



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y
AGRIMENSURA

ESCUELA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
ÁREA GENERACIÓN DE LA ENERGÍA ELÉCTRICA

PROYECTO DE INGENIERÍA

ANÁLISIS E INVESTIGACIÓN ACERCA DE LA
IMPLEMENTACIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLES
EN EL SECTOR ELÉCTRICO

Autor/es: CABRERA, Sebastián (Legajo: C-6546/3)

Director Técnico: Ing. Paulo Frattini

Cátedra de Proyecto: Ing. Fernando Alonso

Marzo 2023

ESCUELA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

PROYECTO DE INGENIERÍA

1 ÍNDICE

1	ÍNDICE	2
2	RESUMEN	4
3	INTRODUCCIÓN	6
4	ANTECEDENTES	7
5	DESARROLLO	10
5.1	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	10
5.1.1	<i>El combustible: Hidrógeno</i>	13
5.1.2	<i>El agente reductor: Oxígeno</i>	14
5.2	CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLES	15
5.2.1	<i>Celda de combustible alcalina (AFC)</i>	16
5.2.2	<i>Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)</i>	18
5.2.3	<i>Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)</i>	21
5.2.4	<i>Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)</i>	22
5.2.5	<i>Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)</i>	24
5.2.6	<i>Celda de combustible de metanol directo (DMFC)</i>	27
5.2.7	<i>Desarrollo e investigación</i>	30
5.2.8	<i>Resumen de las diferentes tecnologías de las celdas de combustible</i>	31
5.3	CONSIDERACIONES DE DISEÑO	33
5.3.1	<i>Celda unitaria</i>	33
5.3.2	<i>Apilamientos de celdas (Fuel Cell Stack)</i>	38
5.3.3	<i>Sistemas basados en celdas de combustibles</i>	40
5.4	COMPORTAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	45
5.4.1	<i>Función de Gibbs y potencial de Nerst</i>	45
5.4.2	<i>Comportamiento ideal</i>	46
5.4.3	<i>Rendimiento de la celda</i>	47
5.4.4	<i>Balance de energía</i>	48
5.4.5	<i>Comportamiento real</i>	48
5.4.6	<i>Variables que afectan al funcionamiento</i>	52
5.5	SISTEMAS DE CELDAS DE COMBUSTIBLES	57

5.5.1	<i>Acondicionamiento de energía</i>	57
5.5.2	<i>Configuraciones para sistema de celdas combustibles</i>	67
5.6	MODELOS MATEMÁTICOS	75
5.6.1	<i>Modelos de valor en uso</i>	76
5.6.2	<i>Modelos de aplicación</i>	77
5.6.3	<i>Modelos de sistemas termodinámicos</i>	77
5.6.4	<i>Modelos de celdas/stacks en 3-D</i>	77
5.6.5	<i>Modelos de celdas en 1-D</i>	78
5.6.6	<i>Modelos de electrodos</i>	78
5.7	MODELADO DEL SISTEMA DE GENERACIÓN	80
5.7.1	<i>Modelo genérico simplificado</i>	80
5.7.2	<i>Modelo genérico detallado</i>	83
5.7.3	<i>Modelo electroquímico</i>	87
5.8	SIMULACIONES	90
5.8.1	<i>Modelo genérico Simulink</i>	90
5.8.2	<i>Modelo real electroquímico</i>	94
5.8.3	<i>Modelo real Simulink</i>	100
5.9	COSTOS DE LA TECNOLOGÍA	105
5.10	APLICACIONES EN SISTEMAS ELÉCTRICOS	111
5.10.1	<i>Modelos de interconexión</i>	111
5.10.2	<i>Proyectos</i>	116
6	CONCLUSIÓN	120
7	REFERENCIAS	122
8	ANEXOS	125
8.1	ANEXO I	125

2 RESUMEN

Resumen

Durante el desarrollo del presente documento se cubren los conceptos que abarcan desde los principios de funcionamiento en cada tipo particular de celda, con las ecuaciones termodinámicas más relevantes que describen su comportamiento, pasando por las características constructivas para luego ya centrarse en un análisis de manera específica con modelos varios que permitan emular el comportamiento.

Se presentan los diferentes modelos matemáticos que se utilizan en la industria para la representación de la celda, considerando que simplificaciones realizan y dentro de que rango de condiciones permiten obtener una simulación.

En cuanto a los sistemas de celdas, se presentan las configuraciones tanto eléctricas como químicas, más utilizadas hoy en día, con una descripción de su funcionamiento.

Como parte del análisis se recogió tres modelos para una SOFC, el genérico simplificado, el genérico detallado y el electroquímico, incluyendo las correlaciones termodinámicas, que permite la simulación de la dinámica electroquímica de la celda.

Para la validación de estos modelos, se parte de las ecuaciones características y los fenómenos que describen, y se van ajustando a distintos escenarios que involucran variaciones en las condiciones de temperatura de operación y de las presiones, tanto del combustible como del oxidante.

Luego, se presentan una comparativa de los costos de las diferentes tecnologías de generación con relación a las celdas de combustibles.

Finalmente, se presenta las aplicaciones en sistemas eléctricos. Se realiza un análisis de los modelos de conexión y control en su funcionamiento interconectado a la red, esto es, bajo condicionales normales y ante distintos tipos de fallas. Por último, se detallan ejemplos de proyectos instalados y que actualmente se encuentra en funcionamiento.

Abstract

During the development of this document, the concepts ranging from the principles of operation in each cell are covered, with the most relevant thermodynamic equations that describe their behavior, through the constructive characteristics and then focus on a specific analysis with various models that allow emulating the behavior.

The different mathematical models used in industry for the representation of the cell are presented, considering what simplifications they make and within what range of conditions they allow to obtain a simulation.

As for cell systems, both electrical and chemical configurations, most used today, are presented, with a description of their operation.

As part of the analysis, three models were collected for a SOFC, the simplified generic, the detailed generic and the electrochemical, including thermodynamic correlations, which allows the simulation of the electrochemical dynamics of the cell.

For the validation of these models, it is based on the characteristic equations and the phenomena they describe, and they are adjusted to different scenarios that involve variations in the operating temperature conditions and pressures, both fuel and the oxidizer.

Then, a comparison of the costs of different generation technologies in relation to fuel cells is presented.

In conclusion, the applications in electrical systems are presented. An analysis of the connection and control models is carried out in its interconnected operation to the network, that is, under normal conditions and different types of failures. And finally, examples of projects installed and currently in operation are detailed.

3 INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centra en el estudio de una de las tecnologías emergentes, como lo son las celdas de combustibles, cuyo potencial de desarrollo se estima crecerá de forma gradual en los próximos años.

Hoy en día nos encontramos en una fuerte búsqueda de fuentes de energías alternativas limpias que reduzcan gradualmente la participación de las fuentes de energías convencionales con el objetivo de cambiar de forma radical la base energética actual. La producción de potencia en grandes y pequeñas cantidades, la generación de gases no tóxicos como el hidrógeno y el oxihidrógeno (que se pueden emplear como combustibles potenciadores mucho más limpios), son posibles gracias a las celdas de combustible.

Esta obtención de electricidad, en forma de corriente continua, se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, ya que estas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot.

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios.

En el mundo actual, la transición de la energía a las tecnologías bajas en carbono es el principal objetivo en la política energética de muchos países del mundo. Por este motivo, los países y las organizaciones internacionales han formulado una serie de estrategias para reducir las emisiones de dióxido de carbono. En este caso, el hidrógeno podría desempeñar un papel importante en la transición a la tecnología con bajas emisiones de carbono. Como portador de energía eficiente, el hidrógeno ha recibido cada vez más atención en los últimos años. De aquí es que plantea la necesidad del análisis objeto del presente trabajo, las celdas de combustibles.

4 ANTECEDENTES

El principio de funcionamiento de la celda de combustible fue descubierto por el físico inglés William Grove (1811-1896) en 1839, quien tres años más tarde desarrolló la primera célula (a la cual llamó batería voltaica de gas) capaz de producir energía eléctrica combinando hidrógeno y oxígeno.

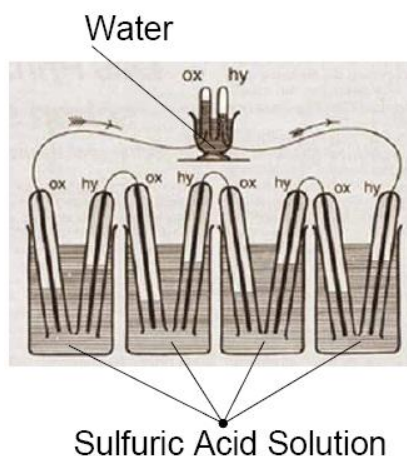


Figura 4-1: Esquema de la batería eléctrica de gas de Grove (1839)

En los resultados expuestos por Grove, en 1843, se conectaron eléctricamente cincuenta celdas de este tipo generando el potencial necesario para producir la electrolisis del agua.

Si bien este primer proceso no era el óptimo, generaba lugar a años de I+D sentando las bases de la esencia y el camino. La esencia, la conversión de la energía química de un combustible y la energía eléctrica; el camino, la posibilidad de convertir esa energía directamente en electricidad sin pasar por un proceso intermedio de combustión (dado que el paso intermedio a través de la energía térmica limita drásticamente la eficiencia, y lo hace de forma inherente, debido a las leyes de la termodinámica).

En la década de 1880 Lord Rayleigh tomó esta configuración de base y realizó nuevos descubrimientos mejorando la eficiencia a partir de sus modificaciones en la configuración del electrolito y permitiendo el acceso de los gases reactivos a los puntos activos de la celda.

Posteriormente, a mediados del siglo XX, se produjeron grandes avances y aparecieron las primeras aplicaciones de las celdas de combustibles. El científico inglés Francis T. Bacon patentó un modelo de pila combustible alcalina, la cual en principio permitía alimentar una máquina de soldadura. Estas patentes fueron licenciadas por Pratt &

Whitney en los EE. UU. y se utilizaron en los programas espaciales para proveer de electricidad y agua potables a los astronautas (Programa Apolo, Apolo-Soyuz, Skylab). Paralelamente a Pratt & Whitney Aircraft, General Electric desarrolló la primera celda de membrana de intercambio protónico (PEMFCs), las cuales fueron utilizadas en las misiones Gemini de la NASA.

A continuación, se muestran las celdas de combustible alcalina utilizada en el módulo de mando Apolo (derecha), y de electrolito alcalino utilizada en los transbordadores espaciales modernos (izquierda).

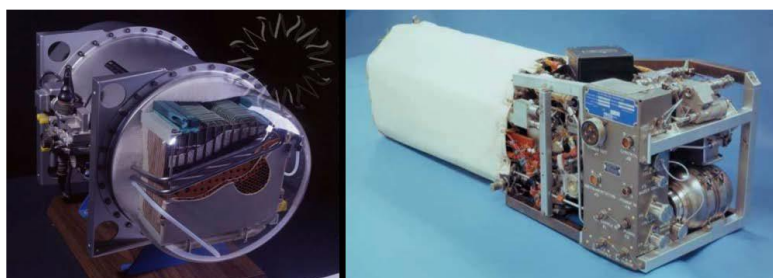


Figura 4-2: Celdas de combustibles proyectos espaciales.

En los años posteriores con la venida de la crisis del petróleo y la búsqueda de tecnologías alternativas, se produjo un gran avance en los materiales necesarios para el funcionamiento de la celda, lo cual trajo una notable reducción en los costos de la misma.

En 2007 el físico alemán Gerhard Ertl obtuvo el premio Nobel de Química a partir de sus estudios, los cuales permitieron conocer el funcionamiento de las pilas de combustible. Varios años más tarde a partir de 2015, Hyundai y Toyota comenzaron en mercados seleccionados (Japón, California, algunos países europeos) la introducción comercial de vehículos de turismo con pila de combustible. En 2020 se produjo el anuncio de la futura comercialización de autobuses de pasajeros (Caetano-Toyota) y de camiones de mercancías propulsados con pila de combustible (IVECO-NIKOLA, entre otros).

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios (sobre todo las tecnologías de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos). El uso de generadores electroquímicos puede llegar a triplicar el rendimiento de los motores actuales, lo que conlleva una reducción drástica del consumo de combustibles fósiles.

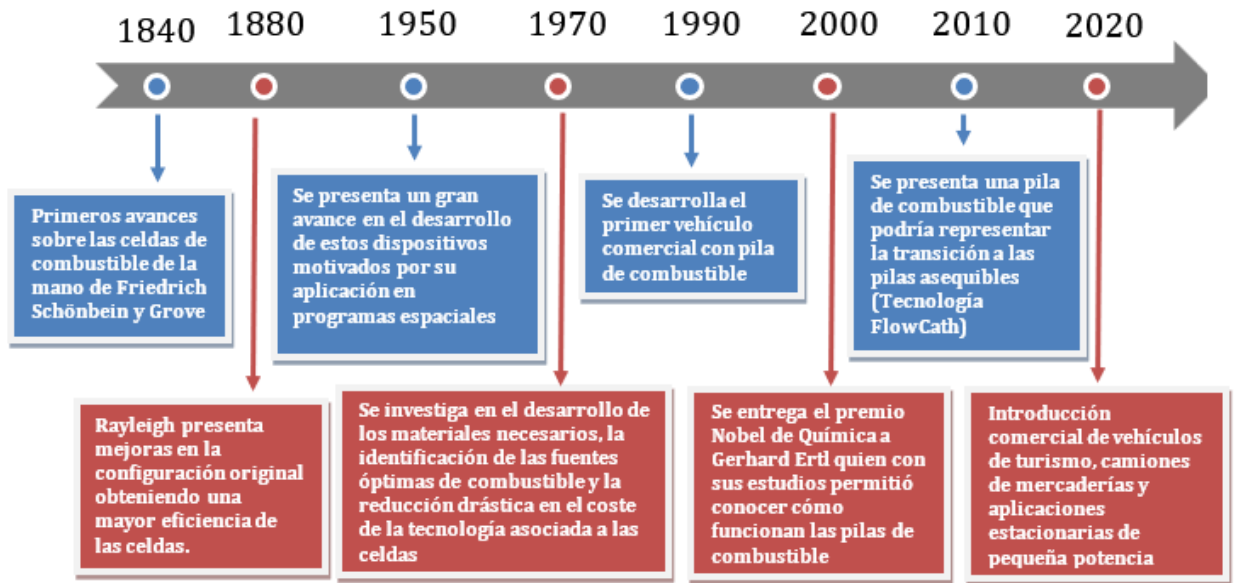


Figura 4-3: Línea de tiempo acerca del desarrollo de las celdas de combustible

5 DESARROLLO

5.1 Principio de funcionamiento

Desde el punto de vista funcional, la celda de combustible es un dispositivo electroquímico bidireccional. Puede transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica, este es el caso de las celdas galvánicas o celdas voltaicas, las cuales funcionan de forma espontánea debido a que producen energía en forma de trabajo eléctrico con una reacción exotérmica en donde los reactivos están en un nivel energético mayor en comparación de los productos. Los electrolizadores o celdas electrolíticas muestran la versatilidad de las celdas de combustible porque transforman la energía eléctrica en una reacción química "redox" que no tiene lugar de modo espontáneo pese a la necesidad de suministrar al proceso energía en forma de trabajo eléctrico para que ocurra la reacción endotérmica con los productos en un nivel energético mayor en comparación de los reactivos.

En simples palabras, las celdas de combustible se tratan de un dispositivo que produce energía eléctrica al alimentar con un combustible gaseoso rico en hidrógeno al ánodo, y suministrarle un oxidante (aire) al cátodo, e introduciendo un electrolito para permitir el intercambio de iones. El electrolito actúa simultáneamente como aislante eléctrico, conductor protónico y separador de las reacciones que tienen lugar en el cátodo respecto a las que tienen lugar en el ánodo.

Luego a partir de las reacciones electroquímicas que se producen, tiene lugar una corriente eléctrica que circula por el circuito externo, tal como se esquematiza en la Figura 5-1.

Adicionalmente, los electrodos de la celda actúan también como catalizadores de las reacciones químicas de oxidación/reducción. La reacción es exotérmica y, aunque es espontánea, suele ser muy lenta como para ser operativa sin la presencia de catalizadores.

Como elemento combustible, además de hidrógeno puro, también se tiene el hidrógeno contenido en otras moléculas de combustibles incluyendo el diésel, metanol y los hidruros químicos. El residuo producido por este tipo de combustibles, adicional al agua, es dióxido de carbono, entre otros.

La efectividad de este proceso es fuertemente dependiente del tipo de electrolito utilizado para crear la reactividad química necesaria para el transporte de iones.

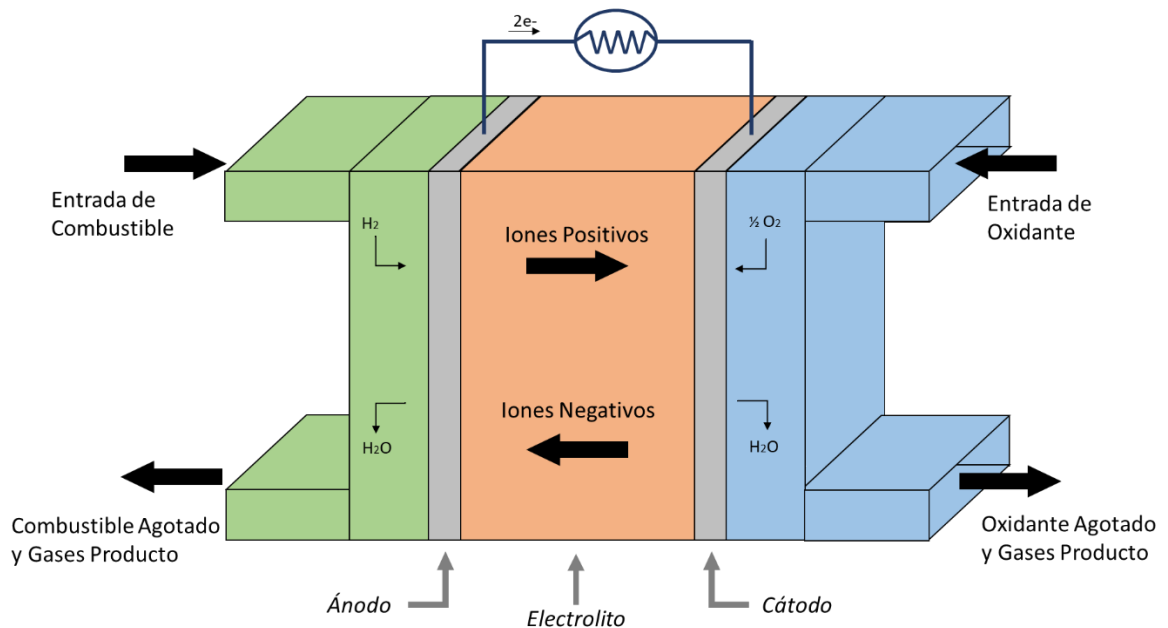


Figura 5-1: Estructura modelo de una celda de combustible

Otro aspecto importante es establecer las diferencias fundamentales entre las pilas convencionales y las celdas de combustible. Las baterías convencionales son dispositivos de almacenamiento de energía: en su interior hay unos reactivos que producen energía hasta que se consumen. Sin embargo, en la celda de combustible los reactivos se suministran como un flujo continuo desde el exterior, lo que permite generar energía de forma ininterrumpida.

Las celdas de combustible se pueden clasificar en función del electrolito y del combustible elegido, lo que a su vez determina el tipo de reacciones que se llevarán a cabo en los electrodos y los tipos de iones que la corriente transportará a través del electrolito. El hidrógeno tiene una alta reactividad y puede obtenerse de formas muy diversas tanto a partir de combustibles fósiles o renovables, como a partir de un proceso electrolítico. Luego, el oxidante más común es el oxígeno gaseoso, debido a su alta disponibilidad y practicidad. Una ventaja de utilizar la combinación de hidrógeno con oxígeno es que el único producto de la reacción es agua.

En términos eléctricos, la diferencia de potencial generada por una sola unidad se encuentra en el orden del voltio, por lo que implica la conexión en serie de varias celdas para obtener las tensiones adecuadas para las aplicaciones más comunes. A partir de esto surge lo que en la práctica se denominan sistemas de pilas de combustible.

Reacción de oxido-reducción (Redox)

Como se enunció anteriormente, la posibilidad de manipular energía a partir de las celdas de combustibles está ligado a las reacciones químicas que se caracterizan por ser de oxidación/reducción. Tanto en los procesos de reacción redox (el cual produce energía) como en el proceso inverso llamado electrólisis (donde se aporta energía), el principio químico de funcionamiento es el mismo.

Se denomina reacción rédox a un tipo de reacción (química) en la que se transfieren electrones (uno o más) entre los reactivos y como resultado de esto se obtiene un cambio en sus estados de oxidación.

Para poder llevarse a cabo una reacción redox, es necesario que en el sistema se encuentren presentes los siguientes agentes:

- Agente Oxidante: tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía (se reduce).
- Agente Reductor: suministra electrones, aumentando su estado de oxidación (se oxida).

El estado de oxidación es un indicador para un átomo que forma parte de un compuesto u otra especie química, que representa la carga eléctrica “hipotética” que el átomo tendría si todos sus enlaces con elementos distintos fueran 100% iónicos.

La combustión es una reacción redox, en la cual generalmente se desprende una gran cantidad de energía, en forma de calor y luz. En toda combustión existe un elemento que arde (combustible) y otro que produce la combustión (comburente), generalmente oxígeno en forma de O_2 gaseoso.

En una reacción completa todos los elementos tienen el mayor estado de oxidación. Los productos resultantes son el dióxido de carbono (CO_2) y el agua, el dióxido de azufre (SO_2) (si el combustible contiene azufre) y pueden aparecer óxidos de nitrógeno (NO_x), dependiendo de la temperatura y la cantidad de oxígeno en la reacción.

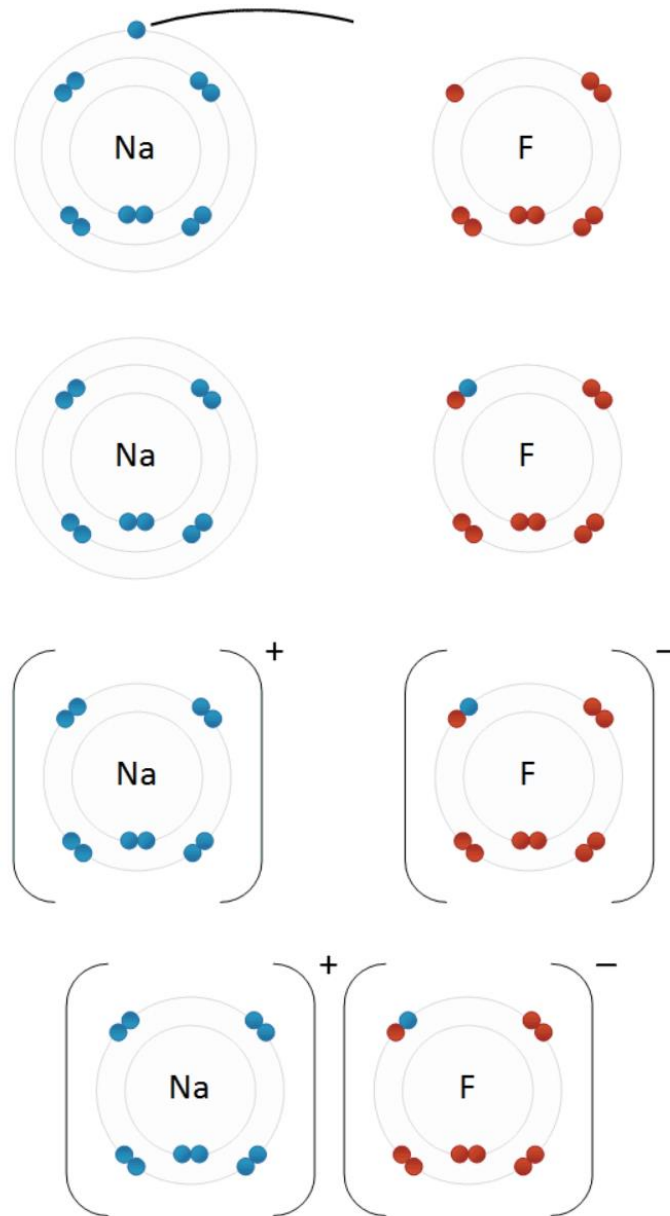


Figura 5-2: Enlace iónico. El sodio cede electrones al flúor, y al quedar con cargas opuestas se atraen mutuamente.

5.1.1 El combustible: Hidrógeno

Es un elemento químico gaseoso, incoloro, inodoro, ligero formado por un protón y un electrón, tiene alta inflamabilidad y por su capacidad de reaccionar con el oxígeno liberando energía, se constituye como un excelente combustible. Es considerado un combustible limpio, debido a que, en su combustión sólo produce energía y vapor de agua, aunque no es un recurso renovable, puede obtenerse a partir de varios recursos naturales y energías renovables utilizando diversos procesos.

	Hidrogeno	Nafta	Propano	Metano
Poder calorífico (<i>kJ/gr</i>)	120	43	46	50
Densidad gas (<i>kg/Nm³</i>)	0,09	-	2,01	0,717
Densidad líquida (<i>kg/l</i>)	0,071	0,733	-	-
Rango de inflamabilidad (%)	4,0-75,0	1,0-7,6	2,1-9,5	5,3-15,0
Rango de detonación (%)	18,3-59	1,1-3,3	3,1-7	6,3-13,5
Mínima energía de activación (<i>mJ</i>)	0,02	0,24	0,26	0,29
Emisiones (<i>mg CO₂/kJ</i>)	0	80	65	55

Tabla 5-1: Propiedades del Hidrógeno frente a otros combustibles.

Actualmente se puede obtener a partir de varios métodos, llevando a cabo ciertos procesos de transformación, donde se aprovechan fuentes fósiles, fuentes renovables, y una amplia gama de tecnologías.

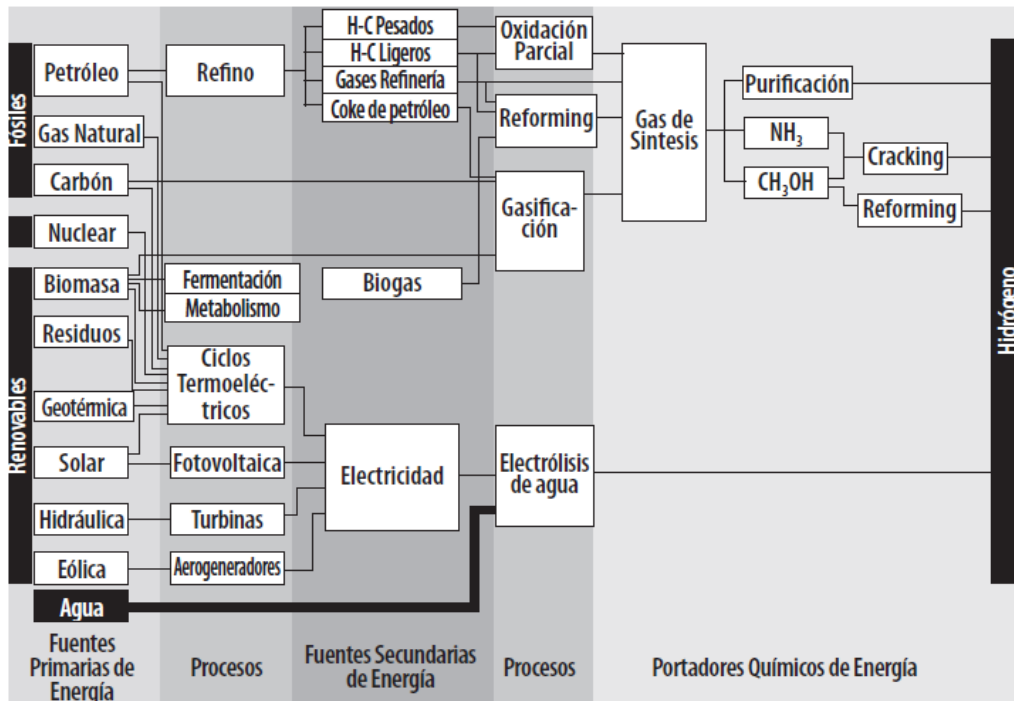


Figura 5-3: Procesos para la obtención de hidrogeno.

5.1.2 El agente reductor: Oxígeno

Es un elemento gaseoso, incoloro, inodoro de gran interés por ser esencial en los procesos de combustión. Es un gran agente oxidante que tiene dos átomos por molécula (O_2), y tiene la ventaja de sustraer electrones de otra sustancia (agente reductor) que los dona o pierde.

Las fuentes de oxígeno más abundantes son el aire y el agua, encontrado en altas concentraciones en la atmosfera en forma de gas. Existe un gran interés en el uso de este estado ya que no existen problemas de adquisición, transporte, almacenamiento y mantenimiento.

5.2 Clasificación de las celdas de combustibles

Este tipo de dispositivos pueden clasificarse siguiendo diferentes criterios los cuales permiten identificar y conocer las diferentes características. A partir de estos puede establecerse el campo de aplicación específico de cada tipo.

Para el presente trabajo se realizará un mayor énfasis en la clasificación en función del electrolito que utilizan. Sin embargo, también puede considerarse otras variables como son la temperatura, eficiencia y rango de potencia, entre otros.

La temperatura de operación en la celda de combustible se considera un parámetro de gran importancia ya que tiene incidencia directa en el tipo de combustible a utilizar.

La clasificación de las celdas según el tipo de electrolito que utilicen es la siguiente:

- Celda de combustible alcalina (Alkaline Fuel Cell, AFC)
- Celda de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)
- Celda de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
- Celda de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

Luego, como bien mencionamos anteriormente, existe una clasificación según la temperatura de operación. La misma se encuentra dividida en dos grandes grupos: baja temperatura (PEFC, AFC, PAFC) y alta temperatura (MCFC, SOFC BT y SOFC AT).

También, en función de cómo los reactantes se suministren a la celda, esta puede ser activa o pasiva.

En las “activas” existen dispositivos externos (bombas o compresores) que suministran los reactivos y eliminan los productos. Es decir, los reactivos se suministran mediante un proceso convectivo (diferencia de presiones) a los electrodos.

En las “pasivas” se emplea la difusión por diferencia de concentración, tanto para suministrar los reactantes como para eliminar los productos.

Por último, también existe la posibilidad de combinar ambas formas resultando en un electrodo activo y otro pasivo, por ejemplo.

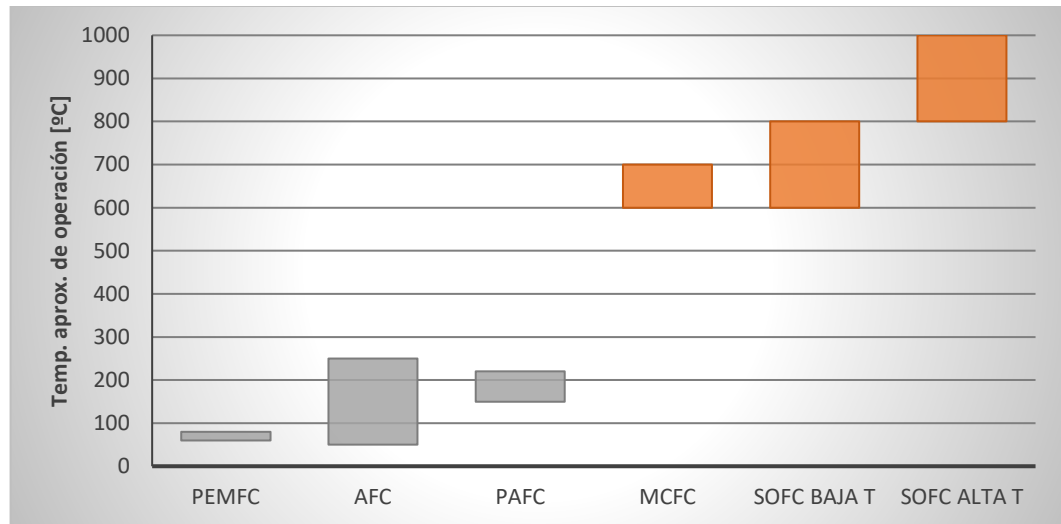


Figura 5-4: Temperatura aproximada de operación para los distintos tipos de celdas de combustible

En las subsecciones siguientes se presenta una descripción, con mayor grado de detalle, de cada uno de los tipos de celdas mencionados anteriormente.

