS, Ed. PIERCE, Jeffrey. Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update, California, 2000.

[28] Informe anual, grupo ACS, 2005.

[29] FIERRO, J. G. L. LA PAROLA, V. THOMAS, S. GUIL, R. LÓPEZ. NAVARRO, R.M. Producción de hidrógeno a partir de gas natural sin emitir dióxido de carbono. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 2003.

[30] PAEZ, Daniel. MARQUEZ, Marco A. El procesamiento de combustibles líquidos a bordo para uso en vehículos eléctricos. Acta Científica Venezolana, Vol. 50, No. 1, 34-40 1999.

[31] Facultad de ingeniería química, universidad de buenos aires, tecnologías a partir de hidrocarburos y alcoholes.

[32] LARMINIE J., DICKS A. Fuel Cell Systems Explained (Second Edition). Editorial WILEY, UK, 2003.

[33] CHASE M.W. Janaf Thermochemical Tables, Third Edition, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (now National Institute of Standards and Technology). USA, 1985.

[34] ATKINS P.W., Physical Chemistry, 3rd Edition, W.H. Freeman and Company, New York, NY, USA, 1986.

[35] WINKLER, W., Thermodynamics, in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, S.C. Singhal and K. Kendall, Editors. 2003, Elsevier Ltd.: Oxford, UK. p. 53 - 82.

[36] SRINIVASAN, Supramaniam. Fuel cell from fundamentals applications, Springer. USA, 2006.

[37]

http://www8.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html.

[38] Montena, "<http://www.montena.com/>", PC2500 Ultracapacitor Datasheet.

[39] DURÁN-GÓMEZ J. L. ENJETI P. and VON JOUANNE, A. An Approach to Achieve Ride-Through of an Adjustable Speed Drive with Flyback Converter Modules Powered by Super Capacitors. IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 38, No. 2, March/April 2002, pp. 514-522.

[40] AL-HALLAJ, S., ALSFOUR, F., PARECKH, S., AMIRUDDIN,S., SELMAN, J.R. and GHEZEL-AYAAGH, H., 2004, "Conceptual Design of a Novel Hybrid Fuel Cell/Desalination System," Desalination, 164, pp. 19-38.

[41] HÉTEU, P. M. T., and BOLLE, L., 2002, "Energy saving with trigeneration," Int. J. therm. Sci., 41, pp. 1151-1159.

[42] RIZY,D. T., ZALTASH, A., S.D., PETROV, A.Y., and FAIRCHILD, P., 2002, "Integration of Distributed energy of the Distributech Conference".

[43] GUNES, M.B., 2001," Investigation of Fuel Cell Based Total Energy System for residential Applications," Ms thesis in Mechanical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University.

[44] CIPAV. Biodigestores plásticos de flujo continuo. Investigación y transferencia en países tropicales. Cali - Colombia 2002.

[45] REVISTA TERRA volumen 19 numero 4, 2008. Soria Fregoso Manuel de Jesús, Ferrera Cerrato Ronald, Etchevers Barra Jorge, "Producción de Biofertilizantes mediante biodigestión de excreta líquida de cerdo biodigestión of hog slurry to produce biomanure".

[46] <http://www.acumentrics.com/products-power-generators.htm>

[47] MILLETTE, J. DOSTIE, M. MORNEAU, J.-F. Impact of residential fuel cell system parameters on its economic assessment. Journal of Fuel Cell Scienci and Technology, August 2008, Vol 5, 034002-1-13.

Anexos

Anexo A. Glosario

Absorción. Movimiento de sustancias hacia el interior de las células. Transferencia de energía desde las ondas electromagnéticas a los enlaces químicos.

Acidófilo / acidofílico. Organismo que crece mejor a pH ácido.

Adsorción. Fenómeno de superficie por el que las moléculas sólidas, líquidas o gaseosas quedan retenidas en la interface.

Aerobio / aeróbico. Cualquier organismo que requiere oxígeno para crecer.

Amonificación. Descomposición de compuestos orgánicos nitrogenados con liberación de amoníaco.

Anaerobio / anaeróbico. Organismo que crece en ausencia de aire u oxígeno. Organismo que no puede llevar a cabo el metabolismo respiratorio.

Anaerobio / anaeróbico facultativo. Organismo que crece en tanto presencia o como en ausencia de oxígeno.

Ánodo. El electrodo de una celda electroquímica es el lugar donde se produce la reacción de oxidación.

