

**CELDA DE COMBUSTIBLE: DETERMINACIÓN DEL TIPO APROPIADO PARA
LA GENERACIÓN ELÉCTRICA UTILIZANDO GAS NATURAL COMO
COMBUSTIBLE.**

**JEZIR PLATA ALVAREZ
LUIS ESTEBAN SIACHOQUE ALARCON**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICO-MECANICAS
ESCUELAS DE INGENIERÍAS ERIAS ELÉCTRICA, ELECTRONICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA**

2011

**CELIDAS DE COMBUSTIBLE: DETERMINACIÓN DEL TIPO APROPIADO PARA
LA GENERACIÓN ELÉCTRICA UTILIZANDO GAS NATURAL COMO
COMBUSTIBLE.**

**JEZIR PLATA ALVAREZ
LUIS ESTEBAN SIACHOQUE ALARCON**

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Electricista.

Director

Dr. Johann F. Petit Suárez

Codirector

Dr. Gilberto Carrillo Caicedo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICO-MECANICAS
ESCUELAS DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRONICA Y
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA**

2011

A DIOS, a Mi Familia y a mis Amigos
Quienes siempre estuvieron apoyándome
Y esperaron con paciencia y con mucha Fé este momento

Jezir Plata Alvarez.

A DIOS, a Mi familia, a mi Novia, a mis amigos
Y todos quienes me apoyaron durante mi carrera

Luis Esteban Siachoque Alarcón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este proyecto se permiten agradecer a:

Doctor Johann F. Petit Suárez, director de este proyecto, por su guía, su gran ayuda, y su crítica, siempre encaminada a mejorar nuestro trabajo.

Doctor Gilberto carrillo Caicedo, codirector, 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.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. PRELIMINARES	21
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
1.2 OBJETIVOS.	21
1.2.1 Objetivo General.	21
1.2.2 Objetivos Específicos.	21
1.3 JUSTIFICACIÓN.	22
1.4 RESULTADOS Y ALCANCE.	22
1.5 IMPACTOS.	23
1.6 LIMITACIONES.	23
2. MARCO TEÓRICO Y METODOLÓGICO	25
2.1 ESTUDIOS PREVIOS.	25
2.1.1 Antecedentes internacionales.	25
2.1.2 Proyectos de grado	27
2.1.3 Bases Teóricas.	29
2.2 METODOLOGÍA A EMPLEAR.	30
3. PROCESO DE GENERACIÓN DE ENERGIA ELÉCTRICA	32
3.1 CELDAS DE COMBUSTIBLES	32
3.1.1 Principio básico de una celda de combustible.	32
3.1.2 Límites de Corriente	33
3.2 FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	35
3.2.1 Energía Libre de Gibbs y Potencial de Nernst en las celdas	35
3.2.2 Desempeño Ideal de una Celda de Combustible	38

3.2.3 Balance De Energía	43
3.2.4 Eficiencia De Las Celdas De Combustible	44
3.2.5 Funcionamiento Real De Las Celdas De Combustible	46
3.2.6 Variables En El Funcionamiento De Las Celdas De Combustible	48
3.3 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	53
3.3.1 Celdas de Combustible Alcalinas (AFC: Alkaline Fuel Cells)	54
3.3.2 Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC: Direct Metanol Fuel Cells).	55
3.3.3 Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cells).	57
3.3.4 Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cells).	58
3.3.5 Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells).	60
3.3.6 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio de Protón (PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).	62
3.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)	64
3.4.1 Desempeño de las PEMFC	66
3.4.2 Resistencia Óhmica	69
3.4.3 Electro-catalizadores para las PEMFC	70
3.4.4 Electro-catalizador del Ánodo	71
3.4.5 Electro-oxidación del Hidrógeno	71
3.4.6 Efectos del Monóxido de Carbono (CO)	73
3.4.7 Efectos del Dióxido de Carbono (CO ₂)	74
3.4.8 Electro-catalizador del Cátodo	74
3.5 PROCESADO DE COMBUSTIBLE	76
3.6 ACONDICIONAMIENTO DE POTENCIA	78
4. IMPLEMENTACIÓN	83
4.1 GENERALIDADES	83

4.2 SIMULACIONES	85
4.2.1 Caracterización de la celda.	85
4.2.2 Modelo de una Celda Base	88
4.2.3 Modelo para Las Celdas PEMFC	95
4.2.4 Modelo del Sistema Eléctrico conformado por la PEMFC conectada al Inversor de Potencia, el Transformador, la línea de Transmisión y la Barra Infinita.	102
CONCLUSIONES	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	108
ANEXO	115

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de una Celda de combustible	32
Figura 2. Grafica clásica de energía para una simple reacción química exotérmica	34
Figura 3. H_2/O_2 Potencial ideal de la celda de combustible como una función de la temperatura	41
Figura 4. Características Ideal y Real de Tensión/Corriente en las celdas	47
Figura 5. Relación Tensión/Potencia	49
Figura 6. Variación del potencial reversible de la celda en función de la utilización del reactante	53
Figura 7. Esquema de una Celda de Combustible AFC	54
Figura 8. Esquema de una Celda de Combustible DMFC	55
Figura 9. Esquema de una Celda de Combustible MCFC	57
Figura 10. Esquema de una Celda de Combustible PAFC	58
Figura 11. Esquema de una Celda de Combustible SOFC [60
Figura 12. Esquema de una Celda de Combustible PEMFC	62
Tabla 4. Diferencias entre los diferentes tipos de Celdas de Combustibles.	63
Figura 13. Esquema de un Ensamblaje Electrodo Membrana (EEM) Basado en Capas de Catalizador, Capas de Difusión de Gas, y Membrana de Intercambio Protónico	65
Figura 14. Una Típica Curva de Desempeño de una Celda de Combustible de Polímetro Sólido, que Muestra los Efectos Relacionados con el Cátodo, Activación del Ánodo, Resistencia Óhmica, Transporte de Masa y la Densidad de Poder	67
Figura 15. Potencial Transitorio Registrado de una Corriente Interrumpida (Usando un Osciloscopio). La Corriente es Interrumpida en $t=50 \mu s$ y la	

Resistencia Óhmica (iónica) se Obtiene del Cambio Brusco de Potencial ΔE Dividido por la Corriente de Celda Antes de Interrumpir el Circuito	69
Figura 16. Efecto del CO en el Desempeño del Catalizador de Pt de una Celda.	73
Figura 17. Efecto del CO ₂ en el Desempeño del Catalizador de Pt-RU de una Celda	74
Figura 18. Típico Procesador de Combustible	77
Figura 19. Curva característica tensión vs. Corriente	79
Figura 20. Curva Potencia de la Celda vs. Corriente	79
Figura 21. Diagrama de bloques de una unidad típica de potencia de un Stack de celdas, para el suministro a una carga (120V/240V)	81
Figura 22. Diagrama de bloques para una Celda Base	88
Figura 23. Curva Tensión Salida en la Celda Base	89
Figura 24. Curva de la presión del hidrogeno en la Celda Base	89
Figura 25. Curva de la presión del agua en la Celda Base	90
Figura 26. Curva de la presión del oxigeno en la Celda Base	90
Figura 27. Curva del Flujo de hidrógeno Mínimo de entrada en la Celda Base	92
Figura 28. Curva de la Tensión controlada en la Celda Base	93
Figura 29. Curva del escalón de Corriente aplicado a la Celda	94
Figura 30. Curva de la Tensión resultante al aplicar el escalón de corriente en la Celda Base	94
Figura 31. Curva de la Presión al aplicar el escalón a la Celda Base.	95
Figura 32. Diagrama de bloques utilizado para la Simulación de las Celdas PEMFC	98
Figura 33. Curva Tensión Salida en vacío en las Celdas PEMFC	99
Figura 34. Curva de las Presiones H ₂ , H ₂ O y O ₂ en vacío en las Celdas PEMFC	100
Figura 35. Curva de Tensión y Corriente en la Celda PEMFC con Carga Resistiva	101
Figura 36. Diagrama de conexión del sistema eléctrico modelado	102

Figura 37. Tensión y corriente de salida del inversor en el lado de CA	103
Figura 38. Presión del Hidrogeno, Agua y Oxígeno de Salida obtenido en la simulación del Sistema Eléctrico	104
Figura 39. Potencia activa entregada a la red de C.A.	105

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible	39
Tabla 2. Reacciones en las celdas de combustible y su correspondiente ecuación de Nernst	40
Tabla 3. Tensión ideal como una función de la temperatura de la celda	41
Tabla 4. Diferencias entre los diferentes tipos de Celdas de Combustibles	63
Tabla 5. Especificaciones de una celda de combustible típica con unidad de acondicionamiento de potencia para carga residenciales independiente (U.S.A)	81
Tabla 6. Constantes para el Modelo Base de la Celda	87
Tabla 7. Representación de los resultados obtenidos al simular la celda base en vacío y con diferentes tipos de carga	91
Tabla 8. Valores de las constantes que intervienen en el reformador	97

RESUMEN

TITULO: CELDAS DE COMBUSTIBLE: DETERMINACIÓN DEL TIPO APROPIADO PARA LA GENERACIÓN ELÉCTRICA UTILIZANDO GAS NATURAL COMO COMBUSTIBLE*.

AUTORES: Jezir Plata Alvarez
Luis Esteban Siachoque Alarcón**

Palabras Claves: Celda de combustible, Tipos de celdas, Procesamiento de energía, Acondicionamiento de Potencia, Implementación en Simulink.

Descripción:

Las celdas de combustible representan una gran alternativa de generación de energía eléctrica; en años recientes se ha incrementado la investigación y el desarrollo tecnológico, que sin duda vendrá a dar un giro interesante en el tema de generación de energía eléctrica. Dada la preocupación por la disponibilidad de los recursos no renovables (petróleo, gas natural y sus derivados), se han realizado investigaciones con el fin de desarrollar nuevas formas de generación de energía eléctrica, que por una parte permitan seguir generando energía de buena calidad y por otro tener menores índices de contaminación de los que se tienen actualmente.

El trabajo de tesis es una investigación bibliográfica y su estructura está comprendida en 4 capítulos: el capítulo 1 trata de los preliminares que incluye los objetivos, la justificación, los alcances, los impactos y las limitaciones del estudio de las celdas de combustible y su desarrollo a través del tiempo; en el capítulo 2 se encuentra el marco teórico y metodológico en donde se describen los estudios previos a esta investigación, los antecedentes y la metodología a emplear; el capítulo 3 describe el proceso de generación de energía eléctrica en donde se analizan las características físicas y operativas de las celdas de combustibles, su funcionamiento, los diferentes tipos existentes, el procesado del combustible y el acondicionamiento de potencia, finalmente; el capítulo 4 muestra la implementación de los diferentes tipos de celdas, empezando por la simulación de la celda base y luego de la celda tipo PEM que fue la escogida para este proyecto.

Esperamos que la información aquí expuesta sea de mucha utilidad para aquellas personas que estén interesadas en estudiar esta tecnología que promete un buen futuro y una excelente alternativa de generación de energía.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Ingeniería Eléctrica. Director: Dr. Johan F. Petit Suárez
Codirector: Dr. Gilberto Carrillo Caicedo

ABSTRACT

TITLE: FUEL CELLS: DETERMINATION OF TYPE APPROPRIATE FOR ELECTRIC GENERATION UTILIZING NATURAL GAS AS FUEL^{*}.

AUTHORS: Jezir Plata Alvarez
Luis Esteban Siachoque Alarcón^{**}.

KEYWORDS: Fuel cell, cell types, Processing Energy, Power Conditioning, Implementation in Simulink.

DESCRIPTION:

Fuel cells are a great alternative electricity generation, in recent years has increased research and technological development, which will surely come to give an interesting twist on the issue of power generation. Because of concerns over the availability of nonrenewable resources (oil, natural gas and its derivatives), have conducted research to develop new forms of power generation, on the one hand allow to continue to generate good quality power the other having lower rates of contamination that are present.

The thesis is a literature and its structure is covered in 4 chapters: Chapter 1 deals with the preliminaries, including the objectives, rationale, scope, impact and limitations of the study of fuel cells and their development over time, in Chapter 2 is the theoretical and methodological framework which describes the preliminary studies to this research, the background and methodology used, chapter 3 describes the process of generating electricity which analyzes physical and operational characteristics of fuel cells, their functioning, the different existing fuel processing and power conditioning, finally, chapter 4 shows the implementation of the different types of cells, starting with the simulation base cell and after the PEM cell that was chosen for this project.

We hope the information presented is very useful for people who are interested in studying the technology that promises a good future and an excellent choice for power generation.

^{*} Grade Work

^{**} College of Engineering's Physique Mechanics. Electrical Engineering. Director: Johann F. Petit Suárez. Codirector: Dr. Gilberto Carrillo Caicedo

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la energía eléctrica se ha convertido en el motor de nuestro planeta, esta es utilizada en todas las actividades de la sociedad desde las más simples hasta las más complejas, como la industria, los hogares, el comercio, entre otras. Empresas, gobiernos, universidades se han centrado en la búsqueda de otras formas de producción de energía como las celdas de combustible, que buscan una alta eficiencia energética utilizando hidrogeno como combustible primario.

Investigaciones realizadas en la universidad acerca del comportamiento de las celdas de combustible como fuente de generación de energía eléctrica, dan una idea que es una excelente manera de producir energía, y serán tenidas en cuenta para la elaboración de este trabajo [27], [33], [44].

El siguiente trabajo está orientado en la descripción de unas de las formas de utilizar el gas natural como combustible en las celdas de hidrogeno para producir energía de forma eficiente y ecológica, muestra los diferentes tipos de celdas de combustibles existentes en la actualidad y para tal fin se utilizará un modelo matemático para la caracterización de estas y su posterior implementación mediante la herramienta de interfaz gráfica SIMULINK de MATLAB.

El modelo es aplicado para evaluar y analizar el comportamiento de la celda de combustible en vacío y posteriormente cuando esta se integra a la red. Los resultados que se esperan al simular la celda de combustible tendrán una respuesta que varía de acuerdo al tipo de carga y a la entrada del combustible. El modelo desarrollado resulta ser simple e incluye la dinámica electroquímica de la celda de combustible y puede proveer una herramienta útil para la simulación y la

obtención de datos utilizando la celda en generación distribuida y generación aislada.

Este documento lo constituyen cuatro capítulos, el primer capítulo trata de la esencia que origina el desarrollo de la investigación mediante el planteamiento del problema, de igual forma se refleja la meta establecida por los objetivos, así como también las posibles limitaciones en la ejecución del trabajo; el segundo capítulo reúne los antecedentes y soportes teóricos que facilitan la implementación de la metodología a utilizar; el tercer capítulo conceptualiza los diferentes tipos de celdas y los modelos electroquímicos de cada una de ellas; por último el capítulo cuatro trae de forma detallada la implementación de la celda de combustible simulada en el software en vacío y con los diferente tipos de cargas, por último se presentan las conclusiones que se derivan de las implementaciones y del análisis de los resultados obtenidos.

1. PRELIMINARES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El objetivo de este proyecto es mostrar, de forma general, el panorama tecnológico que se plantea para el desarrollo de esta alternativa energética. Utilizando celdas de combustible para la generación eléctrica a partir del gas natural, desde las características que definen a una celda de combustible hasta la escogencia del tipo más apropiado, teniendo en cuenta los avances tecnológicos que se van dando día a día.

1.2 OBJETIVOS.

1.2.1 Objetivo General.

Determinar el tipo apropiado de celdas de combustibles para la generación Eléctrica, utilizando gas natural como combustible.

1.2.2 Objetivos Específicos.

- Hacer una revisión bibliográfica sobre las celdas de combustible.
- Establecer los modelos de los diferentes tipos de celdas de combustibles con el fin de utilizarlas en la generación eléctrica y su posible integración a la red.
- Modelar el proceso necesario para alimentar los diferentes tipos de celdas existentes a partir de gas natural.

1.3 JUSTIFICACIÓN.

El lugar donde se extrae gas natural es un sitio con las condiciones necesarias para implementar la generación eléctrica a partir de celdas de combustible, ya que estos generalmente están aislados de las redes de distribución de energía eléctrica dificultando el suministro de electricidad en las zonas de extracción.

En la explotación del petróleo se producen gases que no son aprovechados, como el gas natural, pues es quemado sin obtener beneficio alguno, últimamente este gas es aprovechado para obtener electricidad utilizando generadores poco eficientes, con la implementación de las celdas de combustible se podría aumentar la producción de electricidad utilizando el gas natural y así se disminuirá el impacto en el medio ambiente.

Lo anterior sumado al avance de la tecnología, hace que la producción de celdas sea un proceso más rápido dando origen a una gran variedad de celdas que están en el mercado para la selección más adecuada al gas natural extraído.

1.4 RESULTADOS Y ALCANCE.

El proyecto pretende dar una visión de las nuevas tecnologías que se están implementado en la generación de electricidad a partir de las celdas de combustibles utilizando gas natural como combustible, identificando cada una de sus características que la definen y determinado cual es de ellas es la más apropiada a este combustible.

La presente investigación tiene como objetivo principal la determinación del tipo apropiado de de Celdas de Combustibles para la generación Eléctrica utilizando como combustible el Gas Natural, además también se quiere:

- Diseñar el esquema del funcionamiento y estructura de los diferentes tipos de celdas de combustible.
- Investigar las barreras existentes para la implementación de las celdas de combustible.
- Contribuir al estudio de energías alternativas en nuestro país buscando una ayuda informativa y analítica a las empresas y universidades.

1.5 IMPACTOS.

Al realizar este proyecto se quiere que sea visto de una manera más clara todo lo referente a:

- Análisis de tecnologías en el área de energías alternativas.
- Identificar las oportunidades para la posible implementación de las celdas de combustible aprovechando las capacidades técnicas y tecnológicas que estas ofrecen.
- Informar sobre el impacto de las celdas de combustible en el medio ambiente y sus beneficios en relación a la potencia eléctrica y el combustible usado.

1.6 LIMITACIONES.

El principio básico de funcionamiento de las celdas de combustible fue presentado por el físico aficionado William Grove en el 1842, luego en 1959 el ingeniero Francis T. Bacon demostró el uso práctico de esta tecnología con un sistema de 5 *kW* , sin embargo el verdadero interés por las celdas de combustible como fuente de energía llegó a comienzo de los años 1960 cuando la NASA decidió utilizarlas en los vehículos espaciales [5]. El desarrollo de esta tecnología ha sido progresivo y lento, en la actualidad es considerada una tecnología en vías de desarrollo por lo que actualmente es objeto de muchas investigaciones.

El hecho de que sea una tecnología en desarrollo es una ventaja que de una forma indirecta se convierte en desventaja, ya que como se mencionó anteriormente existen en la actualidad muchas investigaciones con respecto al tema, existen algunas restricciones que impiden el acceso a la información. En la Internet se pueden encontrar una gran variedad de artículos, tesis, trabajos de grado, trabajos de ascenso, entre otros, el acceso a todo este tipo de documentos esta depende del tiempo de de publicación, para el caso de documentos publicados recientemente, acceder a ellos requiere invertir capital. Para el caso de publicaciones no tan recientes se requiere tener acceso a la Internet y realizar una búsqueda minuciosa en la red.

En consideración con lo antes expuesto se puede notar que el obstáculo más importante que afronto esta investigación, tuvo que ver con el acceso a la información que debió ser utilizada como referencia y sustentación de la misma.

2. MARCO TEÓRICO Y METODOLÓGICO

2.1 ESTUDIOS PREVIOS.

Aunque resulta relativamente reciente el interés en forma masiva de las fuentes alternas de generación, existe a la fecha un conjunto de investigaciones, proyectos, trabajos, artículos etc., que se consideran antecedentes válidos a la presente investigación, y que a continuación se relacionan. Existen trabajos que se han efectuado y que han sido trascendentales al respecto y que es un buen estudio previo a esta investigación.

2.1.1 Antecedentes internacionales.

A nivel internacional, son muchos los antecedentes que se pueden mencionar, en cuanto a celdas de combustible. A modo de referencia se pueden indicar algunos enlaces y sitios en la red, que incluyen muy buena información sobre las celdas de combustible:

- *American Hydrogen Association*: La Asociación Americana de Hidrogeno (AHA), es una organización sin fines de lucro dedicada a la investigación de sistemas de energía basados en hidrógeno. La meta de la AHA es estimular el interés y ayudar a establecer la economía de la energía del hidrógeno para el año 2010. Para alcanzar ésta meta, la asociación americana del hidrógeno está trabajando en conjunto con organizaciones tales como la IAHE, la NHA, la NASA, la industria ambiental, la comunidad y las escuelas para promover la comprensión de la tecnología del hidrógeno, y ayudar a crear un mercado para la energía baja en contaminación [12].

- *Department of Defense Fuel Cell Demonstration Program:* Corps Web es presentada como un servicio público por el cuerpo de ingenieros del ejército de Estados Unidos (USACE). La información presente en la Corps Web es considerada información pública que puede ser distribuida o copiada. La información obtenida en los sitios públicos de la red por Corps Web es tomada con propósitos estadísticos. Para mantener la seguridad del sitio y asegurarse de que este servicio siga disponible para todos los usuarios, el gobierno emplea programas para supervisar el tráfico de la red e identificar tentativas desautorizadas de cambiar la información o de causar daños a la misma [13].
- *Fuel Cell Commercialization Group:* El Grupo de Comercialización de Celdas de Combustible, tiene como misión la comercialización de las celdas combustible de carbonato para la generación de energía. Proporciona una amplia gama de servicio técnico y asesoramiento a los negocios que se desarrollan en la tecnología del hidrógeno, las celdas solares, las celdas de combustible y otras alternativas de energías eficientes. Esta asociación de energía alternativa es conducida por las más importantes compañías de energía de los Estados Unidos, principales fabricantes de sistemas y componentes de energía [14].
- *National Fuel Cell Research Center at the University of California-Irvine:* La NFCRC facilita y promueve el desarrollo y el despliegue de las tecnologías de celdas de combustible; y promueve las alianzas estratégicas entre empresas privadas para enfrentar los desafíos del mercado asociado a la instalación e integración de los sistemas de celdas de combustible. El Departamento Americano de Energía y la Comisión de Energía de California (CEC) ha reconocido la importancia de los esfuerzos de la NFCRC, promoviendo la unificación entre agencias gubernamentales, industria privada y academias para desarrollar alianzas público privadas eficaces, en el caso del NFCRC para desarrollar fuentes avanzadas de generación de poder [15].

- *US Fuel Cell Council*: El Consejo Americano de Celdas de Combustibles es una asociación de la industria privada dedicada a fomentar la comercialización de las celdas de combustible en los Estados Unidos. Entre los miembros que integran esta asociación se encuentran productores de todos los tipos de celdas de combustible, grandes proveedores, fabricantes automotrices. Desde 1998, proporciona ayuda a sus miembros en la formulación de programas y políticas necesarias para comercializar esta tecnología con éxito [16].
- *World Fuel Cell Council*: La WFCC se fundó como una asociación sin fines de lucro en 1991 por un grupo de fabricantes y proveedores de celdas de combustible. Su objetivo es promover de forma rápida y eficiente la comercialización de esta tecnología a nivel mundial. Entre sus miembros se encuentran compañías involucradas con el desarrollo y uso de una variedad de combustibles para aplicaciones estacionarias o móviles. Funcionando como centro de comunicación proporciona información acerca de fabricantes y otras organizaciones relacionadas con celdas de combustible [17].
- Benny Fillman, “System Studies of MCFC Power Plants”. *Trabajo presentado en la KTH Chemical Science and Engineering Stockholm, Sweden 2005*. En este trabajo se presenta un estudio del balance de todos los componentes de una planta de generación de energía eléctrica a través de celdas de combustibles de carbonato fundido (MCFC), mediante una simulación en el software PlusTM [11].

2.1.2 Proyectos de grado

- DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCION DE BIOETANOL COMO PORTADOR DE HIDROGENO PARA CELDAS COMBUSTIBLE A PARTIR DE CANA DE AZUCAR [RECURSO ELECTRONICO] / HENRY MAURICIO CEPEDA CHACON, RODIAN RIOS VILLA; DIRECTOR

VIATCHESLAV KAFAROV TESIS (INGENIERO QUIMICO) - UIS. ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA, 2005.

- DISEÑO BÁSICO DE UN REFORMADOR DE GAS NATURAL PARA EL SUMINISTRO DE HIDRÓGENO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE / IVAN DARIO ORDONEZ SEPULVEDA; DIRECTORES CLEMENTE RETAMOSO, EDGAR FERNANDO CASTILLO. BUCARAMANGA: UIS, 2001. 141H. TESIS (INGENIERO QUIMICO) - UIS. ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA, 2001.
- CELDAS DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE BIOGAS: CARACTERIZACION DEL PROCESO DE GENERACION ELECTRICA EN EL SECTOR RURAL CON IDEFO [RECURSO ELECTRONICO] / ERICK EMMANUEL LOPEZ VEGA, MARIO FERNANDO RUIZ DELGADO; DIRECTORES GILBERTO CARRILLO CAICEDO, ALVARO BUCARAMANGA: UIS, 2008, TESIS (INGENIERO ELECTRICISTA) - UIS. ESCUELA DE INGENIERIA ELECTRICA, ELECTRONICA Y TELECOMUNICACIONES, 2008.
- CELDAS DE COMBUSTIBLE A GAS NATURAL UNA ALTERNATIVA DE GENERACION LIMPIA Y ALTAMENTE EFICIENTE / JAIME AUGUSTO TORRES NOVOA; DIRECTOR LUIS JAVIER HOYOS MARIN. BUCARAMANGA: UIS, 2000. TESIS (ESPECIALISTA EN INGENIERIA DE GAS) - UIS. ESCUELA DE INGENIERIA DE PETROLEOS, 2000. 99 HOJAS.
- CARACTERIZACION TECNICA DE DOS CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO EXPERIMENTAL / ALVARO ENRIQUE DIAZ CASTELLANOS; DIRECTORES GERARDO LATORRE BAYONA, NESTOR MARIN. BUCARAMANGA: UIS, 2000. TESIS (INGENIERO ELECTRICISTA) - UIS. ESCUELA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA, 170 HOJAS.

2.1.3 Bases Teóricas.

En cuanto a la literatura, que aborda el estudio de las celdas de combustibles, se tienen los siguientes documentos que se consideran necesarios emplear durante toda esta investigación.

- Burton, Tony; Sharpe, David; Jenkins, Nick; and Bossanyi Ervin. "Fuel Cell Handbook". Jhon Wiley and Sons. 2003 [10]. Se trata de un texto fundamental en cuanto a los conceptos de celdas de combustible.
- F. González-Longatt. "Tecnologías de Micro-Fuentes (Micro-Sources) disponible actualmente para la Generación Distribuida (GD)". Trabajo de Ascenso a la categoría de agregado. Universidad Nacional Experimental Politécnica de Fuerza Armada. Maracay, Venezuela 2004 [3].
- Francisco M. González-Longatt. "Modelo Dinámico para Celda de Combustible: Aplicación en Generación Distribuida". *1er Congreso Iberoamericano de Estudiantes de Ingeniería Eléctrica (I CIBELEC 2004) 3-7 Mayo 2005*. Mérida, Venezuela, 2004 [1].
- J.A. Smith, M.H. Nehrir, V. Gerez, and S.R. Shaw. "A Broad Look at the Workings, Types, and Applications of Fuel Cells". *Department of Electrical & Computer Engineering, Montana State University, Bozeman, MT 59717* [4].
- F. González-Longatt, C. Peraza y C. Villanueva. "Comportamiento Dinámico de Plantas de Celdas de Combustible: Ambiente Distribuido". *Revista de Ingeniería de Universidad de Carabobo (UC)*, Vol. 11, N° 3, Valencia, 2005 [2].
- Mohammad Farooque and Hans C. Maru, "Fuel Cells—The Clean and Efficient Power Generators". *Proceedings of the IEEE, Vol. 89, No. 12, December 2001* [18].
- Michael W. Ellis, Michael R. Von Spakovsky, and Douglas J. Elson, "Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century". *Proceedings of the IEEE, Vol. 89, No. 12, December 2001* [19].