5.2.1 Celda de combustible alcalina (AFC)

Las celdas alcalinas fueron los primeros proyectos implementados en la década del 60, inicialmente su campo aplicación se encontraba en torno a los programas espaciales (Programa APOLO de la NASA), con el objetivo de brindar energía a los equipos que conformaban las naves y agua de alto grado de pureza. Actualmente, este tipo de celdas se utilizan en submarinos, barcos, montacargas y en aplicaciones de transporte.

El rango de potencia de estas celdas abarca desde los 5-150 kW con densidades de cargas de aproximadamente 620 mW/cm^2 .

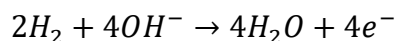
Este tipo de celda utilizan como electrolito soda caustica o hidróxido de potasio (KOH) que puede ser móvil o inmóvil. En el caso de pilas de combustible con electrolito fluido (en solución base agua con una concentración aproximada de 85%), el electrolito circula continuamente entre los electrodos. En las pilas de combustible con electrolito fijo, el electrolito consiste en una fina pasta adherida a una matriz porosa de amianto o similar. Entre las características más importantes de esta sustancia química se encuentran su excelente conductividad iónica.

Otro aspecto que se destaca en este tipo de celdas es que su electrolito es un químico estandarizado, lo cual disminuye los costos de construcción. El catalizador para los electrodos de níquel no es costoso en comparación con otro tipo de catalizadores como son los metales nobles.

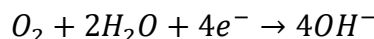
La presencia de iones hidroxilo que se mueven a través del electrolito, permiten cerrar el circuito y extraer energía eléctrica.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

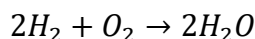
- En el ánodo se combinan dos moléculas de gas hidrógeno con cuatro iones hidroxilo con carga negativa, liberándose cuatro moléculas de agua y cuatro electrones.



- En este punto debemos tener presente que la cinética de oxidación en medio básico es más favorable que en medio ácido lo cual proporciona mayores rendimientos globales de la celda.
- Estos electrones son conducidos mediante el circuito externo hacia el cátodo, donde reaccionan con el agua para generar iones OH^- . La reacción de reducción se presenta a continuación:



- Como bien describe la ecuación anterior, en el cátodo, se combina una molécula de oxígeno con dos de agua y absorben cuatro electrones para formar cuatro iones hidroxilo cargados negativamente.
- La reacción global resultante es la siguiente:



Como puede observarse, estas celdas consumen hidrógeno y oxígeno puro para producir agua potable, calor y electricidad. El agua producida como subproducto, es muy útil en naves y transbordadores espaciales. Además, no producen gases con efecto invernadero y operan con alta eficiencia (~70%).

La temperatura de operación de estas celdas se puede dividir en dos rangos:

- $100 - 220^\circ C \rightarrow 80\%$ en concentración de KOH en electrolito
- $20 - 70^\circ C \rightarrow 50\%$ en concentración de KOH en electrolito

La eficiencia eléctrica de la celda de combustible alcalina es de 60%, y de más del 80% en sistema de cogeneración de calor y potencia.

A pesar de todas estas ventajas, las celdas alcalinas tienen la desventaja de sufrir fácilmente el envenenamiento por dióxido de carbono. Esto se produce cuando la solución alcalina utilizada como electrolito, absorbe CO_2 transformándose en carbonato de potasio (K_2CO_3). Por lo cual, se requiere de la utilización de aire purificado u oxígeno

puro, aumentado así el costo de funcionamiento. Por lo tanto, uno de los retos en estas celdas, es encontrar un sustituto del KOH .

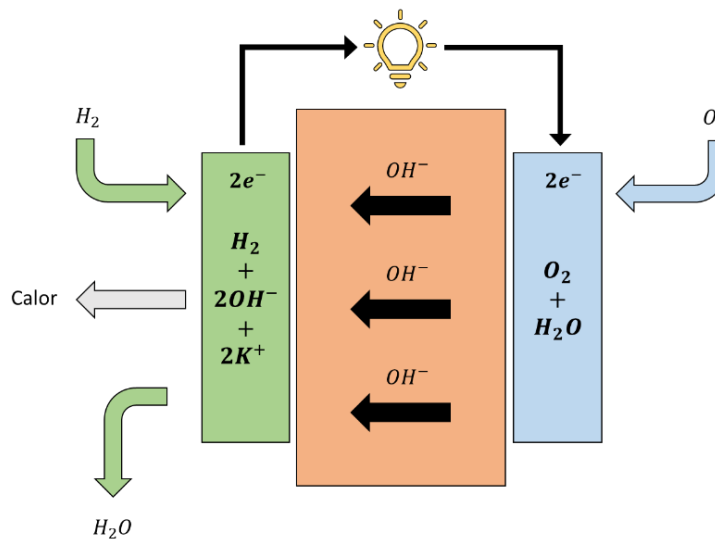


Figura 5-5: Modelo de celda AFC.

5.2.2 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Este tipo de celdas se caracteriza por el uso de un material de óxido sólido como electrolito. La tecnología tiene sus orígenes por los años 1890, cuando el físico y químico Nernst descubrió la conductividad iónica que se presentaba a alta temperatura en algunos materiales cerámicos (que son aislante a temperatura ambiente).

Las celdas de combustible de oxido sólido presentan características de sistemas de generación de potencia a gran escala. El calor generado permite su utilidad para producir un adicional de energía eléctrica, haciendo girar turbinas de gas y vapor; aumentando así la eficiencia del sistema en general (CHP) entre el 70 y 80%.

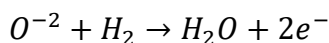
Estos dispositivos utilizan un electrolito que permite la conducción de iones de oxígeno negativo del cátodo al ánodo. Generalmente, se utiliza una mezcla de hidrogeno y monóxido de carbono formado internamente por el reformado del hidrocarburo como combustible, además del aire como oxidante. El circonio estabilizado con itria (Ytria Stabilized Zirconia, YSZ) es el electrolito más utilizado para este tipo de celdas, debido a su elevada estabilidad química y térmica, además de su alta conductividad iónica.

El oxígeno se reduce de acuerdo con la reacción de reducción del cátodo a temperaturas que oscilan entre los 500-1000°C, para lo cual se requiere que su fabricación/síntesis y su morfología sea la óptima. En estas temperaturas, las SOFCs no necesitan material catalizador de platino, y no son vulnerables al tóxico monóxido de carbono. Si la

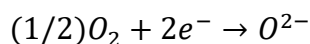
conductividad para iones de oxígeno en este tipo de celdas puede permanecer alta incluso en temperaturas más bajas (~500 °C), la elección de materiales para SOFC se ampliará y muchos problemas actuales podrán ser solucionados.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

- En el ánodo se combinan una molécula de gas hidrógeno con un ion de oxígeno con carga negativa, liberándose una molécula de agua y dos electrones.



- La capa cerámica del ánodo tiene que ser muy porosa para dejar fluir el combustible hacia el electrólito. De este modo, el material granular es utilizado a menudo para la fabricación de ánodos.
- Si el combustible utilizado es un hidrocarburo ligero, por ejemplo, metano, otra función del ánodo es actuar como catalizador para el vapor que transforma el combustible en hidrógeno. Esto proporciona otro beneficio operacional dado que la reacción transformadora es endotérmica, lo cual enfría la pila internamente.
- Estos electrones son conducidos mediante el circuito externo hacia el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para generar iones O^{-2} . La reacción de reducción se presenta a continuación:



- Los materiales del cátodo necesitan ser mínimamente electrónicamente conductores. Actualmente, la manganita de lantano y estroncio (LSM) es el material elegido para uso comercial debido a su compatibilidad con electrólitos de zirconio dopado. Desafortunadamente, el LSM es un mal conductor iónico, y así la reacción electroquímica activa está limitada a la frontera de triple fase (FTF) donde el electrólito, el aire y el electrodo se juntan. El LSM funciona bien como cátodo a altas temperaturas, pero su rendimiento decae rápido al reducir la temperatura por debajo de 800 °C.

Debido a las altas temperaturas, los combustibles de hidrocarburo ligero, como metano, propano, y butano pueden ser internamente reformado dentro del ánodo. Las SOFCs también puede ser alimentadas por hidrocarburos más pesados, como gasolina, diésel, combustible de jet (JP-8) o biocombustibles. Tales transformados son mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor y metano, formados para reaccionar los combustibles de hidrocarburo con aire o vapor en un dispositivo upstream del ánodo.

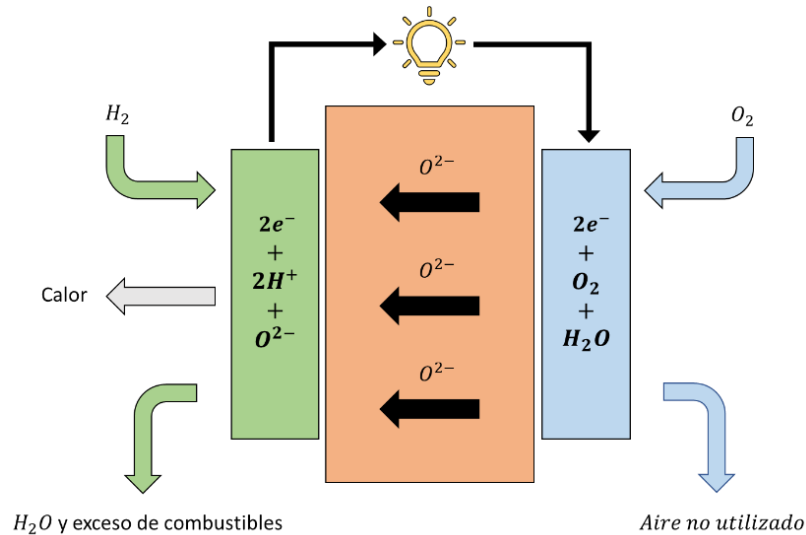


Figura 5-6: Modelo de celda SOFC.

Cabe mencionar que, a diferencia de otro tipo de celdas de combustibles, las SOFCs presentan diferentes tipos de configuraciones. El diseño de geometría planar es la geometría del tipo “sándwich” empleado por los demás tipos de células de combustible, donde el electrolito está empaquetado entre los electrodos. También pueden estar hechas con geometrías tubulares donde el aire o el combustible pasa a través del interior del tubo y el otro gas circula a lo largo del exterior del tubo. Otras geometrías de SOFCs incluyen diseños de geometría planar modificada (MPC o MPSOFC), donde una estructura de tipo onda reemplaza la configuración plana tradicional de la célula planar. Estos diseños se diferencian por las densidades de potencia que proporcionan.

Actualmente, el diseño planar se considera más efectivo, sin embargo, el modelo planar es más costoso comparado con el diseño tubular.

Una de las principales limitaciones que se presentan hoy en las celdas de óxido sólido, es el famoso “tiempo de arranque”. Al inicio de cada ciclo de trabajo, la celda requiere un precalentamiento hasta la temperatura de operación. Además del gasto térmico que esto implica, este proceso también debe realizarse de manera controlada para evitar someter a los componentes a grandes gradientes térmicos, los cuales pueden generar fracturas.

Por último, cabe mencionar que también se encuentran en desarrollo las Micro-SOFC, cuyo principal objetivo se apunta al mercado de aplicaciones portátiles o unidades de potencia auxiliar (APU). Simultáneamente, un avance muy prometedor se está dando en el campo de la nanotecnología con relación a la fabricación de los cerámicos

componentes de las SOFCs. Estos permiten manipular diferentes variables (fronteras de grano, dominios cristalinos) produciendo modificaciones en el desempeño.

5.2.3 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Este tipo de celda es considerado como uno de los modelos más prometedores en la generación de electricidad, utilizan electrodos de papel de carbón y un electrolito líquido de ácido fosfórico (H_3PO_4).

Actualmente podemos encontrar varios sistemas de este tipo que se han fabricado, probado, comercializado e instalado a lo largo del mundo, y se utilizan para generación estacionaria de potencia. La mayoría de las centrales eléctricas que las utilizan generan potencias de entre 50 y 200 kW, pero también existen estaciones que operan con potencias de entre 1 y 11 MW.

La temperatura de operación de esta celda se relaciona con la conductividad iónica del ácido fosfórico, y oscila entre los 150° y 220°C.

El portador de carga en este tipo de celdas es el ion hidrogeno (H^+). Este pasa del ánodo al cátodo a través del electrolito, al mismo tiempo los electrones viajan por el circuito externo regresando al cátodo y generando la corriente eléctrica.

Dado que las pilas de ácido fosfórico también usan platino como catalizador en el ánodo, comparten el problema del envenenamiento por CO . Sin embargo, este efecto se reduce considerablemente a medida que se aumenta la temperatura, ya que por encima de 190°C estas celdas pueden tolerar concentración del 1,5%. Para esto es necesario aumentar el rango de tolerancia del ánodo en relación con la temperatura. Por su parte, contrariamente a otros electrolitos acuosos que necesitan agua para efectuar la conductividad, el ácido fosfórico es capaz de operar en temperaturas mayores al punto de ebullición del agua.

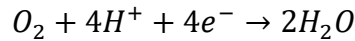
Estos dispositivos no requieren de oxígeno puro para su funcionamiento, ya que el CO_2 no afecta al electrolito o el rendimiento de la celda. También permiten la fácil operación con combustibles sólidos reformados. Sin embargo, el hecho de no utilizar oxígeno puro trae aparejado una reducción en la densidad de corriente. Esto sumado al recubrimiento de platino (catalizador) que se les brinda a los electrodos, hace que el costo de fabricación y, por ende, la inversión inicial sea elevada.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

- El hidrogeno generado en el ánodo, se divide en cuatro protones y cuatro electrones.



- Los electrones son conducidos mediante el circuito externo hacia el cátodo, a su vez, los protones son conducidos por electrolito hasta llegar al cátodo donde ambos reaccionan con el oxígeno para generar agua. La reacción de reducción se presenta a continuación:



- Como resultado de este movimiento de electrones y protones, se produce corriente eléctrica y calor. Normalmente, el calor se utiliza para calentar agua o generación de vapor a presión atmosférica.

La eficiencia eléctrica de este tipo de celdas de combustible varía entre 40 y 50%, pudiendo obtenerse máximos de aproximadamente 85% en sistemas de cogeneración (CHP).

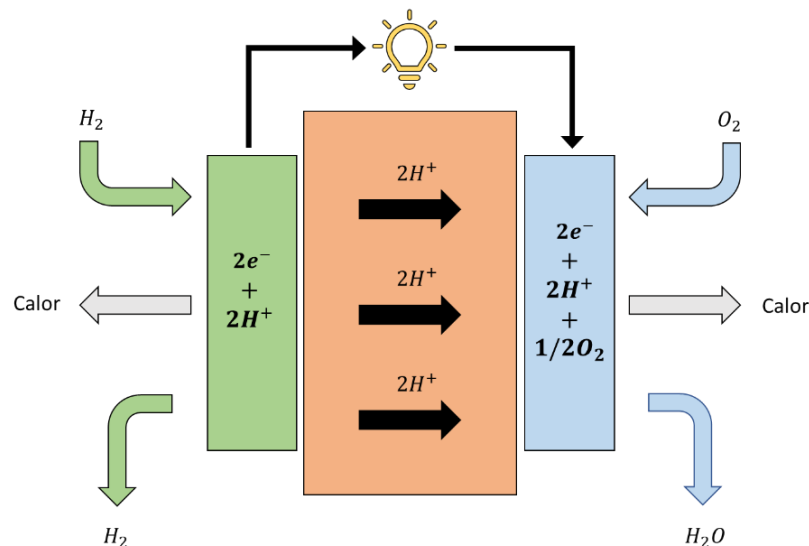


Figura 5-7: Modelo de celda PAFC

Por último, también es importante resaltar la durabilidad de esta clase de celdas debido a que algunas han logrado 40.000 horas de uso.

5.2.4 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Este tipo de tecnología se inventó a principios de los años sesenta por la compañía GE con los trabajos de T. Grubb y L. Niedrach. Es un tipo de celda de los más sencillos conceptualmente, en ella se alimenta el ánodo con hidrógeno gaseoso y el cátodo con oxígeno puro o presente en el aire ambiente. Se encuentran compuestas por un electrolito conformado por una película de polímero sólido.

La membrana de intercambio puede ser de Nafion, fabricado por Dupont, que es un derivado de teflón o hidrocarbonada (HM). Algunos estudios sugieren la posibilidad de reducir los costos con la membrana HM, sin embargo, el problema de esta membrana es su resistencia eléctrica.

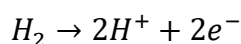
El electrolito de las celdas PEM es un tanto peculiar, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo este debe mantenerse húmedo en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana sean móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

En las PEMFC estos iones positivos son protones de hidrogeno, de aquí la designación "Membrana de Intercambio de Protones". Este movimiento de cargas positivas en una sola dirección dentro de la celda de combustible es esencial para su correcto funcionamiento ya que, sin este circuito formado por la celda, la conexión entre electrodos y la carga permanecería abierta y no circularía corriente alguna.

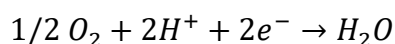
El funcionamiento de la celda comienza cuando se suministra hidrogeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de las placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas de difusión de gas. Luego, el objetivo de esta capa es que el combustible acceda de manera uniforme a la capa catalítica. Una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM está formado por aleaciones metálicas basadas en el platino, y dan comienzo a la reacción.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

- La capa catalítica que se encuentra entre el ánodo y el electrolito tiene la función de disociar la molécula de hidrogeno en protones y electrones. El protón pasa a través de la membrana mientras que el electrón es forzado a fluir por un circuito externo y por lo tanto generar electricidad.



- Por su parte, la capa ubicada entre el electrolito y el cátodo cumple la función de combinar los iones H^+ con el oxigeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. La reacción de reducción se presenta a continuación:



- La reacción global resultante es la siguiente:

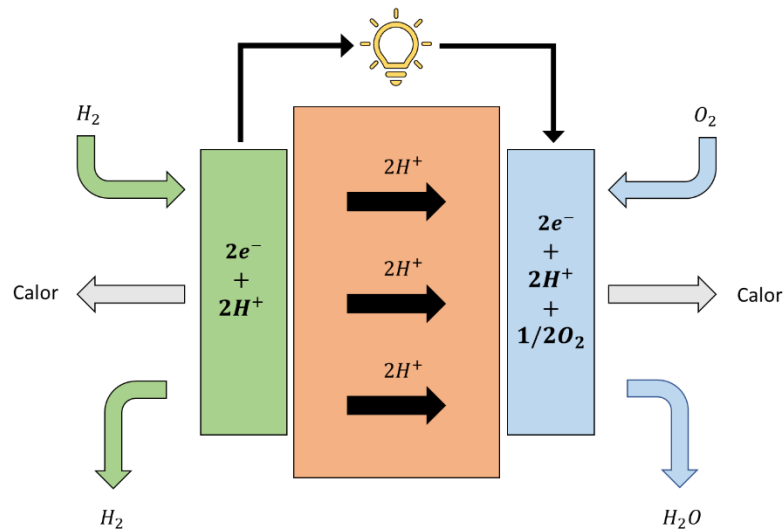
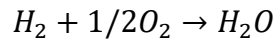


Figura 5-8: Modelo de celda PEMFC

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico funcionan a baja temperatura entre 60 y 100 °C, sin embargo, es importante considerar la acides de las soluciones empleadas (concentración de agua), debido a que se pueden tener problemas de corrosión en las partes metálicas y reducir el tiempo de vida de la celda, por tal motivo, es importante controlar la humedad y temperatura de calentamiento.

Las celdas PEMFC, son sistemas ligeros, compactos y el proceso de inicio de su funcionamiento es rápido. Desde el punto de vista de eficiencia, a mayor temperatura de operación, esta aumenta significativamente (esto se debe a la mayor velocidad de reacción). Sin embargo, con una temperatura de trabajo superior a 100 °C, el agua se puede evaporar y causaría deshidratación a la membrana, la cual permite la reducción en la conductividad protónica.

La eficiencia eléctrica de estas celdas de combustible se encuentra entre 40 y 50 %, y la potencia de salida de hasta 250kW. Los sistemas conformados con este tipo de celdas suelen utilizarse en aplicaciones portátiles y estacionarias.

5.2.5 Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

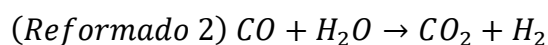
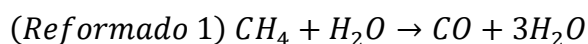
Este tipo de celdas se diferencia de las anteriores dado que son un tipo de celdas de alta temperatura. Utilizan como electrolito una mezcla de sales de carbonatos fundidos, suspendidos en una matriz cerámica porosa, químicamente inerte y conformada del material beta-alúmina.

Ya han sido probadas con gran éxito en su uso a gran escala, como se ha demostrado en pruebas en Estados Unidos, Japón e Italia. Su principal uso se encuentra dirigido a la generación de energía y potencia eléctrica en centrales a gas, industria y servicios militares. Debido a la alta temperatura de operación, no se requieren metales nobles como catalizadores del proceso electroquímico de oxidación y reducción, y se pueden utilizar catalizadores de bajo costo. Las altas eficiencias permiten flexibilidad en el uso variado de tipos de combustibles.

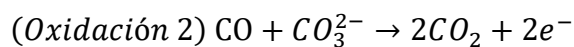
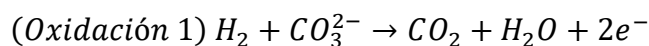
Esta variedad de combustibles permite utilizar hidrógeno, monóxido de carbono, propano, gas natural, productos de la gasificación del carbón y aceite diésel. Son capaces de producir potencias de entre 10 kW y 2 MW, y se han probado en ellas numerosos tipos de combustibles, incluidos los anteriormente citados.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

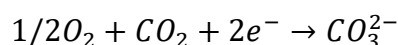
- En el ánodo la reacción se produce entre el combustible (hidrógeno) y los iones de carbonato, que reaccionan para formar dióxido de carbono, agua y electrones. El gas de alimentación (generalmente metano CH_4) y el agua H_2O , se convierten en hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2).



- Simultáneamente, dos reacciones electroquímicas consumen hidrógeno y monóxido de carbono, generando electrones en el ánodo. Ambas reacciones utilizan los iones carbonatos disponibles en el electrolito.



- Por su parte, en el cátodo son expulsados nuevos iones CO_3^{2-} a partir del oxígeno (O_2) y dióxido de carbono (CO_2). De aquí, estos iones son transferido a través del electrolito del cátodo hacia el ánodo. La reacción que representa este proceso se muestra a continuación:



- Es una práctica usual en las pilas de combustible de carbonato fundido recircular el CO_2 generado en el ánodo hacia el cátodo, donde es consumido. Para ello existen varias alternativas como pueden ser transferir el dióxido de carbono del gas de salida del ánodo al gas de entrada del cátodo (teniendo en cuenta que a la salida del ánodo se tiene el CO_2 generado en el mismo mediante la reacción electroquímica y el CO_2

que ha entrado con la corriente de combustible procedente del reformador) o bien producir dióxido de carbono por combustión del gas de escape del ánodo, que es mezclado directamente con el gas de entrada al cátodo.

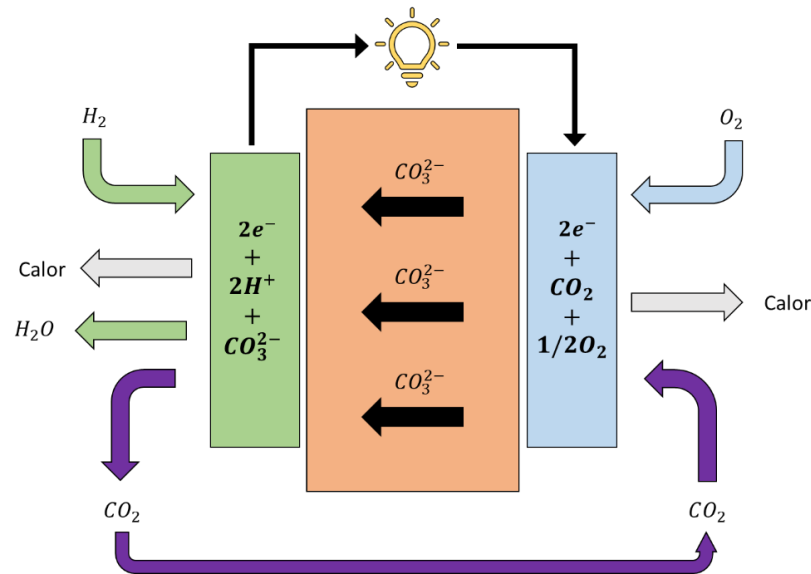


Figura 5-9: Modelo de celda MCFC

Las ventajas y desventajas de este tipo de celdas están estrechamente relacionadas con su alta temperatura de funcionamiento. No requieren de ningún desarrollo de infraestructura para su instalación, sin embargo, se requiere mucho tiempo para obtener la temperatura de funcionamiento adecuada y generación de energía.

Tienen una elevada eficiencia (entre el 60% y el 85%), incluyendo cogeneración, y operan a una temperatura de entre 600°C y 700°C . Las desventajas son que, debido a las altas temperaturas de operación en conjunto con el agresivo comportamiento del electrolito de carbonato fundido, generan la necesidad de aumentar la capacidad de soportar la corrosión a los componentes que la conforman.

Uno de los aspectos importantes en este tipo de celda de combustible que se debe resaltar, es la dirección del flujo del gas el cual, puede promover la activación del ánodo y el cátodo, e influir en el mejor o menor rendimiento de la celda.

En este contexto, también existen diversas investigaciones sobre la posibilidad de utilizar el biogás a partir de residuos, los cuales son tratados en un proceso de digestión anaeróbica, esto también ayudaría en la protección contra el azufre.

5.2.6 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

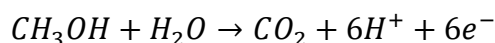
Este tipo de celdas es una variante de las celdas PEMFC en la cual, el combustible no es H_2 sino que es metanol. Son una fuente de energía para fines portátiles, debido a la baja temperatura de operación, larga vida útil y rápido reabastecimiento de combustible. También se destaca que las celdas DMFC son consideradas como fuentes de energía limpia y renovable.

El metanol que utilizan este tipo de celdas solo tiene una quinta parte de la densidad de energía contenida en el hidrógeno por unidad de masa, sin embargo, puede ofrecer más de cuatro veces la densidad de energía por unidad de volumen que el hidrógeno, a 250 atmósferas de presión y en estado líquido. Cabe resaltar que, en esta subclasificación, también se encuentran las celdas de etanol.

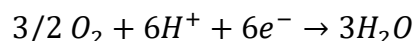
Pese a que las celdas de combustible de metanol directo se consideran como sistemas básicos, se podrían subdividir en dos modelos utilizados hoy en día: el modelo DMFC y el modelo RMFC (celda de combustible de metanol reformado) que maneja una densidad de potencia bastante elevada, a su vez se debe resaltar la necesidad de usar una mezcla de metanol y agua para que el proceso de reformado se pueda llevar a cabo.

La reacción redox del proceso se conforma de la siguiente manera:

- Por medio de una reacción electroquímica el ánodo produce dióxido de carbono, protones y electrones, esto es provocado por la previa reacción entre el metanol y el agua.



- Cabe mencionar que, el metanol no realiza de forma adecuada la operación de transferencia de masa y requiere de alta refrigeración localizada en el ánodo.
- Por su parte, el cátodo recibe los iones positivos que son transportados por el electrolito de polímero para reaccionar con el oxígeno y producir agua.



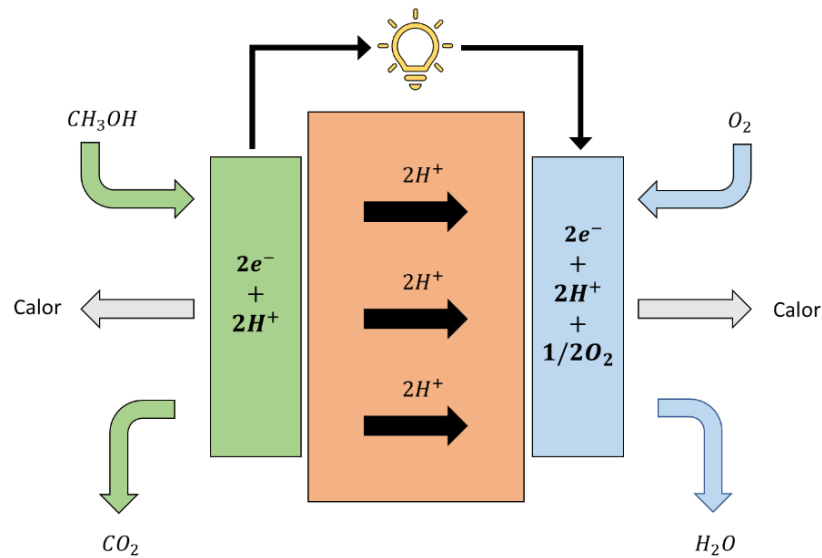


Figura 5-10: Modelo de celda DMFC

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en las celdas de metanol directo es el hecho de que la oxidación del metanol produce compuestos carbonados intermedios, lo cual contamina y envenena los electrodos referencia. También se añaden problemas similares a los existentes en las pilas PEM, tales como la baja velocidad de reacción del oxígeno en el cátodo y la pérdida de corriente por el efecto crossover, tan es así que, en una celda de este tipo, este efecto puede hacer que se pierda hasta un 30% de combustible.

Generalmente, las celdas de combustible de metanol directo se clasifican en sistemas activos y pasivos. Los activos, son sistemas altamente eficientes y confiables. Están constituidos por una bomba para la alimentación del metano, un separador de CO_2 , el apilado de la celda, un sensor para el metanol, bomba de circulación y controladores de la bomba. El uso de la bomba para la circulación del agua puede aumentar la eficiencia de cada sistema de forma significativa. Los sistemas activos, normalmente se utilizan en aplicaciones de control, por ejemplo: velocidad de flujo, concentración y temperatura. En los sistemas pasivos, se eliminan los dispositivos de bombeo y de proceso externo para soplar aire en la celda. Por lo tanto, el oxígeno del aire del ambiente simplemente se difunde al cátodo. Similarmente, el metanol se difunde en el ánodo a partir de un depósito de alimentación integrado e impulsado por un gradiente de concentración entre el ánodo y el depósito. Los sistemas pasivos son económicos, sencillos y capaces de una reducción sustancial de pérdidas de potencia parásita, así como del volumen del sistema.

El metanol se utiliza en las celdas de combustible de metanol directo en forma de vapor o líquido. Es preferible la alimentación por vapor que, por líquido, en relación con el voltaje y la densidad de potencia. Sin embargo, las celdas alimentadas con vapor presentan algunos inconvenientes como deshidratación de la membrana, tiempo de vida corto, así como alta temperatura para la vaporización del combustible. Por consiguiente, se requiere de un reformador más complejo y, por lo tanto, costoso. Además, no son adecuadas para aplicaciones portátiles (celdas alimentadas con vapor).

En las celdas de combustible de metanol directo, se considera a la membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane, PEM), como la parte principal, la cual proporciona baja penetrabilidad y alta conductividad protónica. Además, permite alta estabilidad térmica y química para el reformado de la celda. Los polímeros más utilizados para el intercambio perfluorado iónico son el Flemion de Chemical Asahi y el Nafion de Dupont.

Un aspecto importante que se debe resaltar en las celdas de combustible de metanol directo, son los colectores de corriente para las fuentes de energía debido a que determinan en gran medida el costo de la celda y la densidad energética. La concentración del metanol y la temperatura de operación pueden afectar el rendimiento de la celda. Actualmente, se han desarrollado colectores de corriente en base oro (Au) cubierto de aluminio (Al). En comparación con el grafito y el acero inoxidable, se obtuvo un mayor rendimiento con un valor en la densidad de potencia de $19,8 \frac{mW}{cm^2}$ (contra los $16,34 \frac{mW}{cm^2}$ del grafito).