Anóxico. Que carece de oxígeno.

Autótrofo. Microorganismo cuya única fuente de carbono es el dióxido de carbono y utiliza la luz u oxida compuestos inorgánicos para la formación de ATP.

Biogás. Mezcla de metano y dióxido de carbono generado por la digestión anaeróbica de residuos agrícolas.

Biomasa. Masa total de organismos vivos en un ambiente.

Biosíntesis. Síntesis de los componentes celulares a partir de moléculas más sencillas, por lo general con aporte de energía.

Capacidad calorífica. Es la razón de la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo en un proceso cualquiera por su cambio de temperatura correspondiente.

Catálisis. Aumento en la velocidad de una reacción química.

Catalizador. Una sustancia que promueve una reacción química que permanece inalterada al final.

Cátodo. Electrodo negativo de una célula electrolítica hacia el que se dirigen los iones positivos, que por esto reciben el nombre de *cationes*.

Celda de combustible. Dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, pero se diferencia de esta última en que está diseñada para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos; es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería.

Ciclo de Carnot. Es un ciclo termodinámico ideal reversible entre dos fuentes de temperatura, en el cual el rendimiento es máximo.

Concentración inhibitoria mínima. La mínima concentración de una sustancia para evitar el crecimiento microbiano.

Concentración letal mínima. La mínima concentración de una sustancia para matar a los microorganismos.

Convertidor Boost. Es un convertidor de potencia que obtiene a su salida una tensión continua mayor que a su entrada. Es un tipo de fuente de alimentación conmutada que contiene al menos dos interruptores semiconductores y al menos un elemento para almacenar energía. Frecuentemente se añaden filtros construidos con inductores y condensadores para mejorar el rendimiento.

Efluente. Líquido de desecho de las unidades depuradoras de residuos y las instalaciones industriales.

Electrodo. Conductor utilizado para hacer contacto con una parte *no metálica* de un circuito.

Electrólisis. Consiste en la descomposición mediante una corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos.

Electrolito. Es una sustancia que se descompone en iones (partículas cargadas de electricidad) cuando se disuelve en los líquidos del cuerpo o el agua, permitiendo que la energía eléctrica pase a través de ellos.

Energía libre de Gibbs. Es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición

de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

Entalpía. La entalpía es una magnitud de termodinámica simbolizada con la letra H, la variación de entalpía expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, o, lo que es lo mismo, la cantidad de energía que tal sistema puede intercambiar con su entorno.

Entropía. Magnitud que mide la parte de la energía que no puede utilizarse para producir un trabajo; es el grado de desorden que poseen las moléculas que integran un cuerpo, o también el grado de irreversibilidad alcanzada después de un proceso que implique transformación de energía.

Fermentación. Proceso catabólico con reacciones de óxido-reducción entre moléculas orgánicas, donde el ATP se forma por fosforilación a nivel sustrato.

Fracción molar. Unidad química para expresar la concentración de soluto en una disolución.

Hidrólisis. Ruptura de un enlace químico con el agregado de agua.

Ionización. proceso químico o físico mediante el cual se producen iones, estos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra.

Mesófilo. Organismo que crece mejor a temperaturas moderadas entre 25 y 40°C.

Metabolismo. Conjunto de las reacciones químicas de una célula, catabólicas y anabólicas.

Nitrificación. Transformación del amonio en nitrato, ocurre en dos etapas.

Oxidación. Proceso en el cual un compuesto cede electrones o hidrógeno.

pH. ($= -\log [H^+]$) Grado de acidez o alcalinidad de una solución.

Potencial redox. Una medida del estado de reducción de un sistema.

Presión Parcial. De un gas, en atmósferas, en una mezcla o solución sería aproximadamente la presión de dicho gas si se eliminaran repentinamente y sin que hubiese variación de temperatura todos los demás componentes de la mezcla o solución. La presión parcial de un gas en una mezcla es la medida de la actividad termodinámica de las moléculas de dicho gas y, por lo tanto, es proporcional a la temperatura y concentración del mismo.

Proteína. Macromolécula formada por aminoácidos mediante uniones peptídicas.

Proteinasa. Enzima que hidroliza las proteínas.

Reactantes: Es el material inicial que participa en una reacción química. Se escribe a la izquierda de la ecuación química.

Reducción. Proceso químico que implica la ganancia de electrones.