- Rekha T Jagaduri and Ghadir Radman. “Modeling/Simulation of Combined PEM Fuel Cell and Microturbine Distributed Generation Plant”. *Department of Electrical and Computer Engineering, Tennessee Technological University* [20].
- Benny Fillman, “System Studies of MCFC Power Plants”. *Trabajo presentado en la KTH Chemical Science and Engineering Stockholm, Sweden 2005* [11].

2.2 METODOLOGÍA A EMPLEAR.

Se presentará un estudio de desarrollo teórico, basado en una investigación documental, que además incluye los resultados obtenidos después de realizar los diferentes tipos de simulaciones de cada una de las celdas. El trabajo estuvo basado en tres fases a seguir que serán las siguientes:

Fase I: Conceptualización de la celda de combustible, definiendo su estructura típica y su clasificación.

Esta conceptualización se realizó a través de una recopilación de información documental referente a los diversos equipos que conforman una planta de celda de combustible (procesadores de combustible, “Stack” de celda y acondicionadores de potencia), con el fin de obtener una definición técnica que describa el funcionamiento básico de estos equipos, así como también cada uno de los elementos que los integran. Se identificaron los diferentes tipos de celdas de combustible, de acuerdo con sus características de fabricación, su temperatura de operación y el tipo de combustible que utilizan, y se realizó una clasificación de cada una de ellas.

Fase II: Identificación de los modelos existentes para la simulación de los diferentes tipos de celdas de combustible.

En la actualidad existen artículos, publicaciones, investigaciones, etc., donde se presentan simulaciones de los diferentes tipos de celdas de combustible, con el objetivo de evaluar su comportamiento en ambientes de generación de energía. En esta fase de la investigación se realizará una recopilación de información referente a modelos utilizados para simular los diferentes tipos de celdas de combustible.

Fase III: Simulación del comportamiento de los modelos de celdas de combustible.

Se realizó la implementación y simulación de los modelos de los tipos de las celdas de combustible. Los modelos se implementaron con la ayuda de la herramienta SIMULINK de MATLAB que permitió analizar dicho comportamiento de los diferentes tipos de celdas, con el cual después de analizar los resultados obtenidos llevan a la escogencia del más apropiado para la generación Eléctrica, utilizando como combustible el Gas Natural, y mirar su posible integración a la red.

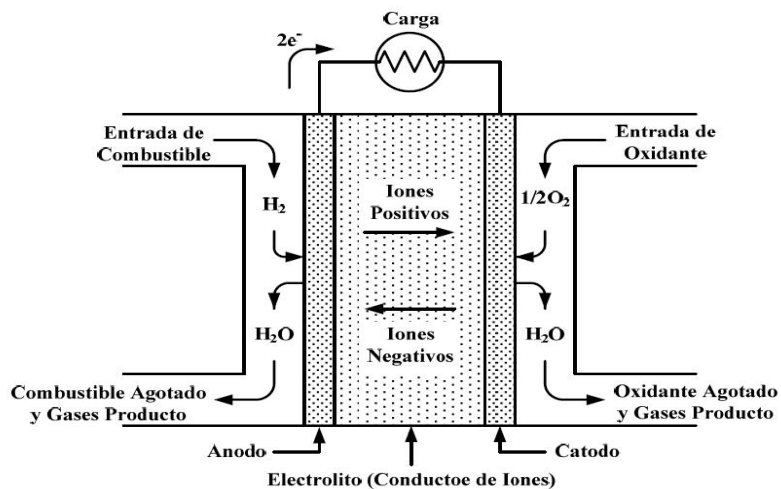
3. PROCESO DE GENERACIÓN DE ENERGIA ELÉCTRICA

3.1 CELDAS DE COMBUSTIBLES

3.1.1 Principio básico de una celda de combustible.

Una celda de combustible es un reactor electroquímico en dónde la energía química es convertida directamente en electricidad de tipo continua (DC) y en algunos casos también en calor. El principio básico de una celda de combustible consta de cinco partes fundamentales, un cátodo (electrodo positivo), un ánodo (electrodo negativo) separados por un electrolito, y los conectores eléctricos que conectan los electrodos a través de un circuito externo (carga). El componente final es la placa separadora (bipolar). La Figura 1 muestra el esquema típico de una celda de combustible [3], [11].

Figura 1. Estructura de una Celda de combustible [3], [11].



En una celda de combustible típica, los combustibles gaseosos son alimentados continuamente al compartimiento del ánodo (electrodo negativo) y un oxidante (el oxígeno del aire) es alimentado continuamente al compartimiento del cátodo (electrodo positivo); las reacciones electroquímicas ocurren en los electrodos para producir una corriente eléctrica [3], [11].

Una celda de combustible posee componentes y características similares a las de una batería típica, no obstante se diferencia en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía. La energía máxima disponible es determinada por la cantidad de reactante químico almacenado dentro de la misma. La batería dejará de producir energía eléctrica cuando los reactantes químicos sean consumidos (es decir, descargados). En una batería secundaria, los reactantes son regenerados por la recarga, esto implica que la energía sea colocada de nuevo en la batería por intermedio de una fuente externa [3].

La celda de combustible, es un dispositivo de conversión de energía que teóricamente posee la capacidad de producir energía en tanta cantidad como combustible y oxidante sea suministrado a los electrodos [10].

3.1.2 Límites de Corriente

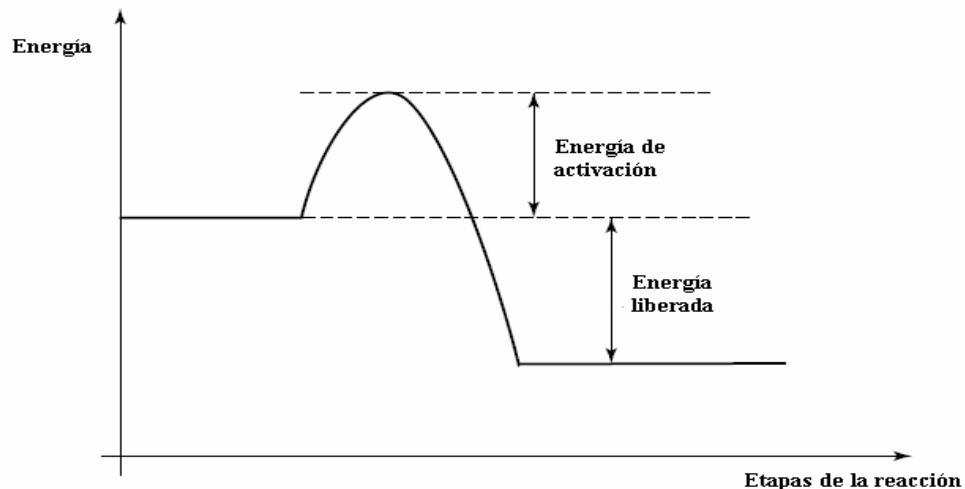
En el ánodo, el hidrógeno reacciona, liberando energía. Sin embargo, sólo porque la energía es liberada, eso no significa que la reacción avanza a un ritmo ilimitado. La reacción tiene una forma “clásica” mostrada en la Figura 2 [22].

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 por centímetro cuadrado A/cm^2 .

Figura 2. Grafica clásica de energía para una simple reacción química exotérmica [22].



Sin embargo, el área exterior (largo x ancho) no es el único problema. 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 [34].

3.2 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 [10].

3.2.1 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 está dado por el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday (96,487 *Coulomb/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:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

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:

$$\Delta G^o = c\underline{G}_C^o + \delta\underline{G}_D^o - \alpha\underline{G}_A^o - \beta\underline{G}_B^o \quad (4)$$

Donde \underline{G}_i^o 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 $298K$.

Experimentalmente, la capacidad de calor de un elemento, como función de T , se puede expresar como:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (5)$$

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

$$\underline{H}_i = \underline{H}_i^o + \int_{298}^T C_{pi} dT \quad (6)$$

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

$$\underline{S}_i = \underline{S}_i^o + \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT \quad (7)$$

Entonces:

$$\Delta H = \sum_i n_i \underline{H}_i \Big|_{out} - \sum_i n_i \underline{H}_i \Big|_{in} \quad (8)$$

$$\Delta S = \sum_i n_i \underline{S}_i \Big|_{out} - \sum_i n_i \underline{S}_i \Big|_{in} \quad (9)$$

Los coeficientes 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 [35] 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:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (10)$$

Donde ΔG° es el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción a presión normalizada (1 *Atm*) y temperatura T , y F_i es la actividad del elemento i . Sustituyendo la ecuación (1) en la (10) se tiene la relación:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_C^c f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (11)$$

O más general

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod [\text{actividad del reactante}]}{\prod [\text{actividad del producto}]} \quad (12)$$

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 [10].

3.2.2 Desempeño Ideal de una Celda de Combustible

El desempeño ideal de una celda de combustible está definido por su potencial de Nernst, E , que es el voltaje ideal de celda. En la Tabla 1 se presentan las reacciones globales para los diferentes tipos de celdas de combustible. Posteriormente en la Tabla 2 se presentan las ecuaciones de Nernst correspondientes para dichas reacciones. La ecuación de Nernst proporciona una relación entre el potencial estándar ideal (E°) debido a la reacción de la celda y el potencial de equilibrio ideal (E) para otras temperaturas y presiones parciales de reactantes y productos. Una vez que las condiciones del potencial estándar ideal son conocidas, el voltaje ideal puede determinarse para otras temperaturas y presiones a través de las ecuaciones de Nernst. Según la ecuación de Nernst para

la reacción de hidrógeno, el potencial ideal de la celda para una temperatura dada puede ser incrementado si se incrementa la presión del reactante, y mejorar el desempeño de la celda de combustible [10].

Tabla 1. Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible [10].

Tipo	Reacción de Ánodo	Reacción del Cátodo
PEMFC y PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC	$H_2 + O^= \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^= \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^= \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^=$
MDFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Tabla 2. Reacciones en las celdas de combustible y su correspondiente ecuación de Nernst tomadas de [10].

Reacciones	Ecuaciones de Nernst
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{\text{O}_2}^{1/2} \right]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2(\text{c}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{a})$	$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{a})} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{\text{O}_2}^{1/2} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{c})} \right]$
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{\text{O}_2}^{1/2} \right]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{8F}\right) \ln \left[\frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CO}_2}} \right] + \left(\frac{RT}{8F}\right) \ln \left[P_{\text{O}_2}^2 \right]$

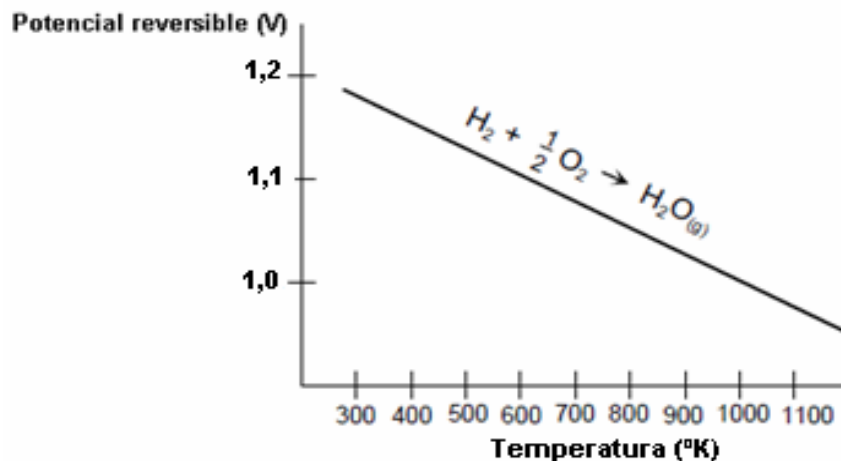
(a): Anodo
(c): Cátodo
E: Tensión de Equilibrio
F: Constante de Faraday

P: Presión del Gas
R: Constante Universal de los Gases
T: Temperatura (absoluta)

El potencial ideal normalizado (E°) a 298°K para una celda con combustible H_2 y O_2 como reactante es de 1,229 V con agua líquida como producto, y un 1,18 V con vapor de agua como producto. Este valor es mostrado en la mayoría de libros de química [23] 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 1,2289 V y 1,18 V representa el cambio de la energía libre de Gibbs de la vaporización de agua a condiciones normalizadas.

La Figura 3 muestra la relación del potencial E y la temperatura de la celda. El potencial ideal corresponde a una reacción donde el agua como producto se encuentra en estado gaseoso (ejemplo: E° es 1,18 V) [10].

Figura 3. H_2/O_2 Potencial ideal de la celda de combustible como una función de la temperatura [10].



El impacto de la temperatura en la tensión ideal, E , para la oxidación de hidrógeno se muestra en la Tabla 3 para varios tipos de celdas de combustible. Cada caso asume como base que los productos están en estado gaseoso [10].

Tabla 3. Tensión ideal como una función de la temperatura de la celda [10].

TEMPERATURA	TIPOS DE CELDAS	TENSIÓN IDEAL
25 C (298 K)	Vacío	1,18
80 C (353 K)	PEMFC	1,17
100 C (373 K)	AFC	1,16
205 C (478 K)	PAFC	1,14
650 C (923 K)	MCFC	1,03
800 C (1073 K)	SOFC	0,99
1100 C (1373 K)	DMFC	0,91

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 250 mV para las celdas de alta temperatura [10].

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 1 y 2. 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 (DMFC, 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°C o mayores) se utilizan catalizadores de metales no-nobles como el níquel (Ni) [10].

El H_2 , CO y CH_4 mostrados en la Tabla 2 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, donde se ve 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 CH_4 .
- 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 , CH_4 , 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 pre reformado que la celda requiera.

3.2.3 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 en ellas ocurren diferentes reacciones.

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:

- El calor neto generado por los procesos físicos y químicos dentro de la celda
- La potencia DC de salida para la celda
- Las pérdidas de calor de la celda con sus alrededores.

Los componentes de entalpía (en una base por masa) están fácilmente disponibles en tablas [35]. 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 H_2 y O_2 , la potencia de salida esperada, y un porcentaje de pérdidas de calor.

3.2.4 Eficiencia De Las Celdas De Combustible

La eficacia térmica de un dispositivo de conversión de energía está definida como la cantidad de energía útil producida debido al cambio en la energía química almacenada (normalmente llamada energía térmica), que se obtiene cuando un combustible reacciona con un oxidante.

$$\eta = \frac{\text{Energía Utilizada}}{\Delta H} \quad (13)$$

El hidrógeno (combustible) y el oxígeno (oxidante) a temperatura ambiente tienen un comportamiento estable, sin embargo si se les proporciona la suficiente energía, ellos explotan violentamente. Esta reacción ocurre espontáneamente a 580°C , pero puede comenzar a producirse con temperaturas inferiores a los 580°C . Un catalizador y un electrolito, puede sostener la reacción entre H_2 y O_2 a temperaturas inferiores a los 580°C . La proporción de la reacción es controlada y limitada debido a que el electrolito permeable separa el combustible del oxidante. En las máquinas de combustión el proceso es térmico; en las celdas de combustible el proceso es electroquímico. Las diferencias en estos dos métodos

de producir la energía útil es la razón de que la eficacia en la ceda de combustible sea superior.

En el caso ideal (asumiendo un proceso isobarométrico e isotérmico) de un conversor electroquímico, como una celda de combustible, el cambio en la energía Gibbs, de la reacción está disponible como la energía eléctrica útil en la temperatura de la conversión. La eficacia ideal de una célula de combustible, mientras opera reversiblemente, es [33]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (14)$$

La eficacia comúnmente usada de una celda de combustible está fundamentada en el cambio de energía Gibbs como consecuencia de la reacción de la celda:



El cambio es:

$$\Delta G_r = G_{H_2O(l)} - G_{H_2} - \frac{1}{2} G_{O_2} \quad (16)$$

Se obtiene cuando el producto desechado es agua líquida. En condiciones normales de 25 C (298 K) y 1 atmósfera, la energía térmica (ΔH) con hidrógeno/oxígeno la reacción es 285,8 *kJ/mol*, y la energía Gibbs disponible para el trabajo útil es de 237,1 *kJ/mol*. Así, la eficacia térmica de una celda de combustible ideal que opera reversiblemente con hidrógeno y oxígeno puro en condiciones normales sería:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (17)$$

La eficiencia de una celda de combustible real puede expresarse en términos de la relación del tensión de operación entre el voltaje ideal de la celda. El voltaje real es inferior al tensión ideal de la celda debido a pérdidas asociadas con la polarización de la celda y las pérdidas de i^2R . La eficiencia térmica de una celda de combustible puede escribirse con respecto al tensión real de la celda:

$$\eta = \frac{\text{Energía Utilizada}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia Utilizada}}{\frac{\Delta G}{0,83}} = \frac{V_{\text{actual}} * Cte}{V_{\text{ideal}} * (\frac{Cte}{0,83})} = \frac{(0,83) * (V_{\text{actual}})}{V_{\text{ideal}}} \quad (18)$$

La tensión ideal de una celda que opera reversiblemente con hidrógeno y oxígeno a 1 *Atm* de presión y una temperatura de 25 C es 1,229 V. Entonces la eficacia térmica real de una celda de combustible que opera a una tensión V_{Celda} , basada en el valor calorífico del hidrógeno, es:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{(0,83) * (V_{\text{celda}})}{V_{\text{ideal}}} = \frac{(0,83) * (V_{\text{celda}})}{1,229} = 0,675 * V_{\text{celda}} \quad (19)$$

Una celda de combustible puede operar con diferentes densidades de corriente, expresadas en mA/cm^2 o A/ft^2 . La Tensión de celda correspondiente determina la eficiencia de la celda de combustible. Disminuyendo la densidad de corriente aumenta la tensión en la celda, y simultáneamente se aumenta la eficiencia de la celda de combustible. Cuando la densidad de corriente se disminuye, el área de la celda activa debe aumentarse para obtener la cantidad de potencia requerida.

3.2.5 Funcionamiento Real De Las Celdas De Combustible

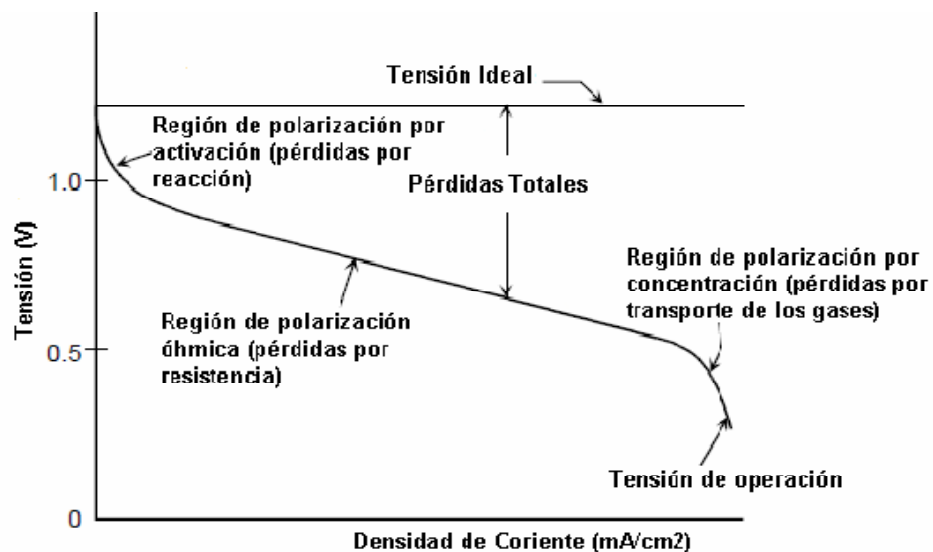
El potencial real de la celda es menor que el potencial ideal por consecuencia de los diferentes tipos de pérdidas irreversibles, como se muestra en la Figura 4. Estas pérdidas se deben en la parte eléctrica a la polarización, o sobretensión aunque solamente las pérdidas óhmicas se comportan como una 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 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 4.

Figura 4. Características Ideal y Real de Tensión/Corriente en las celdas [10].



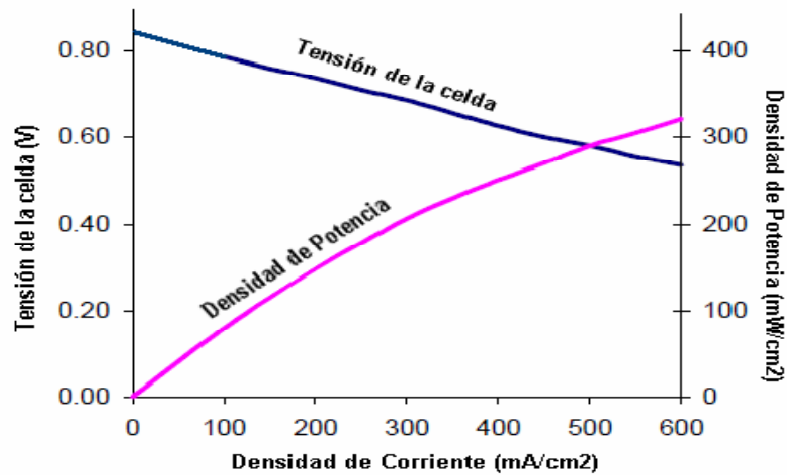
3.2.6 Variables En El Funcionamiento De Las Celdas De Combustible

El funcionamiento de las celdas de combustible es afectado por variables de operación (Por 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, tales como las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración o transporte que ocurren cuando la corriente varía. La Figura 5 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 reactivos en los sitios de reacción (pérdidas por concentración) ya que la celda experimenta una sostenida disminución en el rendimiento debido a la falta de reactivos. Esto se puede asociar al problema de la difusión de las reacciones de los productos de la celda [10].

La Figura 5 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.

Figura 5. Relación Tensión/Potencia [7].



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 [10].

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 [10].

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.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (20)$$

O

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (21)$$

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) [10].

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 e iónica decrece exponencialmente (forma Arrhenius). Para los electrolitos líquidos, el impacto es limitado aunque el aumento de la temperatura puede conducir a deshidratación del electrolito (Por ejemplo las celdas tipo PEMFC) y a las 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.

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 de Nernst dadas en la tabla 2, si el combustible y el 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 H_2 , porque solamente el reactante está involucrado en la reacción electroquímica, ejemplo:

$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,consumido}}{H_{2,in}} \quad (22)$$

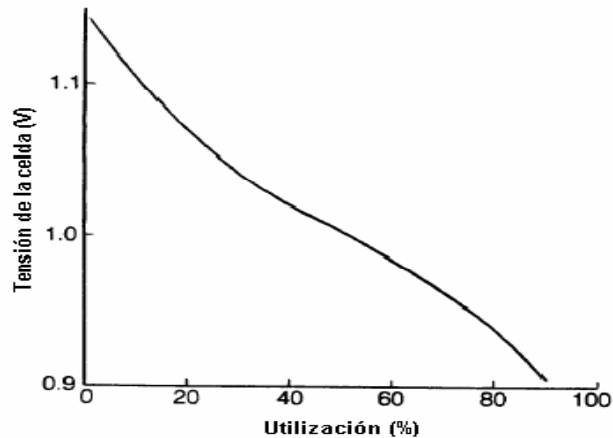
Donde $H_{2,in}$ y $H_{2,out}$ son las tasas de flujo de H_2 en la entrada y salida de la celda de combustible, respectivamente. Sin embargo, el hidrógeno puede ser consumido por otras vías diferentes, como por reacción química (es decir, con O_2 y componentes de la celda) y pérdidas a través de las 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.

La ecuación (23), es la ecuación de Nernst expresada en términos de la fracción molar de los gases (X_i) en la celda de combustible:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2, \text{cátodo}} P^{1/2}}{X_{H_2O, \text{ánodo}} X_{CO_2, \text{ánodo}}} \quad (23)$$

Donde P es la presión del gas en la celda. El segundo término en el lado derecho de la Ecuación (39), 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 6 ilustra el cambio en el potencial reversible de las celdas como una función de la utilización mediante la Ecuación (23).

Figura 6. Variación del potencial reversible de la celda en función de la utilización del reactante [7].



3.3 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

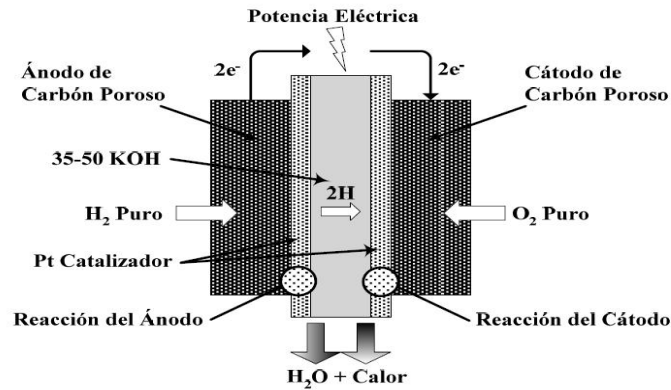
Existen cinco tipos de celdas de combustible, identificados por el electrolito que utilizan. Aunque la clasificación más común de las celdas de combustible es de acuerdo con el tipo de electrolito usado, hay otras diferencias importantes, cada tipo de celda de combustible se diferencia: en los materiales de construcción, en las técnicas de fabricación, su temperatura de operación, y en los requisitos del sistema. Estos tipos de celdas de combustible son: Celdas de Combustible Alcalinas (*AFC*), Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (*MCFC*), Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (*PAFC*), Celdas de Combustible de Oxido Sólido (*SOFC*), y Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (*PEMFC*). Además de estos cinco tipos de celdas de combustible, existe un tipo que no se distingue por su electrolito, es el caso de la Celda de Combustible de Metanol Directo (*DMFC*), distinguida por el tipo de combustible que utiliza [24].

Para el caso de este proyecto en particular se va a realizar una descripción más profunda del tipo de celda *PEMFC*, que utiliza como combustible el gas natural y

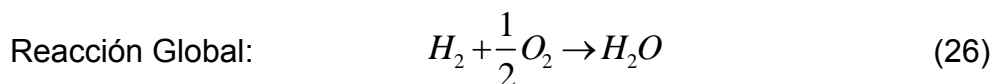
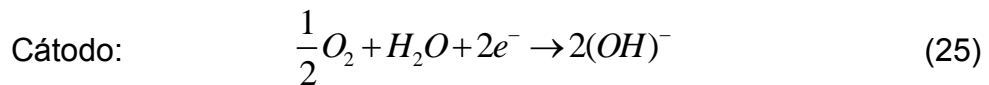
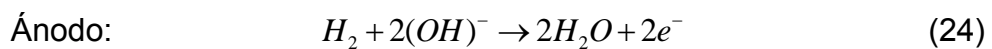
trabaja a baja temperatura, los demás tipos se van a describir de forma breve a continuación.

3.3.1 Celdas de Combustible Alcalinas (AFC: Alkaline Fuel Cells)

Figura 7. Esquema de una Celda de Combustible AFC [7].



Emplea una solución líquida de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito, su temperatura de operación se encuentra entre 90 y 100°C [13]. El electrolito se contiene en una matriz de manera que el hidrógeno puede pasar, pero impidiendo el paso de los electrones. Las ecuaciones (24), (25) y (26) representen la reacción del ánodo, la reacción del cátodo, y la reacción global de las celdas AFC, respectivamente [4].