Hoy en día, la eficiencia de estos dispositivos se encuentra en torno al 40% cuando opera a una temperatura de 100°C, lo cual es considerado como “baja temperatura”. Este hecho convierte a las pilas de metanol directo en dispositivos muy atractivos para aplicaciones en las que se requiera poca potencia. Actualmente existen algunas compañías dedicadas a la investigación y fabricación de prototipos, utilizados por los militares para alimentar pequeños equipos electrónicos y de comunicaciones en el campo.

5.2.7 Desarrollo e investigación

Además de estos seis tipos de pilas de combustible principales, están apareciendo otros subtipos, como consecuencia del desarrollo e investigación en algunos de los campos anteriormente expuestos.

La celda de combustible de Ácido Fórmico Directo (DFAFC) es una subcategoría de las celdas de tipo PEMFC. En ellas el ácido fórmico, que es el combustible, alimenta directamente a la pila de combustible sin necesidad de reformado. Este tipo de pilas de combustible presentan dos ventajas importantes: por un lado, el almacenamiento del ácido fórmico es mucho más sencillo y seguro que el del hidrógeno; por otro lado, al ser líquido a temperatura ambiente, no necesita estar sometido a altas presiones o bajas temperaturas. La reacción química que tiene lugar en el ánodo es la oxidación del ácido fórmico convirtiéndose en dióxido de carbono y agua. En el cátodo, los iones de hidrógeno que atraviesan la membrana se combinan con el oxígeno para formar agua.

Las celdas de combustible de Etanol Directo (DEFC) también son una subcategoría de las celdas de combustible PEMFC, donde el etanol alimenta directamente a la pila de combustible sin necesidad de reformado. El etanol como combustible es una alternativa atractiva, ya que es menos tóxico y es más fácil de suministrar que el metanol. Además, es más rico en hidrógeno y tiene mayor densidad energética que el metanol.

Las celdas de combustible de Cerámica Protónica (PCFC) emplean como electrolito un material cerámico que presenta una alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Este tipo de pilas poseen las mismas ventajas térmicas y cinéticas que las celdas de combustible de alta temperatura (alta eficiencia en cogeneración) a la vez que tiene la capacidad de oxidar el combustible fósil directamente sin necesidad de reformado. Las moléculas gaseosas de los hidrocarburos (combustible fósil) son absorbidas en la superficie del ánodo en presencia de vapor de agua, liberándose así los átomos de hidrógeno que viajarán a través del electrolito.

Por último, las celdas de combustible de Borhídrido Directo (DBFC), que son consideradas una subcategoría de las pilas de combustible alcalinas, emplean como combustible una solución de borhídrido de sodio. La ventaja del borhídrido de sodio respecto al hidrógeno en una celda de combustible de tipo alcalina, es que el uso de un combustible altamente alcalino y con cantidad de borax (borato de sodio) protege a la pila de combustible de posibles envenenamientos con dióxido de carbono. Es decir,

hacen que este tipo de pilas de combustible toleren mejor el dióxido de carbono que existe en el aire.

5.2.8 Resumen de las diferentes tecnologías de las celdas de combustible

Hoy en día, a partir de aplicación que se requiera es que se define la tecnología de la celda a implementar. Las celdas de combustible generan energía eléctrica en un amplio rango de potencias desde el intervalo de los vatios, así como de 1 a 10 MW, en casi cualquier aplicación donde se necesite energía.

A continuación, se muestran las tablas que resumen las especificaciones de operación más importantes de las celdas previamente descritas en conjunto con las ventajas y características principales.

Tipo de celda de combustible	AFC (Alkaline Fuel Cell)	SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)
Electrolito (más utilizado)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	Circonia estabilizada con Itria (YSZ)	Ácido fosfórico líquido	Polímero orgánico solido-ácido perfluoro-sulfónico (Nafion)	Carbonatos fundidos de litio, sodio y/o potasio	Nafion
Reacción anódica	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Reacción catódica	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$3/2O_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O$
Portador de carga	OH^-	O^{2-}	H^+	H^+	CO_3^{2-}	H^+
Combustible	H_2 puro	H_2, CO, CH_4	H_2 puro	H_2 puro	H_2, CO, CH_4	CH_3OH
Oxidante	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)
Voltaje de la celda (V)	1.0	0.8 – 1.0	1.1	1.1	0.7 – 1.0	0.2 – 0.4

Tabla 5-2: Especificaciones de operación de las celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Temp. de operación (°C)	Potencia de salida (kW)	Eficiencia eléctrica (%)	Eficiencia cogeneración (%)	Ventajas
AFC	90 – 100	10 – 100	60	>80	<ul style="list-style-type: none"> • La reacción catódica es más rápida en electrolitos alcalinos • Permite alto rendimiento • Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos)
SOFC	600 – 1000	1 – 3000	35 – 43	<90	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia (Individual y CHP) • Flexibilidad del combustible • Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos) • Electrolito más delgado (reduce la caída óhmica) • Mantenimiento mínimo
PAFC	150 – 200	50 – 1000	>40	>85	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia en cogeneración • Aumenta la tolerancia a impurezas en el hidrógeno
PEMFC	50 – 100 (>100 electrolito ≠ Nafion)	1 – 250	53 – 58	70 – 90	<ul style="list-style-type: none"> • El electrolito sólido reduce los problemas de corrosión • Mantenimiento mínimo • Temperatura de operación baja • Rápido inicio de funcionamiento
MCFC	600 – 700	1 – 1000	45 – 47	>80	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia (Individual y CHP) • Flexibilidad del combustible • Puede utilizar una variedad de catálisis (electrodos)
DMFC	20 – 90	0.001 – 100	40	80	<ul style="list-style-type: none"> • Arranque rápido, reducción de costos

Tabla 5-3: Comparación de las características técnicas de las celdas de combustible.

El siguiente gráfico compara la temperatura de funcionamiento máxima de las celdas frente a la potencia de salida. En general, se obtiene mayor potencia en la medida en que la temperatura sea mayor.

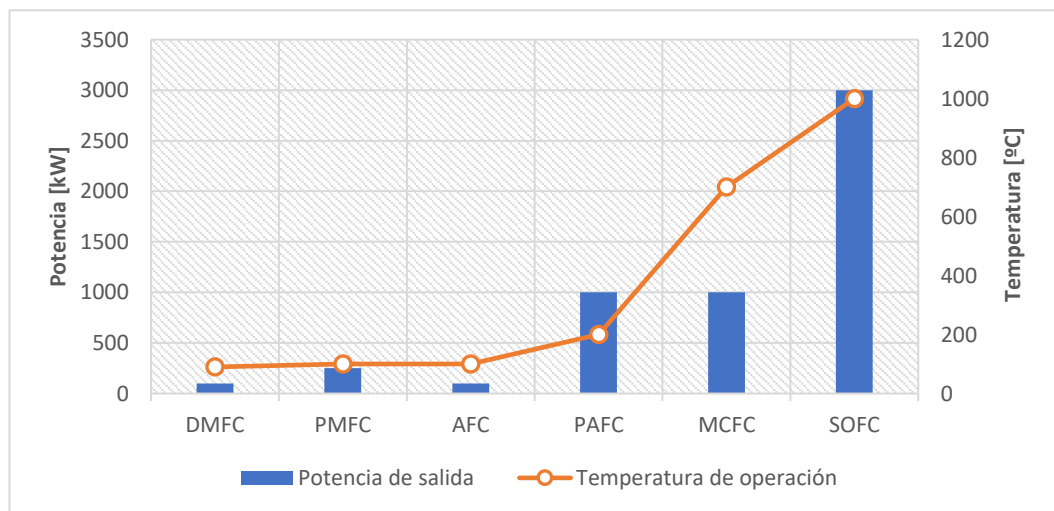


Figura 5-11: Temperatura máxima de operación vs potencia de salida para las diferentes tecnologías.

5.3 Consideraciones de diseño

5.3.1 Celda unitaria

La celda unitaria es el elemento básico de un sistema basado en celdas de combustible. Como vimos anteriormente, en este tipo de dispositivos, los materiales empleados y la configuración varían según el tipo de celda. De modo general se pueden distinguir las siguientes partes intervinientes:

Bases: La función principal de las bases es servir de estructura para ensamblar la celda de combustible. Las bases también sirven como alojamiento para los calentadores, los cuales se encargan de mantener la celda a la temperatura de operación adecuada.

Electrolito: Es a la vez conductor iónico, aislante eléctrico y separador del cátodo y el ánodo. Atendiendo al estado de agregación en que se encuentre el electrolito, podemos encontrarnos con dos tipos de celdas de combustible. De esta manera tenemos:

- Celdas de combustible de electrolito líquido. En este tipo, los electrodos son porosos y el electrolito está en contacto con éstos, empapando pequeñas zonas. Los reactivos gaseosos se difunden a través de una delgada capa de electrolito y reaccionan electroquímicamente en las superficies de los electrodos. La cantidad de electrolito que puede contener el electrodo es limitada. Por tanto, un exceso de líquido podría impedir el transporte de las especies gaseosas y también las reacciones necesarias para la obtención de energía.
- Celdas de combustible de electrolito sólido. Este tipo contiene un elevado número de catalizadores en la interfaz, que deben estar eléctrica e iónicamente conectados a los electrodos y al electrolito respectivamente, y que, además, están eficientemente expuestos a los reactivos gaseosos.

Un efecto no deseado que suele presentarse en el electrolito es el de las corrientes internas o "Crossover", este se da cuando los electrones consiguen atravesarlo, evitando así recorrer el circuito externo que es lo que interesa. Asimismo, el hidrogeno utilizado como combustible tiene una enorme tendencia a filtrarse, ya que se trata de una molécula muy pequeña.

Catalizadores: La principal función del catalizador es aumentar las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción. De modo que un catalizador no es más que una sustancia que participa en una reacción incrementando su velocidad, pero que no es consumido en la misma ni sufre una alteración química permanente.

En algunos tipos de celda la reacción que se produce entre el hidrogeno y el oxígeno ocurre muy lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que el dispositivo funcione y produzca potencia eléctrica. De hecho, que una molécula de hidrogeno llegue al ánodo y sufra una disociación en iones y electrones no es inmediato ni trivial, pues para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que ha de ser considerablemente inferior a la energía liberada en la reacción para que esta se dé a un ritmo lo suficientemente rápido.

Los catalizadores forman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que este nunca se consume. Así que se puede decir que el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción y hace que esta transcurra por un camino diferente por el cual la energía de activación es mucho menor, con lo que aumenta su velocidad.

Más allá de los beneficios que los catalizadores aportan al proceso, se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar por ello el buen funcionamiento del dispositivo.

Lo relevante del catalizador es su superficie, no su espesor ni su peso, por lo que lo ideal sería que se tratara de una lámina delgada para reducir el peso y el coste de la celda.

El área de cada celda determina la corriente máxima extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitará la reacción e incrementará su velocidad. Esta área no se limita al nivel macroscópico (largo y ancho de la placa de electrodo), sino a la superficie microscópica que puede ser miles de veces mayor, dada la necesidad de que el electrodo sea poroso para permitir el flujo de gas.

El método más efectivo para optimizar el uso de los catalizadores es el de distribuir las partículas del catalizador directamente sobre las partículas de polvo de carbono finamente dividido que constituyen el soporte de los electrodos.

Ensamblaje Membrana Polimérica-Electrodos. Placas de Difusión: En las celdas tipo PEM y AFC, resulta habitual denominar “Membrana Electrode Assembly” al conjunto formado por el ensamblaje Ánodo/Electrolito/Cátodo, más conocido como MEA (Ensamblaje de Membrana y Electrodo). Existen dos tipos de ensamblajes, el MEA 3, que incluye dos electrodos y membrana electrolítica, y el MEA 5, que incluye adicional al MEA 3 dos placas de difusión de gases.

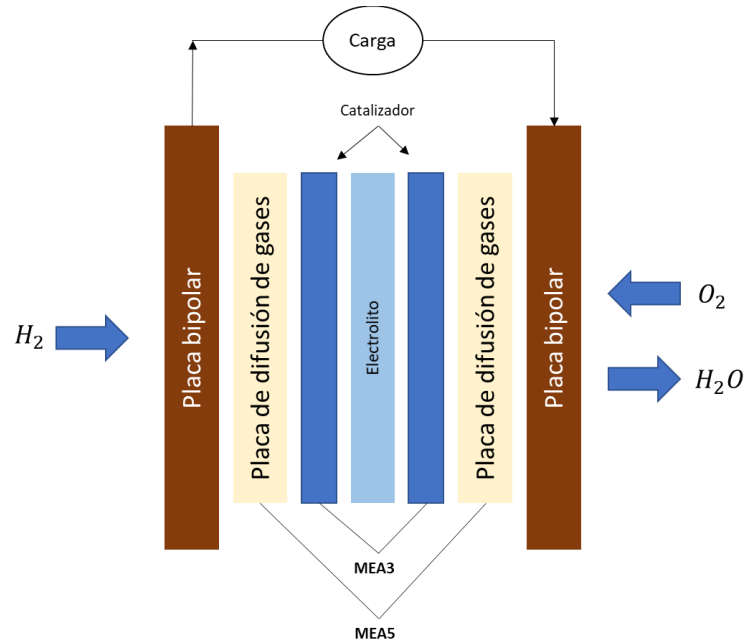


Figura 5-12: Arquitectura de celda

Las capas de difusión de gases (Backing Layers), están situadas una junto al ánodo y otra junto al cátodo. Habitualmente se fabrican en un material poroso de tela de grafito con espesor determinado, de modo que sean capaces de conducir los electrones en su desplazamiento a través del circuito externo.

Estas capas son fundamentales para el funcionamiento de las celdas de combustible, y cumplen básicamente cuatro funciones:

- Facilitar la difusión del gas hasta los electrodos.
- Soportar mecánicamente el conjunto MEA3.
- Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo.

La difusión se refiere al flujo de moléculas gaseosas desde la zona de alta concentración, en el lado exterior de la Backing Layer por donde fluye el gas reactante, hacia la región de menor concentración, el lado interior de la capa de difusión pegada a la capa de los electrodos catalizados donde el gas es consumido en la reacción.

Placas bipolares: Las placas bipolares son los componentes situados en los extremos de una celda, y deben estar fabricadas de un material ligero, fuerte, conductor de electrones e impermeable al gas. Básicamente, estas placas desempeñan dos funciones:

- Proporcionar un canal de flujo al gas reactante.
- Servir de colectores de corriente

La cara de la placa bipolar situada junto a la capa de difusión de gas está dotada de unos canales situados sobre su superficie. Estos canales transportan el gas reactante a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora correspondiente.

Tanto el diseño de estos canales, como su anchura y profundidad tienen un efecto muy importante en la distribución uniforme de los gases sobre la superficie catalizada del MEA, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.

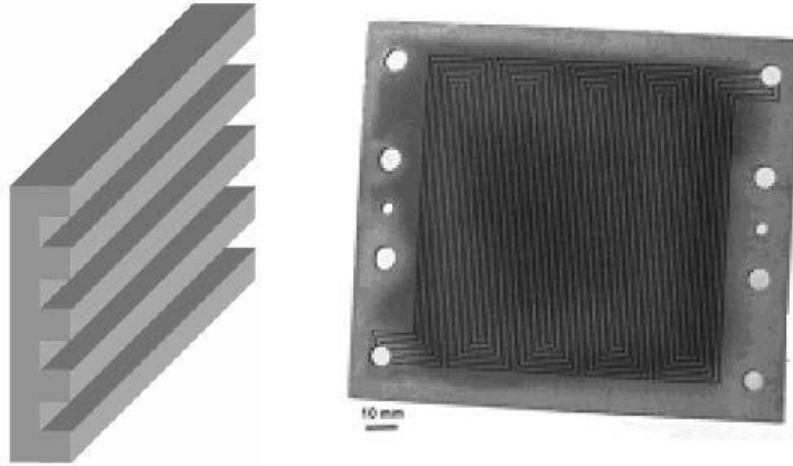


Figura 5-13: Estructura básica (Izq.) y real (Der.) de una placa bipolar.

Actualmente existen numerosos tipos de placas bipolares, pero hay tres de ellas que han demostrado tener una efectividad especial:

- Diseño en Serpentin: Consiste en un camino continuo de principio a fin. Posee ventajas en su fabricación y son bastante fiables, pero una obstrucción podría bloquear el paso de gases a lo largo de la superficie. Debido a la longitud que tienen que recorrer los gases, se producen caídas de presión, por lo que se suelen utilizar varios canales paralelos como diseño alternativo.
- Diseño en Paralelo: Asegura una mejor distribución y menores caídas de presión. El problema de esta configuración es que cualquier obstrucción haría que el gas que circula por su interior se redistribuya por el resto de las canales, dejando sin utilizar una parte del catalizador del electrodo correspondiente.
- Diseño Interdigital: Permite el flujo de los gases reactantes de manera paralela a la superficie del electrodo. Por lo general, los canales no son continuos desde la entrada hasta la salida, lo cual resulta beneficioso, ya que el gas que penetra en ellos está sometido a presión y se ve forzado a atravesar las superficies porosas de los electrodos catalizados.

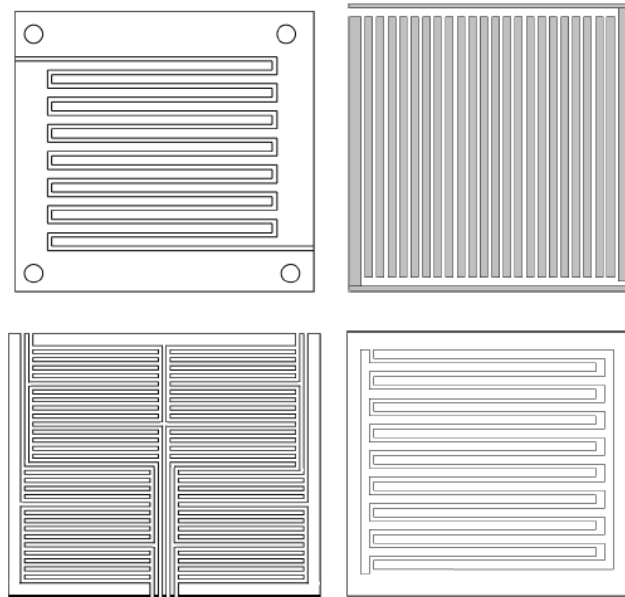


Figura 5-14: Placa bipolar con diseño serpentin (sup. izq.), paralelo (sup. der.) e interdigital (inf.).

Placas colectoras (Electrodo): Los electrodos suelen ser porosos, para permitir la difusión gaseosa (aunque existen algunos no porosos). De esta forma, puede establecerse un buen contacto entre las tres fases que participan en la reacción (la sólida del electrodo, la gaseosa del combustible y la líquida o sólida del electrolito). Las funciones principales de los electrodos son:

- Conducir o desalojar los iones de la interfase ternaria.
- Asegurar que los reactivos gaseosos se distribuyan uniformemente en el electrolito.
- Asegurar que los productos de la reacción se llevan de forma eficiente hacia la fase gaseosa.

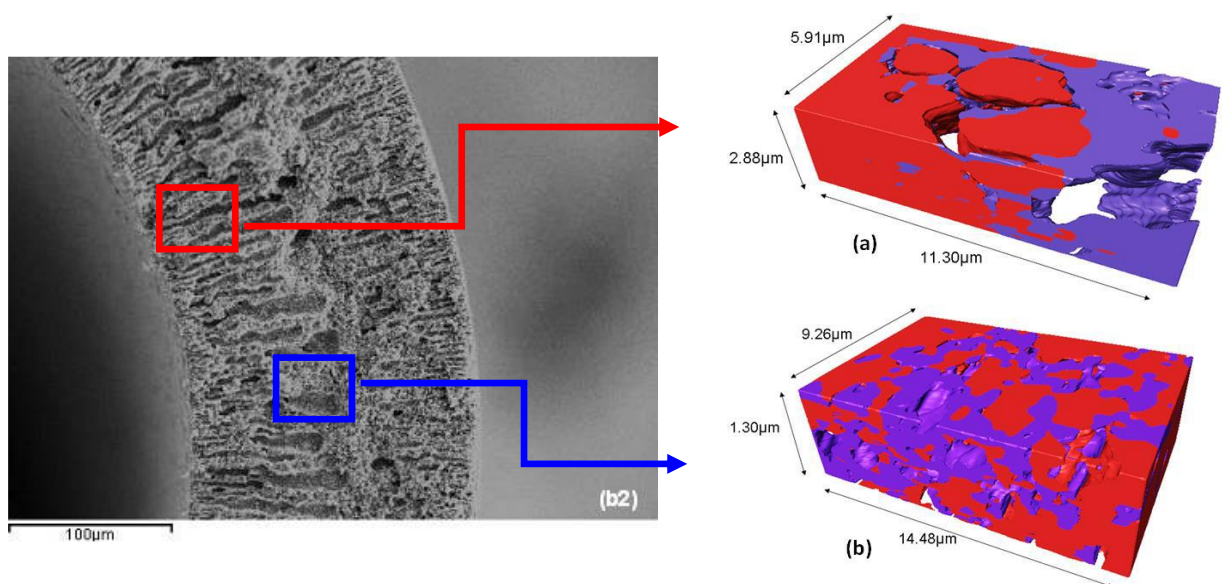


Figura 5-15: Frontera de triple fase (FTF)

Dado que las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de los electrodos, estos deben estar dotados con buena estabilidad química y para soportar la actividad catalítica necesaria para llevar adelante la reacción.

5.3.2 Apilamientos de celdas (Fuel Cell Stack)

Dado que la diferencia de potencial generada por una única pila de combustible es pequeña (0.7 voltios aproximadamente), en la práctica se combinan varias en serie para conseguir el voltaje de salida adecuado a la aplicación deseada.

Para evitar en la medida de lo posible un aumento del precio y del peso del dispositivo, las celdas elementales se unen entre sí mediante las placas bipolares, de manera que se utiliza una sola placa con doble canalización entre cada una de las superficies activas. En cuanto a los diseños de apilamiento existen varias configuraciones. Una de ellas y la más difundida es la conexión vertical, donde una sola placa bipolar conductora está en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente, dejando de este modo ambas celdas conectadas en serie. Esta configuración aporta pérdidas eléctricas mínimas al total del sistema.

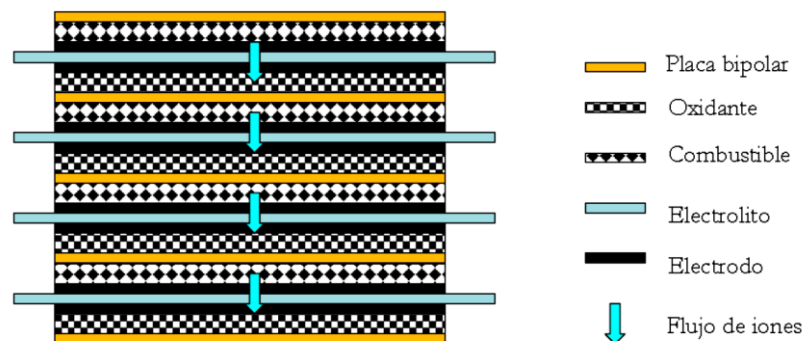


Figura 5-16: Interconexión vertical.

Un sistema alternativo al de la conexión vertical de celdas independientes, es la conexión lateral. Mientras que la conexión vertical es adecuada para sistemas que demandan gran cantidad de potencia, la conexión lateral (también llamada horizontal), es más apropiada para aplicaciones portátiles tales como notebooks, celulares, entre otros.

Luego también encontramos la configuración denominada "de bandas", en la que el cátodo de una celda está conectado eléctricamente al ánodo de la adyacente, rodeando o atravesando el electrolito. La principal dificultad de esta configuración está en la propia conexión. Si la interconexión se realiza rodeando el electrolito por su perímetro, se hace

necesario utilizar conductores más largos, lo que aumenta las pérdidas resistivas. Aunque las pérdidas por conducción eléctrica pueden considerarse despreciables frente a las iónicas, esto no es aplicable en las celdas de baja densidad de potencia, por lo que el aumento de longitud de los conductores eléctricos disminuye enormemente la flexibilidad de este tipo de sistemas. Por otra parte, si se realiza la conexión a través de la propia membrana polimérica, se pueden producir enormes pérdidas por fugas de combustible.

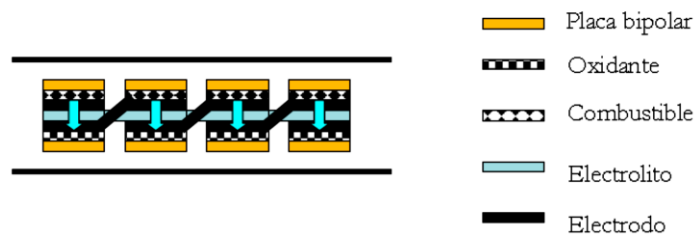


Figura 5-17: Interconexión de bandas.

A raíz de los problemas experimentados por esta configuración, surge una nueva propuesta llamada conexión en “zigzag”, en la que la orientación de cada célula se invierte en orden par. Es decir, el ánodo de la primera célula se conecta al ánodo de la segunda, con lo que dicha célula tiene que invertir su orientación a fin de conseguir que la conexión eléctrica se lleve a cabo al mismo nivel.

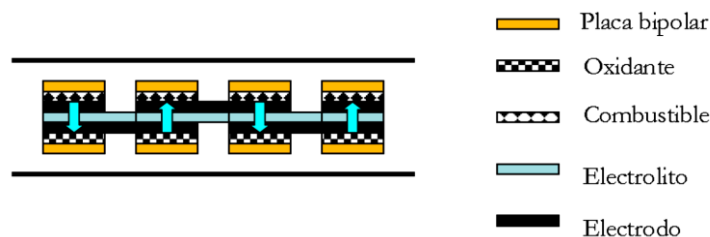


Figura 5-18: Interconexión lateral en zigzag.

Por otra parte, debido a que el comportamiento de la celda depende del flujo de los gases reactantes, resulta de suma importancia mantener una distribución uniforme de estos. La uniformidad en la distribución de gases se consigue alimentando cada célula del apilamiento en paralelo, mediante colectores múltiples que pueden ser externos o internos.

Las dos configuraciones más difundidas para distribuir los gases reactantes a cada celda del apilamiento son las siguientes:

- Forma en “U”, también llamado “De flujo Inverso”. El gas entrante circula en sentido contrario al del gas saliente.

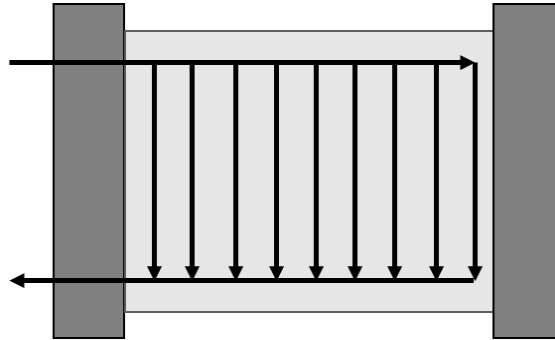


Figura 5-19: Configuración de flujo inverso.

- Forma en “Z”, también llamado “De flujo Paralelo”. El gas entrante circula en el mismo sentido que el gas saliente.

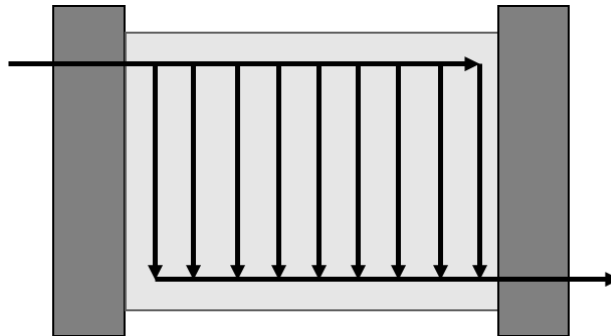


Figura 5-20: Configuración de flujo paralelo.

En ambos casos se deben tener en cuenta factores tales como la estructura de los canales, el tamaño, número de canales, profundidad y relación entre área de canal y área activa de los electrodos. El área y la forma de estos canales de flujo es importante porque determinan la velocidad a la que circulan los gases y el tipo de flujo (laminar o turbulento). Las caídas de presión de los gases reactivos deben determinarse experimentalmente para cada diseño de apilamiento y se deben fundamentalmente a pérdidas por rozamiento en las “tes” y en los “codos” de los canales, ya que obligan al fluido a cambiar bruscamente de dirección.

5.3.3 Sistemas basados en celdas de combustibles

Un sistema basado en celdas de combustible tiene como componente principal la propia celda de combustible, sin embargo, debe incluir otros subsistemas y componentes, conocidos como balance de planta (balance of plant o BOP). Existe una gran variedad de configuraciones para este tipo de sistemas. En efecto, la composición y disposición

precisa de los elementos del BOP depende en gran medida del tipo de celda de combustible, de la temperatura de operación, del combustible elegido y de la aplicación para la que se utilice.

Generalmente estos subsistemas se pueden dividir en cinco grupos principales que forman el BOP:

- Subsistema de oxigenación: Es el encargado de entregar el aire/oxígeno con las condiciones idóneas para que se dé la reacción de oxidación.
- Subsistema de combustible: Es el encargado de suministrar hidrógeno con las condiciones idóneas para que se dé adecuadamente la reacción de reducción.
- Subsistema de refrigeración: Es el encargado de eliminar el calor producido en el stack, mantener la temperatura de operación óptima y eliminar el agua que se puede producir en la reacción.
- Subsistema eléctrico: Es el encargado de conectar la carga y evacuar la potencia eléctrica generada por la celda.
- Subsistema de control: Es el encargado de procesar la información de los sensores y controlar los actuadores.

Para el diseño del BoP es importante optimizar los diferentes subsistemas, ya que por ejemplo un sobredimensionado puede dar lugar a pérdidas residuales, y un aumento del peso, del volumen y del nivel del ruido.

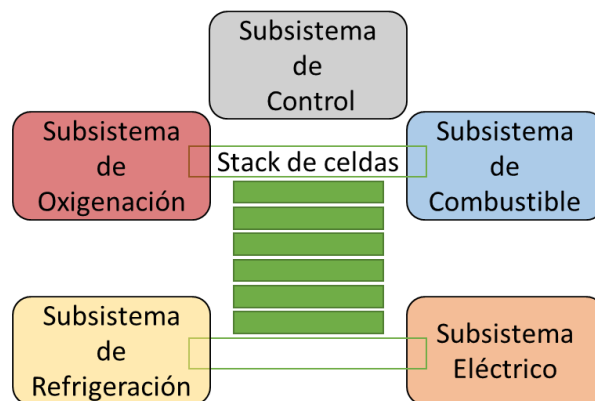


Figura 5-21: Subsistemas que conforman el BOP.

Con respecto al subsistema de combustible, cabe destacar que actualmente existen dos configuraciones: un modo de operación en el que no hay recirculación del combustible; es decir, sin salida de hidrógeno en el ánodo (DEA) y un modo de operación en el que el combustible tiene recirculación; es decir el combustible excedente de la reacción vuelve de forma continuada al ánodo (FTA).

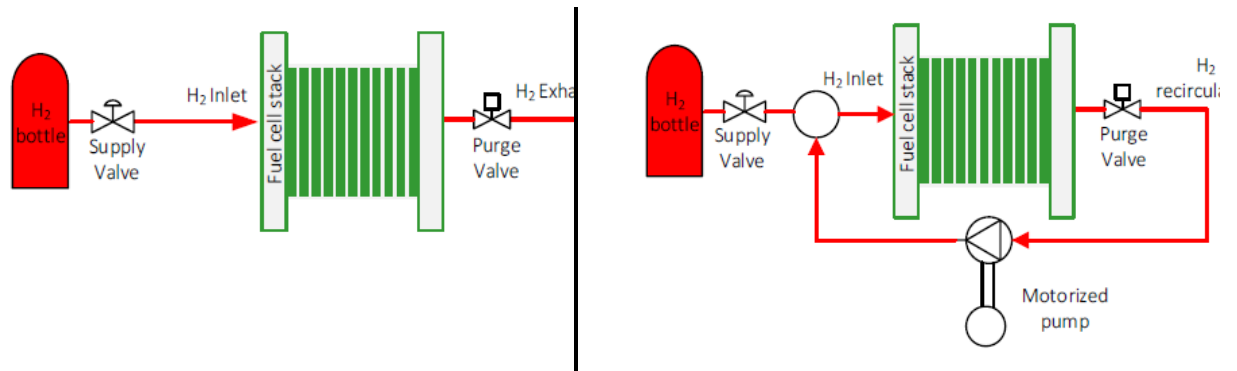


Figura 5-22: Subsistema de combustible en modo DEA (Izq.) y FTA (Der.).