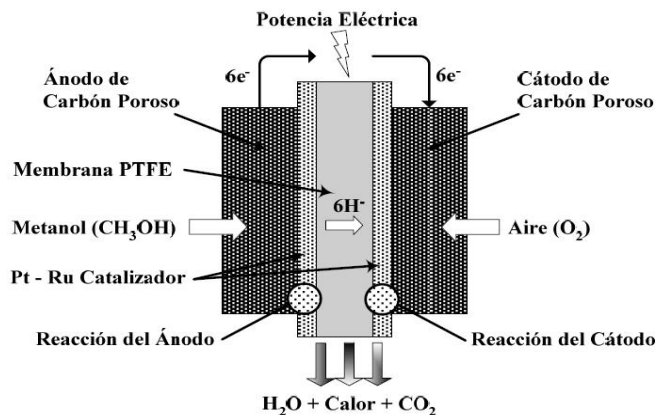
Esta celda de combustible está limitada por la reacción del cátodo, ya que tarda más tiempo para reaccionar que la reacción del ánodo. Una de las desventajas que presenta este tipo de celda de combustible es que son muy sensibles al

anhídrido carbónico, debido a esto no pueden ser usadas en ambientes exteriores, requieren que se les proporcione el oxígeno que ellas necesitan [4].

Este tipo de celda de combustible está siendo usada desde hace años por la NASA. Se obtiene con ellas una eficiencia del 70%. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales, pero muchas compañías están examinando diversas vías para reducir costos y mejorar su flexibilidad de operación [5].

3.3.2 Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC: Direct Metanol Fuel Cells).

Figura 8. Esquema de una Celda de Combustible DMFC [7].



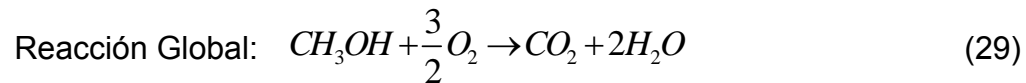
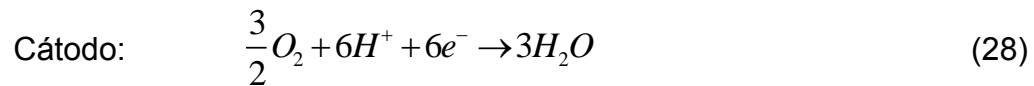
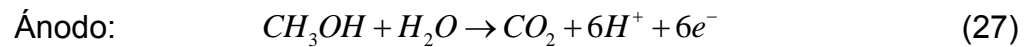
Como su nombre indica, se usa metanol como combustible en este tipo de celdas. En las celdas de este tipo, el metanol líquido se oxida directamente en el ánodo [25].

Esta celda no utiliza hidrógeno, trabaja a bajas temperaturas (Opera entre 60 y 100°C), es relativamente nueva en comparación con las otras celdas [25].

Recientes adelantos en investigación y desarrollo en las celdas de combustible de metanol directo han sido sustanciales. Sin embargo, existen obstáculos críticos en relación con la producción de corriente alta, la cantidad necesaria del catalizador de platino es todavía muy costosa en comparación con las del tipo PEM (Se describen más adelante) [25].

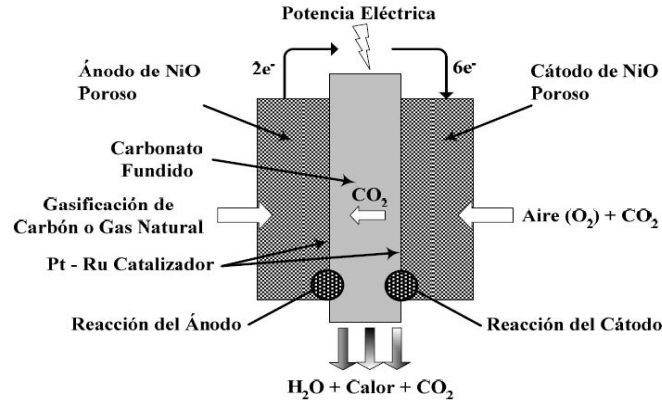
Las ventajas de abastecer de metanol a la celda son significativas. Este tipo de celda no requiere de un voluminoso y pesado sistema de almacenamiento de hidrógeno o de un subsistema reformador. Esta es una ventaja, en términos de simplicidad y costo [25].

Las ecuaciones (27), (28) y (29) representen la reacción del ánodo, la reacción del cátodo, y la reacción global de las DMFC, respectivamente [4]:



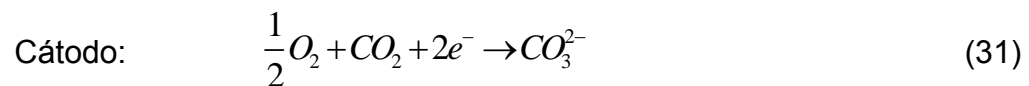
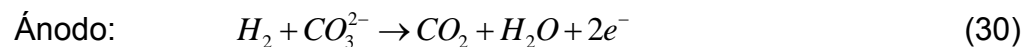
3.3.3 Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cells).

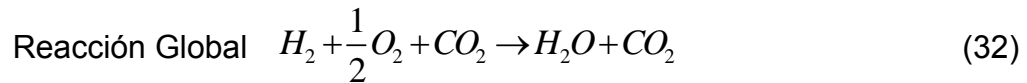
Figura 9. Esquema de una Celda de Combustible MCFC [7].



Se clasifica como celda de alta temperatura (Opera entre 600 y 1000°C) y a continuación se describen sus principales características. Es un tipo de celda de combustible directa, que elimina los procesadores de combustible externos. Metano, el principal ingrediente del gas natural y vapor son convertidos en un gas rico en hidrogeno 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 [14], [15].

Las ecuaciones (30), (31) y (32) representen la reacción del ánodo, la reacción del cátodo, y la reacción global de las MCFC, respectivamente [4]:

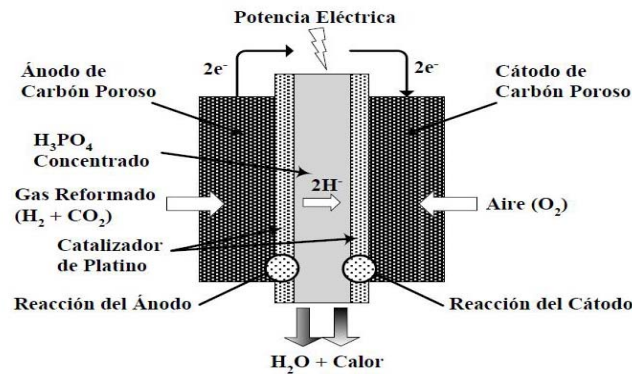




Debido a las temperaturas de operación la única aplicación económica que tienen estas celdas de combustible es la generación de potencia de gran tamaño, hasta ahora se han probado celdas de 250 kW a 2 MW [4].

3.3.4 Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cells).

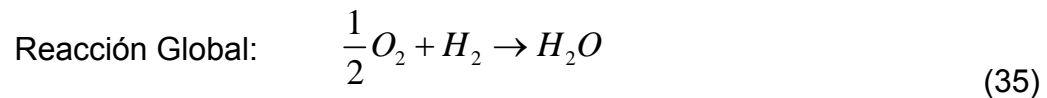
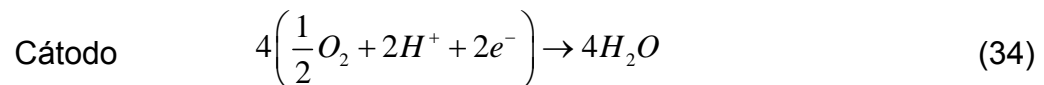
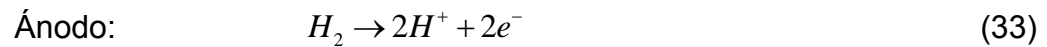
Figura 10. Esquema de una Celda de Combustible PAFC [7].



Es una celda clasificada como celda de baja temperatura. El tipo de 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 175 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%) 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 [16].

Estos platos son conductores eléctricos y conducen los electrones de un ánodo al cátodo de una celda adyacente. En la mayoría de los diseños, estos platos son bipolares ya que tienen canales a ambos lados, o sea que, por un lado abastecen el combustible al ánodo de una celda y por el otro entregan oxígeno o aire al cátodo de la celda contigua [14], [15].

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



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 forman agua [14], [15], [16].

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 [14], [15], [16].

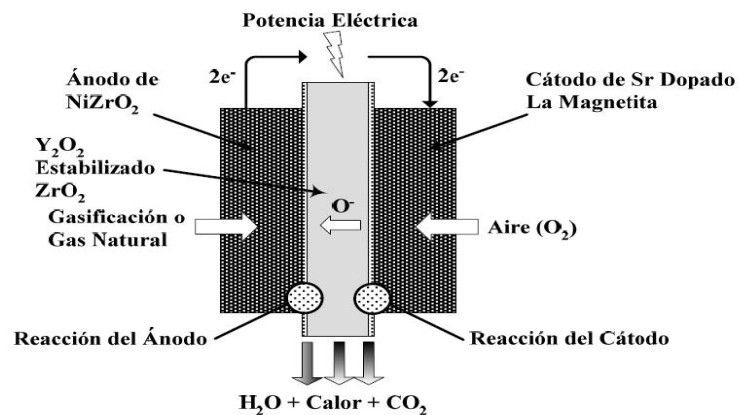
El producto de las reacciones, agua, es removida del lado del cátodo haciendo fluir en exceso algo de oxidante. Este procedimiento de remoción de agua requiere que el sistema opere a temperaturas alrededor de 190°C , porque a temperaturas menores al agua se disolverá en el electrolito y no podrá ser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

mientras que a temperaturas mayores el ácido empieza a descomponerse [14], [15], [16].

La mayoría de las compañías que investigan y trabajan con este tipo de celdas operan sus celdas en un rango de temperaturas de 150 a 190°C y a presión atmosférica o ligeramente superior. En la mayoría de los casos los parámetros de operación son generalmente 200°C 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) [14], [15], [16].

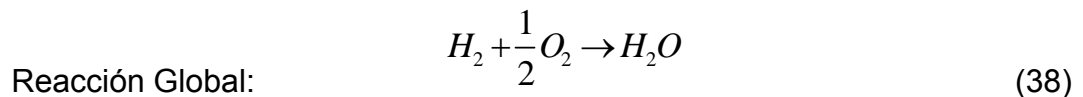
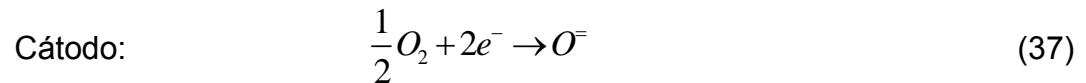
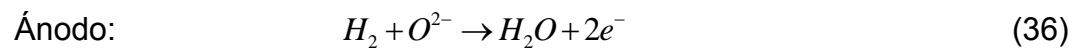
3.3.5 Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells).

Figura 11. Esquema de una Celda de Combustible SOFC [7].



Unida a la celda MCFC forman la familia de celdas que operan a alta temperatura (Opera entre 600 y 1000°C). El electrolito utilizado en esta celda es una cerámica sólida, un óxido metálico no poroso, usualmente circonio denso (ZrO_2) estabilizado con yttria (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 900 y 1000°C. Convirtiendo al electrólito 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 ($LaMnO_3$). En este caso, el ión de oxígeno es el que se transporta por el electrolito de óxido sólido; luego las reacciones en los electrodos y los reactivos que se introducen en la celda; así se tiene que las reacciones que ocurren son [14], [15]:

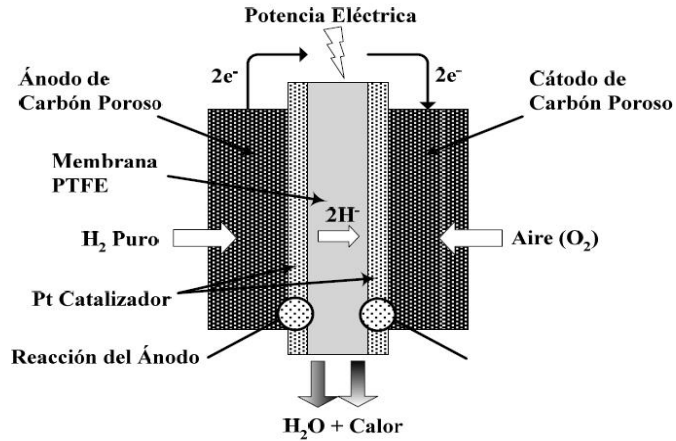


En realidad el proceso total consiste en la reacción del oxígeno con el hidrógeno para producir agua; el monóxido de carbono podría ser usado en lugar de hidrógeno y la reacción correspondiente produciría dióxido de carbono [14], [15].

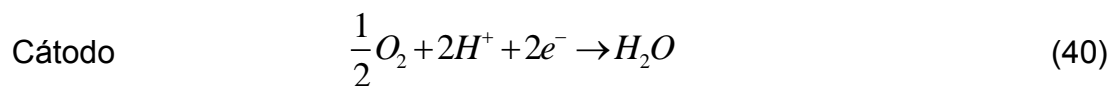
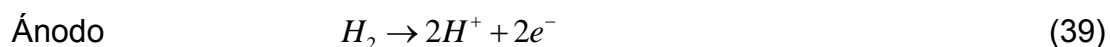
La temperatura de los gases expulsados van de 500 a 800°C, valores que son muy atractivos para realizar una cogeneración o para usos de ciclos combinados [14], [15].

3.3.6 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio de Protón (PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).

Figura 12. Esquema de una Celda de Combustible PEMFC



Se clasifica también como celda de baja temperatura, a continuación se describen sus principales características. El electrolito de estas celdas es una membrana de intercambio iónico (polímeros de ácido sulfónico fluoratado fluorosulfonadas) que es un excelente conductor de protones. Esta membrana es un aislante de los electrones pero un excelente conductor 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 60 y 100°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 celdas de ácido fosfórico. Las reacciones electroquímicas en los electrodos de las celdas de membranas poliméricas son muy similares a la celda de tipo ácido fosfórico y éstas son [14], [15]:



El Hidrógeno como combustible o proveniente del combustible reformado se transforma en electrones que van por el exterior y en iones positivos de hidrogeno que van al electrolito. En el cátodo, el oxigeno se combina con los electrones y los iones de hidrogeno 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 [14], [15]. Las condiciones Operativas de presión tanto para el oxigeno 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 [14], [15].

La Tabla 4, muestra algunas de las características de los tipos de celdas de combustibles antes mencionados:

Tabla 4. Diferencias entre los diferentes tipos de Celdas de Combustibles [8].

CARACTERÍSTICA	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC	AFC	DMFC
ELECTROLITO	Ácido Fosfórico	Polímero	Carbonato Fundido	Oxido Sólido	Hidróxido de Potasio	Oxido Sólido
TEMPERATURA DE OPERACIÓN	175-200°C	60-100°C	600-1000°C	600-1000°C	90-100°C	60-100°C
COMBUSTIBLES	H2	H2, CH4	H2, CO, CH4.	H2, CO2, CH4.	H2, CO2, CH4.	CH3-OH
REFORMADO	Externo	Externo	Interno	Externo	Externo	Externo
OXIDANTE	O2, Aire	O2, Aire	CO2, Aire, O2	O2, Aire	O2, Aire	O2, Aire
EFICIENCIA	40-50%	40-50%	50-60%	45-55%	45-55%	45-55%

Después de hacer una breve descripción de los tipos de celdas de combustibles, se procede a hacer un estudio más profundo para la celda tipo PEMFC, que fue escogida teniendo en cuenta las siguientes premisas:

- El Electrólito sólido reduce la corrosión y su mantenimiento.
- Como las celdas PEM trabajan a baja temperatura y el electrolito es sólido, se evitan problemas como fugas, corrosión, migración, con lo que se ha demostrado que su vida útil es cercana a las 50000 horas [4].
- Las celdas PEM operan a temperaturas cercanas a los 60°C y aproximadamente el 50% de las potencias se puede obtener de forma inmediata a temperatura ambiente, la potencia máxima se puede conseguir después de 3 minutos de operación, aproximadamente [4].
- La densidad de corriente de la celda PEM es mayor a las otras celdas descritas anteriormente por lo que se reduce su tamaño y su precio [28].

Luego de mirar las anteriores razones por la cual en este proyecto se utiliza únicamente la celda de combustible tipo PEM para hacerle un estudio que incluye análisis de todas sus características, su funcionamiento, su desempeño, su implementación y con los resultados que se obtengan conectar el sistema de la celda de combustible a la red Eléctrica: A continuación se procede a mirar dicho estudio y en la parte de los anexos se incluirán los tipos de celdas restantes.

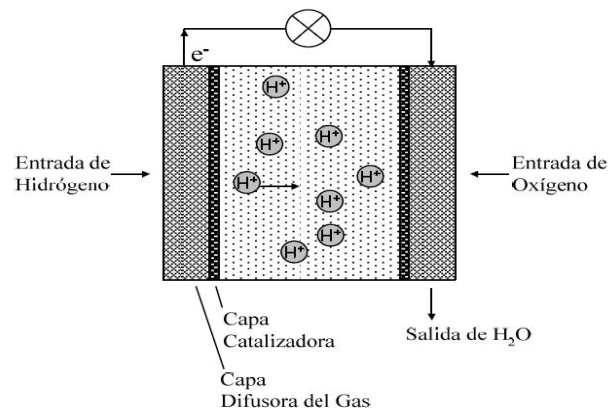
3.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, PEMFC, debido a su simplicidad y a la alta densidad de poder son el único tipo de celda de combustible considerado actualmente para impulsar automóviles. Además, éstas están desarrollándose para la generación de energía estacionaria y portátil. En

esta sección se muestra que la corriente y el rendimiento de voltaje están determinados sólo por algunos factores generales.

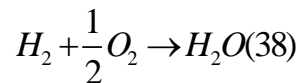
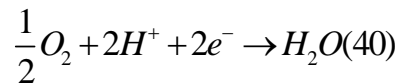
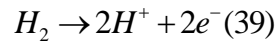
Las celdas tipo PEMFC, toman su nombre de la membrana plástica especial usada como electrolito. Las membranas robustas de intercambio catiónico se desarrollaron originalmente para la industria de chloralcali por DuPont y en combinación con todas las partes importantes de una celda de combustible, ánodo, cátodo y electrolito, forman una unidad muy compacta. Este ensamblaje electrodo membrana (EEM), no es más espeso que algunos cientos micrones, y es el corazón de un PEMFC, cuando se le proporciona combustible y aire, genera energía eléctrica a tensiones de celda que oscila alrededor de $0,7\text{ V}$ y densidades de potencia de aproximadamente 1 W/cm^2 . Delgadas capas de electrodo de metal nobles porosas al gas, en ambos lados de la membrana contienen todo lo necesario para la electrocatalización, que conlleva el proceso de generación de energía electroquímica. La membrana depende de la presencia de agua líquida para poder dirigir los protones eficazmente, y esto limita la temperatura de operación de una celda tipo PEMFC. La Figura 13 muestra un esquema de un EEM [28].

Figura 13. Esquema de un Ensamblaje Electrodo Membrana (EEM) Basado en Capas de Catalizador, Capas de Difusión de Gas, y Membrana de Intercambio Protónico [28].



3.4.1 Desempeño de las PEMFC

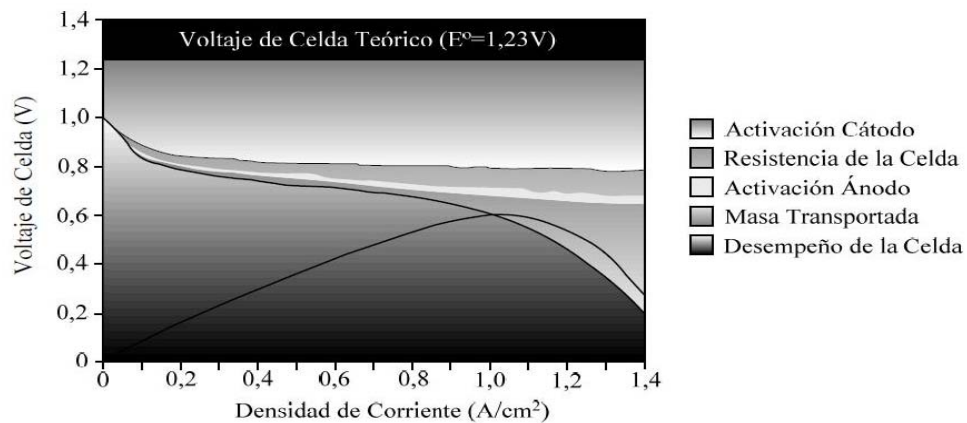
Los factores que controlan el funcionamiento de las celdas de combustible se visualizan de una forma clara una vez que se analiza la curva típica corriente/voltaje y sus contribuciones. Las ecuaciones (39), (40) y (38) representan la reacción del ánodo, la reacción del cátodo, y la reacción global de las PEMFC, respectivamente [4].



La capa de difusión del gas o sustrato del electrodo en el ánodo permite que el hidrógeno alcance la zona reactiva dentro del electrodo. Al reaccionar, los protones emigran a través de la membrana que conduce al ion, y los electrones se conducen a través de la capa del sustrato. El sustrato del ánodo tiene que ser poroso al gas así como electrónicamente conductor. Debido a que toda la energía química proporcionada al Ensemble Electrodo Membrana por los reactantes es convertida en energía eléctrica, también se generará calor en alguna parte dentro del EEM. Por tanto, el sustrato poroso también actúa como un conductor de calor para eliminar el calor de las zonas reactivas del EEM [28]. En el cátodo, las funciones del sustrato llegan a ser más complejo. El agua que se forma como producto en el cátodo según la Ecuación (17). Si esta salida de agua del electrodo es en forma de líquido (como ocurre normalmente si los reactantes son saturados con el vapor de agua), hay un riesgo que bloquea los poros dentro del sustrato y, por consiguiente, el acceso de gas a la zona reactiva. Esto plantea un problema de funcionamiento serio debido a que por razones económicas el oxidante usado en la mayoría de los casos no es oxígeno puro sino aire. Por consiguiente, 80% del gas presente dentro del cátodo es inerte [28]. La Figura 14 muestra la curva

típica de corriente/tensión, en la que se analiza por las pérdidas respectivas por su funcionamiento. La tensión de celda a circuito abierto, normalmente no alcanza el valor teórico del potencial reversible del cátodo para la temperatura y presión dada (para condiciones estándar, éste serían 1,23 V). Alguna pérdida del tensión de celda a circuito abierto es debida al cruce de una pequeña cantidad de hidrógeno a través del electrolito o membrana al cátodo dónde causa un potencial mixto; es decir, alguna oxidación de hidrógeno electroquímica en el cátodo junto con la reducción del oxígeno. También, los procesos de corrosión (posiblemente cierta corrosión debida al carbono) podrían tener lugar, dependiendo de la composición de los electrodos.

Figura 14. Una Típica Curva de Desempeño de una Celda de Combustible de Polímetro Sólido, que Muestra los Efectos Relacionados con el Cátodo, Activación del Ánodo, Resistencia Óhmica, Transporte de Masa y la Densidad de Poder [28].



La densidad de potencia eléctrica producida por el Ensamble Electrodo Membrana simplemente es el producto de la tensión y la densidad de corriente en cada punto de la curva corriente/tensión en la Figura 14. La potencia aumenta entonces con el incremento de la densidad de corriente a un máximo, que depende del diseño y calidad del EEM empleado. Más allá del punto máximo, la caída de tensión en la

celda es más grande aumentando con la densidad de corriente. Por consiguiente, disminuirá muy rápido la potencia.

Debido al funcionamiento a menos de 100°C y la presión atmosférica, se produce agua en forma de líquido. Un requisito crítico es mantener alto contenido de agua en el electrolito para asegurar una alta conductibilidad iónica. Mantener el volumen de agua alto es particularmente crítico al operar con altas densidades de corriente (aproximadamente 1 A/cm^2) porque los problemas de transporte de masa asociados con la formación de agua y la distribución limitan el rendimiento de la celda. La conductibilidad iónica del electrolito es superior cuando la membrana está totalmente saturada: esto golpea la eficacia global de la celda de combustible. Sin el control adecuado del agua, un desequilibrio podría generarse entre la producción de agua y el retiro del agua de la celda [10].

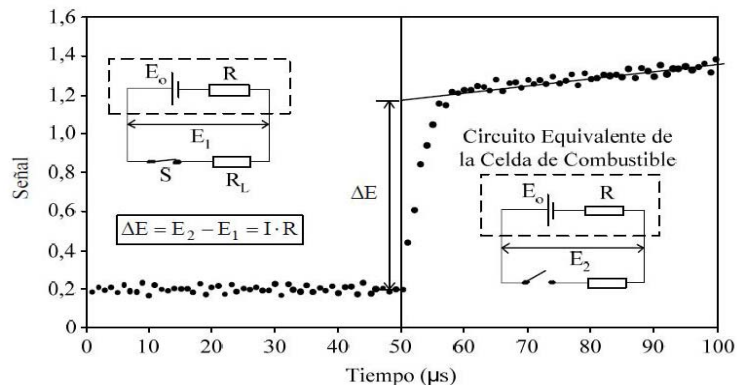
El volumen de agua está determinado por el equilibrio del agua durante el funcionamiento. Los factores que contribuyen con el transporte del agua son la fricción del agua a través de la celda, difusión posterior del cátodo, y la difusión de agua en el flujo de combustible a través del ánodo. El transporte de agua no sólo es una función de las condiciones de operación sino que también está en función de las características de la membrana y los electrodos. El dragado de agua se refiere a la cantidad de agua que es impulsada por la acción osmótica junto con un protón [46]. Una estimación está entre 1 – 2,5 moléculas con cada protón [45]. Como resultado, puede preverse el agua transportada como un protón hidratado, $H (H_2O)$.

Durante el funcionamiento, un gradiente de concentración puede formarse debido a que el ánodo está más seco que el cátodo. Bajo estas condiciones, hay una difusión posterior de agua del cátodo al ánodo [47].

3.4.2 Resistencia Óhmica

Resistencias electrónicas se localizan en varios componentes de la celda y dentro del Ensamble Electrodo Membrana, en los substratos del electrodo y las dos capas del catalizador. Las resistencias iónicas ocurren donde el transporte de protón tiene lugar, es decir, dentro de la membrana electrolito y dentro de las capas del catalizador. Electrónicamente, una celda de combustible puede considerarse como un circuito serie de una fuente de tensión ideal, E_o , y una resistencia interna total, R (ver Figura 15). Cuanto más alto es el flujo de corriente, más grande es la caída de tensión óhmica por la suma de resistencias internas dentro de la celda de combustible. La resistencia óhmica total, R , es por consiguiente la combinación de las resistencias electrónicas e iónicas de todos los componentes que conforman una PEMFC; esto quiere decir, que las pérdidas óhmica ocurren durante el transporte de electrones e iones (protones) [28].

Figura 15. Potencial Transitorio Registrado de una Corriente Interrumpida (Usando un Osciloscopio). La Corriente es Interrumpida en $t=50 \mu s$ y la Resistencia Óhmica (iónica) se Obtiene del Cambio Brusco de Potencial ΔE Dividido por la Corriente de Celda Antes de Interrumpir el Circuito [28].



Esta técnica confía en el hecho de que la caída potencial sobre la resistencia interna ($\Delta E = IR$) desaparece cuando la corriente I se interrumpe

momentáneamente, como se ilustra en Figura 15 con el interruptor abierto. El valor de R es entonces calculado de la proporción de ΔE y I . La interrupción de corriente probablemente es la técnica más importante en el análisis del desempeño rutinario del Ensamble Electrodo Membrana. La técnica puede emplearse tal que el interruptor cierre suficientemente rápido para que la celda de combustible no se vea afectada por la medición, por ejemplo registrando una respuesta tal como la que está demostrada en la Figura 15 para algunos diez microsegundos antes de voltear la corriente. En otros términos, la celda de combustible “no nota” la interrupción corta de la corriente. La necesidad de interrumpir corrientes de varios cientos amperios claramente en un tiempo de microsegundos requiere claramente la opción cuidadosa de la circuitos electrónicos [48].

3.4.3 Electro-catalizadores para las PEMFC

En el corazón de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) en ensamble electrodo membrana (EEM) están dos capas de catalizador. Estas capas juegan un papel crítico que definen el desempeño del EEM. Sin ellas, el EEM no funcionarían, y las PEMFC no serían la tecnología de generación de energía más excitante del siglo XXI [49].

El desarrollo de electrocatalizadores innovadores para las PEMFC ha contado fuertemente en los conceptos y formulaciones desarrolladas anteriormente para la tecnología de celdas de combustible. Estos logros incluyen materiales catalizadores tolerantes al OC desarrollados por General Electric durante los años sesenta, catalizadores de Pt Carbono-soportado desarrollados para las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) entre 1970 y 1980, y la tecnología de oxidación *MeOH* para la Shell y las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) también en los años sesenta. Muchos desarrollos de catalizadores se han

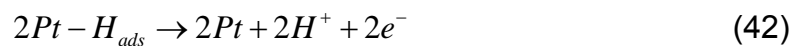
realizado con electrolitos líquidos, debido a la conveniencia experimental y la naturaleza de las pruebas [28].

3.4.4 Electro-catalizador del Ánodo

Sólo dos combustibles son considerados actualmente para el funcionamiento de las PEMFC directo, H_2 (generalmente obtenido del procesamiento de hidrocarburos) y $MeOH$. La electrooxidación de otros combustibles oxigenados como el etanol, formaldehído, y el ácido fórmico se ha estudiado pero estos no son considerados prácticos para el uso de las PEMFC [49].

3.4.5 Electro-oxidación del Hidrógeno

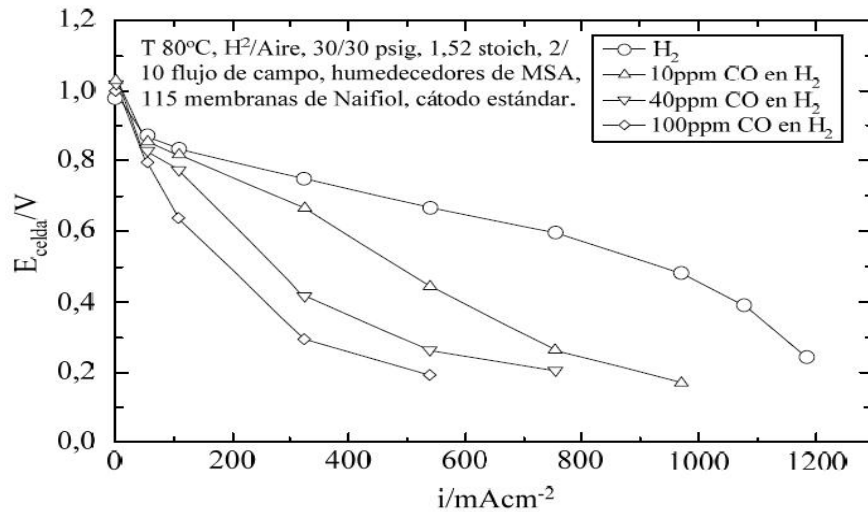
La oxidación electroquímica del hidrogeno (Ecuación (39)), en superficies de metales nobles como Pt y Pd es estable. Otros metales también muestran alta actividad para la electro-oxidación del H_2 , pero los electrolitos a base de metales nobles muestran la más grande estabilidad con respecto a la corrosión. El cambio en la densidad de corriente, i_o , de la reacción en Pt es de aproximadamente 10–30 A/cm^2 [50]. Este i_o alto implica un crecimiento de la carga, el ánodo permanece en un potencial cercano al potencial reversible teórico. Se piensa que el mecanismo de electro-oxidación del H_2 en los electrólitos de Pt procede con adsorción disociativa del H_2 que es el paso determinante, seguido de la transferencia de carga [51]:



Dado la alta actividad intrínseca de superficies de Pt para la oxidación del H_2 , al operar con H_2 puro, se requieren niveles muy bajos de Pt. Se ha demostrado que un desempeño satisfactorio del ánodo puede obtenerse con cargas de Pt t de $0,05 \text{ mg-Pt/cm}^2$ [51].

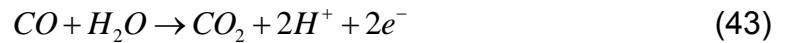
Sin embargo, mientras el H_2 puro es la opción ideal de combustible para las PEMFC, las fuentes económicas de H_2 puro no están disponibles. Por consiguiente, actualmente la fuente más práctica de H_2 es el proceso catalizador de hidrocarburos. Hidrógeno producido por el reformando del vapor o la oxidación parcial de hidrocarburo (gasolina, diesel, metano, alcoholes) que contiene impurezas de CO (1–3%), cantidades más grandes de CO_2 (19–25%) y nitrógeno (25%). Mientras el nitrógeno tiene el efecto de diluir el hidrógeno, CO_2 y CO degradar el desempeño del ánodo contaminando los catalizadores de Pt puros. De los dos, el CO tiene un efecto mucho mayor, bajas concentraciones de CO como 10 ppm tienen un efecto dramático en el desempeño (ver Figura 16) [28].

Figura 16. Efecto del CO en el Desempeño del Catalizador de Pt de una Celda [28].



3.4.6 Efectos del Monóxido de Carbono (CO)

El CO tiene fuertes lazos con los lugares donde existe Pt ; por consiguiente, una mezcla de H_2/CO , reduce los lugares disponible para la adsorción y oxidación de H_2 . Aunque la oxidación electroquímica del CO (ver Ecuación (46)) es termodinámicamente favorable, en la práctica se requiere un sobrevoltaje grande en la superficie de Pt puro antes de que la oxidación ocurra. Por ejemplo, en los catalizadores de Pt dispersado, la oxidación del CO no se observa sino hasta $0,50\ V$ a $80^{\circ}C$. Mientras que, el rango de potencial dónde el ánodos opera ($0-0,1\ V$), el CO es inerte. El grado de CO que contamina el catalizador de Pt es muy dependiente de la temperatura y la concentración del CO . El alcance del CO sobre el Pt en concentraciones ppm a las temperaturas de funcionamiento de las PEMFC son muy altos ($0,98-1,00$). Sin embargo, en aumentar la temperatura ($>160^{\circ}C$), el alcance de CO caen a aproximadamente $0,5$, permitiendo el funcionamiento de las celdas a concentraciones muy altas [52].



3.4.7 Efectos del Dióxido de Carbono (CO₂)

El CO₂ que contamina los catalizadores de Pt puros es pequeño comparado con los efectos del CO (ver Figura 17), sobre todo cuando se consideran las grandes diferencias en las concentraciones relativas (típicamente 25% CO₂ vs. 40 ppm CO). El efecto de contaminación viene de dos formas:

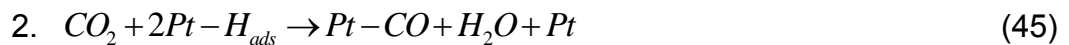
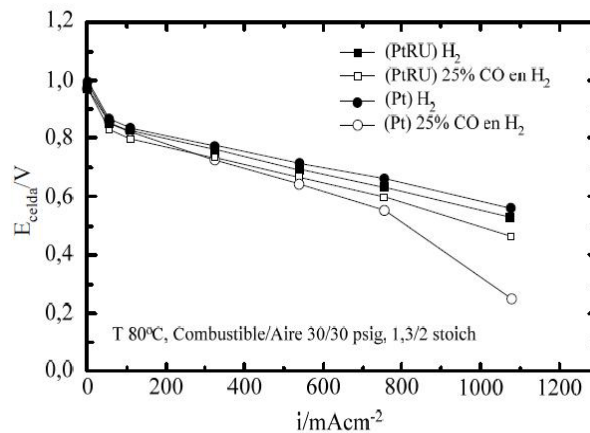


Figura 17. Efecto del CO₂ en el Desempeño del Catalizador de Pt-RU de una Celda [28].



Ha sido calculado bajo condiciones de equilibrio en una mezcla típica de 75% H₂ /25% CO₂, 100 a 200 ppm y en presencia de CO, aunque esto depende de la concentración del H₂O presente [53].

3.4.8 Electro-catalizador del Cátodo

La reacción del cátodo difiere de la del ánodo, en cuanto a que el catalizador del cátodo no necesita realizar una catálisis selectiva en la mayoría de las aplicaciones de las PEMFC. Incluso al operar con aire, otros componentes (N_2 , Ar , CO_2) actúan como diluyentes. Sólo cuando se emplea $MeOH$ como combustible es necesaria una catálisis selectiva, con catalizadores a base de Pt se pueden catalizar la reducción de ambos oxígeno y oxidación del $MeOH$, lo que conlleva a potenciales mixtos. Al igual que el ánodo, el desempeño máximo del cátodo se obtiene con reactante puro, es decir, O_2 puro. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, el aire es el único oxidante práctico que puede emplearse. Esto tiene el efecto de reducir el desempeño de la cinética del cátodo en un factor de cinco, proporcional a la concentración de O_2 en el aire. La reducción de oxígeno en medios acuosos se gobierna por varias posibles reacciones. Las entalpías para las reacciones que proceden en el ácido acuoso se muestran a continuación [28].



Los rasgos mecánicos de la reducción del oxígeno en Pt y otros metales nobles, se han estudiado minuciosamente durante los últimos 40 años. La reducción del oxígeno es una reacción multielectrón que puede llevar varios pasos y caminos paralelos [54]. Aunque Pt estaba reconocido en primera instancia como la opción para el catalizador de la reducción del oxígeno, el desarrollo de la tecnología del catalizador de Pt ha pasado por varias fases diferentes. Anteriormente la tecnología de las PEMFC, desarrollada por General Electric para el programa espacial Géminis, confió en las cargas de electrodo muy altas de Pt y Pd , a menudo $>30 \text{ mg/cm}^2$, para lograr un desempeño razonable del cátodo. Estos

materiales se preparaban a través de varios métodos y generalmente tenían áreas de la superficie pequeñas ($10\text{--}30 \text{ m}^2 / \text{g}$) [55]. El desarrollo posterior de las PAFC para generación de energía estacionaria condució la introducción de pequeñas cargas de cátodos ($0,5 \text{ mg} / \text{cm}^2$), usando catalizadores de grafito *Pt* carbono-soportado [56].

3.5 PROCESADO DE COMBUSTIBLE

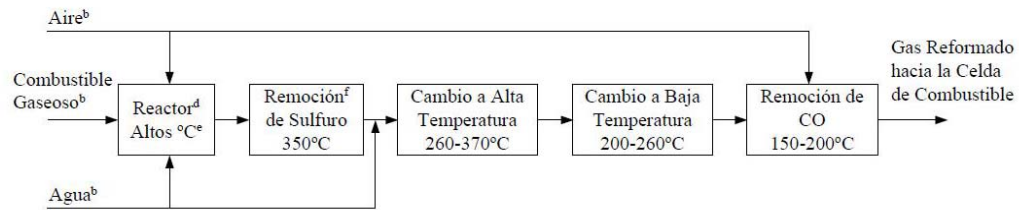
El procesado de combustible es la conversión de un combustible que puede estar en estado gaseoso, líquido o sólido, disponible comercialmente, a uno gaseoso reformado apropiado para la reacción del ánodo de la celda. El procesado comprende la limpieza y remoción de impurezas en este, la conversión del combustible a estado gaseoso reformado, depende de los requerimientos específicos de las celdas. Algunos ejemplos de estos procesos son [10]:

- Limpieza del combustible: Remoción del azufre, haluros, y amoníaco para prevenir la degradación del procesador de combustible y del catalizador de la celda de combustible.
- Conversión del Combustible: Convirtiendo un combustible (principalmente hidrocarburos) a un gas reformado rico en hidrógeno.
- Alteración del Gas Reformado: Convirtiendo el monóxido de carbono (CO) y el agua (H_2O) presentes en el gas reformado en hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2) por medio de la reacción de cambio de gas agua; la oxidación selectiva para reducir CO para unos pocos ppm, elimina el agua condensada para aumentar la concentración de H_2 .

Un procesador de combustible es una unidad integrada que consiste en uno o más de los procesos anteriores, como sean requeridos por la celda de combustible o

por el combustible en sí. Las consideraciones de diseño pueden incluir la alta eficacia térmica, alto rendimiento de hidrógeno, multiciclos, dimensiones reducidas, bajo peso, y capacidad de arranque rápido. La Figura 18 describe el Proceso de una celda de baja temperatura.

Figura 18. Típico Procesador de Combustible [10]



- a) Para las MCFC y las SOFC, no se requiere ningún cambio a alta temperatura, cambio a baja temperatura, o remoción del CO .
 - Para las PAFC y las AFC circulante, no se requiere la remoción de CO después del cambio a baja temperatura.
 - Para las PEFC, todos los componentes requirieren sólo para alta temperatura sea removido él CO .
- b) Posibilidad de usar aire residual, agua, y calor del combustible que fluye hacia la celda de combustible y a otros componentes aguas abajo.
- c) Vaporizador requerido para combustibles líquidos.
- d) Anticatalizador POX, procesador de combustible que no requiere agua.
- e) Temperatura que depende del combustible, contenido de azufre del combustible, y tipo de reactor.
- f) Pueden localizarse antes, dentro, o después del reactor; los desulfurizadores líquidos se localizan antes del vaporizador.

El problema con la reforma de un combustible, está en cómo combinar la infraestructura de un combustible comercialmente confiable con los requisitos de

una celda de combustible para ser competitiva. Los requisitos de las celdas de combustible tienden a que el combustible sea el metanol o gasolina. Los intereses medioambientales conducen a que el combustible de preferencia sea el hidrógeno puro. La gasolina es un combustible complejo, requiere de altas temperatura para la conversión, y tiene niveles altos de impurezas que afectan la actividad catalizadora. Los procesadores de combustible de metanol son más fáciles de desarrollar que los procesadores de combustibles de gasolina. Sin embargo, el uso de metanol o hidrógeno requeriría cambios mayores en la infraestructura de suministro de combustible. Los procesadores para metanol y gasolina se han probado a nivel de 50 *kW* para la aplicación de vehículo. Recientes investigaciones en la comunidad de las celdas de combustible apuntan hacia una gasolina modificada para ser usadas por las celdas de combustible que podría proporcionarse a través de la infraestructura de combustible existente [57].

3.6 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.

Los Convertidores DC-DC e Inversores DC-AC, son empleados en los sistemas de acondicionamiento de potencia de las celdas de combustible. Las Figuras 19 y 20 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 (<50 *V* para un sistema de 5 a 10 *kW* , < 350 *V* para un sistema de 300 *kW*), el paso de la conversión de DC-DC es esencial para regular el aumento en la tensión DC (400 *V* 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 60 Hz (o 50 Hz). En la salida se conectan filtros para armónicos para mejorar la calidad de la forma de onda AC senoidal que se entrega carga [10].

Figura 19. Curva característica tensión vs. Corriente [10].

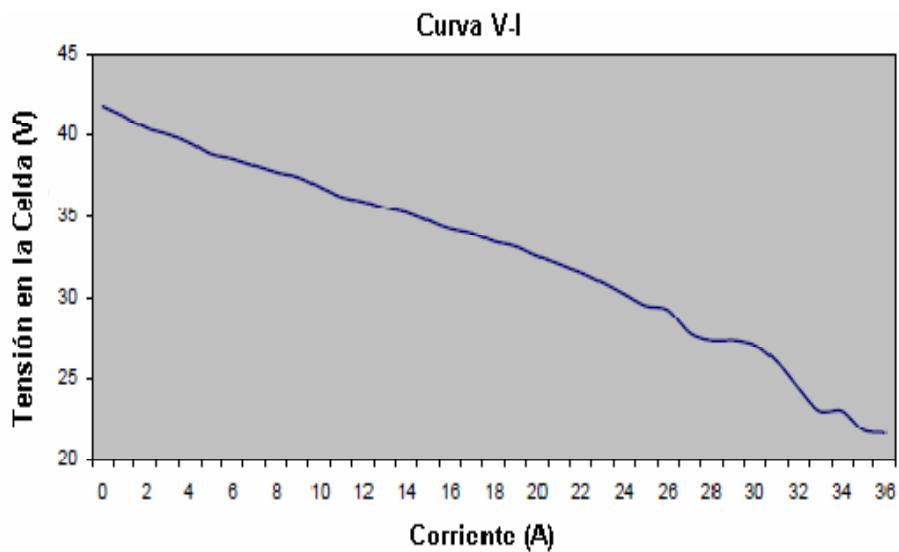
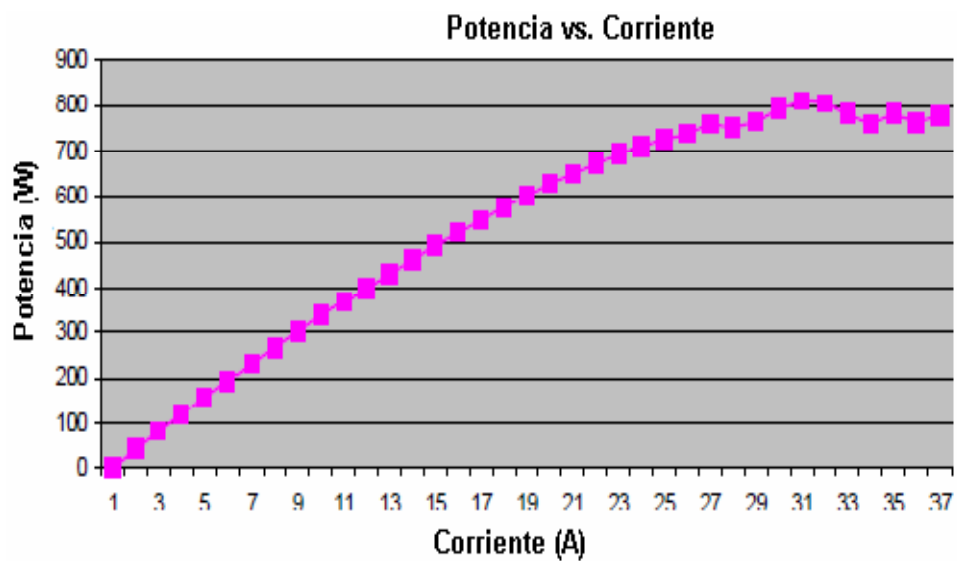


Figura 20. Curva Potencia de la Celda vs. Corriente [10].



Un acondicionador de potencia para una celda de combustible con una carga independiente de 10 kW es un claro ejemplo de generación distribuida. La Figura 20 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 5 A se debe disminuir 1 V). Esto pone aun más limitación en el diseño de la unidad acondicionadora de potencia para cargas independientes. La Tabla 5 [10], 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 [58], [59]. La Figura 21 muestra un diagrama de bloques de un sistema típico de una celda de combustible para suministrar potencia a una carga, con una batería interconectada.

Figura 21. Diagrama de bloques de una unidad típica de potencia de un Stack de celdas, para el suministro a una carga (120V/240V) [7]

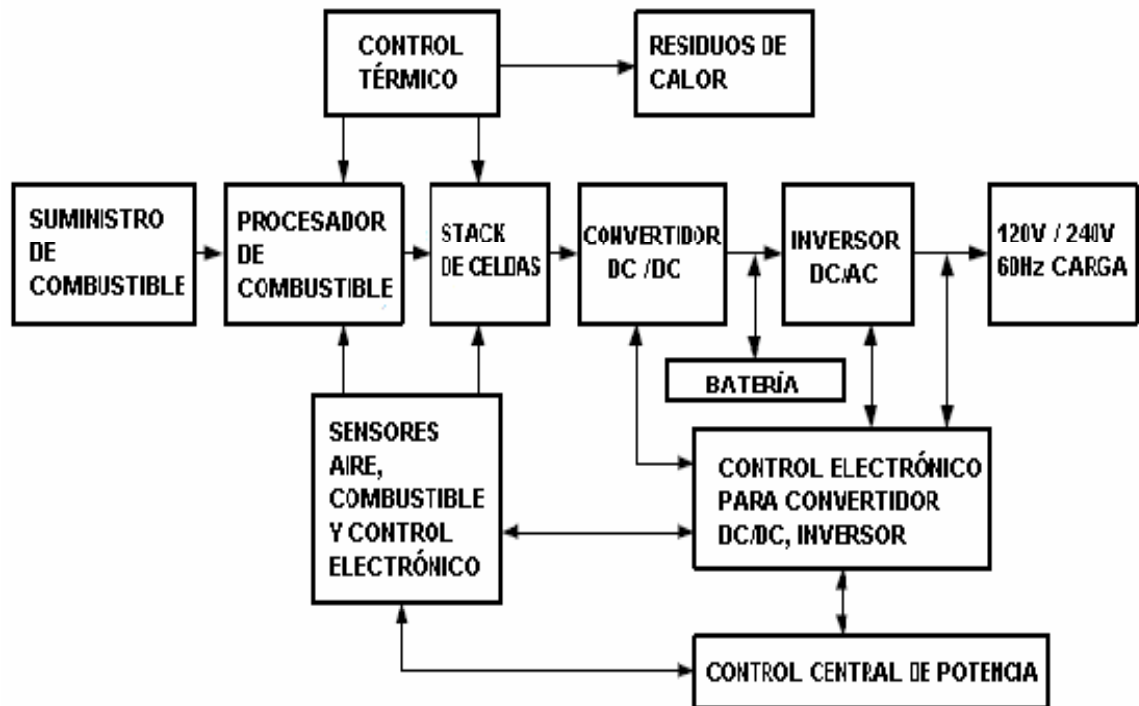


Tabla 5. Especificaciones de una celda de combustible típica con unidad de acondicionamiento de potencia para carga residenciales independiente (U.S.A) [10].

Potencia de salida continua	100 kW
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 temperaturas y bajas tensiones. El inversor se debe apagar si la tensión de entrada se disminuye de 42 V. 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.
Ruido	El sistema puede funcionar por más de diez años con una rutina de mantenimiento y sujeta al normal uso entre 20 °C a 30 °C en el ambiente.

4. IMPLEMENTACIÓN

4.1 GENERALIDADES

Se espera que la Generación Distribuida juegue un papel importante en la producción de energía eléctrica del futuro, donde las celdas de combustible y las microturbinas serán las que dominarán las redes interconectadas de generación distribuida. La generación distribuida está penetrando los sistemas a gran escala, haciendo de estos, sistemas más dinámicos [54], [55]. Algunas de las tecnologías que han sido usadas en aplicaciones de generación distribuida con variado grado de éxito son: turbinas de viento, sistemas fotovoltaicos, plantas mini y micro-hidráulicas, plantas de biomasa, micro turbinas, sistemas fotovoltaicos, y celdas de combustible. Las microturbinas y celdas de combustible se postulan como las principales promesas para el futuro ya que ellas pueden operar con múltiples combustibles con bajas emisiones contaminantes, alta eficiencia y alta confiabilidad [3].

La utilización de plantas de energía a base de celdas de combustible como sistemas de generación distribuida es una alternativa prometedora para la generación de energía eléctrica con combustible fósil, debido a que son modulares, poseen alta eficiencia y a su bajo impacto ambiental [59]. Por consiguiente las plantas de generación de energía a base de celdas de combustible pueden convertirse en parte de la generación mixta del futuro [60]. Las celdas de combustible son modulares, poseen una alta eficiencia, son ambientalmente amigables, ya que son dispositivos de conversión de energía que se han vuelto una opción prometedora para reemplazar a las plantas de generación de energía convencionales con combustibles fósiles [61]. Las celdas de combustible poseen diversas características que las favorecen como

dispositivos de conversión de energía: alta eficiencia (35-60%), baja emisión contaminante, operación silenciosa, y alta confiabilidad debido al limitado número de partes móviles [5].

Todas estas afirmaciones hechas anteriormente por investigadores reconocidos en documentos relacionadas con celdas de combustible, pudieran indicar cuál es la condición en la que se encuentran actualmente este tipo de tecnología en lo que respecta a generación de energía eléctrica, sin embargo en la actualidad todavía se piensa en ellas como la tecnología del futuro, puesto que aun en el presente es poco común la utilización de plantas de generación de energía de celdas de combustible para alimentar a un sistema de potencia, esto se debe en gran medida a que las celdas de combustible son dispositivos dinámicos que afectarán el comportamiento del sistema de potencia al cual son conectadas, y el análisis de tal comportamiento requiere a un modelo dinámico computacional que describa este comportamiento [54].

Muchas investigaciones se han realizado con el objetivo de elaborar modelos dinámicos que puedan describir el comportamiento real de una celda de combustible que se encuentra conectada a una sistema de potencia, entre ellas la que más destaca y que representa la base de muchas otras investigaciones, es el modelo dinámico de celda de combustible tipo oxido sólido desarrollado por Padullés [58]. Como se puede apreciar en el modelo dinámico elaborado por Padullés y en muchos otros modelos dinámicos diseñados en otras investigaciones [54], [56], [60], [59], un modelo dinámico no es más que un conjunto de ecuaciones algebraico-diferenciales que describen un fenómeno.

Con la firme intención de establecer el comportamiento de celdas de combustible como parte de un sistema de potencia, nace esta investigación, con el objetivo general de caracterizar el comportamiento eléctrico de una planta de celda de combustible como fuente de generación de electricidad, este objetivo se ha

desplegado gradualmente primeramente efectuando una detallada conceptualización de las celdas de combustible, que continuó con la identificación de dos modelos existentes para la simulación de celdas de combustible para simular el comportamiento de las celdas de combustible, tanto en régimen transitorio como en régimen estacionario, con la ayuda de un software.

4.2 SIMULACIONES

Para realizar el análisis de los diferentes tipos de celdas de combustibles existentes se utilizó la herramienta SIMULINK de MATLAB.

Primero se realizó la simulación de una celda de combustible base en vacío, y luego se integró la celda a un sistema eléctrico con diferentes tipos de cargas.

4.2.1 Caracterización de la celda.

Para caracterizar la celda base, a continuación se presentan las ecuaciones que muestran su funcionamiento.

Cálculos de las presiones parciales.

Cada gas se considerará por separado y se aplicará la ecuación de los gases ideales, la cual para el caso del hidrógeno corresponde a la dada en la ecuación (49).

$$P_{H_2}V_{an} = \eta_{H_2}RT \quad (49)$$

Donde P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno, V_{an} es el volumen del ánodo, η_{H_2} es el número de moles de hidrógeno en el ánodo; R es la constante universal del gas y T es la temperatura absoluta.

Derivando la ecuación con respecto al tiempo es posible obtener la ecuación del flujo molar del hidrógeno y está dada por la ecuación (50):

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{RT}{V_{an}} q_{H_2} \quad (50)$$

Donde q_{H_2} es la derivada de η_{H_2} y representa el flujo molar del hidrógeno.

Existen tres componentes relevantes de este flujo: el flujo de entrada, el flujo que toma parte en la reacción y el flujo de salida, y están distribuidos de la siguiente forma:

$$q_{H_2} = (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^r) \quad (51)$$

Donde $q_{H_2}^{in}$ es el flujo de entrada, q_{H_2} es el flujo utilizado para calcular la P_{H_2} y $q_{H_2}^r$ es el flujo de hidrógeno que reacciona. Reemplazando la ecuación (51) en (50), se tiene:

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^r) \quad (52)$$

De acuerdo con las reacciones electroquímicas, el flujo molar de hidrógeno que reacciona se puede calcular, de acuerdo con la referencia [10], como sigue:

$$q_{H_2}^r = \frac{N_o I}{2F} \quad (53)$$

Donde N_o es el número de celdas asociadas en serie en la celda, F es la constante de Faraday, I es la corriente de la pila y K_r es una constante definida para fines de modelización. $K_r = \frac{N_o}{4F}$

Ahora si se reemplaza (53) en (52), y se aplica la transformada de Laplace, se obtiene la expresión para la presión del hidrógeno:

$$P_{H_2} = \frac{1/K_{H_2}}{1 + \tau_{H_2} S} (q_{H_2}^{in} - 2K_r I_i) \quad (54)$$

Donde K_{H_2} , es la constante molar del Hidrogenó, τ_{H_2} es la constante de tiempo del flujo molar del Hidrogenó y corresponden a las siguientes formulas respectivamente:

$$K_{H_2} = \frac{q_{H_2}}{P_{H_2}} \quad (55)$$

$$\tau_{H_2} = \frac{V_{an}}{K_{H_2} * RT} \quad (56)$$

Cálculo de la tensión en la celda.