Como podemos ver en la figura anterior, el subsistema de combustible en DEA requiere menos componentes auxiliares que el subsistema tradicional FTA.

Por su parte, el subsistema eléctrico incluye una batería eléctrica necesaria para poder arrancar la pila y poder estabilizar la corriente continua que vamos a tener en la instalación. Posteriormente y de cara a poder entregar al consumidor una corriente alterna a la tensión adecuada, se introduce en el sistema un convertidor CC/CA. Por último, también se necesita un conmutador con el fin de poder desconectar la pila de combustible para apagarla/desconectarla cuando se precise.

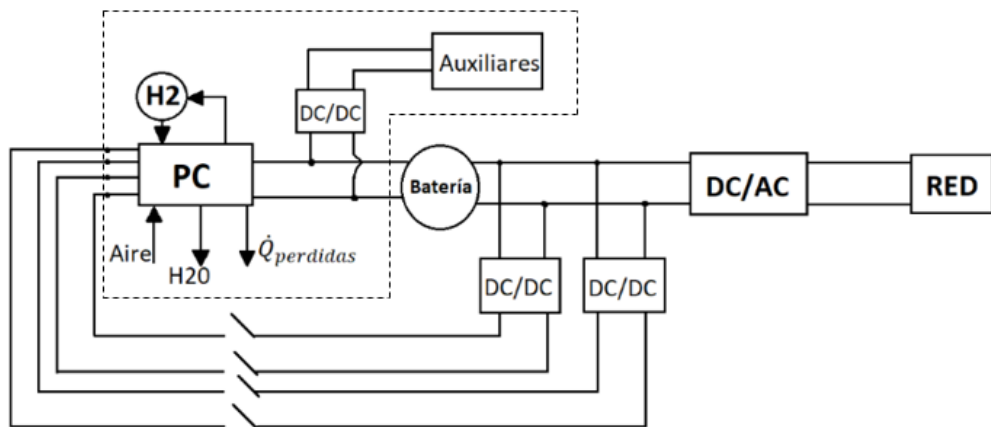


Figura 5-23: Subsistema eléctrico en esquema BoP.

El sistema de refrigeración, como bien se mencionó anteriormente, tiene la misión de extraer y disipar el calor resultante producido en las reacciones electroquímicas de las celdas. También ayudan a elevar la temperatura durante su arranque. Están formados por materiales conductores con un sistema de canales, los cuales permiten el paso gases o líquidos encargados de percibir el calor y llevarlo al exterior.

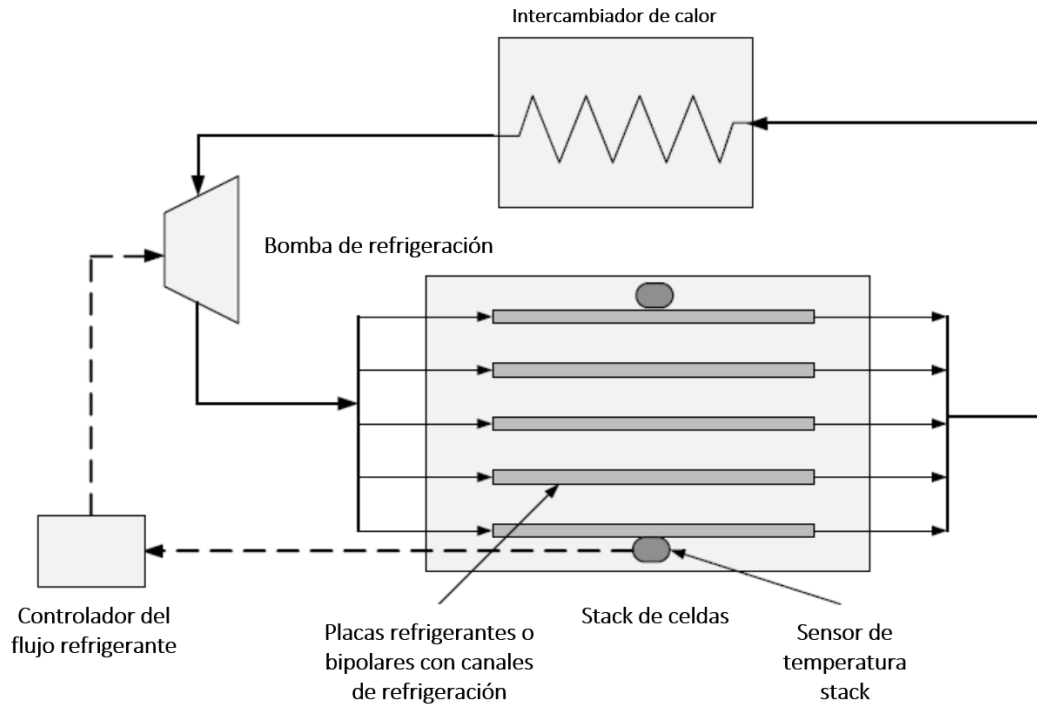


Figura 5-24: Gestión del calor en Stack de celdas.

Finalmente, nos encontramos con distintos problemas de control que deben resolverse para lograr una correcta operación del sistema. La respuesta temporal de la reacción electroquímica que tiene lugar en la celda de combustible es muy rápida. Sin embargo, la respuesta temporal de la potencia generada por una pila de combustible está limitada por el flujo de aire y de combustible, la regulación de la presión, la gestión del agua y el calor. Cuando se conecta una carga a la pila de combustible el sistema de control debe mantener la temperatura óptima, la hidratación de la membrana (en mayor o menor medida, según el tipo de celda) y la presión parcial de los gases a ambos lados de la membrana para evitar la degradación del voltaje y por lo tanto una reducción en la eficiencia, además de asegurar la vida útil de la celda. Estos parámetros críticos de la pila deben ser controlados para un amplio rango de potencias, con una serie de actuadores tales como válvulas, bombas, compresores, expansores, ventiladores, humidificadores y condensadores.

Los principales aspectos que considerar para garantizar el funcionamiento óptimo y seguro del equipamiento son:

- Control de temperatura (stack y line-heaters):
 - Ecuaciones de balance térmico del Stack
 - Dinámica térmica asociada a los gases
 - Alarmas de alta temperatura

- Control de humidificación:
 - Inyectores de vapor
 - Botellas de agua
- Control de presión ánodo-cátodo:
 - Tracking $p_{an} - p_{ca}$
 - Purgas periódicas del cátodo
 - Alarmas y detección de fallas
- Control de oxigenación:
 - Optimización del rendimiento energético del sistema
 - Evitar la inanición del cátodo (estequiometría de $O_2 > 1$)

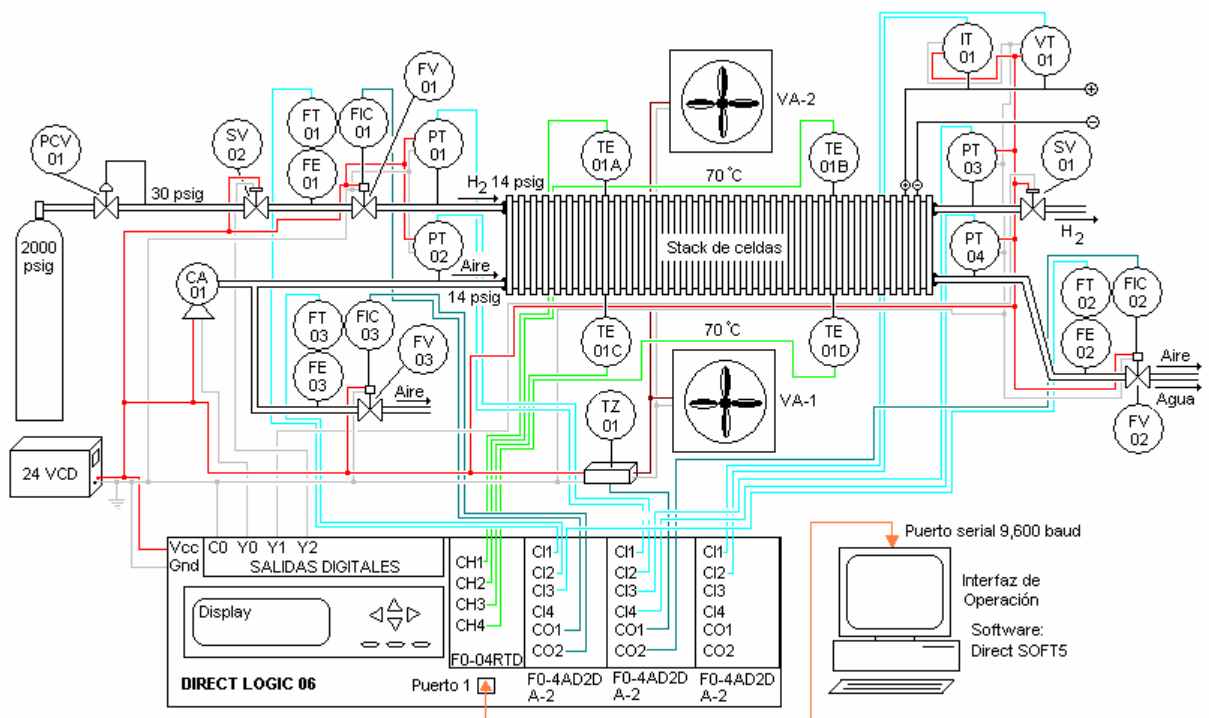


Figura 5-25: Ejemplo de sistema de control para un Stack de celdas.

5.4 Comportamiento de las celdas de combustible

5.4.1 Función de Gibbs y potencial de Nerst

En esta sección se describen las relaciones químicas y termodinámicas que gobiernan las celdas de combustible y cómo las condiciones de operación afectan su desempeño. Un primer paso lógico para comprender el funcionamiento de una pila de combustible es definir su rendimiento ideal.

Luego, una vez determinado el rendimiento ideal, las pérdidas que surgen de un comportamiento no ideal se pueden calcular y deducir del rendimiento ideal para describir la operación real.

El trabajo eléctrico máximo (W_{el}) que se puede obtener en una celda de combustible que opera a temperatura y presión constantes viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE$$

Donde n es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday y E es el potencial ideal de la celda (Potencial de Nernst). Dicho potencial también es conocido como fuerza electromotriz y es el que se obtiene en condiciones de circuito abierto, es decir, en ausencia de corriente eléctrica.

Es usual encontrar la energía libre de reacción, o bien, los datos necesarios para calcularla, (como entalpías y entropías) tabulados para el estado estándar de $T=298,15$ K y $P = 1$ atm. Dicha energía de reacción en el estado estándar se denota como ΔG^0 . Para una reacción que no ocurra en estas condiciones estándar se puede escribir:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Donde Q es el cociente de reacción. Luego, dividiendo la ecuación anterior entre nF obtenemos la denominada Ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Donde E^0 es conocido como el potencial estándar de celda, que no es más que lo surge del cociente entre energía estándar de reacción de Gibbs nF . Por otra parte, Q puede obtenerse a partir de las presiones de los reactivos y productos:

$$Q = \frac{\prod(\text{Presiones parciales de los productos})^{v_j}}{\prod(\text{Presiones parciales de los reactivos})^{v_i}}$$

Siendo v_j y v_i os coeficientes estequiométricos de la reacción química. Por lo que el potencial de Nernst en este caso será:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (\text{Presiones parciales de los productos})^{v_j}}{\prod (\text{Presiones parciales de los reactivos})^{v_i}}$$

Para la reacción general de una celda, el potencial de salida aumenta con un incremento en la presión parcial (concentración) de los reactivos y una disminución en la presión parcial de los productos.

5.4.2 Comportamiento ideal

El potencial estándar ideal (E_0) a 298K para una celda de combustible en la que reaccionan H_2 y O_2 es de 1,229 voltios con producto de agua líquida o 1,18 voltios con producto de agua gaseosa. La diferencia entre 1,229 voltios y 1,18 voltios representa el cambio de energía libre de Gibbs de la vaporización del agua en condiciones estándar. La figura siguiente muestra la relación de E con la temperatura de la celda. Debido a que la misma muestra el potencial de las celdas de mayores temperaturas, el potencial ideal corresponde a una reacción en la que el producto de agua está en estado gaseoso (es decir, E_0 es 1,18 voltios).

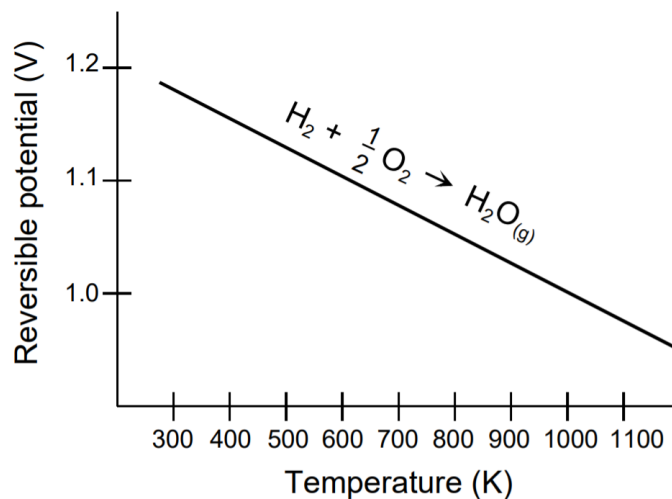


Figura 5-26: Potencial ideal de las celdas de combustible que utilizan H_2/O_2 en función de la temperatura.

El voltaje de circuito abierto de una pila de combustible también está fuertemente influenciado por las concentraciones de reactivo.

El potencial ideal máximo ocurre cuando los reactivos en el ánodo y el cátodo son puros. En un sistema alimentado por aire o si la alimentación al ánodo no es hidrógeno seco puro, el potencial de la celda se reducirá. Del mismo modo, la concentración de reactivos

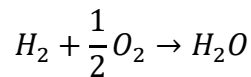
a la salida de la celda será menor que a la entrada. Esta reducción en la presión parcial conduce a una corrección de Nernst que reduce el voltaje de circuito abierto localmente, a menudo hasta 250 mV en celdas de temperatura más alta. Esto impacta significativamente en el voltaje de funcionamiento de la celda alcanzable y, en consecuencia, en la eficiencia del sistema, especialmente en las celdas de combustible de temperatura más alta.

5.4.3 Rendimiento de la celda

El rendimiento o la eficiencia ideal en una celda de combustible viene dada por el cociente entre la energía eléctrica obtenida en el caso de que la corriente eléctrica sea ínfima, $W_{elec,ideal}$ o lo que es equivalente $\Delta G_{reac,ideal}$ y la energía química puesta en juego ΔH_{reac} podemos escribirlo como:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G_{reac}}{\Delta H_{reac}}$$

Como ejemplo, puede hacerse el cálculo del rendimiento ideal en condiciones estándar ($T=298,15$ K y $P = 1$ atm), η_{ideal}^0 , para una celda basada en la reacción de hidrógeno con oxígeno:



Donde el agua producida es líquida y resultando:

$$\Delta G_{reac} = 237,1 \frac{kJ}{mol} \qquad \Delta H_{reac} = 285,8 \frac{kJ}{mol}$$

Resultando:

$$\eta_{ideal}^0 = 0,83$$

La eficiencia de una celda de combustible real a menudo se expresa en términos de la relación entre el voltaje ideal y el voltaje real (con el que opera la pila de combustible), siendo este último menor que el primero debido a las pérdidas óhmicas y a las asociadas con mecanismos de polarización dentro de la pila. De esta manera tenemos:

$$\eta = \frac{\Delta W_{elec}}{\Delta H_{reac}} = \frac{V_{real} \cdot I \cdot t}{V_{ideal} \cdot I \cdot t} \eta_{ideal}^0 = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \eta_{ideal}^0$$

Con V_{real} , el voltaje medido entre los electrodos en condiciones reales de funcionamiento, e I , la intensidad de corriente que circula por el circuito externo. En esta expresión se ha supuesto que el combustible se convierte completamente en la celda

de combustible, como es común en la mayoría de los tipos de motores térmicos. Sin embargo, en las celdas, el combustible normalmente no se convierte por completo. Para llegar a la eficiencia neta de la celda, la eficiencia del voltaje debe multiplicarse por la utilización de combustible.

5.4.4 Balance de energía

El balance de energía alrededor de la celda de combustible se basa en los procesos de absorción / liberación de energía (por ejemplo, energía producida, reacciones, pérdida de calor) que ocurren en la celda. Como resultado, el balance de energía varía para los diferentes tipos de células debido a las diferencias en las reacciones que ocurren según el tipo de célula.

En general, el balance de energía de la celda establece que el flujo de entalpía de los reactivos que ingresan 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 procesos físicos y químicos dentro de la celda
- La potencia de CC de salida de la celda
- La pérdida de calor de la celda a su entorno

Un balance de energía típico conociendo la composición del reactivo, determina la temperatura de salida de las celdas, las temperaturas de la corriente de alimentación, la utilización de H_2 y O_2 , la potencia esperada y el porcentaje de pérdidas por calor.

5.4.5 Comportamiento real

Como bien se mencionaban anteriormente, los comportamientos ideales se basan en el funcionamiento a circuito abierto, luego cuando el circuito se cierra y la corriente empieza a fluir aparecen pérdidas de potencial relacionadas con la conducción de carga dentro del electrolito y con fenómenos de polarización. Como consecuencia, la diferencia de potencial que se mide entre los electrodos es menor que la ideal (potencial de Nernst) calculada.

Los múltiples fenómenos que contribuyen a las pérdidas irreversibles en las celdas son:

- **Pérdidas relacionadas con la activación:** Estas se derivan de la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos. Estas pérdidas dependen de las reacciones en cuestión, el material y la microestructura del electrocatalizador, las actividades de los reactivos y, débilmente, de la densidad de la corriente.

- **Pérdidas óhmicas:** Son causadas por la resistencia iónica en el electrolito, la resistencia eléctrica en los electrodos, los colectores e interconexiones de corriente y las resistencias de contacto. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente, dependen de la selección de materiales y la geometría de la pila, y de la temperatura.
- **Pérdidas por concentración:** Estas son el resultado de las tasas de limitación de transporte de masa de los reactivos y dependen en gran medida de la densidad de la corriente, la actividad del reactivo y la estructura del electrodo.

En el diagrama V-I, especialmente para celdas de baja temperatura de operación, podemos distinguir los efectos de los tres tipos de pérdidas enunciados. Esta curva que se describe se denomina “curva de polarización” y se muestra a continuación.

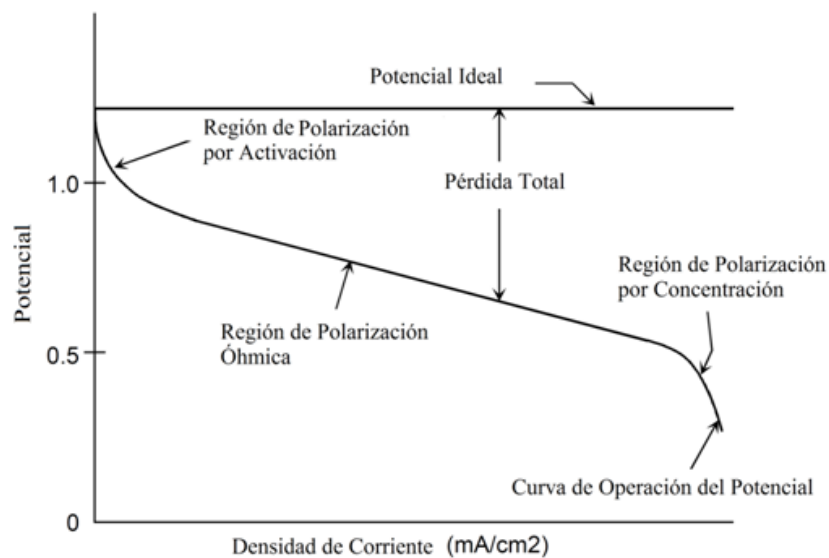


Figura 5-27: Curva de polarización.

En las celdas de combustible de alta temperatura, las pérdidas relacionadas con la activación son a menudo mucho menos significativas y, por tanto, la parte cóncava característica de la curva V-I es difícil de distinguir. Además, como las pérdidas relacionadas con el transporte juegan un papel más importante, la parte convexa de la curva a menudo se extiende más hacia la izquierda.

Aunque es tentador caracterizar todas las pérdidas en la celda como una resistencia equivalente, solo las pérdidas óhmicas realmente se comportan de esa manera, por definición. La pérdida óhmica depende solo de la geometría de la celda, los materiales utilizados y la temperatura de funcionamiento. Las otras pérdidas dependen en gran medida de las concentraciones de reactivo (y, por lo tanto, de la utilización de

combustible) y, por lo tanto, cambian dependiendo del tipo de celdas. Los intentos de incluir estos tipos de polarización en la resistencia de la celda a menudo conducen a confusión y malas interpretaciones.

A continuación, se muestra con mayor detalle los tres tipos de pérdidas citados.

Perdidas por activación: Este tipo de pérdidas son causadas por una cinética lenta del electrodo. Para que las reacciones electroquímicas comiencen, al igual que en las reacciones químicas comunes, los reactivos deben superar la energía de activación. En realidad, en los electrodos no ocurre una sola reacción sino varias, cada una de ellas con su propia velocidad y energía de activación. Así, las pérdidas por activación son el resultado de las pérdidas debidas a cada una de estas reacciones sucesivas.

Las pérdidas por activación se expresan matemáticamente mediante la ecuación de Tafel:

$$\Delta E_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) = a + b \ln(i)$$

Siendo:

R = constante de los gases ideales medida en J/molK

T = temperatura de operación en K

α = coeficiente de transporte de electrones (adimensional)

n = número de electrones por molécula (adimensional)

F = constante de Faraday en C/mol

i = corriente generada en A

i_0 = corriente de intercambio (depende del tipo de material), medida en A

Donde:

$$i_0 = \frac{2 F k (p_{H_2} + p_{O_2})}{R h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Siendo:

p_{H_2} = Presión parcial de hidrógeno

p_{O_2} = Presión parcial de oxígeno

h = Constante de Planck

ΔG = Tamaño de la barrera de activación entre el reactivo y el estado de activación.

Luego, tenemos que $a = (-RT/\alpha nF) \log i_o$ y $b = RT/\alpha nF$. El término b se denomina pendiente de Tafel y representa la pendiente de la gráfica de ΔE_{act} en función de $\log(i)$.

Los factores que pueden reducir las pérdidas por activación son:

- Incremento de la temperatura de operación.
- Catalizadores efectivos.
- Uso de oxígeno puro como agente oxidante en vez de aire.
- Incremento de la concentración de los reactivos.
- Presiones de operación más altas.

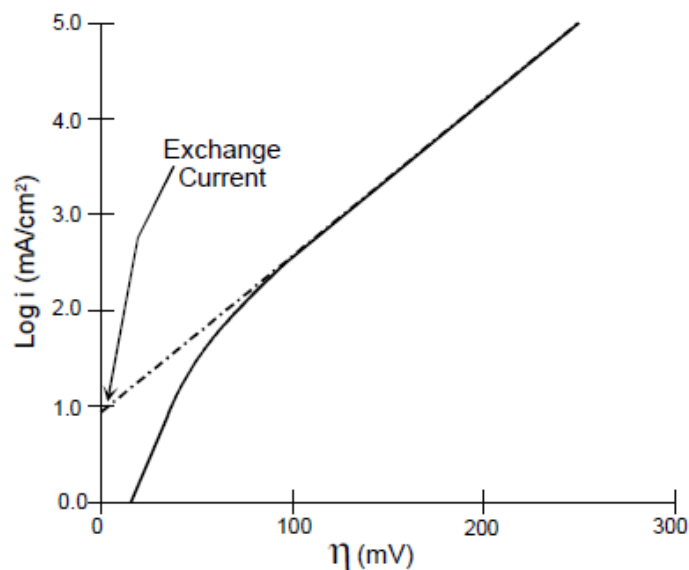


Figura 5-28: Ejemplo de representación de la ecuación de Tafel.

Perdidas óhmicas: se deben a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones que viajan a través del electrodo. Los electrodos y el electrolito suelen ser materiales fundamentalmente óhmicos, es decir, materiales en los que predomina el comportamiento lineal de la tensión frente a la intensidad de corriente. Por tanto, las pérdidas óhmicas se pueden expresar a través de la ley de Ohm:

$$\Delta E_{ohm} = RI$$

Donde I es la corriente que fluye a través de la pila y R es la resistencia total:

$$R = R_{electrodos} + R_{ionica} + R_{contacto}$$

Los factores que reducen las pérdidas óhmicas son:

- Utilizar electrodos fabricados con un material de alta conductividad eléctrica.
- Realizar un buen diseño estructural, minimizando los caminos de paso de corriente.
- Uso de membranas iónicas delgadas.

Perdidas por concentración: cuando el transporte de masas ocurre a velocidad finita en el electrodo se limita la entrada de gas reactivo y la correcta evacuación de los productos, por ello, a menudo ocurre que el gas del interior se consume, diluyéndose en los productos. Como consecuencia, se crea un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y las entradas de suministro, que contribuye negativamente al potencial de salida.

$$\Delta E_{con} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_L}{I_L - I} \right)$$

La tasa de transporte de masa hacia la superficie de un electrodo se puede describir a través de la ley de difusión de Fick:

$$I = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de los reactivos, C_B su concentración máxima, C_S su concentración en la superficie y δ , es el espesor de la capa de difusión.

El valor máximo de la tasa indica la velocidad límite con la que el reactivo puede suministrarse al electrodo y esto ocurre cuando $C_S = 0$. Resultando:

$$I_L = \frac{nFD C_B}{\delta}$$

Este tipo de pérdidas puede reducirse a partir de:

- Depurar con frecuencia el contenido de agua en el cátodo para que los gases puedan difundirse adecuadamente.
- Incrementar la temperatura de operación para que el agua acumulada se evapore y se reduzca así, el bloqueo de los gases que se suministran.

5.4.6 Variables que afectan al funcionamiento

Como se mencionó anteriormente, la tensión de salida y el comportamiento de estos dispositivos se ve afectada por las condiciones de operación (temperatura, presión, composición del gas, aprovechamiento de reactivos, densidad de corriente), por el diseño de la pila y por otros factores (impurezas, durabilidad del dispositivo) que hacen que se aleje del valor ideal calculado. A continuación, se proporciona una noción básica sobre el efecto que tiene algunos parámetros operativos.

Densidad de corriente: Los efectos sobre el rendimiento del aumento de la densidad de corriente se abordaron en la sección anterior. En la figura que se muestra a

continuación se puede observar cómo estas pérdidas afectan a la forma de la característica de voltaje-corriente de la celda.

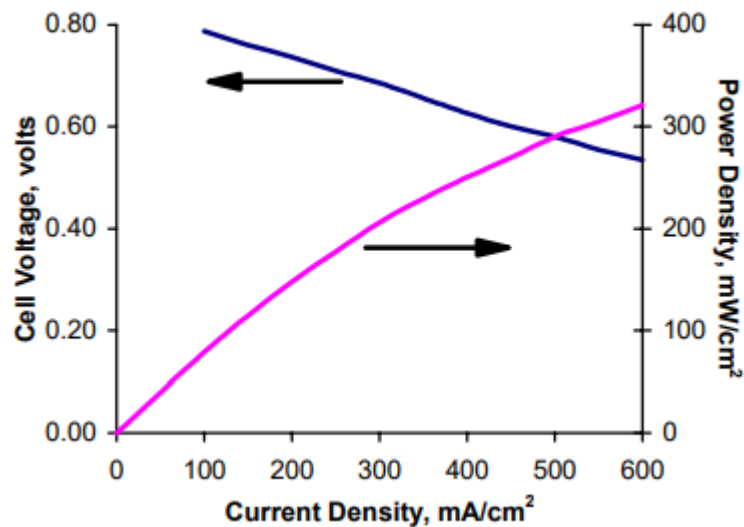


Figura 5-29: Relación Voltaje/Potencia

Inicialmente, a medida que se extrae corriente, la cinética lenta (pérdidas de activación) provoca una disminución en el voltaje de la celda. A altas densidades de corriente, existe una incapacidad para difundir suficientes reactivos a los sitios de reacción (pérdidas de concentración) por lo que la célula experimenta una fuerte disminución del rendimiento debido a la inanición de reactivos.

La Figura 5-29 presenta una primera estimación para la elección del punto de operación. Parecería lógico diseñar la celda para que funcione a la máxima densidad de potencia que alcanza su punto máximo a una densidad de corriente más alta (a la derecha de la figura). Sin embargo, la operación a densidades de potencia más altas significará una operación a voltajes de celda más bajos o una eficiencia de celda más baja. Establecer la operación cerca de la densidad de potencia máxima puede causar inestabilidad en el control. Es una práctica habitual operar la celda en el lado izquierdo del pico de densidad de potencia y en un punto que produzca un compromiso entre el bajo costo operativo y bajo costo de capital.

Es interesante observar que la característica resultante proporciona a la celda de combustible un beneficio que es único entre otras tecnologías de conversión de energía: la eficiencia de la celda de combustible aumenta en condiciones de carga parcial. Aunque otros componentes dentro del sistema de celda de combustible operan con eficiencias de componentes más bajas a medida que se reduce la carga del sistema, la

combinación de una mayor eficiencia de la celda de combustible y una menor eficiencia de los componentes de soporte puede resultar en una curva de eficiencia total lo suficientemente plana a medida que se reduce la carga.

Temperatura y presión: el efecto de la temperatura y la presión sobre el potencial ideal (E) de una celda de combustible se puede analizar sobre los cambios en la energía libre de Gibbs con la temperatura y la presión.

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}; \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF};$$

Debido a que el cambio de entropía para la reacción H_2/O_2 es negativo, el potencial reversible de la celda disminuye con un aumento de temperatura (en $0,84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$, asumiendo que el producto de reacción es agua líquida). Para la misma reacción, el cambio de volumen es positivo; por lo tanto, el potencial reversible aumenta con un aumento de presión (con la raíz cuadrada de la presión, asumiendo que la presión es igual en ambos electrodos).

Sin embargo, la temperatura tiene un fuerte impacto en varios otros factores:

- Velocidades de reacción de los electrodos. Normalmente, las reacciones de los electrodos siguen el comportamiento de Arrhenius. Como consecuencia, estas pérdidas disminuyen exponencialmente con el aumento de la temperatura, por lo general más que compensar la reducción del potencial ideal. Cuanto mayor sea la energía de activación (y, por tanto, normalmente las pérdidas), mayor será el impacto de la temperatura. El impacto de la presión total depende de la presión de los pasos de reacción que limitan la velocidad.
- Pérdidas óhmicas. El impacto de la temperatura en la resistencia de la celda es diferente para diferentes materiales. Para los metales, la resistencia generalmente aumenta con la temperatura, mientras que, para los cerámicos conductores disminuye exponencialmente (forma de Arrhenius).
- En los electrolitos acuosos, el impacto es limitado, aunque las altas temperaturas pueden provocar la deshidratación del electrolito (por ejemplo, PEFC) y la pérdida de conductividad. Como regla general, para las celdas de alta temperatura, el efecto neto es una reducción significativa de la resistencia, mientras que para las celdas de baja temperatura el impacto sobre el rango operativo es limitado.

Los procesos de transporte masico no se ven muy afectados por los cambios de temperatura dentro de los rangos típicos de temperatura y presión de funcionamiento de la mayoría de los tipos de pilas de combustible.