Aplicando la ecuación Nernst que relaciona las presiones parciales con la tensión de salida y teniendo en cuenta las pérdidas óhmicas que suceden en la celda, se tiene que la tensión de salida de la celda está representada por la siguiente expresión [1], [2]:

$$V = N_o \left(E_o + \frac{RT}{2F} \left[\log \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \right) - rI \quad (57)$$

Donde E_o es la tensión asociada con la reacción de libre energía, P_{O_2} es la presión molar del Oxígeno y P_{H_2O} es la presión molar del Agua, y r es la resistencia interna de la celda que modela las pérdidas óhmicas.

La Tabla 6 muestra los valores típicos de las constantes mencionadas de acuerdo con la referencia [1], [2].

Tabla 6. Constantes para el Modelo Base de la Celda

PARAMETRO	VALOR	UNIDAD
N_o	384	
K_{H_2}	8.443e-5	Kmol/(Atm*Seg)
K_{H_2O}	2.81e-5	Kmol/(Atm*Seg)
K_{O_2}	2.52e-4	Kmol/(Atm*Seg)
τ_{H_2}	26.1	Segundos
τ_{H_2O}	2.91	Segundos
τ_{O_2}	78.3	Segundos
r	0.126	Ohmios

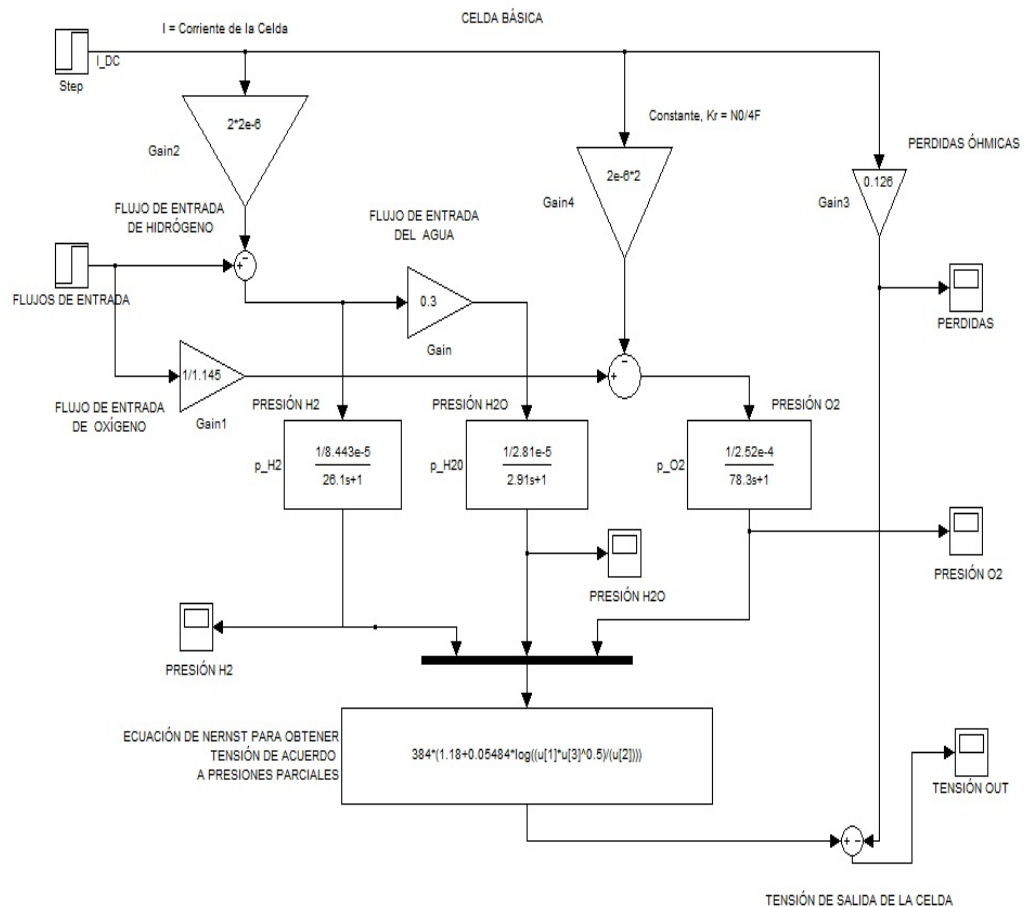
4.2.2 Modelo de una Celda Base

A partir de las ecuaciones anteriores y considerando las siguientes premisas:

- Los gases en la celda de combustible son ideales, y solo se considera O_2 y H_2 .
- Solo se define un solo valor de presión en el interior de los electrodos. Se desprecian, posibles caídas de presión internas.
- La dinámica de la temperatura en la celda de combustible es muy lenta, por lo que se considera estable.
- La ecuación de Nernst se aplica para determinar el potencial de la celda.

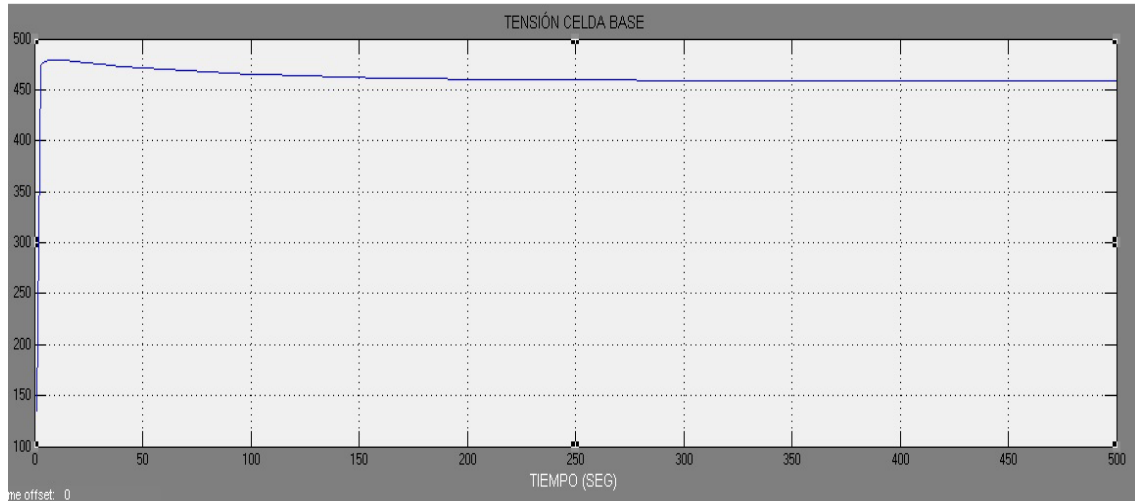
Para la celda base se propone el diagrama de bloques dado en la Figura 22.

Figura 22. Diagrama de bloques para una Celda Base



Los resultados de la simulación realizada considerando el modelo descrito, se observan en la Figura 23.

Figura 23. Curva Tensión Salida en la Celda Base



Las siguientes figuras (24, 25 y 26), muestran el comportamiento de los flujos de presiones en la celda base; hidrógeno, agua y oxígeno, respectivamente.

Figura 24. Curva de la presión del hidrogeno en la Celda Base

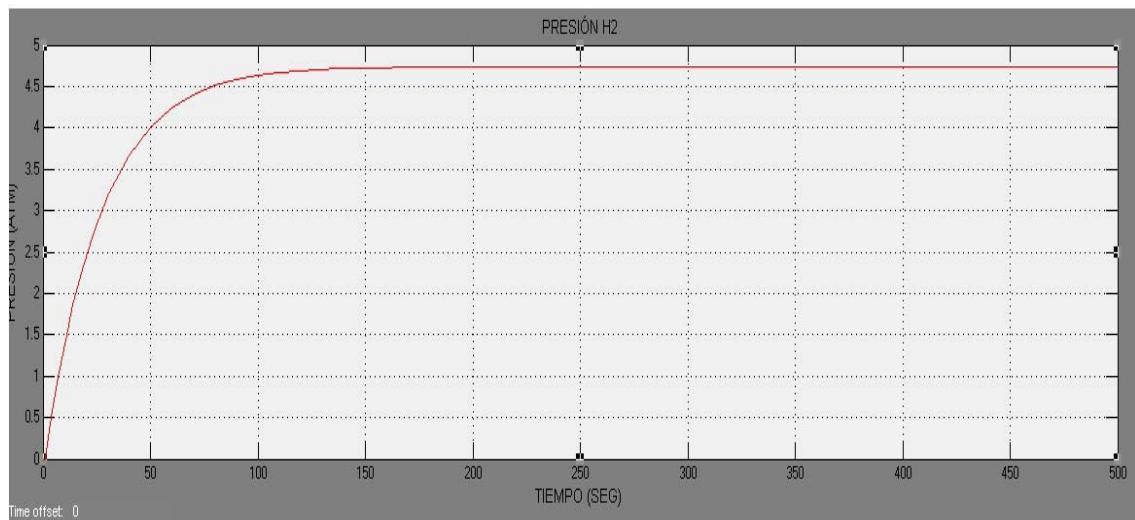


Figura 25. Curva de la presión del agua en la Celda Base

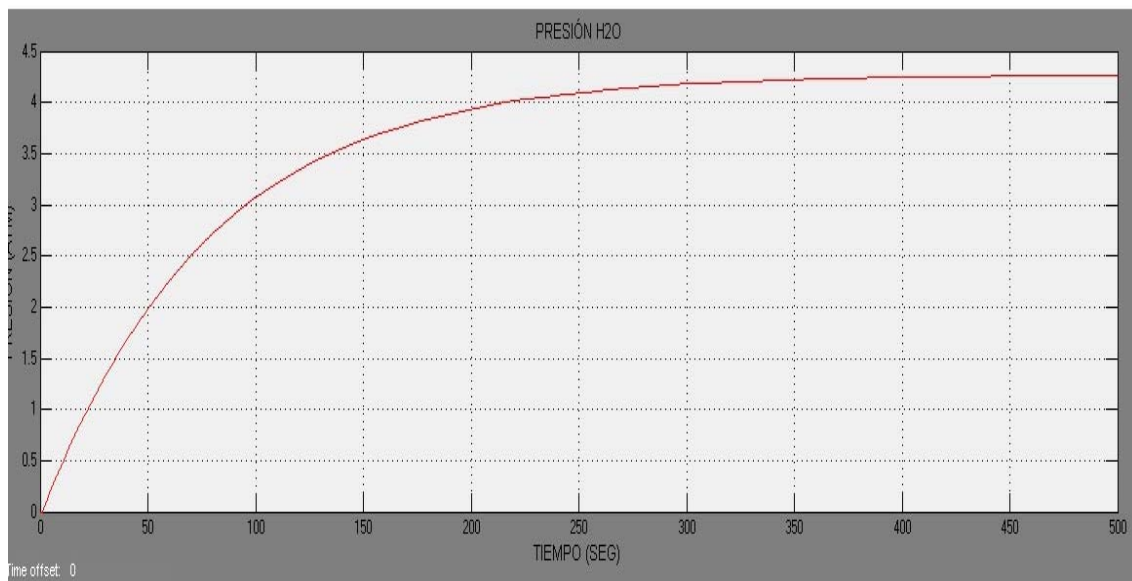
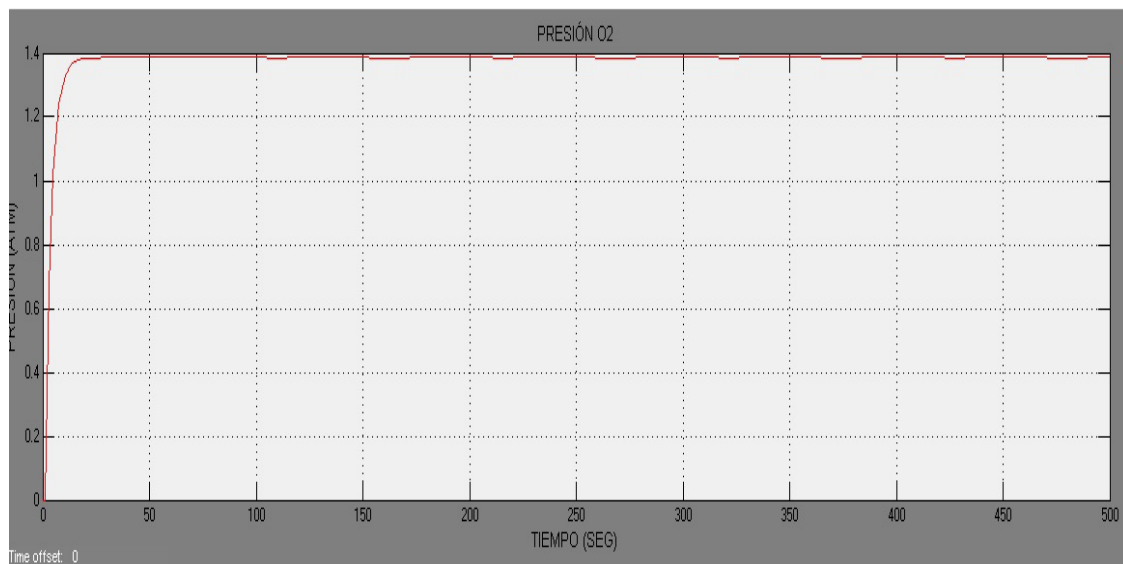


Figura 26. Curva de la presión del oxígeno en la Celda Base



Después de ver los resultados que se obtuvieron al realizar la simulación de la celda de combustible base, se procede a hacer un análisis más profundo a cerca de su comportamiento ante diferentes situaciones de carga y luego se establecerá

un valor de tensión y de corriente constante mediante la implementación de un controlador para mirar cómo se comportan los flujos de presión ante esto.

En la Tabla 7 se muestran los datos de los resultados de la simulación:

Tabla 7. Representación de los resultados obtenidos al simular la celda base en vacío y con diferentes tipos de carga

CORRIENTE (A)	TENSIÓN (V)	PRESION H₂ (Atm)	PRESION O₂ (Atm)	FLUJO H₂ (kmol/Seg)
0	458,7	4,738	1,386	4e-4
10	456,2	4,264	1,227	4e-4
15	454,9	4,027	1,148	4e-4
20	453,5	3,79	1,069	4e-4
25	452	3,553	0,9892	4e-4
30	450,5	3,316	0,9099	4e-4
35	448,9	3,079	0,8306	4e-4
40	447,3	2,843	0,7513	4e-4
45	445,4	2,606	0,6718	4e-4
50	443,5	2,369	0,5926	4e-4
55	441,3	2,132	0,5119	4e-4
60	438,9	1,895	0,4333	4e-4

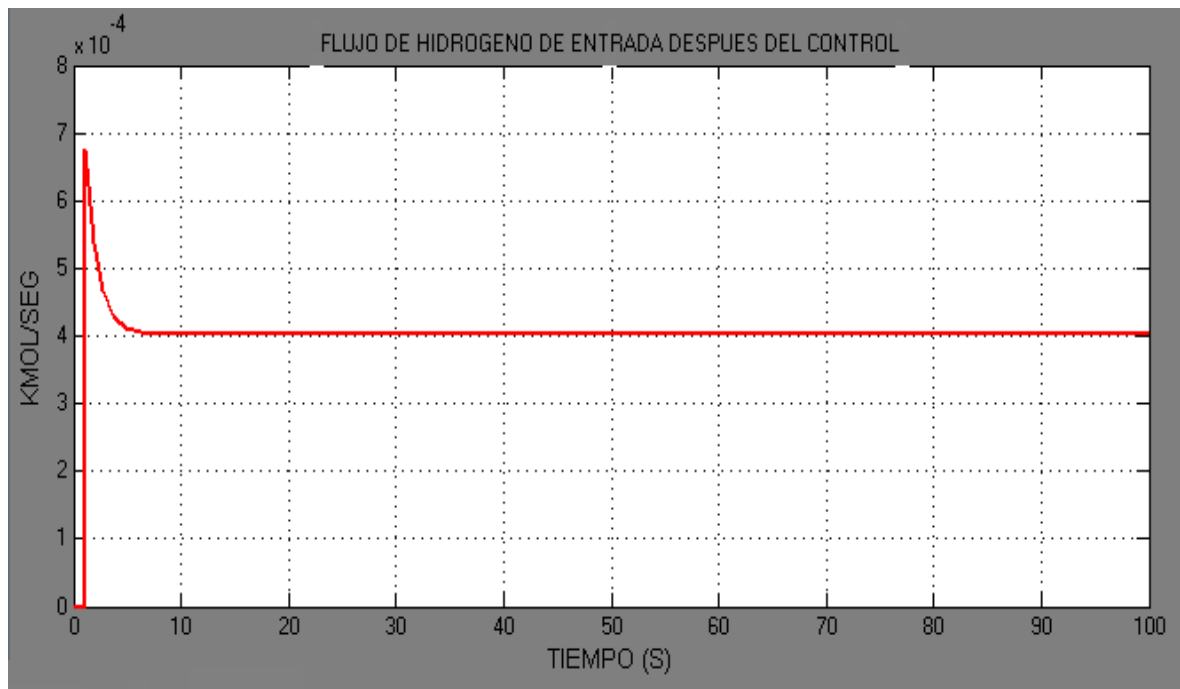
Con los resultados obtenidos se ve que al aumentar la corriente en la carga hay una caída en el valor de la tensión comparado con el obtenido al simular la celda en vacío, además se puede observar que los valores de presión resultantes se encuentran dentro del rango permitido (menor a 7 atm) [10], para que la celda funcione correctamente, pues si se salen de dicho rango se dañaría el electrolito de la celda.

En ese orden de ideas, para controlar el nivel de tensión en un valor preestablecido se propone la implementación de un controlador Proporcional-Derivativo (PD), que se utiliza para estabilizar el flujo de hidrogeno que ingresa a la celda, y así mantener un valor de tensión constante de acuerdo al valor de corriente que se requiera en la carga.

A continuación se muestran los resultados obtenidos al implementar dicho control, considerando que la entrada mínima del flujo de hidrogeno es de $4e-4$ [kmol/Seg] y el flujo máximo es de $2e-3$ [kmol/Seg] [3].

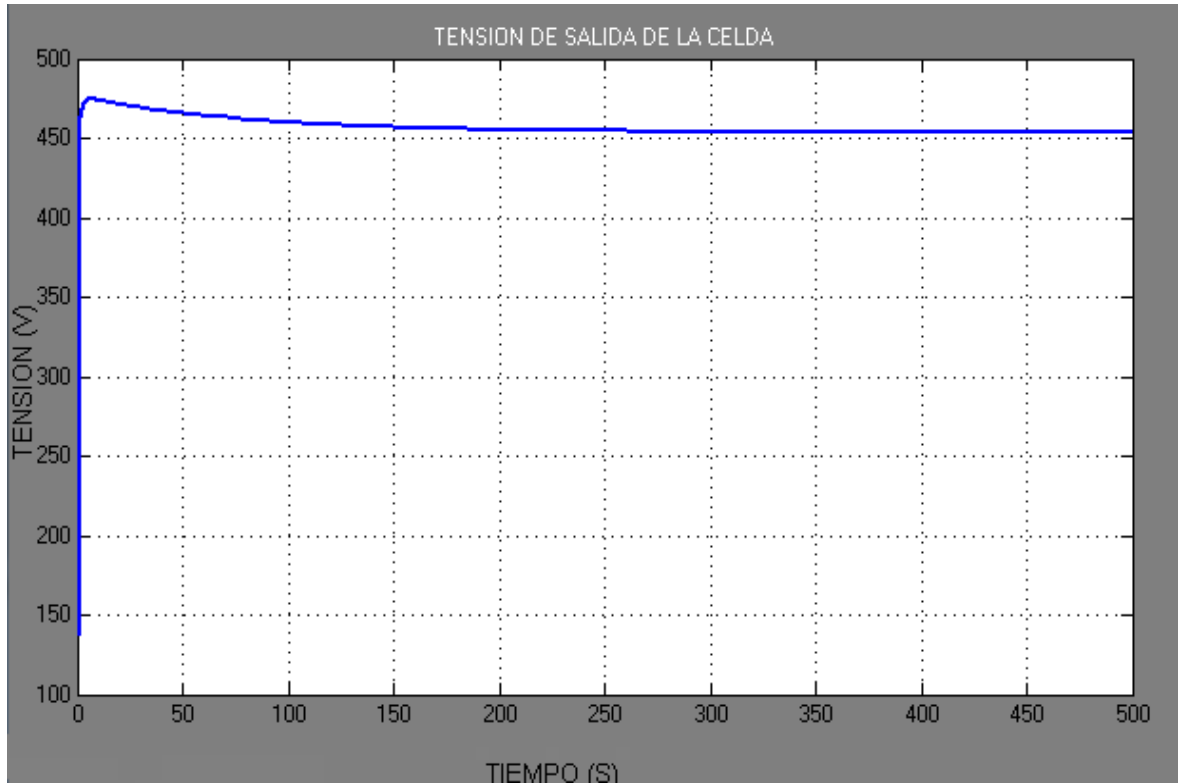
En este caso el flujo de ingreso a la celda es el límite mayor de operación ($2e-3$ [kmol/Seg]) y el control actúa, reaccionando solo el flujo necesario ($4e-4$ [kmol/Seg]) como se muestra en la Figura 27, para mantener el nivel de tensión ($453,5 V$) acorde a la corriente especificada ($20 A$), los resultados se pueden ver en la Figura 28.

Figura 27. Curva del Flujo de hidrógeno Mínimo de entrada en la Celda Base



Se observa que el control hace que el flujo cuando sea superior al requerido lo lleve al nivel adecuado para así mantener la tensión constante.

Figura 28. Curva de la Tensión controlada en la Celda Base



Las figuras 29, 30 y 31 que se muestran a continuación, representan los resultados de la simulación del modelo de la celda base conectada a un controlador Proporcional Derivativo (PD), que se utiliza para mantener el nivel de tensión estable, en el momento en que se suba por algún motivo la corriente en la carga.

En este caso la corriente en la carga se incrementa durante el tiempo $t_1 = 400$ segundos hasta $t_2 = 500$ segundos, a través de la inyección de un escalón de corriente de 20 [A], y se compara la tensión que venía antes de t_1 (Vacío) con la tensión de salida de la celda en el momento en que se aplica el escalón, donde se puede observar que la tensión de la celda se cae durante ese tiempo y con el control PD implementado se tiene una respuesta rápida de manera que la tensión se estabiliza al valor que tenía anteriormente.

Figura 29. Curva del escalón de Corriente aplicado a la Celda

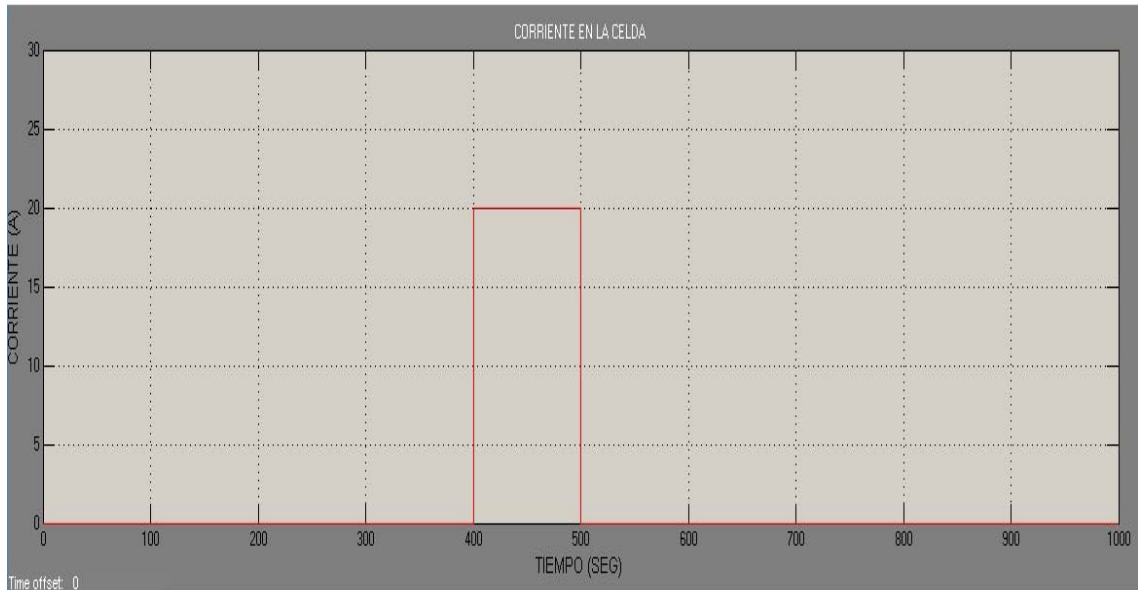


Figura 30. Curva de la Tensión resultante al aplicar el escalón de corriente en la Celda Base

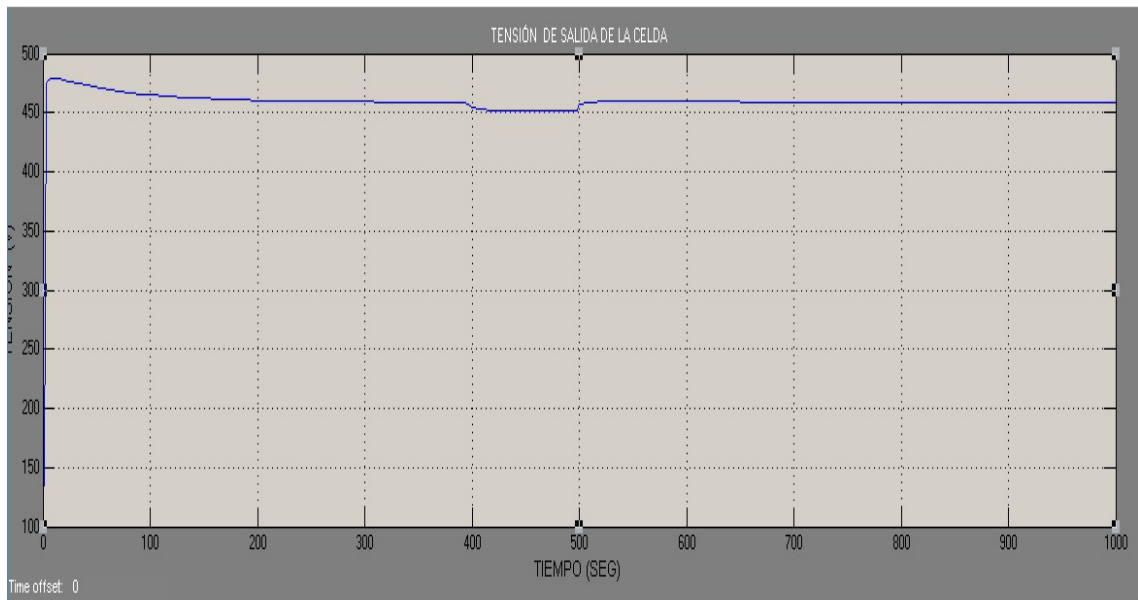
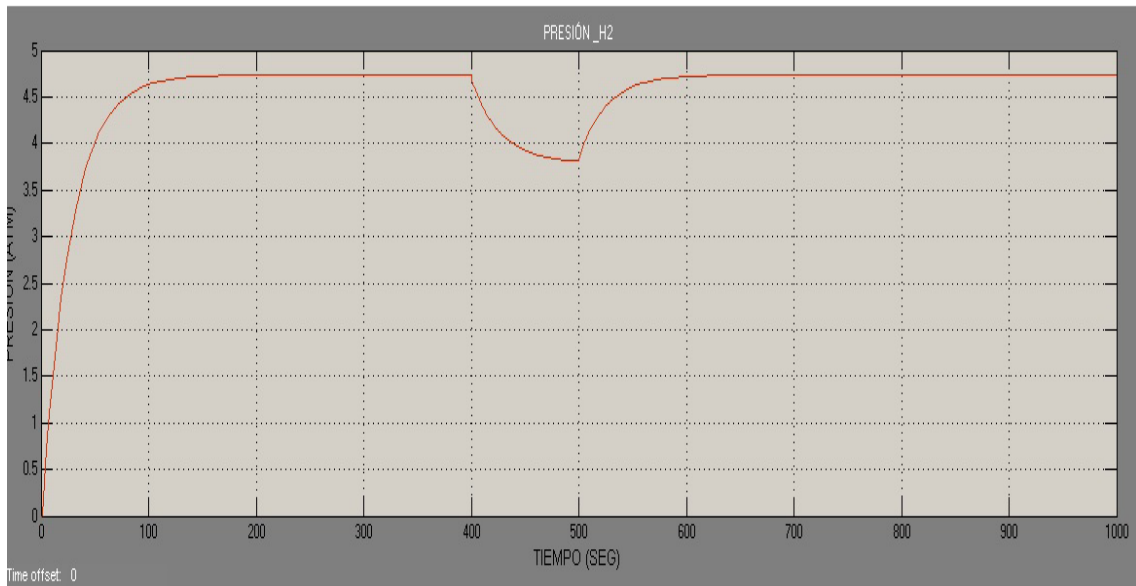


Figura 31. Curva de la Presión al aplicar el escalón a la Celda Base.



4.2.3 Modelo para Las Celdas PEMFC

Como se mencionó en el capítulo 3; las celdas PEMFC pueden utilizar gas natural como combustible, en ese sentido el principio de funcionamiento es el mismo que el de la celda base, pero se debe añadir un reformador de combustible y un controlador para obtener el hidrógeno que se necesita para abastecer la celda.

El reformador de combustible se considera necesario cuando un hidrocarburo es la fuente de hidrógeno para la celda y tiene una temperatura de funcionamiento superior a la ambiente por dos causas: Primero, obtiene hidrógeno a partir de la evaporación en presencia de vapor de agua; y Segundo, de cara a mejorar su rendimiento, hay un proceso de oxidación posterior, [3], [10], [20].

Los productos de desecho son CO_2 , CO y vapor de agua. La oxidación elimina el CO que se haya formado, pero necesita platino para catalizar esta reacción, [3], [10], [20].

La celda de combustible consume hidrógeno, de acuerdo a la potencia de demanda y el reformador continuamente debe generar hidrógeno para garantizar que funcione. El modelo matemático del reformador se puede expresar como [3], [10], [20].

$$\frac{q_{H_2}}{q_{combustible}} = \frac{CV}{\tau_1 \tau_2 S^2 + (\tau_1 + \tau_2)S + 1} \quad (58)$$

Donde CV es el factor de conversión, τ_1 y τ_2 son las constantes de tiempo del reformador, mientras que q_{H_2} y $q_{combustible}$ representan el flujo de entrada del hidrógeno y del combustible respectivamente.

En condiciones normales de funcionamiento, para controlar el flujo de hidrógeno de acuerdo a la potencia requerida en la salida del sistema de la celda, se utiliza un control PI. Para lograr este control de realimentación, la corriente de salida que va a la celda se toma en el retorno de la entrada cuando el hidrógeno es convertido en a la forma molar, propuesta por [3], [10], [20]:

$$q_{H_2}^{req} = \frac{N_o I'_{fc}}{2FU} \quad (59)$$

La cantidad de hidrógeno disponible en el reformador se puede utilizar para controlar la proporción del gas a través del uso de un controlador PI descrito por la expresión [3], [10], [20]:

$$q_{combustible} = \left(k_1 + \frac{k_1}{\tau_3 S} \right) \left(\frac{N_o I'_{fc}}{2FU} - q_{H_2}^{in} \right) \quad (60)$$

La relación de flujo de hidrógeno-oxígeno r_{H-O} en el reformador determina el flujo de oxígeno que utiliza la celda, además se asume como una constante de proporción con la que el flujo de oxígeno varía de acuerdo a la entrada de flujo hidrógeno.

La Tabla 8 muestra los valores de los parámetros que intervienen en el reformador:

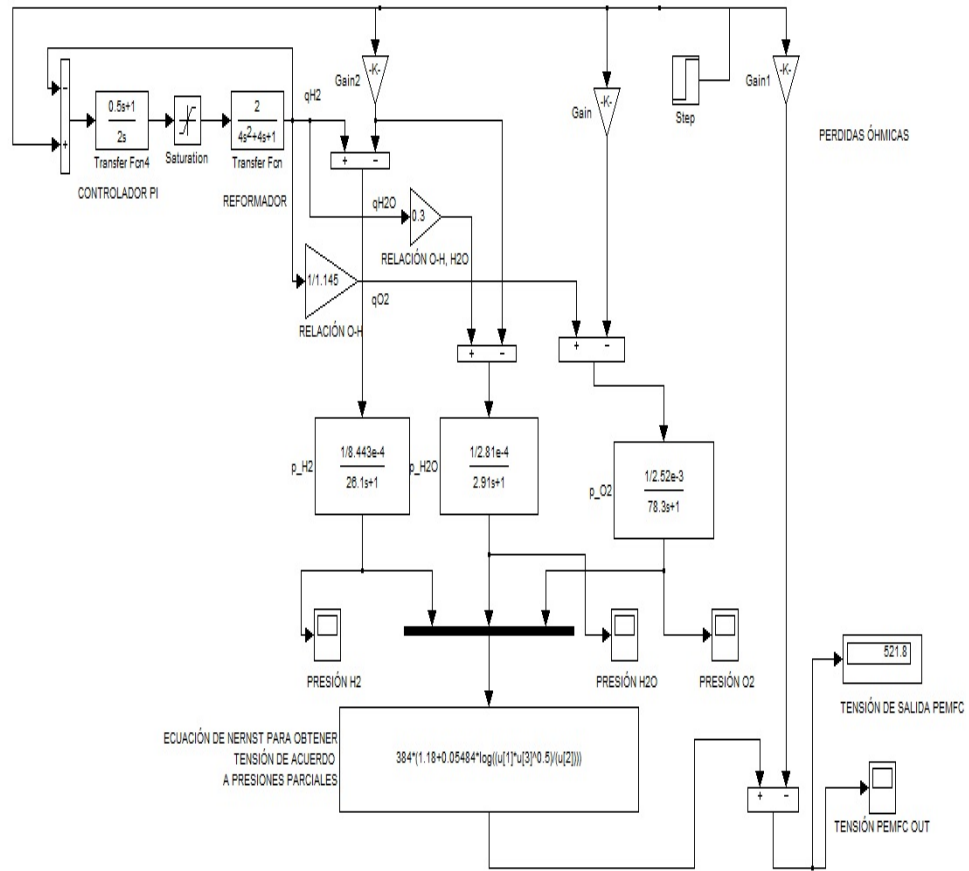
Tabla 8. Valores de las constantes que intervienen en el reformador [3], [10], [20]

PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR
τ_1 Tiempo de constante del reformador	Segundos	2
τ_2 Tiempo de constante del reformador	Segundos	2
CV Factor de conversión de hidrógeno a metano	kmol	2
K_1 Ganancia del controlador PI	Constante	0,25
T_3 Constate de tiempo del controlador PI	Segundos	2
Nivel mínimo de combustible		0,8
Nivel máximo de combustible		0,9

Con la relación obtenida de los flujos que intervienen en la celda PEMFC, se pueden aplicar las mismas ecuaciones de la celda básica para los efectos de análisis y para obtener el diagrama de bloques respectivo con el cual se realizará la correspondiente simulación.

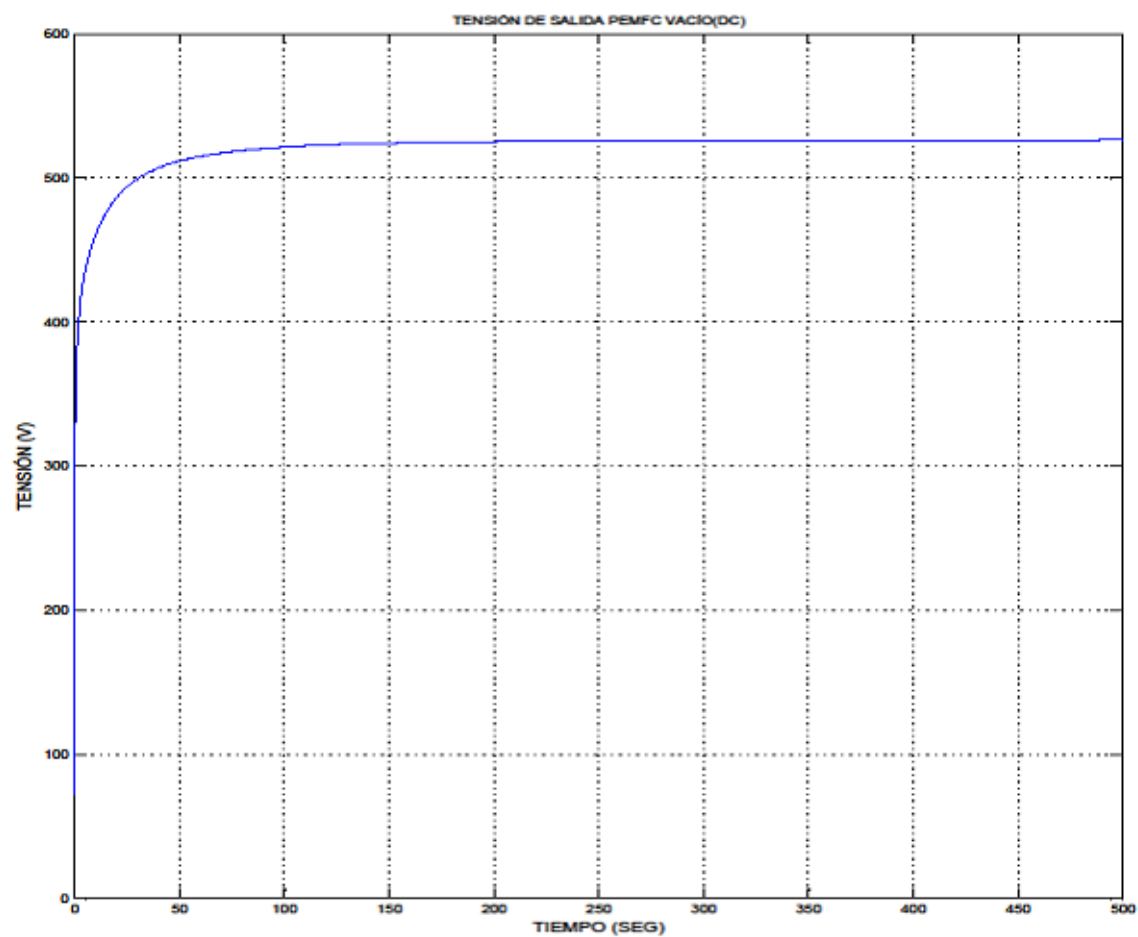
El diagrama de bloques propuesto para simular la celda PEMFC es el que se muestra en la Figura 32.

Figura 32. Diagrama de bloques utilizado para la Simulación de las Celdas PEMFC



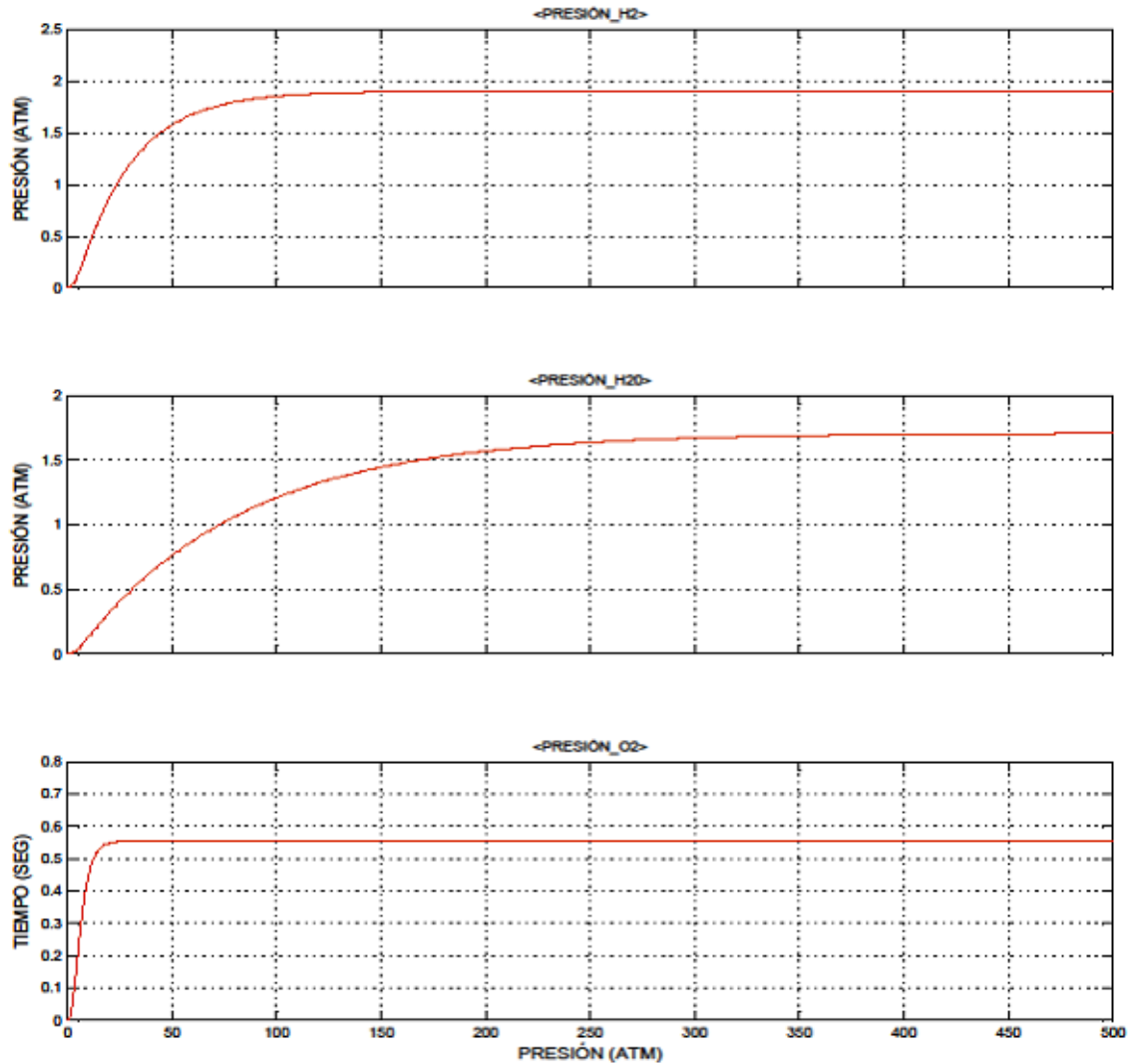
Los resultados obtenidos en la simulación de la celda de combustible PEMFC se ilustran en las Figuras 33 y 34, la primera muestra el comportamiento de la tensión en los terminales de la celda a una presión constante, y la segunda muestra el comportamiento de los flujos de presiones de la celda en mención (Flujo de Hidrógeno, de Agua y de Oxígeno) cuando opera en vacío, respectivamente.

Figura 33. Curva Tensión Salida en vacío en las Celdas PEMFC



Time offset: 0

Figura 34. Curva de las Presiones H₂, H₂O y O₂ en vacío en las Celdas PEMFC

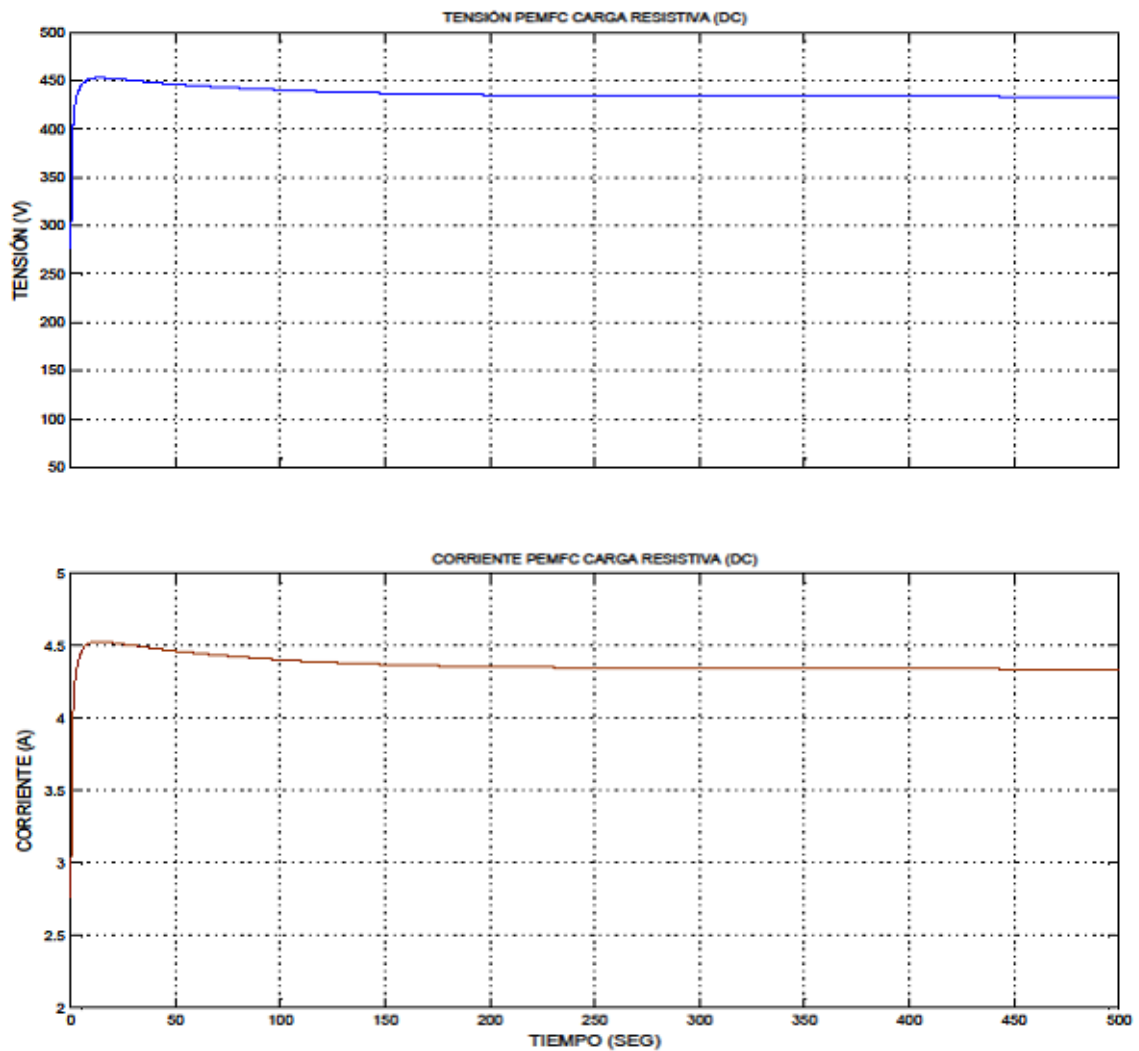


Time offset: 0

Como se ve en los resultados de la simulación las presiones no pueden ser tan altas (Se permiten valores no mayores a 7 atm), pues esto traería como consecuencia daños en el electrolito de la celda.

Después del análisis hecho sobre el comportamiento de las celdas PEMFC en vacío, se muestra a continuación los resultados que se obtienen al realizar la simulación de dicha celda conectada una Carga Resistiva, con un valor de $R= 100$ $[\Omega]$.

Figura 35. Curva de Tensión y Corriente en la Celda PEMFC con Carga Resistiva



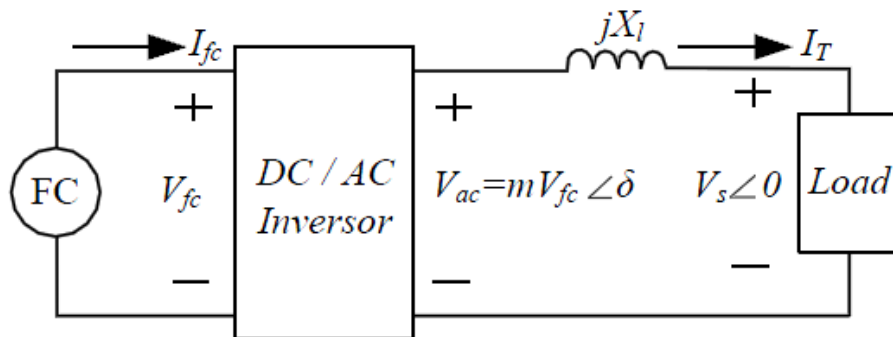
Time offset: 0

De acuerdo a la gráfica obtenida que representa la tensión y la corriente en la celda se puede observar en la Figura 35 que la tensión tiende a estabilizarse en un valor que es aproximado a la suma total de las tensiones de cada una las monoceldas conectadas en serie, la corriente de la celda tiende a un valor de acuerdo a el valor de la resistencia e inductancia de la carga, el nivel de hidrógeno que es utilizado para el funcionamiento de la celda para mantener la tensión es proporcional a la carga.

4.2.4 Modelo del Sistema Eléctrico conformado por la PEMFC conectada al Inversor de Potencia, el Transformador, la línea de Transmisión y la Barra Infinita.

La Figura 36 muestra el sistema eléctrico a modelar, compuesto por una celda de combustible PEMFC, un inversor de potencia, una reactancia de conexión y una barra Infinita.

Figura 36. Diagrama de conexión del sistema eléctrico modelado

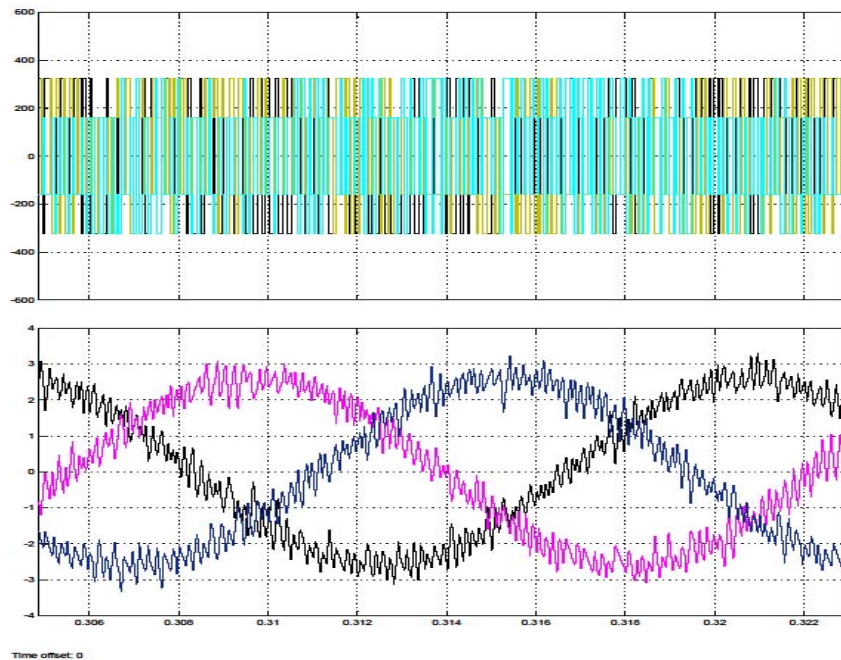


El control del inversor de potencia se realiza por un método basado en histéresis y conocido como modulación delta [62]. En este control las corrientes inyectadas

por el convertidor al sistema eléctrico son censadas y comparadas con las corrientes de referencia. La señal de error resultante $e(t)$ es aplicada a un circuito comparador que genera los pulsos de activación de los dispositivos semiconductores del inversor de acuerdo a una frecuencia de conmutación fija.

Los resultados obtenidos al realizar las simulaciones, aplicando el control descrito en [62] y a una frecuencia de 20 kHz, se muestran en las gráficas 37, 38 y 39, todo esto para una potencia objetivo de suministro a la red de 400 W.

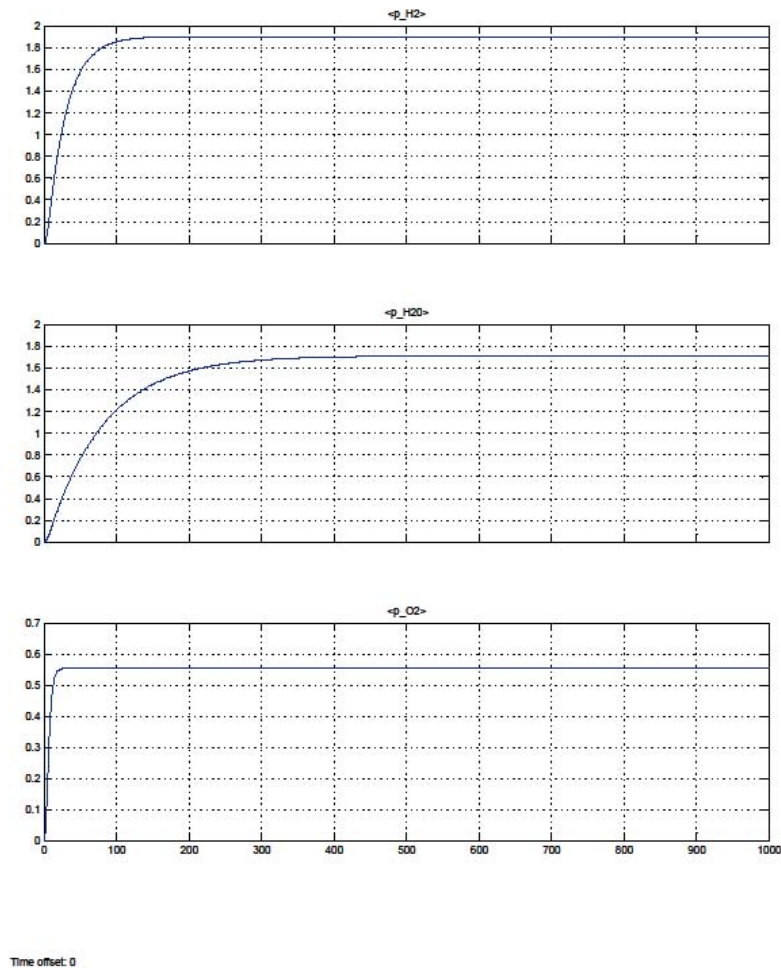
Figura 37. Tensión y corriente de salida del inversor en el lado de CA



En la Figura 37 se muestra la tensión sintetizada y la corriente generada en el lado de alterna; en la gráfica de tensión se aprecia que la tensión sintetizada se caracteriza por tener una modulación por ancho de pulso que a su vez genera una corriente con una forma de onda casi sinusoidal, pero con un rizado que se debe a la estrategia de control utilizada y al efecto que genera la bobina de conexión con

la red de CA. Por su parte en la Figura 38, se muestran las presiones de hidrogeno, agua y oxígeno en estado estable para la potencia especificada.