Un aumento de la presión de funcionamiento tiene varios efectos beneficiosos sobre el rendimiento de la pila de combustible porque la presión parcial del reactivo, la solubilidad del gas y las velocidades de transferencia de masa son más altas. Además, la pérdida de electrolito por evaporación se reduce a presiones de funcionamiento más altas. El aumento de la presión también tiende a aumentar la eficiencia del sistema. Sin embargo, existen compromisos como tuberías más gruesas y gastos adicionales de presurización.

Utilidad de los reactivos y composición de los gases: La utilización de reactivos y la composición del gas tienen un impacto importante en la eficiencia de la celda de combustible. A partir de las ecuaciones de Nernst se puede observar que los gases combustibles y oxidantes que contienen presiones parciales más altas de reactivos electroquímicos producen un voltaje de celda más alto. La utilización (U) se refiere a la fracción del combustible u oxidante total introducido en una celda de combustible que reacciona electroquímicamente. Dependiendo del tipo de celda en cuestión, esta podrá ser más fácil o difícil de obtener, como así también en el caso de contar con más de un reactivo, se deberá concentrar en el limitante.

Los cambios en la composición del gas entre la entrada y la salida de una pila de combustible, provocados por la reacción electroquímica, también afectan al desempeño de las celdas, provocando, en este caso, una reducción de los voltajes de la celda. Esta reducción surge porque el voltaje de la celda se ajusta al potencial de electrodo más bajo dado por la ecuación de Nernst para las diversas composiciones de gas a la salida de las cámaras de ánodo y cátodo. Debido a que los electrodos suelen ser buenos conductores electrónicos y superficies equipotenciales, el voltaje de la celda no puede exceder el valor mínimo (local) del potencial de Nernst. En el caso de una celda de combustible con el flujo de combustible y oxidante en la misma dirección, el potencial de Nernst mínimo ocurre en la salida de la celda. Cuando los flujos de gas son contraflujo o flujo cruzado, determinar la ubicación del potencial mínimo no es sencillo.

A modo de ejemplo podemos tomar la MCFC y analizar la influencia del grado de utilización del reactivo en el potencial del electrodo. La ecuación de Nernst se puede expresar en términos de la fracción molar de los gases (X_i) en la salida de la celda de combustible y la presión del gas de la celda, como sigue:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2, catodo} P^{1/2}}{X_{H_2O, anodo} X_{CO_2, catodo}}$$

El potencial reversible de la celda representado se muestra en la figura a continuación y se calcula a partir de las composiciones de equilibrio para la reacción de desplazamiento de gas de agua en la salida de la celda. Un análisis de los datos en la figura indica que un cambio en la utilización del 20% al 80% provocará una disminución en el potencial reversible de aproximadamente 0,158 V. Estos resultados muestran que las MCFC que operan con una alta utilización sufrirán una gran pérdida de voltaje debido a la magnitud del término de Nernst.

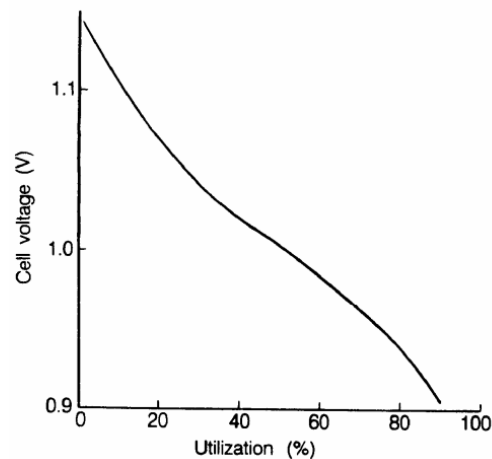


Figura 5-30: Voltaje reversible de celda en función de la utilidad de los reactivos.

5.5 Sistemas de celdas de combustibles

Como vimos en uno de los apartados anteriores, los sistemas de celdas de combustible requieren la integración de varios componentes en un sistema de energía para permitir el funcionamiento con combustibles convencionales, para conectarse a la red eléctrica de CA y, a menudo, para utilizar el calor generado para lograr una alta eficiencia.

5.5.1 Acondicionamiento de energía

Para convertir la energía eléctrica de CC generada por una celda de combustible en energía de CA utilizable para cargas estacionarias, aplicaciones automotrices e interfaces con servicios eléctricos es necesario una tecnología intermedia. En ella se emplean varios “bloques” de conversión de energía, tales como convertidores CC-CC e inversores CC-CA. Dado que el voltaje de CC generado por un stack de celdas varía ampliamente y es de baja magnitud (<50 V para un sistema de 5 a 10 kW, <350 V para un sistema de 300 kW), un convertidor CC-CC elevador es esencial para generar un voltaje regulado de CC más alto (400 V típico para salida de CA de 120/240 V). Luego, un inversor de CC-CA es esencial para proporcionar CA útil a una frecuencia de 60 Hz o 50 Hz. Por último, un filtro de salida conectado al inversor filtra los armónicos de la frecuencia de conmutación y genera una forma de onda sinusoidal de alta calidad.

Hoy en día el acondicionamiento de energía está enfocado a las siguientes aplicaciones:

- Conversión de energía de la celda de combustible para suministrar una carga aislada.
- Conversión de energía de la celda de combustible para suministrar energía de respaldo (UPS) a una carga.
- Conversión de energía de la celda de combustible para suministrar una carga que opera en paralelo con la red local.
- Conversión de energía de la celda de combustible para conectarse directamente a la red local.
- Conversión de energía para aplicaciones de celdas de combustible automotrices.
- Arquitecturas de conversión de energía para un híbrido de turbina y celda de combustible interconectado con la empresa de energía.

Las celdas de combustible suministran solo energía promedio, de esta manera, la potencia máxima debe provenir de alguna otra fuente de energía, como una batería o un supercondensador. Por lo tanto, la unidad de acondicionamiento de energía debe

proporcionar medios para interconectar una batería y también garantizar su mantenimiento de carga.

A continuación, se muestran diagramas de bloques y topologías de circuitos, como así también una breve descripción de las distintas aplicaciones mencionadas anteriormente:

5.5.1.1 Alimentación para carga aislada

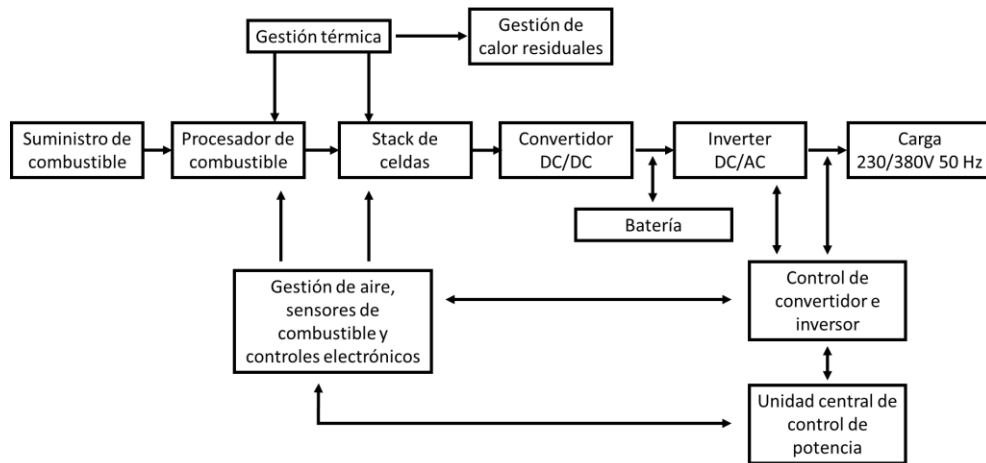


Figura 5-31: Diagrama de bloques para alimentación de carga aislada

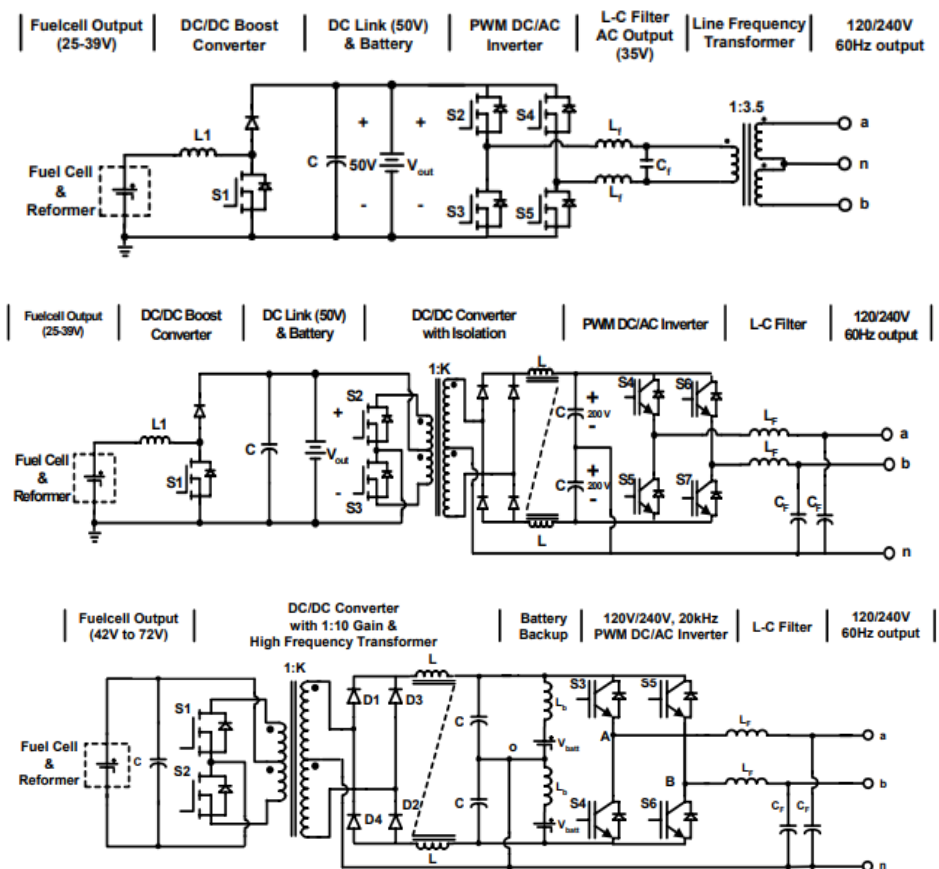


Figura 5-32: Circuitos de acondicionamiento de potencia con transformador de frecuencia de red y de aislamiento de alta frecuencia.

El primer circuito de la Figura 5-32 muestra de la unidad de acondicionamiento de energía con transformador de frecuencia de red. En el mismo, la salida CC de la celda de combustible se convierte en una salida CC regulada (50V) por medio de un simple convertidor elevador DC-DC. La salida del convertidor CC-CC se procesa mediante un inversor CC-CA de modulación de ancho de pulso (PWM) para generar una CA sinusoidal de baja tensión de $\pm 35 V_{rms}$ CA, un transformador de aislamiento de frecuencia de línea con una relación de espiras de 1:3.5 se emplea para generar una salida de CA de 120 V / 240 V. Por último, se conecta una batería de 42 a 48 V a los terminales de salida del convertidor CC-CC para proporcionar energía adicional en los terminales de salida para arranques del motor, etc. Durante el estado estable, el convertidor CC-CC regula su salida a 50 V y la batería funciona en un modo flotante. La celda de combustible y el convertidor CC-CC están clasificados para potencia de estado estable, mientras que la sección del inversor CC-CA está clasificada para suministrar la potencia de arranque del motor. Suponiendo una corriente de arranque del motor de 3 a 5 veces el valor nominal, la clasificación del inversor CC-CA estará en el rango acorde. El convertidor elevador CC-CC funciona en modo de control de corriente. Durante una operación de arranque del motor, el control del modo de corriente entra en saturación y limita la corriente máxima suministrada desde la celda. Durante este tiempo, se utiliza la energía adicional de la batería. Durante el funcionamiento en régimen permanente, la energía de la pila de combustible se utiliza para cargar la batería cuando la carga de salida es baja.

El circuito inmediato inferior representa una unidad de acondicionamiento de energía con transformador de aislamiento de alta frecuencia. La celda de combustible y el primer convertidor CC-CC están clasificados para condiciones de estado estacionario. El segundo convertidor CC-CC, junto con el inversor CC-CA, está clasificado para condiciones de estado estacionario y transitorias. Sin embargo, este enfoque tiene tres etapas de conversión de energía en la ruta del flujo de energía, lo que contribuye a reducir la eficiencia.

Por último, se propone una unidad de acondicionamiento de energía con menos etapas de conversión de energía en serie. En este enfoque, se utiliza un convertidor elevador de tipo push-pull con una ganancia de 1:10 que emplea un transformador de aislamiento de alta frecuencia. La salida del convertidor CC-CC push-pull se establece en 400 V con ± 200 V. La salida del convertidor CC-CC está conectada a dos inversores CC-CA de

voltaje dual de medio puente para obtener una salida de CA de 120/240 V. Es económico instalar una batería de $\pm 200V$ en la salida de la etapa del convertidor CC-CC y regular la salida del convertidor CC-CC push-pull a $\pm 200V$.

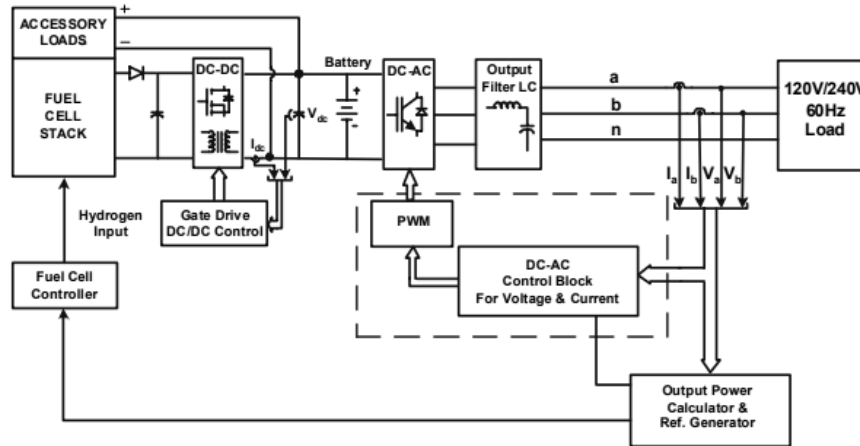


Figura 5-33: Sistema de control para alimentación a una carga aislada

La Figura 5-33 muestra el diagrama de bloques del sistema de control para alimentar una carga. Los bloques de control CC-CC y CC-CA se controlan por separado. La potencia consumida por la carga se calcula primero mediante el bloque generador de señales de referencia, y se generan las señales adecuadas para el inversor CC-CA y el controlador de la celda. El controlador del convertidor CC-CC se encarga de regular el enlace CC y extraer energía de la celda, este bloque tiene los circuitos de protección adecuados y los límites para proteger tanto la celda de combustible como el enlace de CC contra sobrecorriente y sobrevoltaje, respectivamente. Las cargas de los accesorios de la celda se alimentan a través del enlace de CC. La batería también proporciona energía de arranque para esta unidad.

5.5.1.2 Alimentación de respaldo a una carga conectada a la red

Los sistemas convencionales de suministro de energía ininterrumpida (UPS) emplean generadores de motor y/o baterías como fuentes principales para proporcionar energía eléctrica para funciones o cargas críticas cuando el suministro normal, no está disponible. Un sistema UPS típico consta de baterías recargables como las de plomo-ácido selladas o níquel cadmio (Ni-Cd). A diferencia de las baterías, celdas de combustible pueden proporcionar energía continua mientras se suministren reactivos. Esta función es especialmente útil cuando la duración del corte de energía es incierta. A continuación, se muestra un diagrama de la unidad en cuestión.

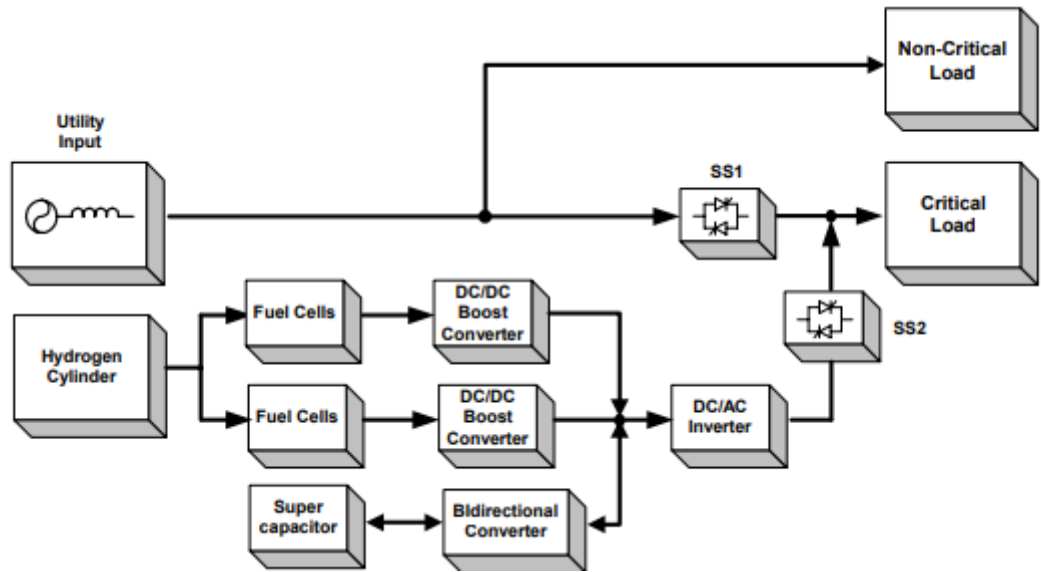


Figura 5-34: Diagrama para suministrar energía de respaldo a una carga

Normalmente, el interruptor estático del lado del inversor de la celda de combustible (SS2) se dimensiona para la salida del inversor. Sin embargo, el lado de la red (SS1) puede soportar hasta 1500% durante aproximadamente 15 milisegundos para poder actuar la protección correspondiente en caso de un cortocircuito. Se explora el uso de un supercondensador para suministrar corriente de arranque a la carga. En estado estable, se supone que la fuente de energía de la celda está en modo de espera en caliente, es decir, suministra el 10 por ciento de su capacidad; esto permite que el subsistema esté listo para suministrar la carga durante un corte de servicio.

La Figura 5-35 y la Figura 5-36 muestran dos posibles topologías de circuitos para esta aplicación. El enfoque de esta última es más adecuado, ya que emplea convertidores CC-CC modulares para conectar cada salida de la celda de combustible a un enlace de CC de 400 V. Un módulo supercondensador de 42 V está conectado al enlace de CC a través de un convertidor CC-CC bidireccional, el cual permite una descarga y rápida carga de los módulos de supercondensador para suministrar la corriente de arranque demandada por la carga.

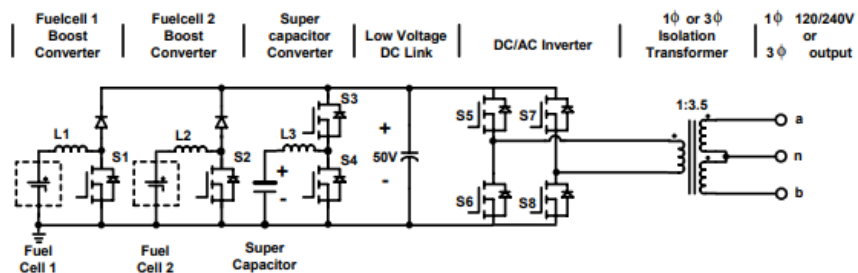


Figura 5-35: Alimentación de respaldo con transformador de aislamiento de frecuencia de red

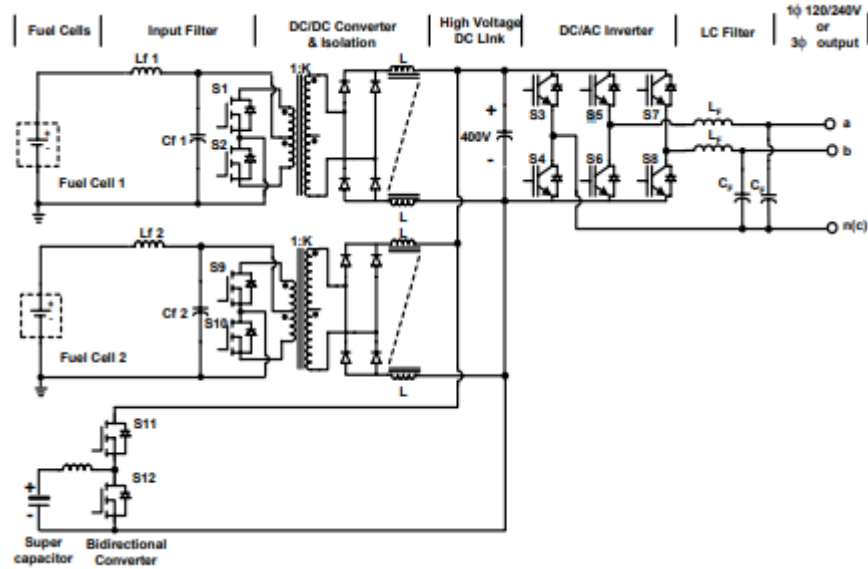


Figura 5-36: Alimentación de respaldo con el enlace de CC de alta tensión (400V)

5.5.1.3 Alimentación para una carga que opera en paralelo con la red local

La Figura 5-37 muestra el diagrama de bloques esquemático de un stack de celdas que alimentan una carga en paralelo con la red eléctrica. En esta configuración, la potencia máxima (así como la corriente de arranque) demandada por la carga la proporciona la red. Al conectar en paralelo la salida de energía de la celda a la red eléctrica, se pueden obtener las siguientes ventajas:

- El índice de conversión de energía es el mismo que el de la celda de combustible
- La red proporciona la potencia máxima (así como la corriente de arranque) demandada por la carga.
- Se puede establecer un nivel de potencia constante en el stack.

Mientras se encuentra en el modo de conexión con la red, el voltaje lo establece esta última y el control de corriente se usa para administrar el flujo de energía desde la celda de combustible.

En el caso de una falla en la red, el stack no tiene la capacidad de suministrar la potencia inicial a todas las cargas (teniendo en cuenta la demanda inicial en el arranque de motores, etc.). Para tal finalidad, se necesitan elementos de maniobra especiales para aislar cargas hasta la capacidad de las celdas de combustible. Además, la interconexión de la red eléctrica debe cumplir con el estándar para evitar que una sección de la red pública se energice por la fuente de la celda de combustible en condiciones de falla de la red eléctrica.

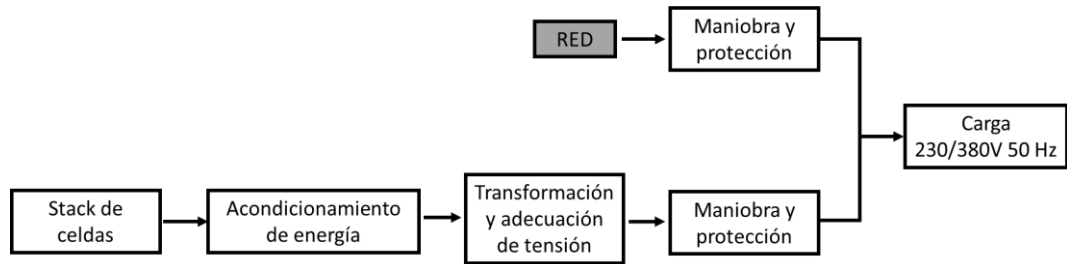


Figura 5-37: Alimentación a carga en paralelo con la red

5.5.1.4 Conexión en paralelo con la red

Los stacks de celdas se pueden configurar con el propósito de conectarse directamente a la red para entregar energía. Tanto el estándar IEEE P1547, como los diferentes códigos de red de los diferentes países, describen los criterios y requisitos para interconectar recursos de generación distribuida como una planta de energía de celda de combustible con el sistema de energía eléctrica. En ellos se proporcionan requisitos relevantes para el desempeño, operación, pruebas, consideraciones de seguridad y mantenimiento de la interconexión. En general, un convertidor de energía de celda de combustible que debe conectarse con la red eléctrica debe cumplir con los siguientes requisitos:

- En la sincronización con la red, no se debe provocar que la tensión del sistema de energía eléctrica del área fluctúe más de $\pm 5\%$.
- El dispositivo de conexión en paralelo debe ser capaz de soportar el doble del voltaje pico nominal de la red.
- Isla no intencional: los controladores de la celda de combustible deben detectar la isla y dejar de energizar el sistema del área dentro de los 2 segundos de la formación de una isla.

En la Figura 5-38 se muestra, a modo de ejemplo, un sistema de control del acondicionador de energía del stack para suministrar energía a la red. El convertidor CC-CC y el inversor CC-CA se controlan por separado. La energía eléctrica requerida para inyectarse en la red pública se establece mediante la señal P_{ref}^* , el bloque generador de señal envía las referencias apropiadas para que el inversor DC-AC y el controlador de la celda de combustible generen más energía. El bloque de control del inversor DC-AC muestra un control vectorial PWM en el espacio “d-q”.

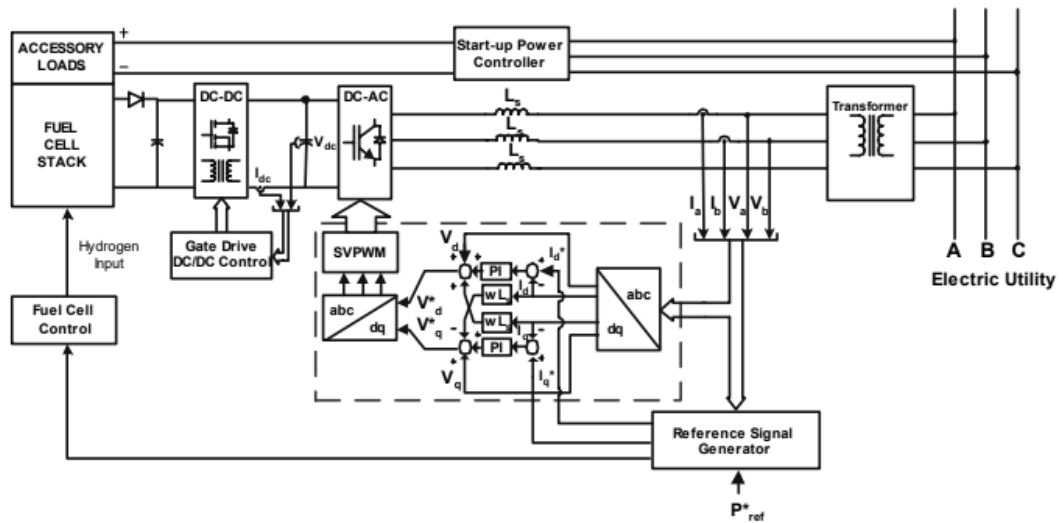


Figura 5-38: Sistema de conexión a la red para un stack de celdas

Posee un transformador de aislamiento de frecuencia de red que hace coincidir el voltaje de CA de salida de la unidad de celda de combustible con el de la red eléctrica. La energía de la red se puede utilizar inicialmente para realizar la operación de arranque de la celda de combustible. Tras un arranque satisfactorio, se puede utilizar el control de corriente para establecer la potencia que se entregará a la red.

5.5.1.5 Acondicionamiento para aplicaciones automotrices

En la Figura 5-39 se muestra un diagrama de bloques típico de un sistema de vehicular alimentado por una celda de combustible. El mismo consta de tres componentes principales:

- Procesador de combustible;
- Stack de celdas de combustible
- Unidad de acondicionamiento de energía (CC-CC o CC-CA) para alimentar un motor de tracción (CA o CC).

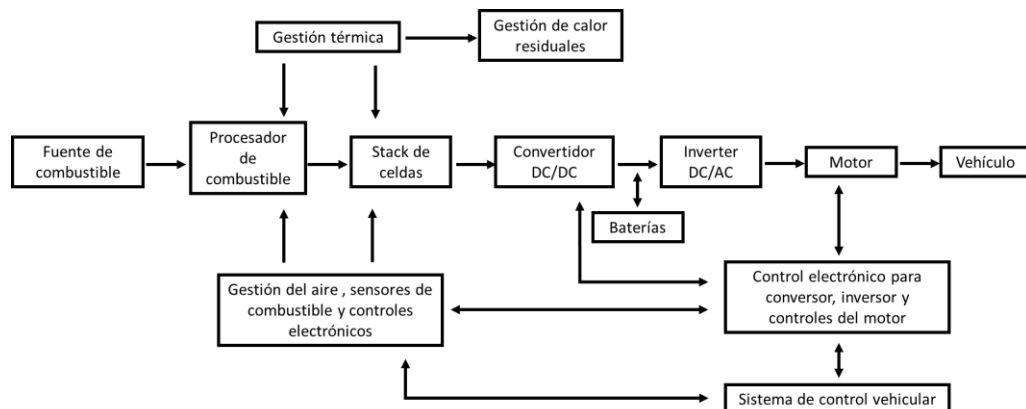


Figura 5-39: Sistema vehicular alimentado por celdas de combustible

Un sistema de celdas de combustible diseñado para aplicaciones automotrices debe tener peso, volumen, densidad de potencia, arranque y respuesta transitoria similar a los vehículos actuales basados en motores de combustión interna.

Luego, los vehículos de celdas de combustible pueden clasificarse como híbridos o eléctricos. Un vehículo eléctrico utiliza un sistema de celdas de combustible como fuente de energía sin el uso de la batería. Un vehículo híbrido consta de una batería o un supercondensador además del sistema de pila de combustible. Esta configuración permite un uso más eficiente tanto de la celda de combustible como de la batería para la propulsión del vehículo. La batería (o supercondensador) proporciona energía durante el arranque y la aceleración, y la celda de combustible suministra la carga en estado estable.

5.5.1.6 Sistema híbrido de turbina y celda de combustible interconectado con la empresa de energía

Los estudios de sistemas hasta la fecha indican que los híbridos de celdas de combustible/turbina podrían lograr un aumento del 25 por ciento en la eficiencia. El mismo se deriva principalmente del uso de la energía térmica rechazada y la combustión del combustible residual de una celda de combustible para impulsar la turbina de gas. Este aprovechamiento de la energía térmica hace que el carbonato fundido de alta temperatura (MCFC) y las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) sean candidatos ideales para sistemas híbridos. El uso de un recuperador contribuye a la eficiencia térmica al transferir calor desde el escape de la turbina de gas al combustible y al aire.

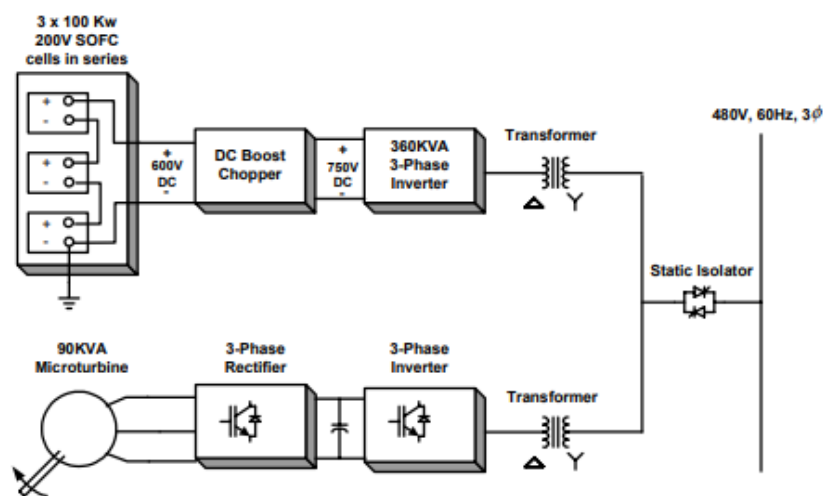


Figura 5-40: Sistema híbrido turbina/celda

La Figura 5-40 muestra el diagrama de bloques de la unidad de acondicionamiento de energía de un sistema híbrido de turbina/celda de 250 kW. Tres pilas SOFC de 100 kW, cada una de las cuales genera 200 V, están conectadas en serie para generar 600 V CC. Se emplea un convertidor elevador CC-CC para convertir los 600 V CC generados en un enlace CC de 750 V. Luego, el enlace de CC de 750 V se conecta al inversor PWM trifásico de 360 kVA para generar una salida de 480 V y 60 Hz. La microturbina, por otro lado, normalmente funciona a alta velocidad. La red local suministra la energía de arranque necesaria tanto para la SOFC como para la microturbina.