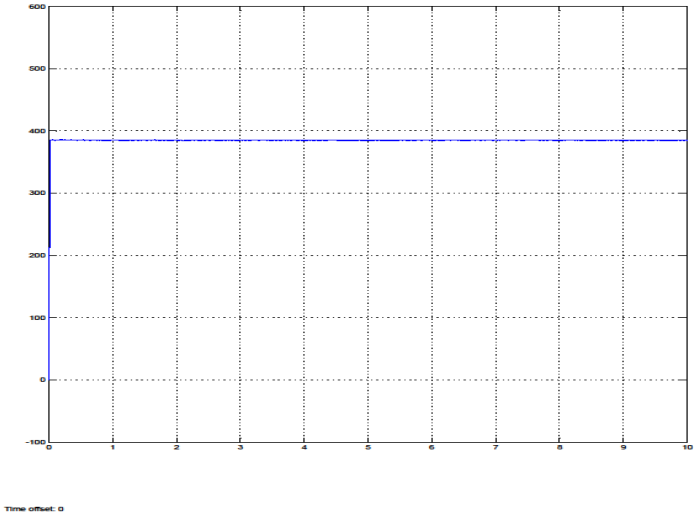
Figura 38. Presión del Hidrogeno, Agua y Oxígeno de Salida obtenido en la simulación del Sistema Eléctrico



Finalmente, en la Figura 39, se muestra la potencia activa entregada a la red de C.A. Nótese que la potencia es aproximadamente igual a la referencia especificada, es decir 400 W, la diferencia con este valor tiene origen en el error

de seguimiento de la referencia, que debe su origen al rizado de alta frecuencia que tiene la corriente de salida.

Figura 39. Potencia activa entregada a la red de C.A.



CONCLUSIONES

- Después de finalizar y de analizar los impactos ambientales que se están dando en la actualidad mediante la forma como se genera la Energía Eléctrica, se presenta una visión de una manera más prometedora para sustituir con pocos impactos en el medio ambiente y una alta eficiencia.
- Para realizar la caracterización del comportamiento eléctrico de las celda de combustible, se comenzó con una conceptualización para definir teóricamente los componentes que conforman a una celda de combustible dentro de un sistema eléctrico de potencia, además se definen los fenómenos que afectan el desempeño y la eficiencia de las mismas durante su funcionamiento, es decir, los efectos producidos con la variación de ciertos parámetros como: presiones, temperatura, densidad de corriente y sus consecuencias en la vida útil de las celdas de combustible.
- Se identifico los modelos simplificados de las celdas de combustibles más utilizadas para realizar una simulación dinámica utilizando MATLAB para su simulación.
- Se describieron los tipos de celdas de combustibles más utilizados en la actualidad, con sus respectivas descripciones matemáticas, sus modelos dinámicos y sus formas de construcción.
- Como resultado de la simulación de la celda PEMFC y los datos obtenidos, se ve que estos nos ayudan en la interpretación de los fenómenos físicos internos de la celda y las condiciones en que se debe mantener, para lograr un excelente desempeño.

- El hidrogeno es el elemento más abundante en la naturaleza y la reacción con el oxigeno y el aire no contamina, los derivados de estas reacciones son vapor de agua y calor, esto permite concluir que es una fuente de energía alternativa y la implementación de las celdas de combustible.
- El principal inconveniente de las celdas de combustible es la obtención del hidrogeno y una buena forma de obtenerlo es a partir del gas natural mediante el reformado de este.
- Los datos obtenidos en la simulación dieron como resultado que en grandes distancias la tensión de celda de combustible PEMFC se tiende a estabilizar debido a la carga y las constantes de tiempo del reformador de combustible.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] Francisco M. González-Longatt. “Modelo dinámico para celda de combustible: Aplicación en Generación Distribuida”. *1er Congreso Iberoamericano de Estudiantes de Ingeniería Eléctrica (I CIBELEC 2004)* 3-7 de mayo 2005. Mérida, Venezuela 2004.

[2] Francisco M. González-Longatt, C. Peraza y C. Villanueva. “Comportamiento Dinámico de Plantas de Celdas de Combustible: Ambiente Distribuido”. *Revista de Ingeniería de Universidad del Carabobo (UC)*, Diciembre de 2004, Vol. 11, N° 3, Valencia, 2005.

[3] Francisco M. González-Longatt. “Tecnologías de Micro-Fuentes (Micro-Source) disponible actualmente para la Generación Distribuida (GD)”. *Trabajo de Ascenso a la categoría de agregado*. Universidad Nacional Politécnica de Fuerza Armada. Maracay, Venezuela (2004)

[4] J. A. Smith, M. H. Nehrir, V Gerez, and S. R. Shaw. “A Broad look at the Workings, Types, and applications of Fuel Cells”, Department of Electrical & Computer Engineering. Montana State University, Bozeman, MT 59717.

[5] Juan José Domínguez. “Celdas de Combustibles (I)”. *Anales de Mecánica y Electricidad*. Marzo-Abril (2002). España.

[6] Bewag Aktiengesellschaft. [Online]. Available: <http://www.bewag.de>.

[7] Ulf Bossel, The European Fuel Cell Forum, Switzerland, 2000. “The Bird of the Fuel Cell 1835-1845”, [Online]. Available: http://fcway.com/principle_history_es.htm

[8] Pedro Gomez Romero “Pilas de Combustible. Energía sin humos”, [Online]. Available: <http://www.cienciateca.com/>, Una versión de este artículo fue publicada en la revista "Mundo Científico" No. 233, ABRIL 2002, p. 66.

[9] Benjamín Scharifke “La ciencia de la Energía: un Tigre en su Tanque”, *Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Boletín AsoVAC, Caracas*, (39), 30-33 (2000).

[10] EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, “Fuel Cell Handbook”. *Sixth Edition, 2002*.

[11] Benny Fillman, “System Studies of MCFC Power Plants”. Licentiate Thesis at KTH Chemical Science and Engineering Stockholm, Sweden 2005.

[12] American Hydrogen Association. [Online]. Available: www.clean-air.org.

[13] Department of Defense Fuel Cell Demonstration Program. [Online]. Available: www.dodfuelcell.com.

[14] Fuel Cell Commercialization Group. [Online]. Available: www.ttcorp.com/fccg.

[15] National Fuel Cell Research Center at the University of California-Irvine. [Online]. Available: www.nfrcr.uci.edu.

[16] US Fuel Cell Council. [Online]. Available: www.usfcc.com.

[17] World Fuel Cell Council. [Online]. Available: www.fuelcellworld.org.

- [18] Mohammad Farooque and Hans C. Maru, "Fuel Cells—The Clean and Efficient Power Generators". *Proceedings of the IEEE*, Vol. 89, No. 12, December 2001.
- [19] Michael W. Ellis, Michael R. Von Spakovsky, and Douglas J. Elson, "Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century". *Proceedings of the IEEE*, Vol. 89, No. 12, December 2001.
- [20] Rekha T Jagaduri and Ghadir Radman. "Modeling/Simulation of Combined PEM Fuel Cell and Microturbine Distributed Generation Plant". *Department of Electrical and Computer Engineering, Tennessee Technological University*.
- [21] Universidad Pedagógica Experimental Libertador. Manual de Trabajos Especiales de Grado y Tesis Doctorales. Maracay. Venezuela, 1998.
- [22] LARMINIE J., DICKS A. Fuel Cell Systems Explained (Second Edition). Editorial WILEY, UK, 2003.
- [23] <http://www.km77.com/tecnica/alternativas/maspila/t02.asp>
- [24] B.J. Holland, J.G. Zhu¹, and L. Jamet, "Fuel Cell Technology and Application". *Proceedings of Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC'2001)*, 23–26 September 2001, Perth, Australia, pp 19–24.
- [25] A. Morales et al. Las celadas de combustible: presente, futuro y su impacto en la industria petrolera. *Vision tecnologica*. Vol. 4 # 1.63 (1997).
- [26] W. Mitchell, Fuel cells, Academic Press London. PP 1-15, (1963).

[27] DIAZ CASTELLANOS, Álvaro Enrique. Caracterización de dos Celdas de combustible Tipo Experimental, Bucaramanga, 2000, 170H, Trabajo de Grado (Ingeniero Electricista) .Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico Mecánicas. Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones.

[28] CRC Press LLC, Edited by Gregor Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook". *Fifth Edition, 2003.*

[29] Kordesch, K. and Marko, A., Über neuartige Kohle-Sauerstoff-Elektroden, *Österreichische Chemiker-Zeitung*, 52, 125–131, 1951.

[30] Williams, K.R., Andrew, M.R., and Jones, F., Some aspects of the design and operation of dissolved methanol fuel cells, in *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, Baker, B.S., Ed., Academic Press, New York, 1965, pp. 143–149.

[31] Binder, H., Köhling, A., and Standstede, G., The anodic oxidation of methanol on Raney-type catalysts of platinum metals, in *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, Baker, B.S., Ed., Academic Press, New York, 1965, pp. 91–102.

[32] Surampudi, S. et al., Advances in direct oxidation methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 47, 377–385, 1994.

[33] Parsons, R. and Vandernoot, T., *J. Electroanal. Chem.*, 257, 9, 1988.

[34] Kazarinov, V.E., Ttysyachnaya, G.Y., and Andreev, V.N., *J. Electroanal. Chem.*, 65, 391, 1975.

[35] Ren, X., Wilson, M.S., and Gottesfeld, S., *Electrochem. Soc. Proc.*, PV 95–23, Pennington, NJ, 1995.

- [36] Surampudi, S. et al., *J. Power Sources*, 47, 377, 1994.
- [37] M. Hogarth, G. Hards, "Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances and Further Requirements," *Platinum Metals Review*, 40, pp. 150-159, 1996.
- [38] Mundy, G.R. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 279, 257, 1990.
- [39] Christensen, P.A., Hamnett, A., and Potter, R.J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 1034, 1990.
- [40] F.T. Bacon, *Electrochim. Acta*, 14, 569, 1969.
- [41] Hogarth, M. et al., The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquidfeed systems, *J. Power Sources*, 69, 113, 1997a.
- [42] Hogarth, M. et al., The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2. Vapourfeed systems, *J. Power Sources*, 69, 125, 1997b.
- [43] Shukla, A.K. et al., A vapour-feed direct methanol fuel cell with proton-exchange membrane electrolyte, *J. Powe Sources*, 55, 87, 1995.
- [44] Ren, X., Wilson, M.S., and Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.*, 143, L13, 1996.
- [45] T.A. Zawodzinski, et al., *Journal of Electrochemical Society*, p. 140, 1042, 1993.
- [46] N. Giordano, et al., in *Proceedings 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, August 4-9, 1991, Volume 3, Conversion

Technologies/Electrochemical Conversion, American Nuclear Society, La Grange, Illinois, p. 624, 1991.

[47] T.E. Springer, et al., *Journal of Electrochemical Society*, p. 138, 2335, 1991.

[48] Büchi, F.N., Marek, A., and Scherer, G.G., In situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1895, 1995.

[49] Hoogers, G. and Thompsett, D., *Cattech*, 3, 106, 2000.

[50] Markovic, N.M., Grgur, B.N., and Ross, P.N., *J. Phys. Chem. B*, 101, 5405, 1997a.

[51] Atanassova, P. et al., Abstract 333, *Proceedings of the 200th ECS Meeting*, San Francisco, September 2–7, 2001.

[52] Dhar, H.P. et al., *J. Electrochim. Soc.*, 133, 1574, 1986.

[53] Bellows, R.J., Marruchi-Soos, E.P., and Buckley, D.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1235, 1996.

[54] Appleby, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, 357, 117, 1993.

[55] Liebhafsky, H.A. and Cairns, E.J., *Fuel Cells and Fuel Batteries: A Guide to Their Research and Development*, John Wiley & Sons, New York, 1968, p. 370.

[56] Kinoshita, K., *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

[57] J.P. Kopasz, S. Ahmed, M. Krumpelt, P. Devlin, "Challenges in Reforming Gasoline: All Components Are Not Created Equal," *SAE Technical Paper Series 2001-0101915*, *International Spring Fuels and Lubricants Meeting and Exhibition*, May 7-9, 2001.

[58] Department of Defense Fuel Cell Demonstration Program. [Online]. Available: www.dodfuelcell.com.

[59] Fuel Cell Commercialization Group. [Online]. Available: www.ttcorp.com/fccg.

[60] American Hydrogen Association. [Online]. Available: www.clean-air.org.

[61] Kordesch, K. and Marko, A., Über neuartige Kohle-Sauerstoff-Elektroden, *Österreichische Chemiker-Zeitung*, 52, 125– 131, 1951.

[62] Petit J.F, Amaris H, Robles G. Current control schemes for three-phase four-wire shunt active power filters: a comparative study. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 52 pp. 206-214. Marzo, 2010.

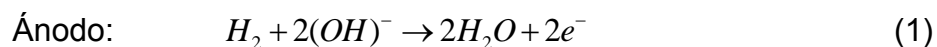
ANEXO

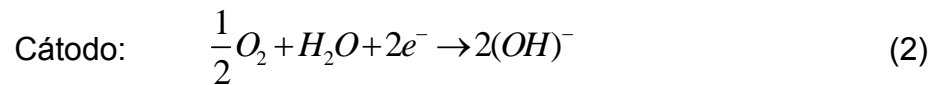
1. CELDAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFC)

La Celda de Combustible Alcalina (AFC) fue una de las primeras celdas de combustible modernas en ser desarrollada, su desarrollo comenzó en 1960. La aplicación para ese entonces era proveer de energía eléctrica al vehículo espacial Apolo. Las características principales que hacen atractivas las AFC tienen que ver directamente con su excelente comportamiento con hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), comparado con otras celdas de combustible, debido a su flexibilidad para usar una amplia gama de electro-catalizadores.

Las celdas de combustible alcalinas se distinguen por combinar bajas temperaturas de trabajo con una alta eficacia. Ellas resultan favorables para aplicaciones en la industria espacial y el sector marítimo. La demanda de este tipo celdas en el mercado se ha visto limitada debido a los requerimientos de pureza de hidrogeno y oxigeno, lo que las hace poco practicas. La temperatura de operación de estas celdas de combustible oscila en un rango de 90 a 100°C. El electrolito empleado generalmente es hidróxido de potasio (KOH). Se pueden emplear varios tipos de catalizadores en esta celda, atributo que las hace muy flexibles.

El electrolito consiste en una solución acuosa contenido en una matriz la cual es atravesada por el hidrógeno, impidiendo únicamente el paso de los electrones. Las ecuaciones (1 y 2) representan la reacción del ánodo y la reacción del cátodo respectivamente:





Los iones hidroxilo son conducidos por el electrolito y la reacción total de la celda de combustible es entonces:



Debido a que el electrolito es acuoso, la temperatura de funcionamiento está limitada por la presión atmosférica, por debajo de los 100°C. El funcionamiento a baja temperatura, tiene la ventaja de permitir el uso de materiales de bajo costo, como el teflón-carbono ó níquel en los electrodos, y polímeros en otras partes que constituyen el stack de la celda de combustible.

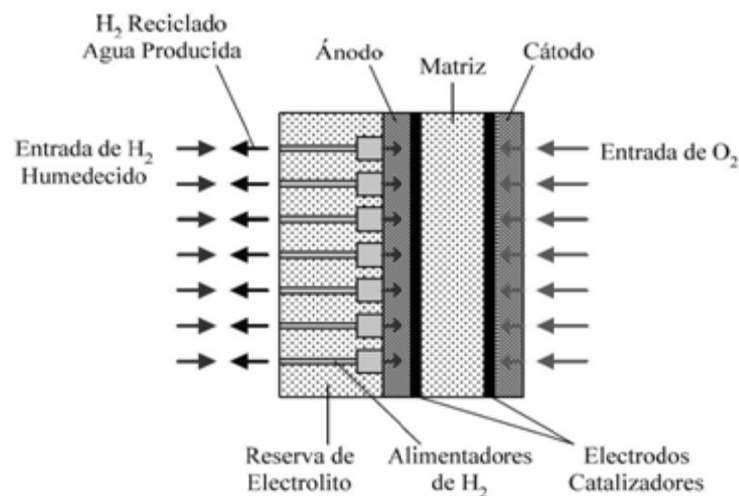
En las celdas alcalinas la reacción del cátodo está limitada con respecto a la reacción del ánodo, debido a que la reacción del cátodo tarda más tiempo en reaccionar que la reacción del ánodo. Para corregir este problema se emplean catalizadores a base de metales nobles para acelerar la reacción en el cátodo, mientras que para el ánodo se emplean a menudo catalizadores a base de níquel. La mayor desventaja que poseen las celdas alcalinas es que son susceptibles al dióxido de carbono (CO_2) y al monóxido de carbono (CO), por lo que el uso de combustibles reformados y aire libre del ambiente se ve limitado.

Debido a que el electrolito posee afinidad para reaccionar con el anhídrido carbónico causando la precipitación del carbonato, los reactantes con que alimentan estas celdas de combustibles no deben contener CO_2 , por lo que no puede usar el oxígeno que se encuentra presente en el aire libre, por lo que necesitan emplear un sistema que retire el anhídrido carbónico de los fluidos de aire con que son alimentadas.



Una manera de solventar este problema es recirculando el electrolito, esto permite remover el carbonato formado, además el sistema de circulación permite el enfriamiento del Stack de la celda. En muchos proyectos de celdas alcalinas, se hace circular el electrolito para reducir el calor y evitar la evaporación del agua. Ya que él KOH posee una alta conductancia entre los hidróxidos alcalinos, es el más seleccionado como electrolito para este tipo de celda de combustible. Además permite que el agua que se forma en el ánodo emigre a través del electrolito hacia el cátodo y sea expulsado como desecho.

Figura 1. Principio de Funcionamiento de una Celda de Combustible Alcalina H_2/O_2 de Electrolito Estático.

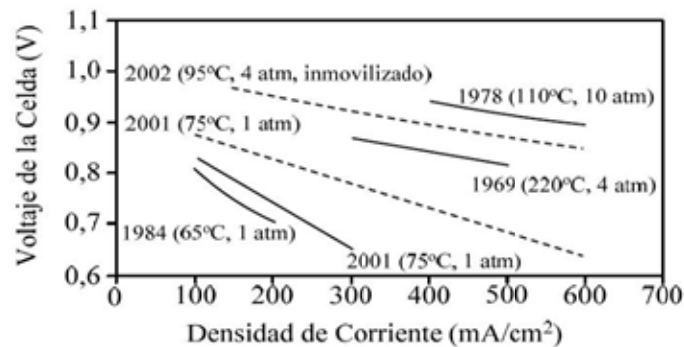


Desempeño de las AFC

El desempeño de las AFC desde que en 1960 hicieron su aparición ha sufrido muchos cambios, como lo reflejan las graficas de la Figura 2. La actuación de las celdas H_2 /aire se representa como las líneas sólidas y la actuación de las celdas H_2/O_2 se muestra como las líneas punteadas. Las primeras AFC operaban a temperaturas y presiones relativamente alta para reunir los requisitos necesarios para las aplicaciones requeridas. Recientemente, un mayor enfoque de

tecnología para las aplicaciones en lo referente a bajo costo de operación, ambientalmente amigables, y temperatura y presión adecuadas para trabajar con el oxígeno contenido en el aire las hacen deseables. La Figura 2 muestra, el desempeño de con líneas punteadas de dos celdas de tipo H_2/O_2 : 1) Una Orbiter con electrolito inmobilizado, y 2) Una célula de electrolito circulante.

Figura 2. Cambios Evolutivos del Desempeño de las AFC.



2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)

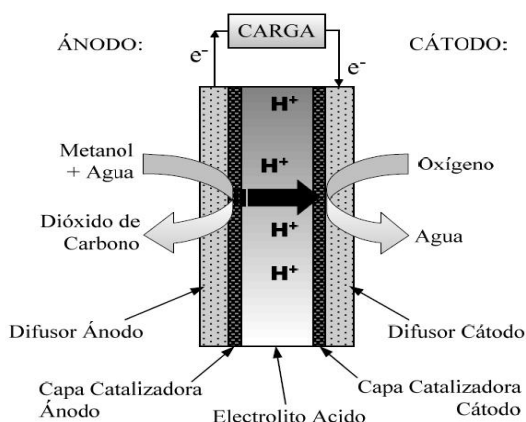
La celda de combustible de metanol directo (DMFC) es considerada a menudo el sistema de celda de combustible ideal ya que opera con un combustible líquido que para las aplicaciones de transporte puede distribuirse potencialmente a través de la red de distribución de petróleo actual. Además, los sistemas de energía DMFC son más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirecto convencional que cuenta en los sistemas reformadores, catalizadores costosos y voluminosos para convertir el metanol en combustible hidrógeno. Los sistemas DMFC son potencialmente eficaces con respecto al costo, sólo si ellas pueden reunir el requisito de energía necesaria que haga de ellas un equipo comercialmente viable. Desgraciadamente, la comercialización de las DMFC se ha visto severamente impedida por su pobre desempeño comparado

con los sistemas H_2/O_2 , equivalentes a no más de un cuarto de las densidad de poder, obtenida actualmente con H_2 y con las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). La mayor limitación de las DMFC es el bajo desempeño del ánodo, dónde se necesitan urgentemente catalizadores para la electro-oxidación del metanol más eficaces. Esta limitación ha provocado una gran investigación enfocada en la búsqueda de materiales catalizadores que permitan la oxidación del metanol eficaz, sólo materiales a base de platino muestran la estabilidad requerida. La disponibilidad de materiales como membrana de intercambio protónico (PEM) ha extendido la temperatura operacional de las DMFC más allá de las obtenidas con electrolitos líquidos tradicionales y han conducido a mejoras en el desempeño durante los últimos diez años. Recientemente, el sistema de DMFC ha recibido más atención con las mejoras obtenidas en las densidades de poder de los ensamblajes electrodo membrana (EEM). El desempeño de las DMFC está ahora en un rango que parece factible para aplicaciones portátiles pequeñas.

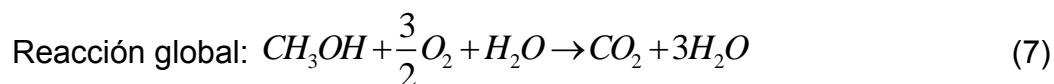
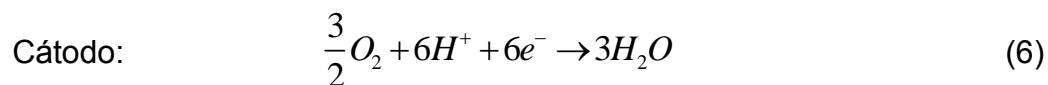
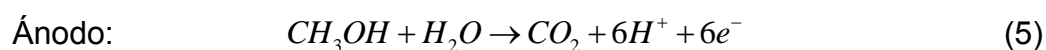
Principio de Operación de las DMFC

Un esquema de una DMFC que emplea una membrana electrolito de polímero sólida se presenta en la Figura 3. Metanol y agua reaccionan electroquímicamente (es decir, el metanol se electro-oxida) en el ánodo para producir dióxido de carbónico, protones, y electrones como lo refleja la Ecuación (5). Un electrolito ácido es ventajoso para ayudar en el rechazo de CO_2 desde que se forman los carbonatos insoluble en los electrólitos alcalinos

.Figura 3. Esquema de una DMFC que Emplea una Membrana Electrolito de Polímero Sólido Acido.



Los protones producidos al ánodo emigran a través del electrolito de polímero al cátodo dónde ellos reaccionan con el oxígeno (normalmente aire) y producir agua como se ilustra en la Ecuación (6). Los electrones producidos en el ánodo transportan la energía libre de cambio de la reacción química que viaja a través del circuito externo dónde ellos pueden hacer un trabajo útil, como impulsar un motor eléctrico. La Ecuación (7) muestra la reacción global de la celda.

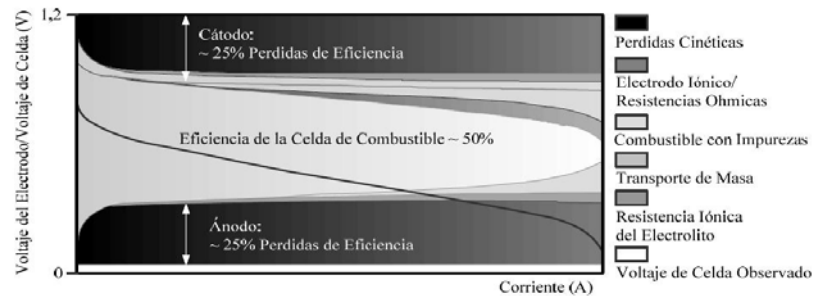


Limitaciones Cinéticas

Las DMFC producirían un voltaje de celda igual a 1,18 V al 100% de la eficiencia del voltaje, e independiente de la demanda de corriente. En realidad, las reacciones mostradas en las Ecuaciones (6) y (7) son sumamente activas, y la poca cinética de los electrodos (pérdidas cinéticas) causada por las reacciones desvía sus valores termodinámicos ideales de tal manera que provoca una

disminución considerable en la eficacia operacional de las DMFC. Esto se evidencia en la Figura 4 que muestra varios efectos limitadores, incluso la cinética, resistencia, mezcla del metanol, y transporte de masa.

Figura 4. Análisis del Ánodo, Cátodo y Pérdidas en el Desempeño Relacionadas con el Electrolito de una DMFC.



En el caso de la electro-oxidación del metanol en el ánodo de las DMFC, el cuadro es menos claro. La electro-oxidación del metanol sólo ocurre en una proporción razonable con la presencia de platino o un electrocatalizador a base de platino. Esta reacción ha sido el enfoque de investigaciones. Sin embargo, existen muchas diferencias entre los resultados experimentales; esto puede ser debido a la amplia gama de condiciones experimentales empleada en los estudios.

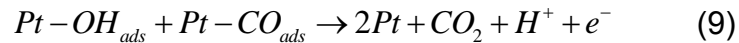
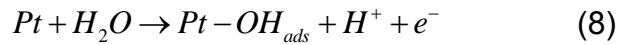
Cinética del Electrodo y la Reacción del Ánodo

La electro-oxidación de metanol a dióxido de carbónico involucra la transferencia de seis electrones, y es muy improbable que estos electrones se transferirán simultáneamente. Claramente, especies de superficie absorbentes deben estar presentes en la superficie del catalizador de platino a lo largo de su rango útil de voltaje, y estas especies deben ser las responsables de la baja actividad catalizadora del platino hacia la electro-oxidación del metanol.

Los mecanismos postulados para la electro-oxidación del metanol fueron repasados comprensivamente y puede resumirse de la siguiente manera:

1. Electroadsorción del metanol sobre la superficie del catalizador para formar contenido de carbonos intermedios.
2. La adición de oxígeno (del agua) a la Electroadsorción del contenido de carbono intermedio para generar CO_2 .

Esto corresponde a las siguientes reacciones electroquímicas:

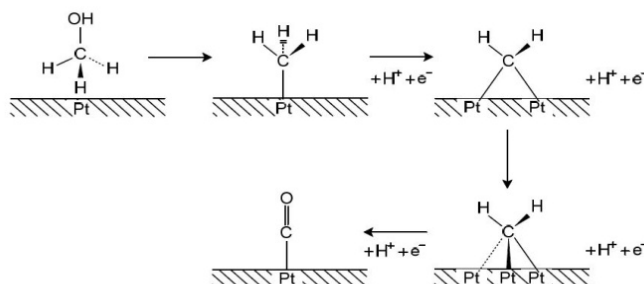


Con respecto al primer proceso (paso 1), muy pocos materiales son capaces de electroabsorber el metanol. En los electrolitos ácidos, sólo electrocatalizadores a base de platino han mostrado la actividad y estabilidad química requerida. Se cree que el mecanismo de adsorción tiene lugar a través de la sucesión de pasos mostrado en Figura 5. El mecanismo muestra la Electroadsorción del metanol sobre la superficie de platino con la secuencia el protón y separación del electrón, llevando a la contaminación del catalizador, linealmente relacionado con el monóxido de carbono garantizado ($Pt - CO$). Se piensa que subsecuentes reacciones involucran el traslado de oxígeno a las especies de $Pt - O$ y producir CO_2 . En potenciales por debajo de aproximadamente 450 mV , la superficie del platino puro se contamina por una capa de CO_{ads} ampliamente comprobado. La Electroadsorción adicional del metanol no puede ocurrir hasta que la superficie límite de CO_{ads} se oxida a CO_2 , que se absorba la superficie del platino. En potenciales por debajo de o cerca de 450 mV , este proceso ocurre a una proporción significativa. Esto ha llevado a una búsqueda intensiva de materiales alternativos que pueden electrooxidar el metanol a potenciales más bajos, y en particular materiales que podrían ser combinados con platino para causar los procesos anteriores. Un numero posibles explicaciones pueden responder sobre

las acciones mejoradas considerada para algunos de estos materiales avanzados. Sin embargo los más probables son:

1. El elemento de metal binario (por ejemplo, rutenio) modifica las propiedades electrónicas del catalizador, debilitando la vinculo química entre platino y la superficie (efecto intrínseco).
2. El elemento binario (por ejemplo, rutenio, estaño, plomo, o rodio) es inestable. Esto lleva a un número más alto de sitios que extiende el paso, asociado con la Electroadsorción del metanol. Además, estos sitios de baja coordinación pueden ser electro-oxidados muy fácilmente, dando lugar a la especies $Pt-OH_{ads}$.
3. El elemento de metal binario (por ejemplo, rutenio, estaño, o tungsteno) puede proporcionar un sitio adyacente de $Pt-OH_{ads}$ a través de un proceso desbordado. Por tanto, la actividad catalizadora es gobernada por el potencial en el que metal binario se electro-oxida y entrega OH_{ads} a los sitios adyacentes de platino. Para los materiales como Ru, esto ocurre a potenciales muy bajos ($<250\text{ mV}$) que es posible en una superficie de platino. En virtud de este proceso, los catalizadores más activos de la electro-oxidación del metanol se basan en aleaciones de $Pt-Ru$.

Figura 5. Mecanismo de Electroadsorción del Metanol en H₂SO₄ en Superficies de Pt Puro.

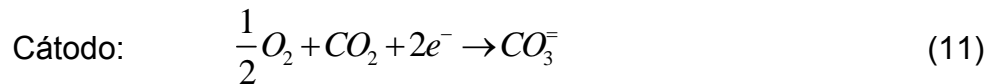
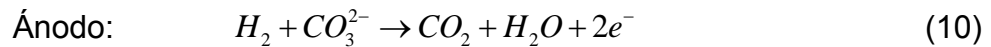


3. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

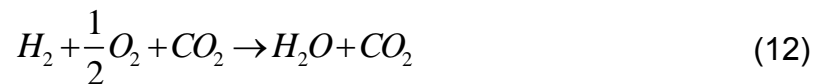
La célula de combustible de carbonato fundido opera aproximadamente a 650°C (1200°F). La alta temperatura de funcionamiento es necesaria para lograr la conductibilidad suficiente de su electrolito de carbonato. Un beneficio asociado con esta temperatura es que no se requiere de catalizadores de metal nobles, para la oxidación electroquímica de la celda o en el proceso de reducción. Están desarrollándose las celdas de combustible de carbonato fundido para gas natural y plantas de poder a base de carbón para utilidad industrial, eléctrica, y aplicaciones militares.

Douglas (1960) con General Electric usó un electrodo poroso para contener el electrolito en lugar de usar una matriz. La celda de combustible que se construyó era una celda de laboratorio con un electrodo de referencia para investigar la actuación de los electrodos de difusión. Douglas predijo que una MCFC con electrolito libre y electrodos de difusión de gas porosos podría obtener las densidades de corriente superiores que el tipo matriz (operando a temperaturas superiores).

El electrolito en las MCFC es una mezcla de carbonatos alcalinos, típicamente Li_2CO_3 y K_2CO_3 . Por consiguiente, el ion portador de carga no es más grande que un protón pero el ion de carbonato, CO_3^{2-} , se mueve desde el cátodo hasta el ánodo. Una peculiaridad de las MCFC es el agotamiento de iones de carbonato formados en el cátodo necesario para reciclaje de CO_2 del ánodo al cátodo o para proporcionar CO_2 de alguna fuente alternativa. El gas del cátodo está compuesto típicamente de 12.6% O_2 , 18.4% CO_2 , y 69% N_2 . Las reacciones del ánodo y el cátodo pueden expresarse como:

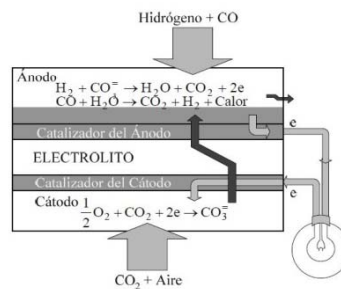


Y la reacción global de la celda es:



La Figura 6, describe la configuración de una celda de combustible de carbonato fundido.

Figura 6. Principio de Funcionamiento de una Celda de Combustible de Carbonato Fundido



Además de las reacciones que involucran al hidrógeno y al oxígeno para producir agua, Ecuación 87 muestra una transferencia de CO_2 del cátodo hacia el ánodo a través del ion CO_3^- . El potencial reversible de una MCFC, tomando en cuenta la transferencia de CO_2 , está dada por:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}}\right) \quad (13)$$

Donde los subíndices a y c se refieren los compartimientos de gas del ánodo y del cátodo, respectivamente. Cuando las presiones parciales de CO_2 son iguales en el ánodo y cátodo, y el electrolito es invariable, el potencial de la celda sólo depende de las presiones parciales de H_2 , O_2 , y H_2O . Típicamente, las presiones parciales del CO_2 son diferentes en los dos compartimientos de electrodo y el potencial de la celda es afectado de acuerdo con esto.

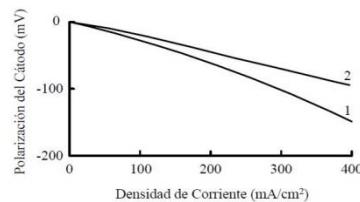
El manejo del electrolito, es decir, el sobre control de la optima distribución de electrolito de carbonato fundido en los diferentes componentes de la celda, es crítico para lograr un buen desempeño de las MCFC. Los diferentes procesos (consumo por las reacciones de corrosión, manejo del potencial migratorio, sal y la vaporización de sal) que ocurren contribuye con la redistribución del carbonato fundido en las MCFC; estos aspectos son discutidos por Maru, y Kunz.

Desempeño de las MCFC

Factores que afectan la selección de condiciones que opera son tamaño del stack, la velocidad de transferencia de calor, el nivel de voltaje, los requerimientos de carga, y costo. La curva de desempeño está definida por la presión de la celda, temperatura, composición de gas, y utilización. Las MCFC generalmente operan en un rango de 100 a 200 mA/cm^2 y 750 a 900 $mV/Cell$.

Las curvas típicas de desempeño se obtienen a 650°C con una composición del oxidante igual a: 12.6% de O_2 , 18.4% de CO_2 y 69% de N_2 (prevista para ser usada en una MCFC), y una composición básica común igual a: 33% de O_2 y 67% de CO_2 , se presentan en la Figura 13. La composición básica contiene O_2 y CO_2 en la proporción estequiométrica que requiere la reacción electroquímica del cátodo (Ecuación (13)). Con esta composición de gas, ocurre una pequeña o ninguna limitación en la difusión del gas en el cátodo debido a que los reactantes son proporcionados principalmente por volumen del flujo. La otra composición de gas que contiene un fragmento sustancial de N_2 produce un desempeño del cátodo donde la dilución está limitada por el gas inerte.

Figura 7. El efecto de la Composición del Gas Oxidante en la Actuación del Cátodo de las MCFC a 650°C, (Curva 1, 12.6% de O_2 /18.4% de CO_2 /69.0% de N_2 ; Curva 2, 33% de O_2 /67% de CO_2).



4. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

La PAFC es una celda de combustible que emplea un concentrado líquido de ácido fosfórico, H_3PO_4 , como electrolito. Normalmente se opera con hidrógeno y aire. Los electrodos, los catalizadores, y la construcción global, incluyendo los platos bipolares, son muy similares al de las PEMFC; de hecho, muchas de las características de diseño actuales de las PEMFC, como el carbono, los catalizadores de platino (Pt), se ha derivado de la tecnología de PAFC.

Las PAFC fue la primera tecnología de celdas de combustible en ser comercializada. El número de unidades construido excede cualquier otro combustible la tecnología celular. La mayoría de estas plantas se encuentran en un rango de capacidad de 50 a 200 kW , pero se han construido plantas grandes de 1 MW y 5 MW . La planta más grande que se ha logrado operar es de 11 MW . En los EEUU se han concentrado los esfuerzos en la mejora de las PAFC para plantas de energía estacionarias, dispersadas en los sitios de donde se encuentran las cargas. Algunos participantes industriales de renombre son UTC Celdas de Combustible en EEUU, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation y Mitsubishi Electric Corporation en Japón. La Figura 8 describe la configuración de operación de la celda del ácido fosfórico. Las reacciones electroquímicas que ocurren en las PAFC son:

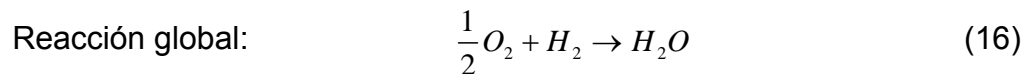
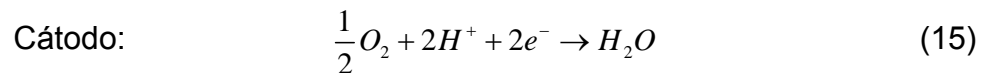
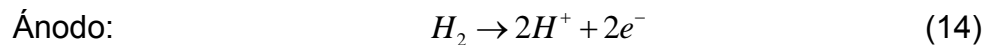
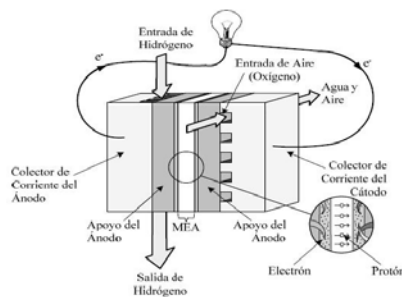


Figura 8. Principio de Funcionamiento de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico



Desempeño de las PAFC

Sólo cambios menores ha experimentado el desempeño de estas celdas debido principalmente a las condiciones de operación. El desempeño para cualquier tipo

de celda de combustible es una función de la presión, de la temperatura, de la composición del gas reactante, y el combustible utilizado. Además, el desempeño puede verse afectado adversamente por las impurezas en el combustible y en el gas oxidante.

El desempeño de las celdas de combustible de ácido fosfórico es inferior al desempeño de las PEMFC, La diferencia principal entre las dos celdas de combustible es el electrolito. En las PAFC, es distribuido en una capa porosa de carburo de silicio (SiC) que separa al ánodo y al cátodo. Este tipo de electrolito requiere de un buen control del líquido, en los depósitos del electrolito para evitar derrames.

Las PAFC son operadas con temperaturas superiores a los 175 hasta los 200°C. Esto es una de las principales ventajas; altas temperaturas de funcionamiento generalmente están asociadas a una buena cinética. La excelente oxidación cinética de CO en el ánodo, las hace tolerante a aproximadamente 1% de CO en el combustible. El ambiente electroquímico dentro de las PAFC a esas temperaturas de funcionamiento es muy corrosivo. Por consiguiente, se requieren platos bipolares de carbono sólido, y los apoyos de catalizador de carbono pueden requerir el tratamiento térmico previo especial para mejorar su resistencia a la corrosión. Las PAFC generalmente padecen de degradación del desempeño a largo plazo (en el orden de los 5 mV por 1000 h), con la proporción más baja publicada igual a los 2 mV por 1000 h durante 10000 horas, con densidades de corriente alrededor de los 0,2 y 0,25 A/cm^2 .

5. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SÓLIDO (SOFC)

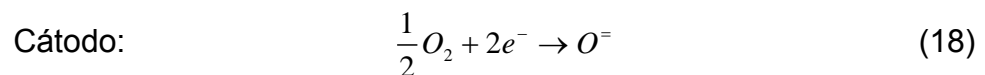
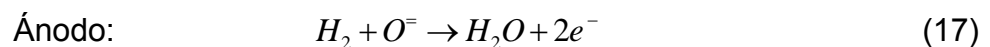
Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son factibles para la generación de electricidad a partir de combustibles de hidrocarburo. Altas

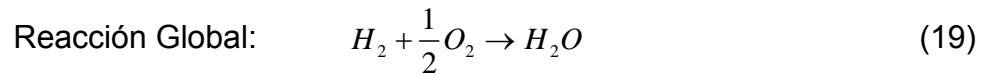
temperaturas de funcionamiento (600-1.000°C) permite la reforma interna, proporciona rápida cinética con materiales no-preciosos. Las ventajas inherentes de las SOFC son el diseño completamente transistorizado y en el contraste con las PEMFC, la ausencia de problemas de dirección de agua. Todavía los problemas de los materiales, particularmente relacionado a sellado y el recorrido térmico, es más severo que con la tecnología de las MCFC. De hecho, la búsqueda para el diseño de la stack correcta ha sido un enfoque de investigación y desarrollo durante décadas.

Este tipo de calda no utiliza electrolitos corrosivos, sino electrolitos en estado sólido y presenta diversas ventajas técnicas, ya que un sistema de óxido sólido normalmente usa un material cerámico (zirconio estabilizado de Ytrio), en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que la temperatura de operación alcance los 1000° Celsius, logrando una eficiencia de generación del orden del 60 %, alcanzando un máximo del 80 % usando cogeneración. Por lo que este tipo de celdas son muy auspiciosas, no sólo por su eficiencia, sino que además por su bajo costo de fabricación. Su aplicación más directa son las generadoras de electricidad a gran escala e industrial.

Desempeño de las SOFC

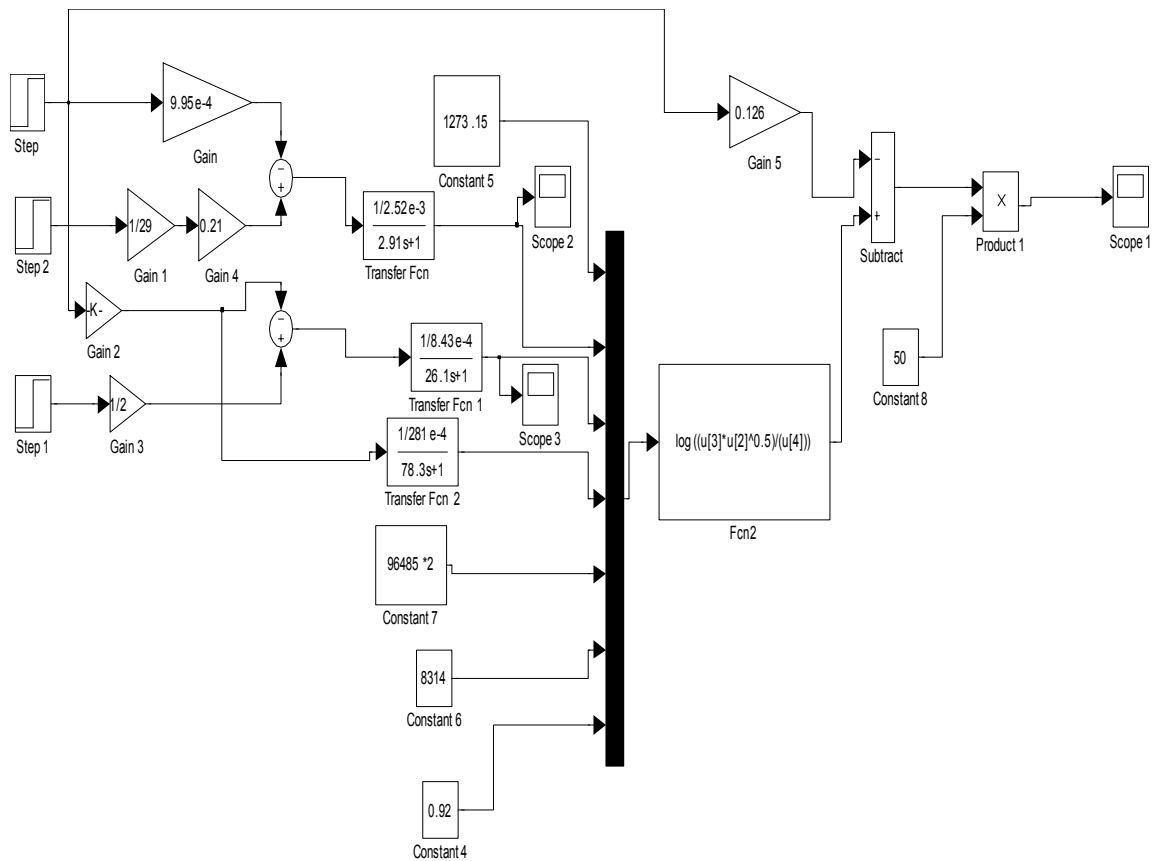
Esta sección proporciona información empírica que puede usarse para estimar la actuación de las SOFC basada en los varios parámetros de operación. Las SOFC desarrolladas, particularmente el tipo plana, tienen diseños únicos, se construye de varios materiales, y se fabrican con diferentes técnicas. Este proceso de desarrollo dará lugar a la evolución adicional de las tendencias de desempeño resumidas aquí. Las ecuaciones (17) a (19) expresan las reacciones electroquímicas asociadas con la celda:





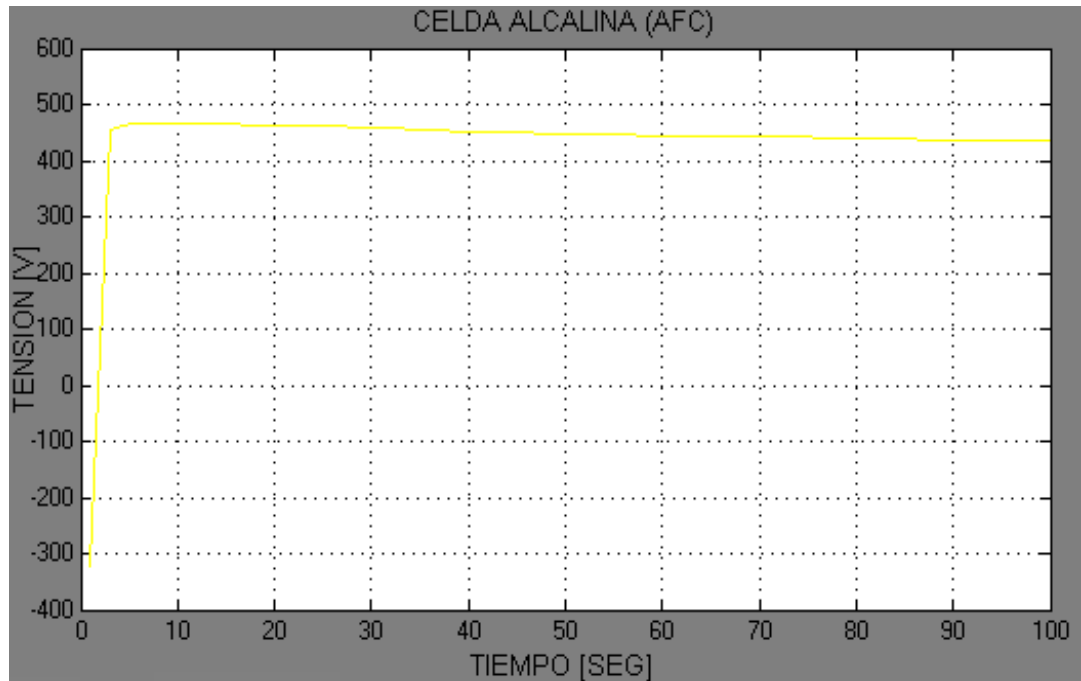
RESULTADOS OBTENIDOS AL REALIZAR LAS SIMULACIONES
Modelo para la simulación de las Celdas AFC

Figura 9. Modelo para la simulación de las Celdas AFC



La Figura 10, muestra los resultados obtenidos en la simulación:

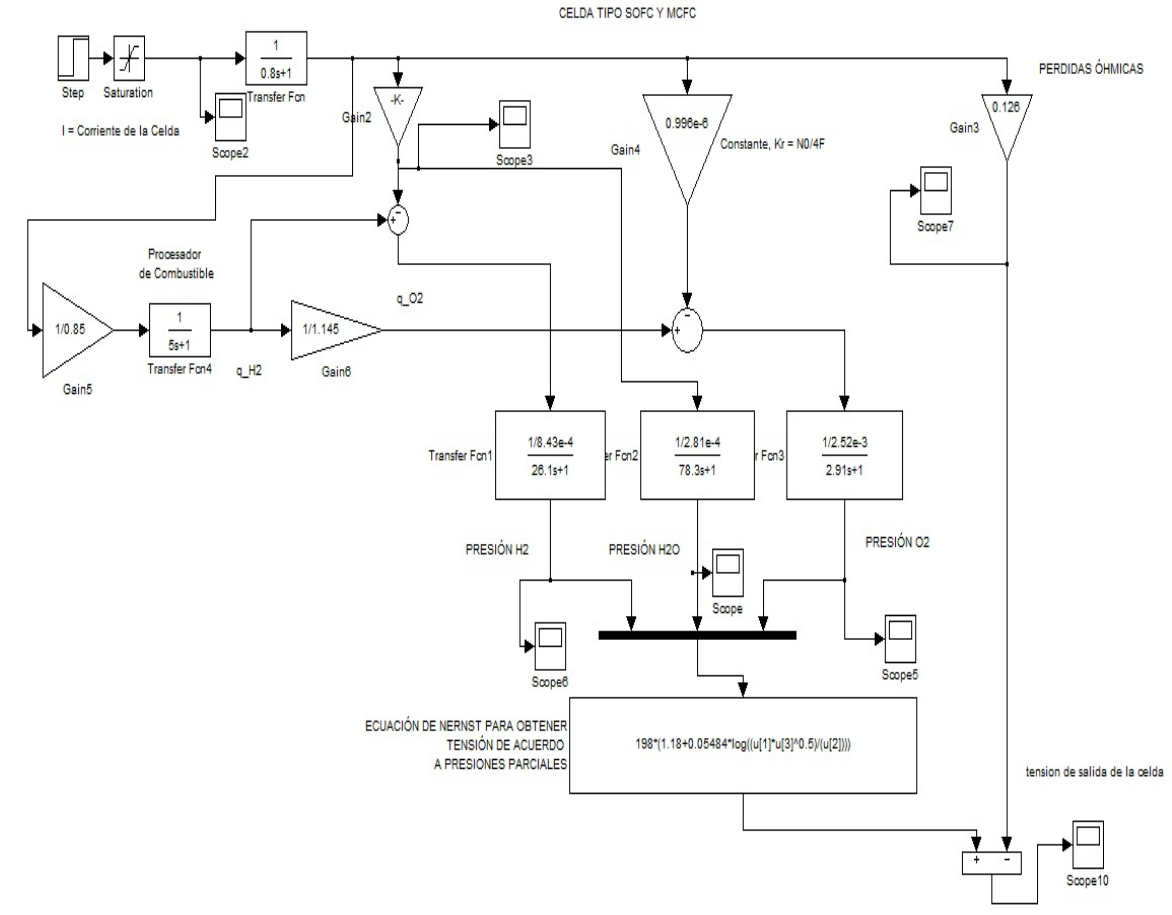
Figura 10. Tensión de Salida en la Celda AFC



Son celdas de baja temperatura pero con alta eficiencia, se asumió presión y temperatura constante, la tensión se estabiliza en muy poco tiempo y el nivel de tensión depende de la pureza del hidrogeno. Esta celda también necesita reformado para eliminar las impurezas del hidrogeno.

Modelo para la simulación de las Celdas SOFC y MCFC

Figura 11. Modelo para la simulación de las Celdas SOFC y MCFC.



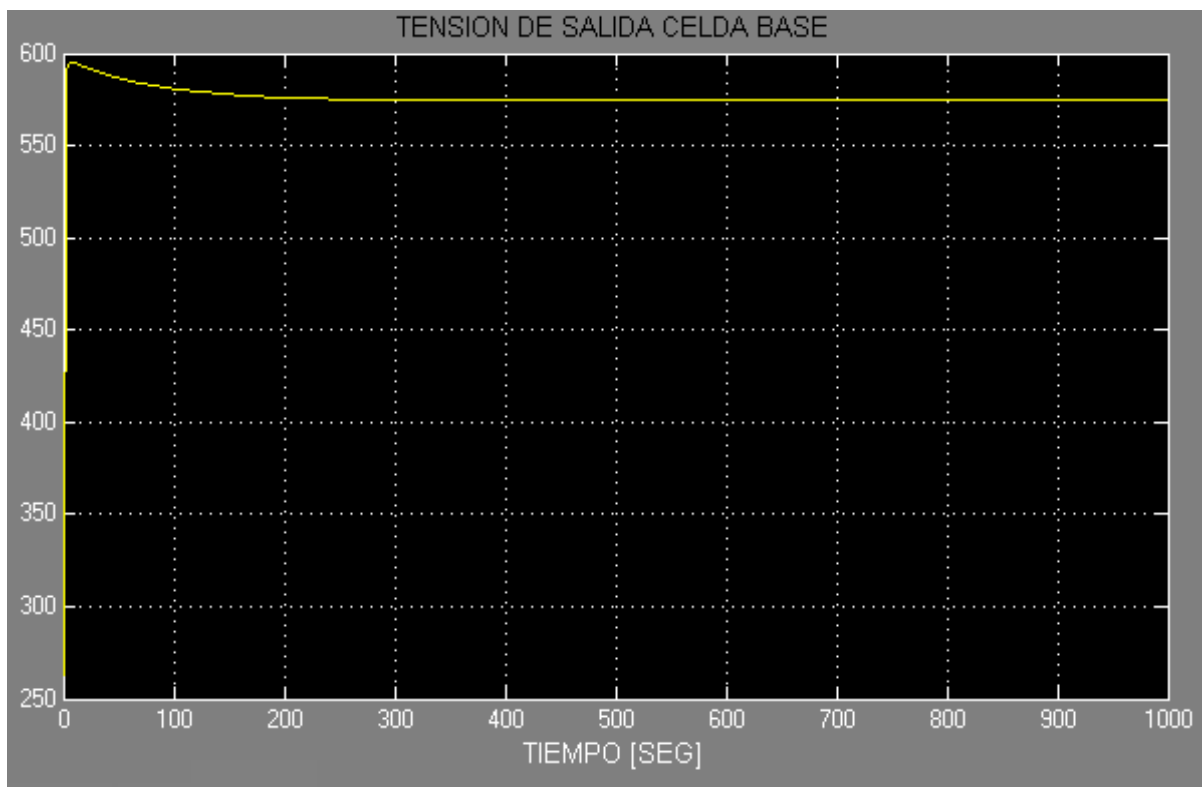
La tensión de salida de la celda de combustible se incrementa lenta y continuamente hasta alcanzar la tensión requerida y determinada por el número de celdas. Esto se debe a que la constante de tiempo en el procesador de combustible es muy grande.

(Se utilizan los mismos parámetros de la celda base, se adiciona la parte propia de esta celda, como son el procesador de combustible que posee unos límites para la entrada del combustible)

La generación de electricidad por la celda es limitada por dos variables que son el flujo molar del combustible y el número de celdas.

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos en la simulación de los tipos de celdas de combustible SOFC y MCFC, su respuesta tiene el mismo comportamiento que se obtiene al simular la celda base.

Figura 12. Modelo para la simulación de las Celdas SOFC y MCFC.



Modelo para la simulación de las Celdas DMFC

El diagrama de bloques que se utiliza para simular los tipos de celdas tipo DMFC es el mismo que se utilizó (Figura 32 del Libro), cambiando que se utiliza como combustible Metanol Directo, por lo cual hay que añadir un reformador.

La Figura 33, representa el comportamiento de las Celdas tipo DMFC. (Ver en el Libro).