Las salidas eléctricas de CA tanto del SOFC como de la microturbina se combinan, como se muestra, y se conectan a la red. Se emplea un transformador de aislamiento en los terminales de salida tanto de la SOFC como de las unidades de acondicionamiento de energía de la microturbina. Cada uno proporciona aislamiento y emparejamiento de voltaje con la red eléctrica. Finalmente, todo el sistema de generación de energía híbrida está conectado a la red a través de un aislador estático para facilitar la desconexión rápida en caso de falla.

Existen unidades de acondicionamiento de energía alternativa para el sistema híbrido de turbina de celda de combustible con un enlace de CC común. El convertidor DC-DC de la celda y la salida de las etapas del rectificador PWM de la microturbina están en paralelo para formar dicho enlace. La principal ventaja de este enfoque es que solo se necesita un sistema de conversión CC-CA común.

También nos encontramos con un ciclo innovador que utiliza una turbina de gas calentada indirectamente para complementar la energía generada por la celda de combustible. Los objetivos del proyecto incluyen el diseño de un sistema de 40 MW utilizando una celda reformada internamente.

La unidad de acondicionamiento de energía para sistemas híbridos de celdas de combustible de varios megavatios opera a niveles de voltaje medio (2300 V, 4160 V, 6600 V o 11000 V). Las unidades de acondicionador de potencia de media tensión que emplean dispositivos de tipo tiristor conmutado de puerta integrada (IGCT) y/o sistemas modulares que emplean transistores bipolares de puerta aislada de alta tensión (IGBT) son posibles candidatos.

5.5.2 Configuraciones para sistema de celdas combustibles

Actualmente, en relación con sistemas estacionarios, nos encontramos con el desarrollo e implementación comercial de las siguientes configuraciones:

5.5.2.1 Sistema MCFC con reformado interno alimentado con gas natural

Este ciclo es uno de los cuales se encuentra en una etapa preliminar, por lo cual en la siguiente figura se muestra un esquema muy simplificado y se describe su funcionamiento de manera global. Sin embargo, posteriormente se comprobará que la esencia de este sistema particular es muy similar a las que ya se encuentra en un mayor nivel de desarrollo/implementación.

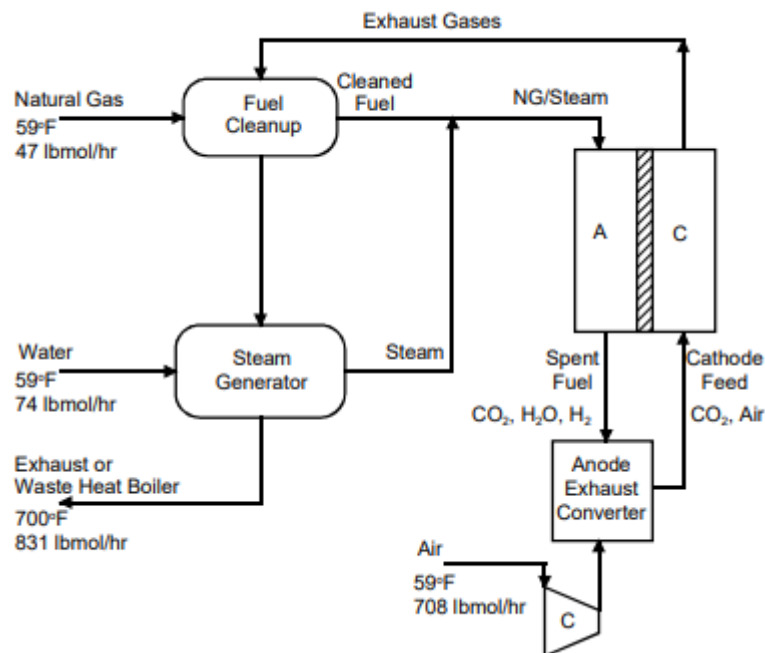


Figura 5-41: MCFC con reformado interno alimentado con GN

Aquí lo que se propone en primera instancia es una limpieza de contaminantes de azufre del gas natural en un dispositivo adecuado para dicho fin. Luego, se añade vapor a la corriente de combustible antes de alimentarlo a la celda de combustible de reformado interno. Este combustible resultante reacciona electroquímicamente con el oxidante dentro de la celda.

El combustible gastado se quema completamente en el convertidor de escape del ánodo. Esta mezcla de gases de combustión se alimenta directamente al cátodo de la pila de combustible. El escape del cátodo tiene un calor significativo, que se utiliza en la

limpieza de combustible y en la generación de vapor. El calor residual se puede utilizar para calentar aire, agua o vapor para aplicaciones de cogeneración.

5.5.2.2 Sistema PEMFC alimentado con gas natural:

En esta configuración de planta el combustible de gas natural ingresa a un compresor y a un dispositivo de limpieza (pulidor de azufre para evitar el envenenamiento del catalizador de la celda de combustible). Luego, el gas limpio se mezcla con agua en un vaporizador. Este combustible humidificado resultante se reforma en el reformador de vapor. Debido a que el reformado de gas natural tiene un alto contenido de CO, el reformado se envía a un convertidor de cambio y un oxidante selectivo para reducir el CO de 100 a 50 ppm. Con este combustible pobre en monóxido de carbono y rico en hidrógeno se alimenta a la pila PEFC donde reacciona electroquímicamente con aire comprimido.

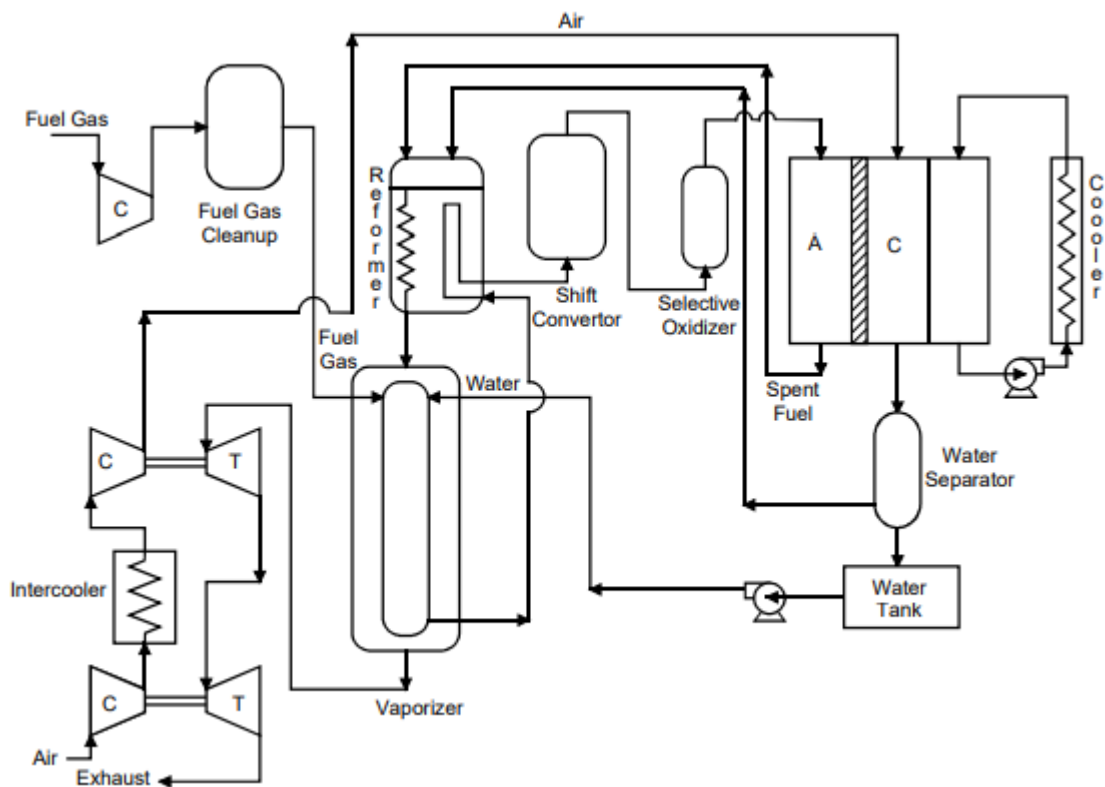


Figura 5-42: PEMFC alimentado con GN

El aire ambiente se comprime en un turbocompresor, impulsado por la expansión de los gases de escape calientes presurizados. Después de esta primera etapa de compresión, el aire se enfría por medio de un enfriador ventilador de aletas y se alimenta a un segundo turbocompresor. El producto de agua de la celda de combustible se libera a la corriente de gas oxidante. La corriente de oxidante gastado sale de la celda de

La corriente de combustible efluente (107) sale del reformador a aproximadamente 760 °C y se enfría en el intercambiador de calor utilizado para precalentar la corriente de gas natural humidificado. Esta corriente (108) ingresa al convertidor de cambio de alta temperatura (HTSC) a aproximadamente 360 °C, mientras sale (109) a aproximadamente 415 °C. El efluente de HTSC se enfría en dos intercambiadores de calor antes de pasar al convertidor de cambio de baja temperatura. Se utiliza un enfoque de dos etapas, lo que permite que el HTSC avance a un ritmo más rápido, mientras que el LTSC produce concentraciones de hidrógeno más altas. El efluente LTSC (112) se utiliza para recalentar el vapor necesario para las reacciones del reformador y del cambio de gas de agua.

La corriente refrigerada (113) reduce aún más su temperatura en un enfriador de contacto de gas combustible para eliminar los niveles de humedad en exceso. Esto aumenta la presión parcial de hidrógeno en el combustible antes de ingresar a la celda de combustible. Parte del combustible rico en hidrógeno se recicla, como se mencionó anteriormente, al gas natural entrante, mientras que la mayor parte del combustible (114) pasa al ánodo de la celda de combustible. El combustible gastado se quema en el quemador del reformador y suministra calor para las reacciones de reformado endotérmicas.

Por otra parte, el aire ambiente (200) se comprime en un compresor de dos etapas con enfriamiento intermedio. La mayor parte del aire comprimido (203) se utiliza en el cátodo de la pila de combustible; sin embargo, se separa una pequeña cantidad de aire (210) para su uso en el quemador reformador. El oxidante gastado (205) entra en un intercambio de calor recuperativo antes de entrar en un enfriador de contacto de escape de cátodo, que elimina la humedad para ser reutilizada en el ciclo. La corriente deshumidificada (207) se calienta de nuevo, se mezcla con la pequeña corriente de aire del reformador y se envía al quemador del reformador (211). El escape del quemador reformador (300) precalienta el oxidante entrante y se envía al quemador auxiliar, donde se introduce una pequeña cantidad de gas natural (118). La cantidad de gas natural requerida en el quemador auxiliar se establece de manera que el trabajo del eje de la turbina equilibre el trabajo requerido en el eje del compresor. Parte del vapor saturado generado por el agua de refrigeración de la pila de combustible se utiliza para satisfacer los requisitos de agua del reformador.

5.5.2.4 Sistema SOFC presurizado alimentado con gas natural

Este sistema se diferencia de las configuraciones presentadas anteriormente dado que posee una etapa de alta presión y una de baja presión combinadas con una turbina de combustión. Como se mencionó en las secciones anteriores, el voltaje de la celda aumenta con la presión de la celda. Por lo tanto, operar con una presión elevada producirá una mayor potencia y eficiencia para un ciclo dado.

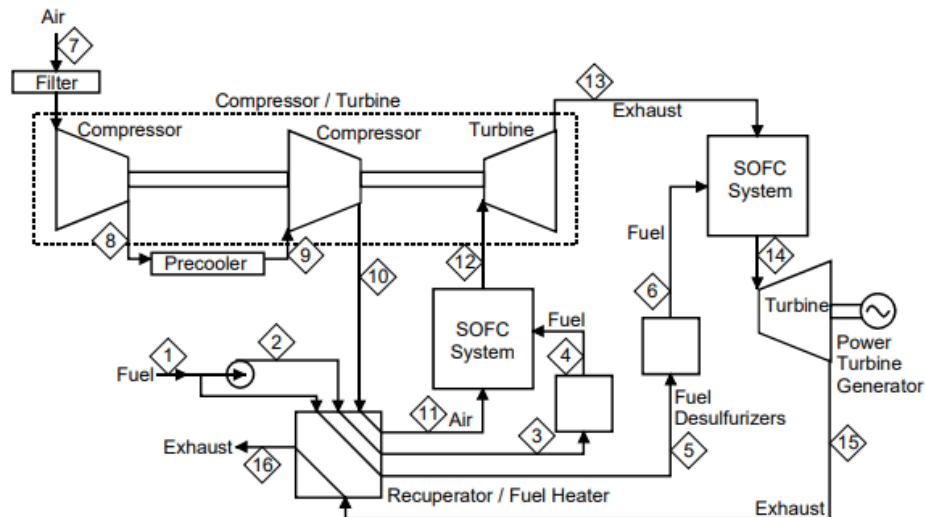


Figura 5-44: SOFC presurizado alimentado con GN

Para esta configuración se asume que la alimentación de GN al ciclo (1) contiene niveles de azufre que deben reducirse antes de ingresar a la celda de combustible para evitar el deterioro del rendimiento y la vida útil de la celda. Debido a que la desulfuración requiere temperaturas elevadas, el combustible (3 y 5) se alimenta a través de un intercambiador de calor que recupera el calor de la corriente de escape de la celda de combustible (15). La corriente de combustible desulfurado caliente (4) ingresa a los ánodos de la celda de combustible de alta presión a aproximadamente 400°C y 9,3 atm. El combustible que ingresa a la celda de combustible de baja presión (6) es de aproximadamente 400 °C y 3,1 atm. El aire ambiente (7) se comprime a 3,0atm y 135°C (8), posteriormente se refrigera a 27°C (9), se comprime de nuevo a 8,8 atmósferas y 160 °C (10) y se calienta a 555 °C antes de ingresar al cátodo de la celda de combustible de alta presión (11).

El combustible desulfurado en caliente y el aire ambiente comprimido se combinan electroquímicamente dentro del módulo de celda de combustible de alta presión con una utilización de combustible y oxidante del 78% y 20,3%, respectivamente. El combustible

gastado y los efluentes de aire de la geometría tubular SOFC se queman dentro del módulo para suministrar el calor necesario para la reacción de reformado endotérmico dentro del prereformador. La mayor parte del reformado tiene lugar dentro de la propia celda. Un circuito de recirculación proporciona agua para el reformado interno y para evitar la formación de hollín. El aire quemado y la corriente de combustible (12) de la pila de combustible de alta presión se expanden (13) en un expansor de turbina. El trabajo de esta turbina se utiliza para impulsar los compresores de aire de baja y alta presión. La corriente de escape de presión reducida (13) se utiliza como corriente oxidante de la pila de combustible de baja presión. La etapa de baja presión utiliza un 78% y un 21,9% de combustible y aire, respectivamente. El aire gastado y los efluentes del combustible se queman y se envían (14) a la turbina de potencia de baja presión. El escape de baja presión (15) todavía tiene una temperatura de 649°C y se utiliza para precalentar las corrientes de combustible y oxidante. La corriente de escape del ciclo resultante (16) sale de la celda de planta a aproximadamente 258 °C.

5.5.2.5 Sistema multietapa de estado sólido alimentado con gas natural

Los sistemas de celdas de combustible convencionales, con el fin de utilizar eficazmente el combustible suministrado, a menudo emplean módulos de celdas que operan en serie para lograr una alta utilización o bien, queman el combustible restante para una posible integración térmica. Ambos enfoques convencionales utilizan módulos de celdas de combustible a una única temperatura de funcionamiento.

En las redes de celdas convencionales, se utilizan intercambiadores de calor entre los módulos de celdas de combustible para eliminar el calor de modo que la celda de combustible subsiguiente pueda funcionar a la temperatura deseada. En la celda de combustible de etapas múltiples, las etapas individuales están diseñadas para operar a diferentes temperaturas, de modo que no se requieren intercambiadores de calor para enfriar los gases efluentes entre etapas.

La alimentación de gas natural al ciclo es similar a los procesos descritos anteriormente. Debido a que tanto la desulfuración como el reformado requieren temperaturas elevadas, el combustible se alimenta a través de una serie de intercambiadores de calor que recuperan el calor de la corriente de escape de la celda de combustible (13 a 20). Se agrega vapor de humidificación (3) al combustible para proporcionar la humedad requerida para las reacciones de reformado. El flujo de combustible desulfurado en caliente y parcialmente reformado (7) ingresa al ánodo de la celda de combustible a

aproximadamente 500 °C. El aire ambiente (9) se comprime a 3,5 atmósferas y 175 °C (10) y posteriormente se calienta a 500 °C antes de entrar en el cátodo de la celda (11).

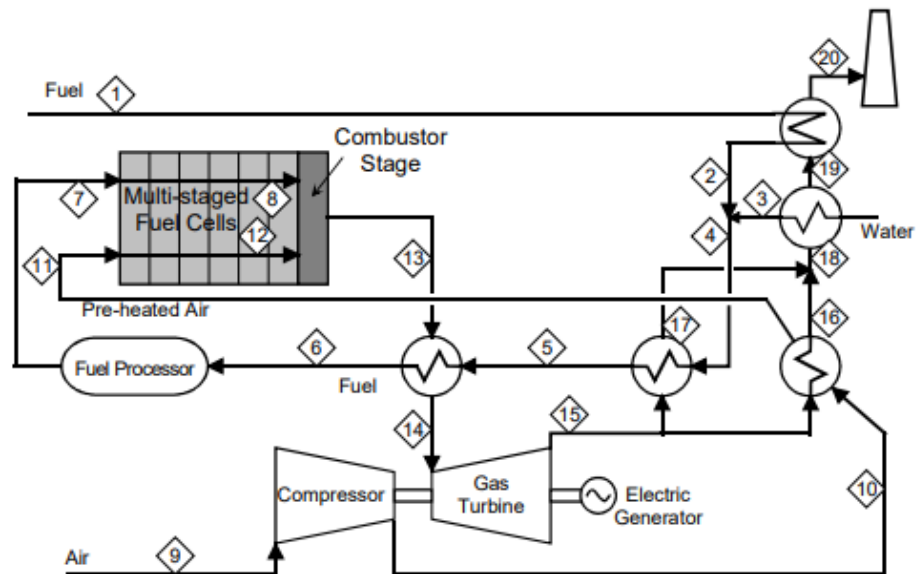


Figura 5-45: Sistema multietapa alimentado con GN

El combustible procesado en caliente y el aire ambiente comprimido se combinan electroquímicamente dentro del módulo de celda de combustible. Los hidrocarburos combustibles que aún quedan después del reformador suave se reforman dentro de la misma celda. El calor requerido para las reacciones de reformado con vapor endotérmico es suministrado por las reacciones exotérmicas. Las reacciones generales son exotérmicas y las temperaturas del combustible y el oxidante se elevan a 1000°C (8 y 12). El combustible gastado (8) y el oxidante (12) se queman al salir del módulo de múltiples etapas.

Una ventaja de este concepto es la eliminación de intercambiadores de calor entre módulos de pilas de combustible. Esto minimizará la complejidad, el costo y las pérdidas del ciclo. Otra ventaja del concepto es la minimización del combustible sin reaccionar que sale de la pila de combustible. Al tener etapas de celda de combustible discretas, cada una operando con su propio voltaje y densidad de corriente, la utilización de combustible se puede llevar a niveles muy altos sin afectar el rendimiento de todo el módulo. El voltaje y la degradación del rendimiento resultante de las bajas concentraciones de combustible (alta utilización) se aíslan a las últimas etapas. Experimentar un voltaje, potencia y nivel de eficiencia reducidos en las últimas etapas de un módulo de múltiples etapas es aceptable porque minimiza el calor liberado en la

etapa de combustión, que pasa en gran parte al ciclo de fondo. Por tanto, la minimización del calor que pasa al ciclo inferior es deseable, incluso a costa de reducir la eficiencia en una fracción del módulo de pila de combustible.

5.5.2.6 Generación de energía mediante un sistema combinado de celdas y turbina de gas

En general, la oxidación de H_2 , CO , CH_4 e hidrocarburos superiores en las celdas de combustible para producir energía también produce calor. Este calor surge de dos fuentes:

- La disminución de la entropía, ΔS , resultante de la reacción de oxidación general, que acompaña a la disminución habitual del número de moles de gas, desde los reactivos hasta los productos.
- La pérdida de trabajo, o una conversión de trabajo "reversible" del proceso de oxidación en calor, debido a procesos irreversibles que ocurren en el funcionamiento de la celda.

El calor de estas dos fuentes debe ser rechazado de la celda para mantener su temperatura al nivel deseado. Este se puede eliminar y recuperar transfiriéndolo a través de una superficie delimitadora a un fluido caloportador, pero se debe tener cuidado de mantener la celda a la temperatura deseada en esta y en las regiones adyacentes. Alternativamente, el calor se puede eliminar en una de las corrientes de reactivos que pasan a través de la celda, la mayoría de las cuales son la corriente de oxidante de aire. También en el funcionamiento de una celda práctica, algo de combustible no quemado debe permanecer en los productos de combustión que salen. Para obtener la mayor eficiencia posible en la generación eléctrica, tanto la energía térmica en el calor como el combustible no quemado rechazado deben ser recuperados y convertidos en energía eléctrica adicional. Esto se puede lograr mediante un ciclo de motor térmico que hace uso de una turbina de gas que funciona en un ciclo Brayton regenerativo, combinado Brayton-Rankine o una turbina de vapor que funciona en un ciclo Rankine.

5.6 Modelos matemáticos

Los modelos matemáticos son fundamentales ya que pueden ayudar a dilucidar los procesos dentro de las celdas, permitir la optimización de materiales y respaldar los sistemas de control. Estos modelos son quizás más importantes para el desarrollo de celdas de combustible que para muchas otras tecnologías de energía debido a la complejidad de las celdas y los stacks, y debido a la dificultad de caracterizar experimentalmente el funcionamiento interno de los mismos.

Algunos de los usos más importantes de los modelos matemáticos de las celdas de combustible son:

- **Comprender los procesos físicos-químicos internos de las celdas de combustible.** Debido a que la caracterización experimental a menudo es difícil (por limitaciones de acceso físico y la dificultad para controlar los parámetros de prueba de forma independiente), los modelos pueden ayudar a comprender los procesos críticos en las células.
- **Formar la base de algoritmos de control.** Debido a la complejidad de los stacks de celdas, varios desarrolladores han utilizado modelos completamente dinámicos como base para sus algoritmos de control.
- **Evaluar la idoneidad técnica y económica de las pilas de combustible en las aplicaciones.** Se pueden utilizar modelos para determinar si las características únicas de una celda de combustible coincidirán con los requisitos de una aplicación determinada y evaluar su rentabilidad.

Cada una de estas aplicaciones para modelos de celdas de combustible tiene un requisito específico con respecto al nivel de detalle del modelo y su capacidad predictiva. Como era de esperar, dada esta amplia gama de usos potenciales y la variedad de tipos de celdas de combustible, se han desarrollado una variedad igualmente amplia de modelos. Si bien fundamentalmente las ecuaciones constitutivas, como las descritas anteriormente, son la base de todos los modelos, su nivel de detalle, nivel de agregación y método de implementación numérica varían ampliamente.

A pesar de la disponibilidad de modelos bastante sofisticados con código bien escrito e interfaces de usuario convenientes, el desarrollador o ingeniero de celdas de combustible debe ser un usuario crítico. Obtener datos experimentales sobre el comportamiento de las pilas de combustible (especialmente internamente y a nivel micro) puede ser difícil, lento y costoso. Desafortunadamente, esto ha llevado a una

escasez de datos precisos y detallados de calidad y cantidad suficientes para permitir una validación completa de los modelos matemáticos. Como consecuencia, la validez de los modelos de pilas de combustible debe considerarse críticamente para cada uso. El usuario del modelo debe estar completamente familiarizado con las suposiciones y limitaciones incluidas en los modelos.

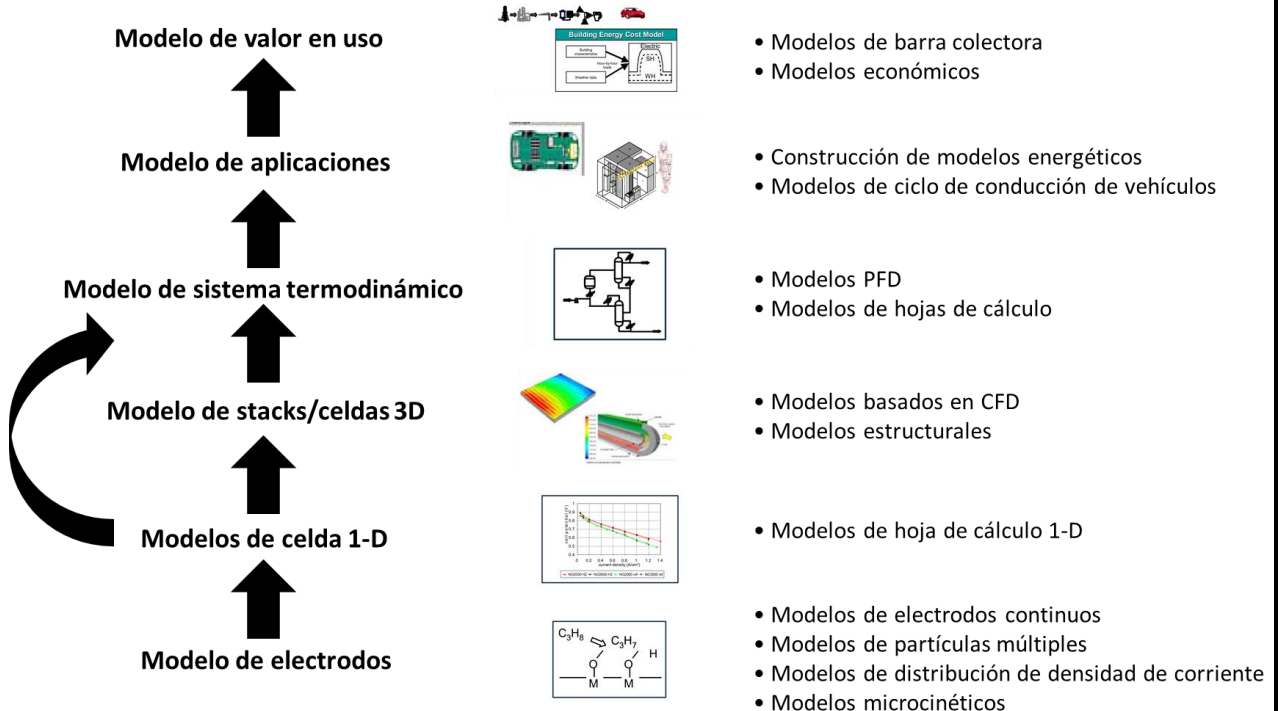


Figura 5-46: Resumen de niveles de modelos de pila de combustible

5.6.1 Modelos de valor en uso

Los modelos de valor en uso son modelos matemáticos que permiten al usuario predecir cómo las características únicas de las pilas de combustible crearán valor o beneficios en una aplicación determinada.

Un modelo típico de este tipo sería el económico, el cual permite al usuario predecir los ahorros de costos resultantes de la instalación de un sistema de cogeneración de celda de combustible en un edificio. Las entradas generalmente incluyen especificaciones y uso del edificio, información climática, características de rendimiento y costo del sistema de cogeneración de celdas de combustible y estructuras de tarifas de servicios públicos aplicables. Generalmente, solo se incluye una descripción de alto nivel del sistema de celda de combustible, que representa la eficiencia y las curvas de emisiones versus carga. Luego, los modelos se utilizan, por ejemplo, para evaluar la rentabilidad de un sistema de cogeneración de celda y/o compararlo con otras opciones de cogeneración.

5.6.2 Modelos de aplicación

Los modelos de aplicación de las celdas de combustible se utilizan para evaluar las interacciones entre el sistema de energía de la pila de combustible y el entorno de la aplicación. El uso más común es en aplicaciones de vehículos donde las interacciones dinámicas entre el sistema de potencia y el vehículo son demasiado complejas para analizar sin la ayuda de un modelo matemático.

5.6.3 Modelos de sistemas termodinámicos

La mayoría de los modelos de sistemas de celdas de combustible se basan en simuladores de flujo de procesos utilizados por la industria (energética, petróleo o química). La mayoría de estos códigos se distribuyen comercialmente y, en los últimos años, han ofrecido operaciones unitarias específicas para ayudar a modelar stack de celdas (o al menos una guía para reunir las operaciones unitarias existentes) y reformadores. También se han desarrollado modelos 2-D más sofisticados para ayudar con simulaciones dinámicas o cuasi dinámicas.

La precisión de los modelos termodinámicos básicos es bastante buena, pero debido a que los submodelos de celdas de combustible suelen ser modelos de parámetros agrupados o simplemente tablas de consulta, su precisión depende en gran medida de estos y del modelo para el cual se han desarrollado y validado.

5.6.4 Modelos de celdas/stacks en 3-D

Los modelos celdas/stacks de combustible se utilizan para evaluar diferentes geometrías y comprender el impacto de las condiciones de funcionamiento en el rendimiento. Dada la amplia gama de posibles geometrías y parámetros operativos, que influyen en el funcionamiento de la celda, la optimización del diseño bajo requisitos de aplicación específicos es difícil sin la ayuda de un modelo que represente las características fisicoquímicas clave de las pilas. A partir de esto es que se han desarrollado varios modelos de celdas tridimensionales. En todos ellos, la geometría de la celda se discretiza en elementos finitos, o volúmenes, a los que se les pueden asignar las propiedades de los diversos componentes y subcomponentes de la celda. Como mínimo, los modelos deben representar reacciones electroquímicas, conducción iónica y electrónica, y transferencia de calor y masa dentro de la celda. Debido a que muchos de los elementos básicos que describen el rendimiento de la celda central en todos estos enfoques son similares y pueden trasladarse a otros modelos.

5.6.5 Modelos de celdas en 1-D

Los modelos de celdas 1-D son fundamentales para la construcción de modelos 3-D, pero también son muy útiles para interpretar y planificar experimentos. En estos modelos, todos los fenómenos críticos se consideran de una manera unidimensional. Generalmente incorporan los siguientes elementos:

Fenómenos de transporte:

- Transporte de masa por convección de reactivos y productos hacia/desde la superficie de los electrodos.
- Transporte de reactivos y productos a través de los electrodos porosos.
- Conducción de corriente electrónica a través de los electrodos y colectores de corriente.
- Conducción de iones a través del electrolito y los electrodos (cuando corresponda).
- Conducción, convección y radiación de calor en toda la celda.

Reacciones químicas:

- Reacciones electroquímicas en o cerca del límite de la triple fase.
- Reacciones de cambio y reforma interna que tienen lugar dentro del ánodo.

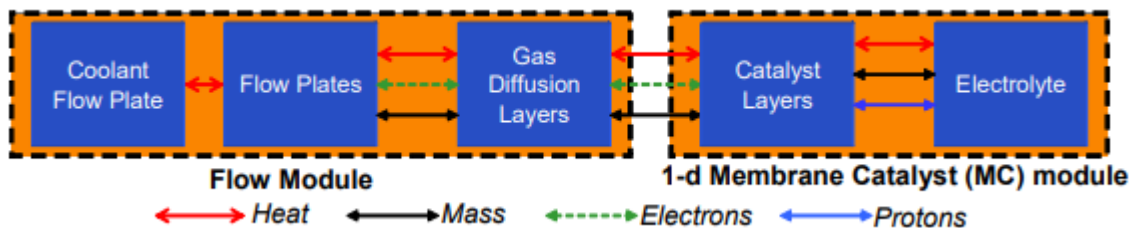


Figura 5-47: Fenómenos presentes en modelos 1-D

5.6.6 Modelos de electrodos

Dada la importancia de la polarización de los electrodos en el rendimiento general de la celda, los submodelos de electrodos son fundamentales en el desarrollo de todos los demás modelos de celdas de combustible. Actualmente podemos describir cuatro niveles de modelos:

Aproximación de electrodo continuo. En este enfoque, el electrodo se representa como una zona homogénea para la difusión, la reacción electroquímica y la conducción de iones y electrones. Debido a que este enfoque ignora los procesos específicos que ocurren en la triple frontera y el impacto de la microestructura del electrodo, produce modelos que deben calibrarse para cada diseño específico y conjunto de condiciones de operación.

Enfoque de múltiples partículas. Este enfoque reconoce que los electrodos se componen típicamente de muchas partículas que tienen diferentes (al menos dos) fases con diferentes características. Los problemas de conectividad, percolación y otros factores relacionados con la transferencia de masa se pueden abordar con este enfoque, pero los detalles de los pasos de la reacción electroquímica en la triple frontera se agrupan.

Distribución de densidad de corriente local. Provee un refinamiento en el enfoque de múltiples partículas, este modelo considera que las densidades de corriente no son necesariamente homogéneas dentro de las partículas, lo que puede impactar fuertemente las resistencias de los electrodos. A menudo, este modelo se ejecuta utilizando un método de elementos finitos.

Enfoque microcinético. Este modelo puede integrarse en los enfoques de densidad de corriente local o de múltiples partículas, o usarse directamente en un modelo 1-D con supuestos más simples para los fenómenos de transporte. Es el único que puede dar una idea de los procesos electroquímicos que determinan la velocidad de la celda. Al optimizar electrocatalizadores o estudiar la oxidación directa de hidrocarburos, este tipo de modelo puede resultar muy esclarecedor.

5.7 Modelado del sistema de generación

Para realizar las simulaciones correspondientes se utilizó el modelo disponible en la librería de Matlab/Simulink, el mismo posee la versión simplificada y una con mayor complejidad. Las características de cada uno se describen a continuación.

5.7.1 Modelo genérico simplificado

Este modelo se basa en el circuito mostrado en la Figura 5-48, el mismo representa el comportamiento real descrito en el apartado 5.4.5, donde se podían observar tres regiones claramente diferenciadas (Ver Figura 5-49). Dado que el presente tiene carácter simplificado, solo se involucran las primeras dos regiones.

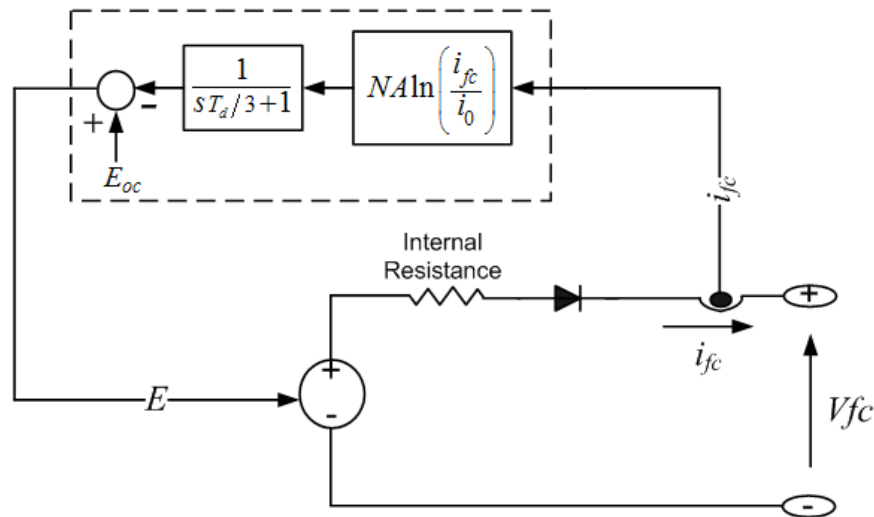


Figura 5-48: Modelo simplificado de celda de combustible

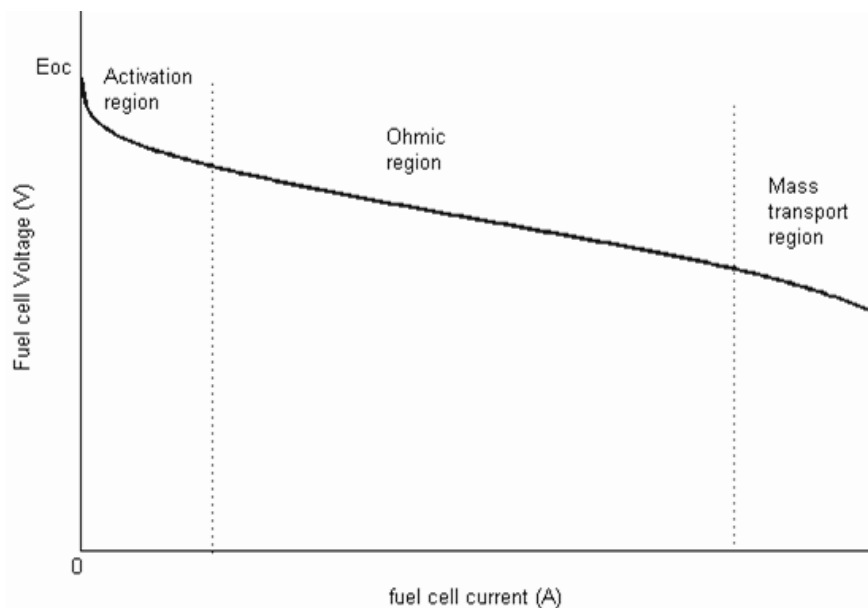


Figura 5-49: Curva de polarización

La primera región representa la caída del voltaje de activación debido a la lentitud de las reacciones químicas que tienen lugar en las superficies de los electrodos. Dependiendo de la temperatura y presión de operación, tipo de electrodo y catalizador utilizado, esta región es más o menos ancha. La misma se modela dentro del bloque tomando con entrada la corriente de la celda (I_{fc}).

Luego debido a la posibilidad de existencia de una doble capa de carga, como por ejemplo la que se muestra en la Figura 5-50 que podría surgir en el cátodo de una celda de combustible de electrolito ácido. Los electrones se acumularán en la superficie del electrodo y los iones H^+ serán atraídos a la superficie del electrolito. Estos electrones e iones, junto con el O_2 suministrado al cátodo, participarán en la reacción del cátodo.

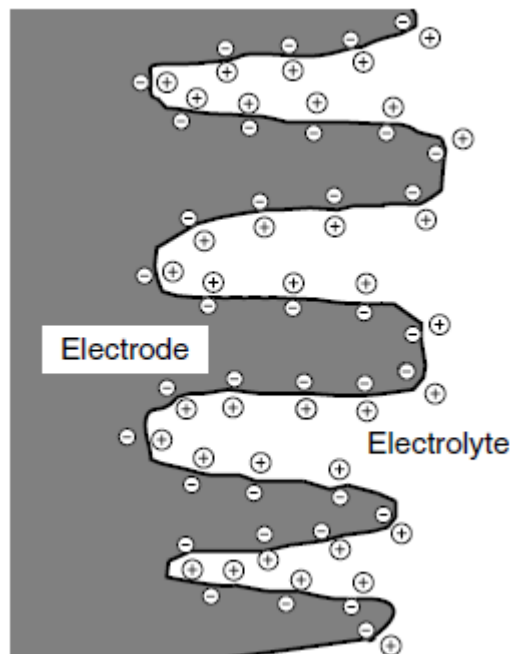


Figura 5-50: Capa de doble carga en la superficie del cátodo de una celda de combustible

La probabilidad de que ocurra la reacción depende obviamente de la densidad de las cargas, electrones e iones H^+ en las superficies del electrodo y del electrolito. Cuanto mayor es la carga, mayor es la corriente. Sin embargo, cualquier acumulación de carga, en la interfaz electrodo/electrolito, generará un voltaje eléctrico (de aquí se desprende que el efecto catalítico del electrodo es importante, ya que un catalizador efectivo también aumentará la probabilidad de una reacción, de modo que pueda fluir una corriente más alta sin tal acumulación de carga). Esta zona se transforma entonces en un depósito de carga eléctrica y energía, y como tal se comporta como un capacitor eléctrico. Si la corriente cambia, esta carga (y su voltaje asociado) tardará algún tiempo

en disiparse (si la corriente se reduce) o acumularse (si hay un aumento de corriente). Por lo tanto, el voltaje de activación no sigue inmediatamente a la corriente como lo hace la caída de tensión óhmica. El resultado es que, si la corriente cambia repentinamente, el voltaje de operación muestra un cambio inmediato debido a la resistencia interna, pero se mueve con bastante lentitud hacia su valor de equilibrio final. Una forma de modelar esto es usando un circuito equivalente, con la doble capa de carga representada por un capacitor eléctrico tal como se muestra a continuación.

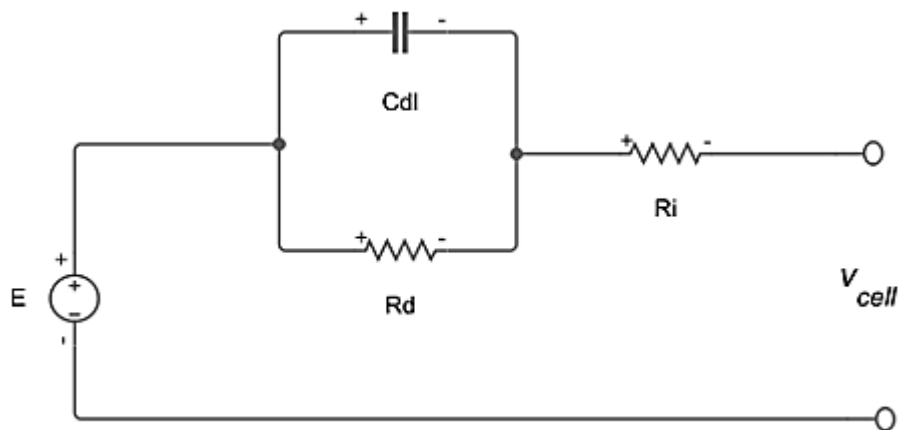


Figura 5-51: Representación efectos de capa de doble carga

La segunda región representa las pérdidas resistivas debidas a la resistencia interna del apilamiento de celdas de combustible. Esta, simplemente se modela a partir de su correspondiente componente eléctrico, sin ninguna complejidad (en concordancia con las limitaciones para las cuales fue realizado el modelo).

Finalmente, la tercera región representa las pérdidas por transporte de masa resultantes del cambio en la concentración de los reactivos a medida que se usa el combustible. Cabe mencionar nuevamente que este efecto no se tendrá presente en el modelado actual en una primera aproximación.

Este modelo simplificado representa un stack de celdas de combustible particular que opera en condiciones nominales de temperatura y presión. Los parámetros del circuito equivalente se pueden modificar en función de la curva de polarización obtenida de la hoja de datos del fabricante. Solo bastará con conocer el valor de la tensión a 0A (circuito abierto) y 1A, los puntos de funcionamiento nominal y máximo, para que se calculen los parámetros. Otro aspecto para destacar es la presencia de un diodo para evitar el flujo de corriente negativa hacia las celdas.

5.7.2 Modelo genérico detallado

Este modelo adiciona características para poder considerar modificaciones de parámetros tales como presiones, temperatura, composiciones y caudales de combustible y aire. Estas variaciones, como se mencionó en los apartados 5.4.5 y 5.4.6, afectan el voltaje de circuito abierto (E_{oc}), la corriente de intercambio (i_0) y la pendiente de Tafel (A). Las siguientes ecuaciones sintetizan los principales efectos.

$$E_{oc} = K_c E_n$$

$$i_0 = \frac{z k F (P_{H_2} + P_{O_2}) \Delta v}{h R} e^{\frac{-\Delta G}{R T}}$$

$$A = \frac{R T}{z \alpha F}$$

Donde:

$$R = 8,3145 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$$

z = Número de electrones en movimiento

E_n = Voltaje de Nernst, que es el voltaje termodinámico de las celdas y depende de las temperaturas y presiones parciales de los reactivos y productos dentro de la pila (V)

α = coeficiente de transferencia de carga, que depende del tipo de electrodos y catalizadores utilizados

P_{H_2} = Presión parcial de hidrógeno (Pa)

P_{O_2} = Presión parcial de oxígeno (Pa)

k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Δv = Factor de volumen de la barrera de activación (m^3). El tamaño de la barrera de activación (ΔG) se calcula suponiendo $\Delta v = 1 m^3$

ΔG = Tamaño de la barrera de activación que depende del tipo de electrodo y catalizador utilizado (J/mol)

T = Temperatura de operación (K)

K_c = Constante de tensión en condiciones nominales de funcionamiento

El circuito equivalente es el mismo que para el modelo simplificado, excepto que los parámetros E_{oc} , i_0 y A deben actualizarse en línea como se muestra a continuación:

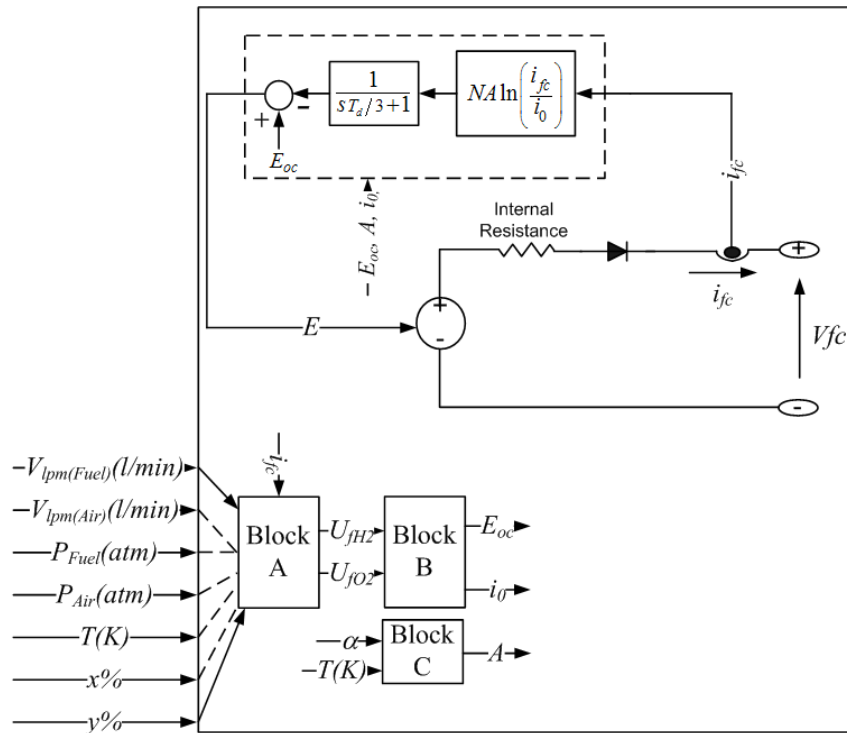


Figura 5-52: Modelo detallado de celda de combustible

Las utilidades del hidrogeno y el oxígeno que se determinan en el bloque A, pueden expresarse como siguen:

$$U_{fH_2} = \frac{n_{H_2}^r}{n_{H_2}^{\hat{i}n}} = \frac{60000 R T N i_{fc}}{z F P_{fuel} V_{lpm}(fuel) x\%}$$

$$U_{fO_2} = \frac{n_{O_2}^r}{n_{O_2}^{\hat{i}n}} = \frac{60000 R T N i_{fc}}{2 z F P_{air} V_{lpm}(air) y\%}$$

Donde:

P_{fuel}, P_{air} = Presión absoluta de suministro de combustible/aire (atm)

$V_{lpm}(fuel), V_{lpm}(air)$ = caudal de combustible/aire (l/min)

x, y = Porcentaje de hidrogeno/oxígeno en el combustible/oxidante

N = Numero de celdas

Luego, las presiones parciales y el voltaje de Nernst se determinan en el Bloque B de la siguiente manera:

$$P_{H_2} = (1 - U_{fH_2}) x\% P_{fuel}$$

$$P_{H_2O} = (w + 2 y\% U_{fO_2}) P_{air}$$

$$P_{O_2} = (1 - U_{fO_2}) y\% P_{air}$$

Resultando:

$$E_n = \left\{ \begin{array}{ll} 1,229 + (T - 298) - \frac{44,43}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left(P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) & \text{cuando } T \leq 100^\circ\text{C} \\ 1,229 + (T - 298) - \frac{44,43}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) & \text{cuando } T > 100^\circ\text{C} \end{array} \right\}$$

Donde:

P_{H_2O} = Presión parcial del vapor de agua dentro del stack

w = Porcentaje de vapor de agua en el oxidante

Por último, el bloque C calcula el nuevo valor de la pendiente de Tafel (A).

Los parámetros α , ΔG y K_c se calculan con base en la curva de polarización en condiciones nominales de operación. Para ello se deben definir las tasas nominales de conversión como sigue:

$$U_{fH_2} = \frac{n_{nom} \Delta h_{(H_2O(gas))}^0 N}{z F V_{nom}}$$

$$U_{fO_2} = \frac{60000 R T_{nom} N i_{nom}}{2 z F P_{air_{nom}} V_{lpm(air)_{nom}} 0,21}$$

Donde:

n_{nom} = Eficiencia nominal LHV del stack

$\Delta h_{(H_2O(gas))}^0 = 241,83 \times 10^3 \text{ J/mol}$

A partir de estas tasas de conversión, se pueden derivar las presiones parciales nominales de los gases y el voltaje de Nernst. Con E_{oc} , i_0 y A conocidos y suponiendo que la celda opera a tasas constantes de conversión o utilizations en condiciones nominales, se pueden determinar α , ΔG y K_c .

La corriente máxima que puede entregar el stack está limitada por las tasas máximas de flujo de combustible y aire que se pueden alcanzar. Más allá de esta, la salida de tensión de la celda disminuye abruptamente a medida que se extrae más corriente.

La dinámica de la celda de combustible se puede representar a partir del tiempo de respuesta y los parámetros para la dinámica de flujo (utilización máxima y reducción de voltaje correspondiente).

El tiempo de respuesta (T_d) al llegar al 95% se usa para modelar el fenómeno de "doble capa de carga" debido a la acumulación de cargas en la interfaz electrodo/electrolito. Esto afecta solo el voltaje de activación ($NA \ln(i_{fc}/i_0)$) como se muestra en los circuitos equivalentes.

La utilización máxima ($U_{fO_2(pico)}$) y la reducción de tensión correspondiente (V_u) se utilizan para modelar el efecto del agotamiento de oxígeno (debido al retraso del compresor de aire) en el voltaje de salida de la celda como sigue:

$$En = \begin{cases} En - K \left(U_{fO_2} - U_{fO_2}(nom) \right) & \text{cuando } U_{fO_2} > U_{fO_2}(nom) \\ En & \text{cuando } U_{fO_2} \leq U_{fO_2}(nom) \end{cases}$$

Donde K, la constante que representa la reducción de tensión, se obtiene a partir de:

$$K = \frac{V_u}{K_c (U_{fO_2}(peak) - U_{fO_2}(nom))}$$

De esta manera, a partir de un escalón en la demanda de corriente, los restantes variables presentan una respuesta con las siguientes características:

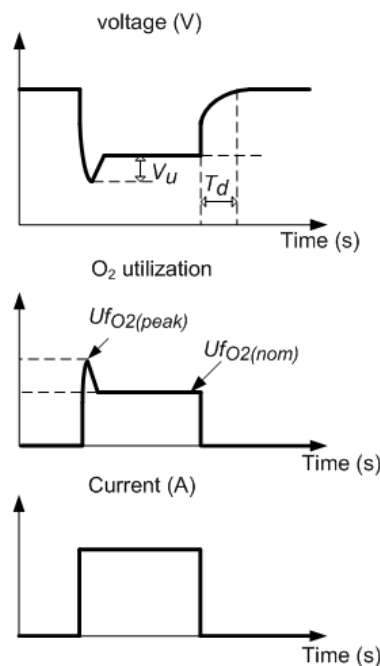


Figura 5-53: Respuesta del stack ante un escalón de corriente.

El tiempo de respuesta (T_d) depende del propio stack de celdas y normalmente se indica en la hoja de datos. Los parámetros para la dinámica del flujo dependen de la dinámica de los equipos externos (compresor, regulador y cargas) y varían según la aplicación del usuario.

5.7.3 Modelo electroquímico

Otro de los modelos más utilizados es el modelo electroquímico en el cual se describe el comportamiento de la celda de combustible de forma más natural y apropiada. Este modelo se puede representar como sigue:

$$V = E - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{trans}$$

Donde:

$E =$ Voltaje reversible de circuito abierto

$\Delta V_{act} =$ Caída de voltaje por activación

$\Delta V_{ohm} =$ Caída de voltaje óhmico

$\Delta V_{trans} =$ Caída de voltaje de transferencia de masa

Cada uno de estos términos posee la explicación de los fenómenos intervinientes en el apartado 5.4, por lo que a continuación solo se muestran las ecuaciones que describen los mismos:

- En el caso de celda de combustible de $H_2 - O_2$, el voltaje reversible generado es:

$$E^0 = -\frac{\Delta \hat{g}^0}{2F} = -\frac{237000 \frac{J}{mol}}{2 \left(96485 \frac{C}{mol}\right)} = 1,229V$$

- Luego tenemos que el mismo varía tanto con la temperatura, como de la presión y así podemos caracterizar esta dependencia como sigue:

$$V_T = E^0 + \frac{\Delta \hat{s}}{2F} (T - T_0)$$

Donde $\Delta \hat{s}$ representa el cambio en la entropía de formación, el cual se puede obtener como la diferencia entre las entropías de los productos y reactivos. En este caso tenemos:

$$\Delta \hat{s} = (\hat{s})_{H_2O} - (\hat{s})_{H_2} - \frac{1}{2}(\hat{s})_{O_2}$$

Con la entropía a una temperatura T viene dada por:

$$\hat{s} = \hat{s}^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

Siendo \hat{s}^0 la entropía de la formación a temperatura estándar ($\hat{s}_{H_2O}^0 = 188,83 \frac{J}{mol K}$; $\hat{s}_{H_2}^0 = 130,59 \frac{J}{mol K}$; $\hat{s}_{O_2}^0 = 205,14 \frac{J}{mol K}$) y C_p la capacitancia de calor molar a presión constante que está en función de la temperatura y es diferente para cada sustancia y estado de agregación. Puntualizando, tenemos:

$$C_{p, H_2O} = 143,05 - 58,04 T^{0,25} + 8,2751 T^{0,5} - 0,036989 T$$

$$C_{p,H_2} = 56,505 - 22222,6 T^{-0,75} + 116500 T^{-1} - 560700 T^{-1,5}$$

$$C_{p,H_2} = 37,432 + 2,102 \times 10^{-5} T^{-1,5} - 178570 T^{-1,5} + 2368800 T^{-2}$$

Cabe destacar que estas ecuaciones son válidas en el rango de 300K a 3500K y cuando $T < 373,15K$ el agua se presenta en estado líquido por lo que $C_{p,H_2O} = 75,4 \frac{J}{mol K}$.

En general $\Delta\hat{s}$ es negativa para la reacción de la celda de combustible, esto quiere decir que V_T es inversamente proporcional a la temperatura.

- Como se mencionó anteriormente el voltaje reversible también es afectado por la presión:

$$V_P = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right)$$

- Finalmente, podemos expresar el voltaje reversible E de la celda de combustible en función de la temperatura y presión como sigue:

$$E = E^0 + \frac{\Delta\hat{s}}{2F} (T - T_0) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right)$$

- La pérdida de voltaje por activación se puede caracterizar simplemente con la ecuación presentada en 5.4.5:

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

- La pérdida óhmica está dada por:

$$\Delta V_{ohm} = r i$$

Donde:

r es la resistencia del área específica de la celda [$k\Omega cm^{-2}$]

i es la densidad de corriente de la celda [$mA cm^{-2}$]

- Por último, tenemos la pérdida de voltaje por transferencia de masa. Este fenómeno ya fue descrito con anterioridad, sin embargo, se considera necesario orientar sus ecuaciones a partir de los supuestos que se presentan en los párrafos siguientes.

Inicialmente, durante la operación de la celda de combustible habrá una pequeña reducción en la concentración tanto del oxígeno como del hidrogeno suministrado a los electrodos, conforme los mismo se extraen. El grado de este cambio en la concentración dependerá de la corriente que se tome de la celda. Estos cambios en la concentración causarán una reducción en la presión parcial del gas en cuestión. Para ejemplificar, el cambio del voltaje causado por el cambio en la presión del hidrógeno es:

$$\Delta V = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Ahora, el cambio en la presión causado por el uso del gas puede ser estimado como sigue. Postulamos una densidad de corriente límite i_1 en el que el combustible se consume a un ritmo igual a su velocidad de alimentación máxima. La densidad de corriente no puede subir más allá de este valor ya que el gas no puede ser suministrado a una razón mayor. A esta densidad de corriente, la presión habría llegado a cero. Si P_1 es la presión a la que la densidad de corriente es cero, y asumimos que la presión cae linealmente hasta cero para la densidad de corriente i_1 , entonces la presión P_2 para cualquier densidad de corriente i está dada por la siguiente fórmula:

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

Sustituyendo, tenemos:

$$\Delta V = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

En este caso el término $RT/2F$ es correcto en el caso del hidrógeno, si se hiciera referencia al oxígeno el término sería $RT/4F$, por lo que de forma general se expresará las pérdidas de transferencia de masa como:

$$\Delta V_{trans} = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

Donde B es una constante que depende de la celda de combustible y su estado de operación, e i_1 es la densidad de corriente de intercambio, generalmente i_1 es desconocida y medirla resulta muy complicado. Por lo que se recomienda utilizar otra aproximación que no proviene de base teórica, pero es completamente empírica, y produce una ecuación que se ajusta muy bien al resultado.

$$\Delta V_{trans} = m e^{ni}$$

- Donde los valores de m típicamente se aproximan a $3 \times 10^{-5} V$ y n cerca de $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1}$ para una sola celda de combustible.

En función de todas las pérdidas enunciadas en los ítems anteriores tenemos que la ecuación resultante que caracteriza el modelo electroquímico puede presentarse como:

$$V = E^0 + \frac{\Delta \hat{s}}{2F} (T - T_0) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - ir - B \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

5.8 Simulaciones

5.8.1 Modelo genérico Simulink

Con la finalidad de implementar los modelos detallados en el apartado precedente, se procedió a utilizar el bloque “Fuel Cell Stack”, disponible en MATLAB/Simulink. El mismo posee precargado tres stacks de celdas con potencias de 1.26kW, 6kW y 50kW.

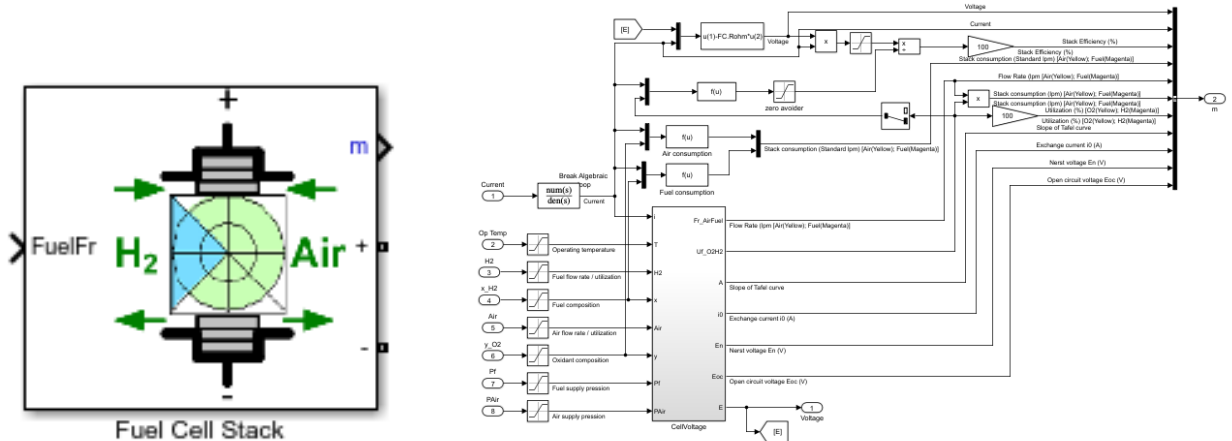


Figura 5-54: Modelo de stack implementado en Simulink

En la primera simulación se utilizó el modelo de 6kW, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 5-4, con salida a un convertidor Boost donde se conecta la carga RL.

Parámetros del modelo utilizado	
Potencia nominal stack	5998.5 W
Potencia máxima stack	8325 W
Resistencia de celda	0,07833 Ω
Voltaje de Nerst celda (E_n)	1,1288V
Utilización nominal H_2	99,56%
Utilización nominal O_2	59,3%
Consumo nominal de combustible	60,38 slpm
Consumo nominal de aire	143,7 slpm
Corriente de intercambio (i_0)	0,29197 A
Coefficiente de intercambio (α)	0,60645
Composición del combustible (x_{H_2})	99,95%
Composición del oxidante (y_{O_2})	21%
Razón de flujo nominal del combustible a utilización nominal del H_2	50,06 lpm
Razón de flujo máxima del combustible a utilización nominal del H_2	84,5 lpm
Razón de flujo nominal del aire a utilización nominal del O_2	300 lpm
Razón de flujo máxima del aire a utilización nominal del O_2	506,4 lpm
Temperatura del sistema (T)	338 K
Presión del combustible (P_{fuel})	1,5 bar
Presión del aire (P_{air})	1 bar

Tabla 5-4. Parámetros del stack de 6kW

Para la misma, durante el inicio, se utiliza un lazo de control en el suministro del combustible que luego de 10 segundos es conmutado a una rampa con saturación. La FT que representa el control de combustible es la siguiente:

$$\frac{FR}{i_{fc}} = \frac{60000 * R * (273 + T) * N_c}{(2 * F * (Pf * 101325) * U_{f_{H_2}}/100 * x\%/100)}$$

Durante la simulación se observa como el stack celdas de combustible funciona bajo la demanda de potencia impuesta por el convertidor Boost. También se obtienen los niveles de voltaje y corriente, tanto a la salida de la celda como en la carga RL del convertidor. Se observa tanto la razón de flujo de gases entregado por el sistema de suministro de gases, como también el consumo de hidrógeno y oxígeno de la celda.

En la Figura 5-55 se observa como la razón de flujo de combustible se estabiliza a 50 lpm y se mantiene constante durante 10 segundos, después empieza a aumentar de forma lineal, provocando que la eficiencia de la celda disminuya, esto se debe a que al proporcionar más combustible del que consume el stack, este se desperdicia, esto también provoca que el voltaje aumente y la corriente caiga como se observa en la Figura 5-56 y la Figura 5-57, posteriormente después de aproximadamente 3,5 segundos el flujo de entrada de la celda se hace constante nuevamente y los demás parámetros se estabilizan.

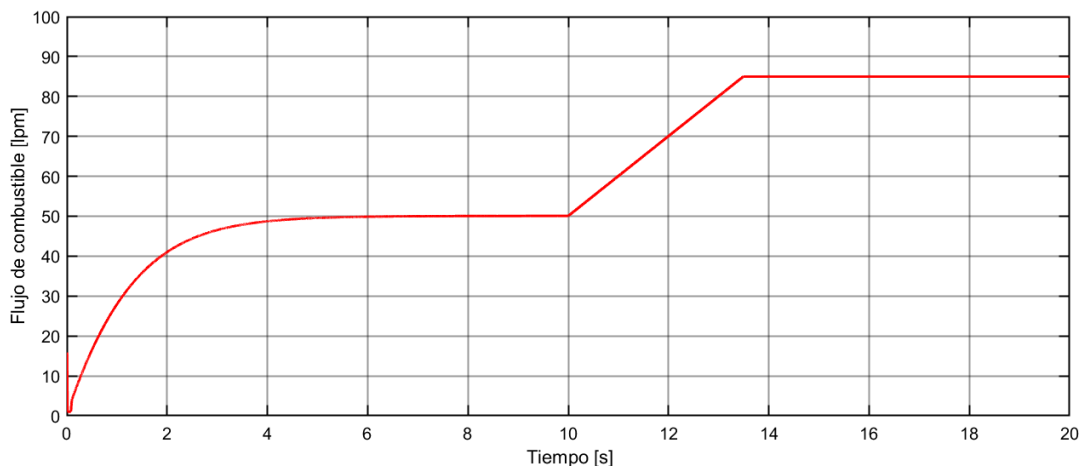


Figura 5-55: Flujo ingresante de combustible

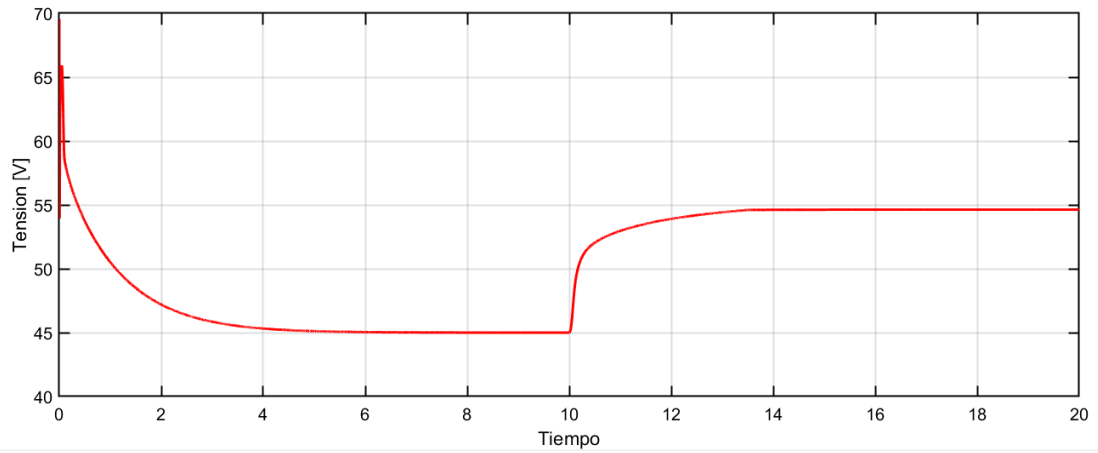


Figura 5-56: Tensión de salida del stack

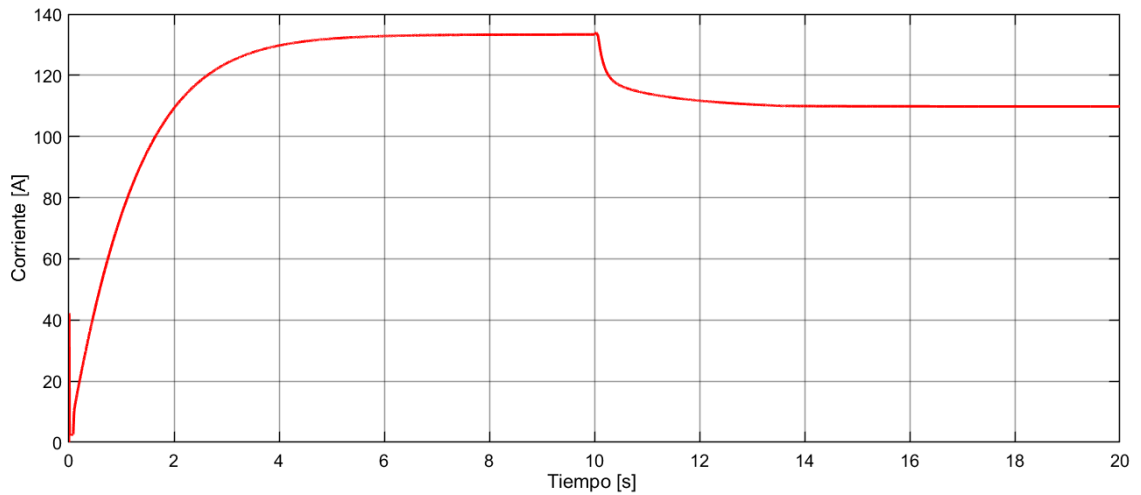


Figura 5-57: Corriente de salida del stack

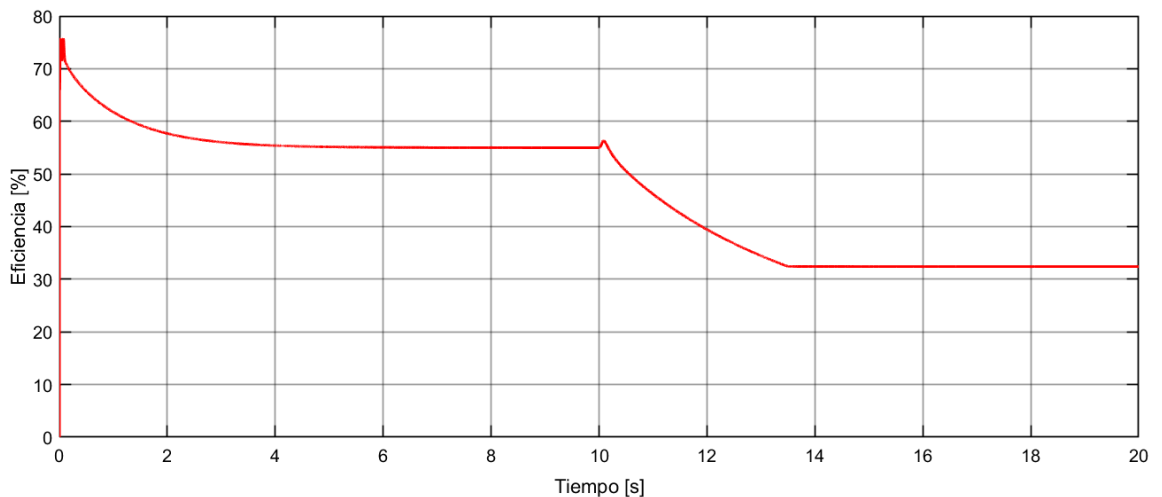


Figura 5-58: Eficiencia del stack

Este compartimiento descrito anteriormente puede entenderse considerando y analizando las ecuaciones y fenómenos presentadas en los apartados 5.4.5, 5.4.6 y el presente, como sigue:

Como bien se mencionó, en el caso presentado, la demanda de potencia está fijada por la carga aislada. Esto implica, que ante el aumento del volumen de combustible ingresante, y manteniéndose las demás variables constante, la presión de H_2 aumente, tal como se muestra en la Figura 5-59 (en un caso real, este aumento se encuentra limitado por las características constructivas del stack). Este fenómeno tiene una influencia proporcional en el voltaje de Nerst que presenta cada una de las celdas que conforman el stack (Figura 5-60).

Luego, este aumento en la tensión se ve reflejado en la salida de la celda a partir del cual tenemos la correspondiente reducción en la corriente entregada para mantener la potencia entregada constante.

Por otro lado, al producirse el correspondiente aumento de la presión del H_2 se reduce la cantidad consumida por el stack para producir la reacción y, teniendo presente las ecuaciones químicas que rigen el proceso, también se reduce la cantidad de O_2 necesaria.

A continuación, se extraen las simulaciones que permiten justificar estos fenómenos.

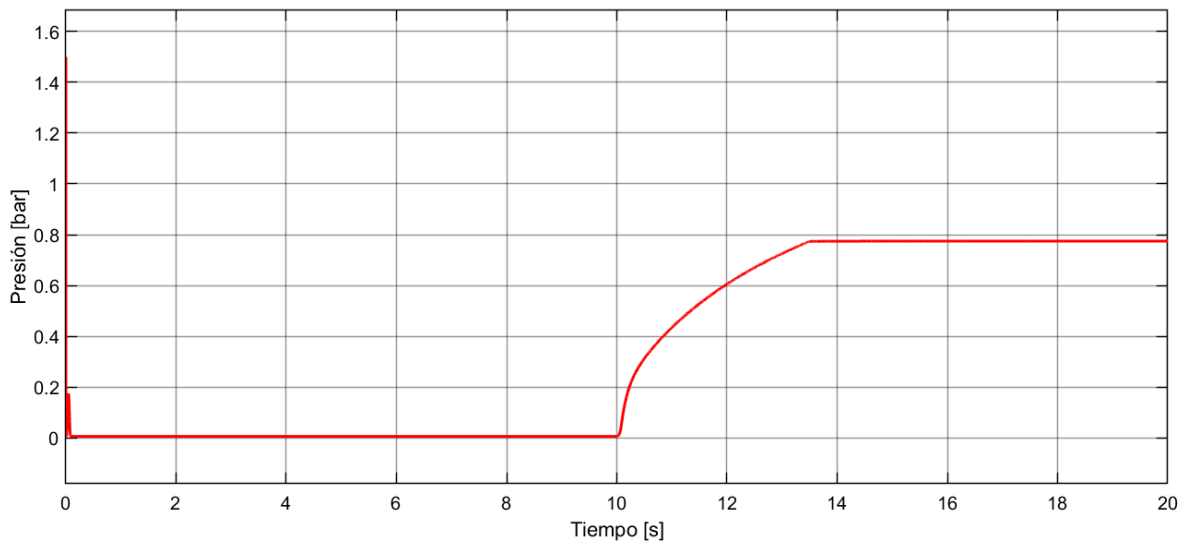


Figura 5-59: Presión de H_2

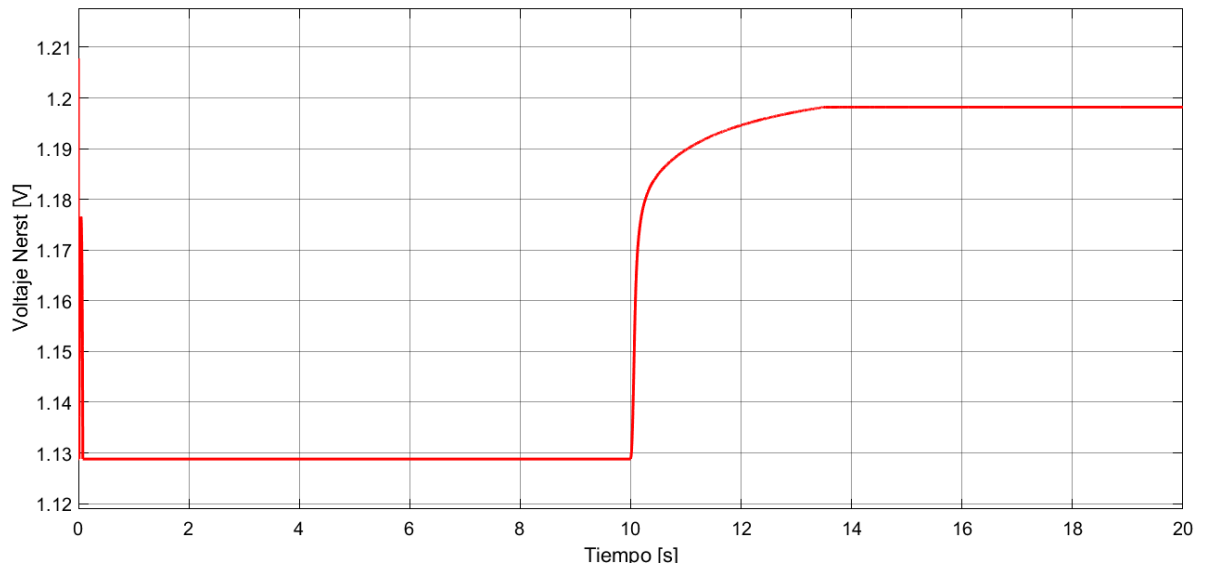


Figura 5-60: Voltaje Nerst

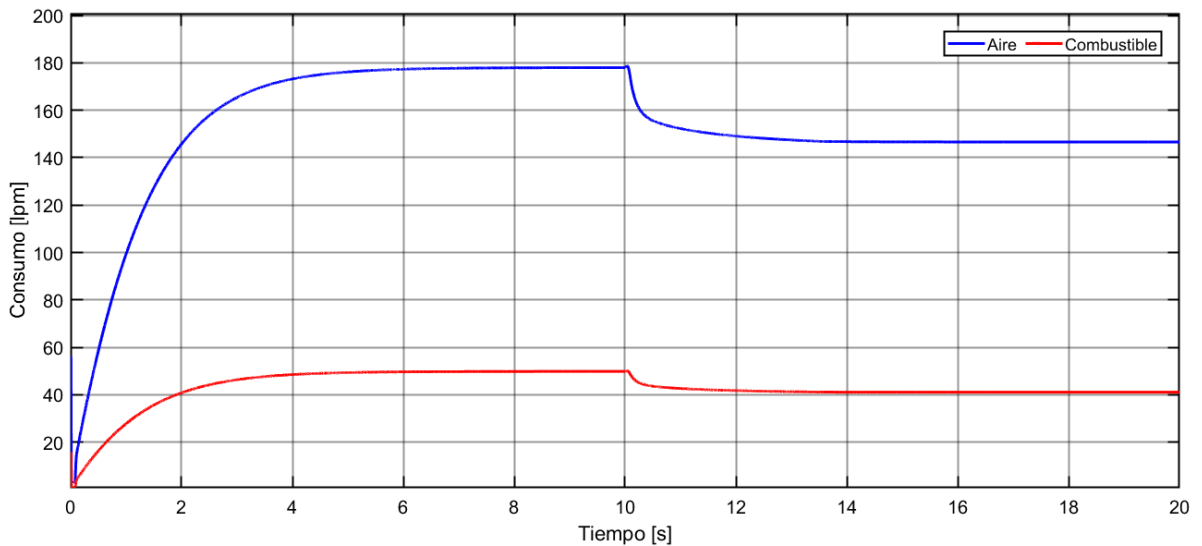


Figura 5-61: Aire y combustible consumido por el stack

5.8.2 Modelo real electroquímico

En este apartado se parte de las ecuaciones presentadas en el apartado 5.7.3, las cuales se combinan con los datos que se extraen de la hoja de datos provista por el fabricante de celdas, Nedstack, para el modelo FCS 13-XXL.

Para obtener la resistencia de área específica del stack se debe considerar la curva I-V del stack de 13,6kW e identificar el punto de operación nominal y obtener el valor de corriente I_1 y voltaje V_1 en dicho punto, en este caso.

$$I_1 = 160A$$

$$V_1 = 65,5V$$

También se puede obtener el valor del voltaje a 0 A, linealizando la curva I-V, entonces:

$$I_2 = 0A$$

$$V_2 = 80V$$

Con estos valores se puede obtener la pendiente de esta región, que resulta ser la resistencia del stack r_{stack} . Sin embargo, antes se debe convertir la corriente I_1 e I_2 a densidad de corriente $mA\ cm^{-2}$. Entonces tenemos que el stack tiene un área específica $A_e = 790,3\ cm^2$, por lo que podemos obtener la densidad de corriente de la siguiente forma:

$$I_1 = \frac{I_1 * 1000}{A_e} = \frac{160 * 1000}{790,3} = 202,45\ mA\ cm^{-2}$$

Entonces ya podemos obtener la resistencia del área específica del stack mediante la siguiente relación:

$$r_{stack} = \frac{(80 - 65,5)}{0 - 202,45} = -0,07162\ \Omega\ cm^2$$

Considerando que el stack está conformado por 96 celdas de combustible conectadas en serie, tenemos:

$$r = -\frac{r_{stack}}{n_{FC}} = -\frac{0,07162}{96} = 7,4608 \times 10^{-4}\ k\Omega\ cm^2$$

Todo lo anterior es descrito en un script de Matlab, para realizar la simulación del modelo electroquímico, que se presenta en el Anexo 8.1. Es importante mencionar que la densidad de corriente de intercambio i_0 , el cambio en la entropía Δs y la pendiente de Tafel A, son calculados como se muestra en la sección 5.4.5, y se considera que $\alpha = 0,47$. Luego, podemos obtener la curva V-I que caracteriza el stack presente.

Para validar la misma, se realizó la comparación con la curva proporcionada por el fabricante. La comparativa de dichas curvas se muestra en la Figura 5-62.

De aquí se desprende que la curva obtenida por el modelo electroquímico es muy cercana a la que proporciona el fabricante. También podemos concluir acerca de la dependencia en el nivel de error con la corriente circulante, y caracterizarlo en función en la región en la cual se encuentre funcionando el stack.

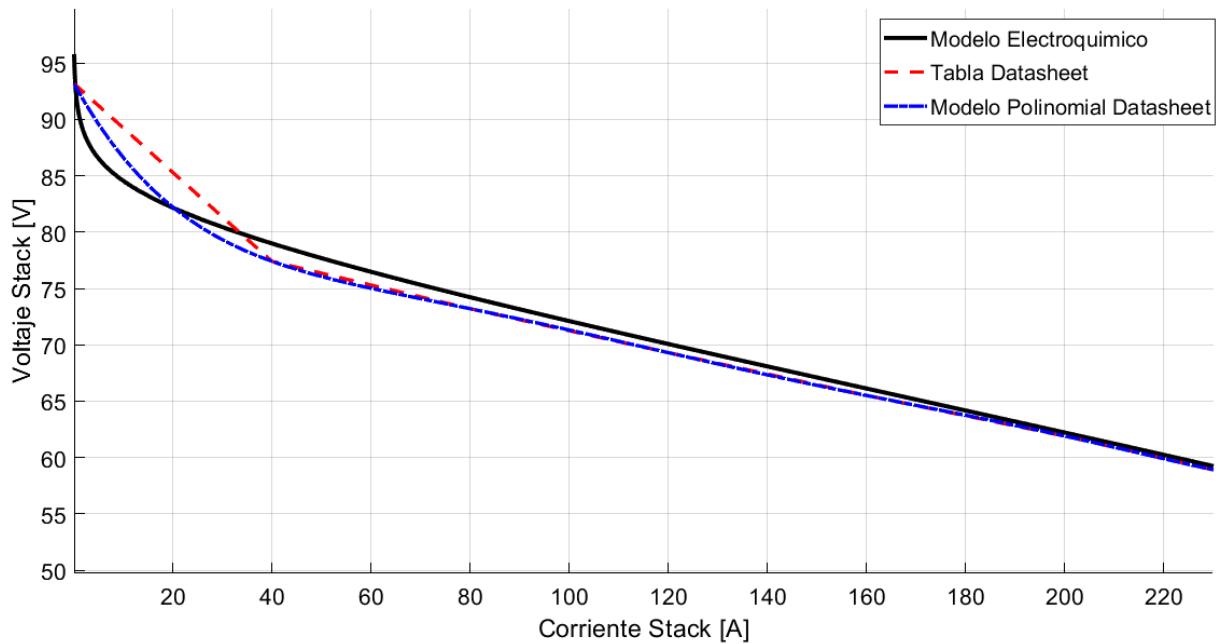


Figura 5-62: Comparativa de curvas V-I obtenida por modelo electroquímico y datasheet

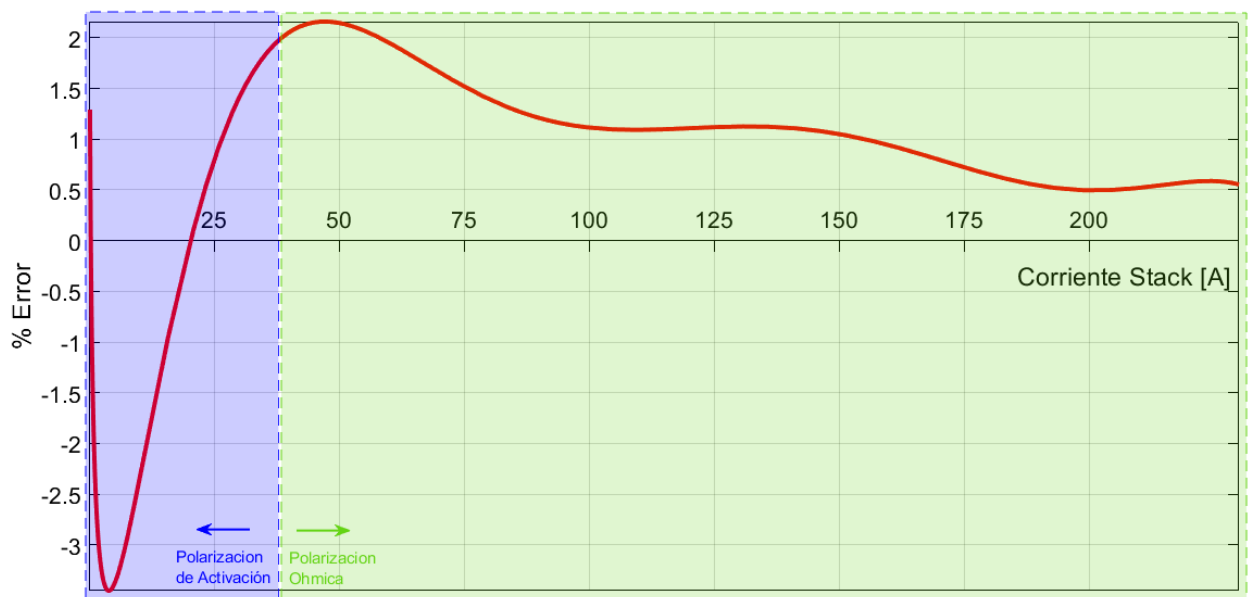


Figura 5-63: Error del modelo electroquímico con respecto a la curva del fabricante

Por otra parte, al calcular r , i_0 , $\Delta\hat{s}$ y A para la curva I-V de la celda bajo condiciones nominales de operación, es posible someter el modelo a variaciones de temperatura y presión y observar la respuesta de la celda. En las subsecciones siguientes se muestra el desempeño ante las mismas.

5.8.2.1 Variaciones de temperatura

Para emular diferentes posibles condiciones de operación del stack, se realizaron variaciones de temperatura de entre +20%/-20%. Las variaciones presentadas en la salida se muestran a continuación:

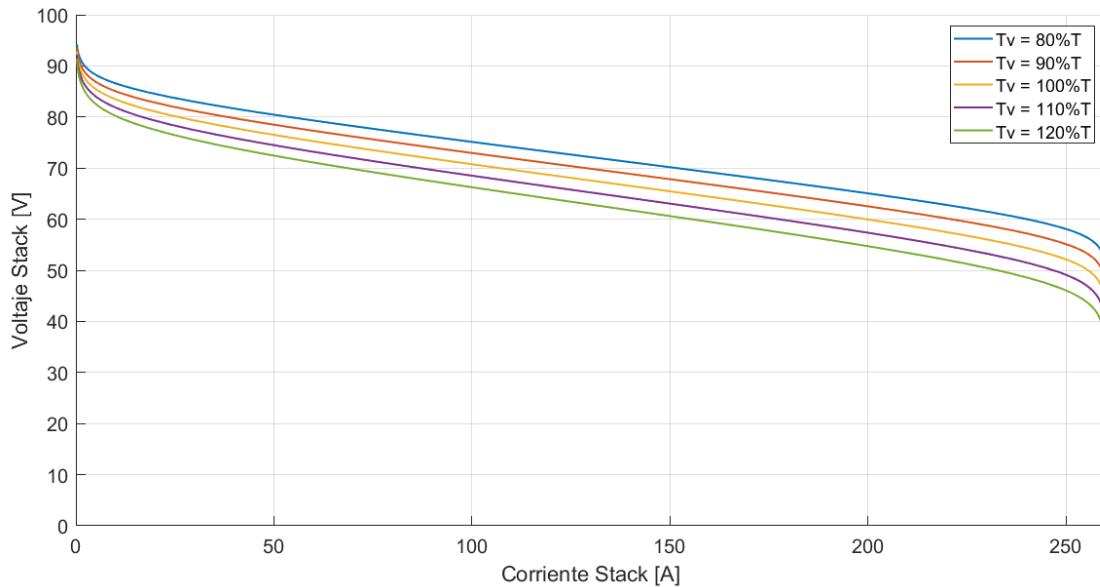


Figura 5-64: Respuesta del modelo electroquímico ante variaciones de temperatura (Con I_0 constante)

Como es evidente de dicha figura el valor de voltaje disminuye conforme la temperatura aumenta, sin embargo, es importante destacar que en estas simulaciones tanto la densidad de corriente de intercambio como la resistencia de la celda y la corriente límite se mantienen constantes, cuando en realidad existe una dependencia con respecto a la corriente de la celda de combustible.

Si consideramos la influencia de la temperatura en estos factores, podemos notar una diferencia importante, el comportamiento para este fenómeno es el opuesto. A continuación, se muestran las respuestas que permiten justificar tal conclusión.

Dicho esto, cabe resaltar la importancia de los modelos a utilizar para representar las distintas condiciones de operación, ya que el uso de modelos incorrectos podría conducirnos a resultados erróneos.

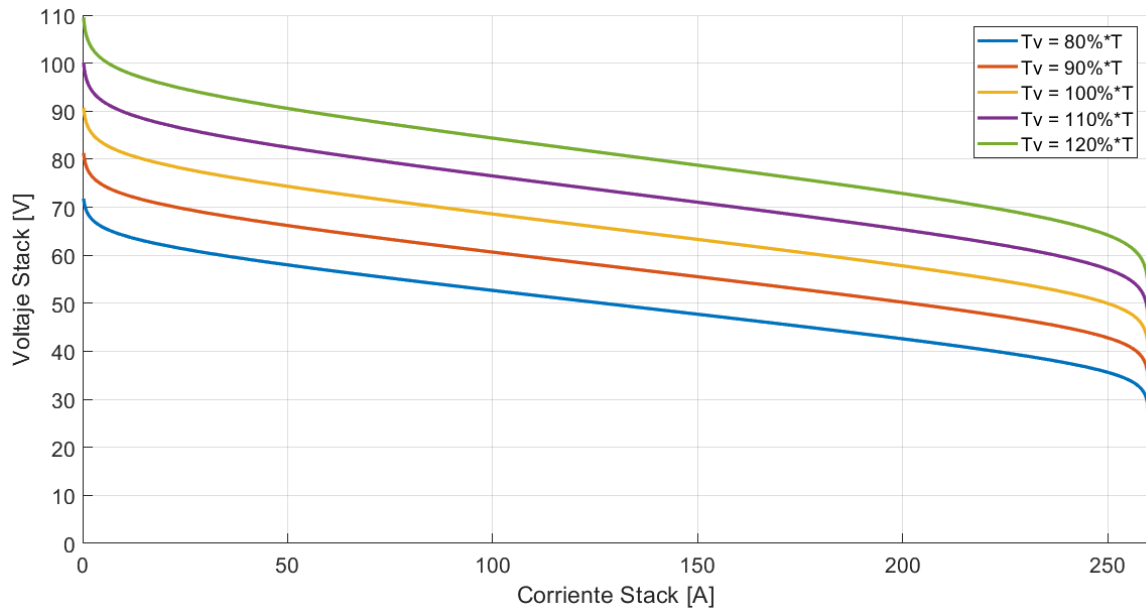


Figura 5-65: Respuesta del modelo electroquímico ante variaciones de temperatura (con I_0 variable)

5.8.2.2 Variaciones de presión

Otra de las variaciones que se aplicaron a las condiciones de operación del stack fueron en relación con la presión de alimentación de la celda. Las mismas se realizaron en un entorno de $\pm 20\%$ sobre el punto de operación nominal, tanto para la alimentación de hidrogeno como de oxígeno. Estas variaciones se realizaron de manera individual y conjunta; los resultados obtenidos se muestran a continuación.

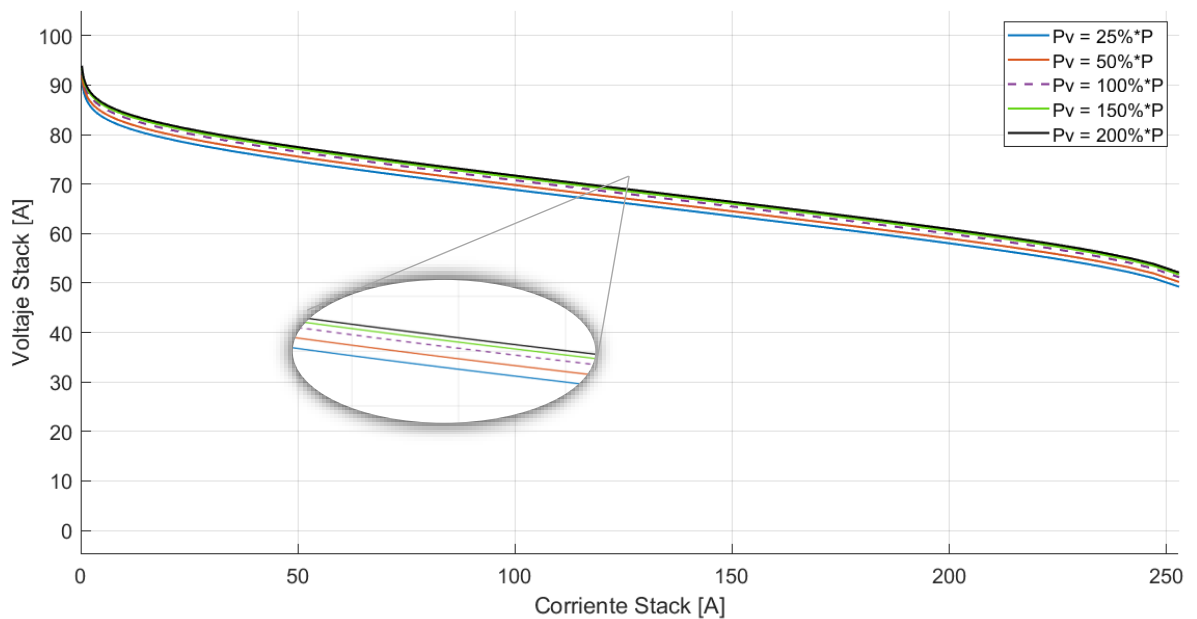


Figura 5-66: Respuesta del modelo electroquímico ante variaciones de presión de hidrogeno

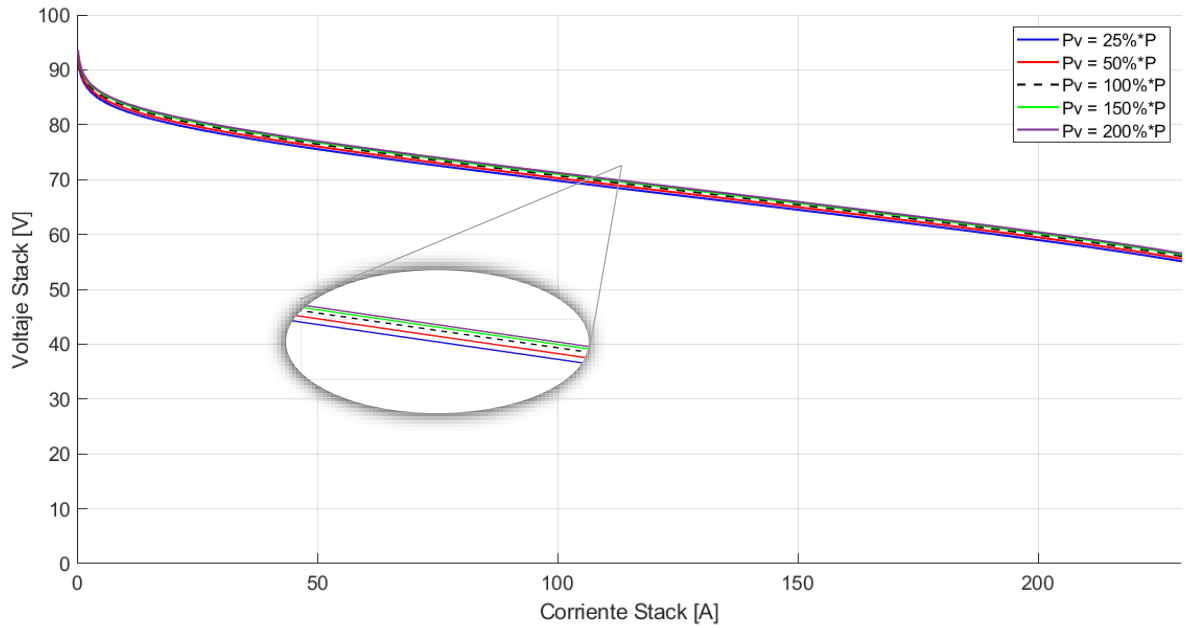


Figura 5-67: Respuesta del modelo electroquímico ante variaciones de presión de oxígeno

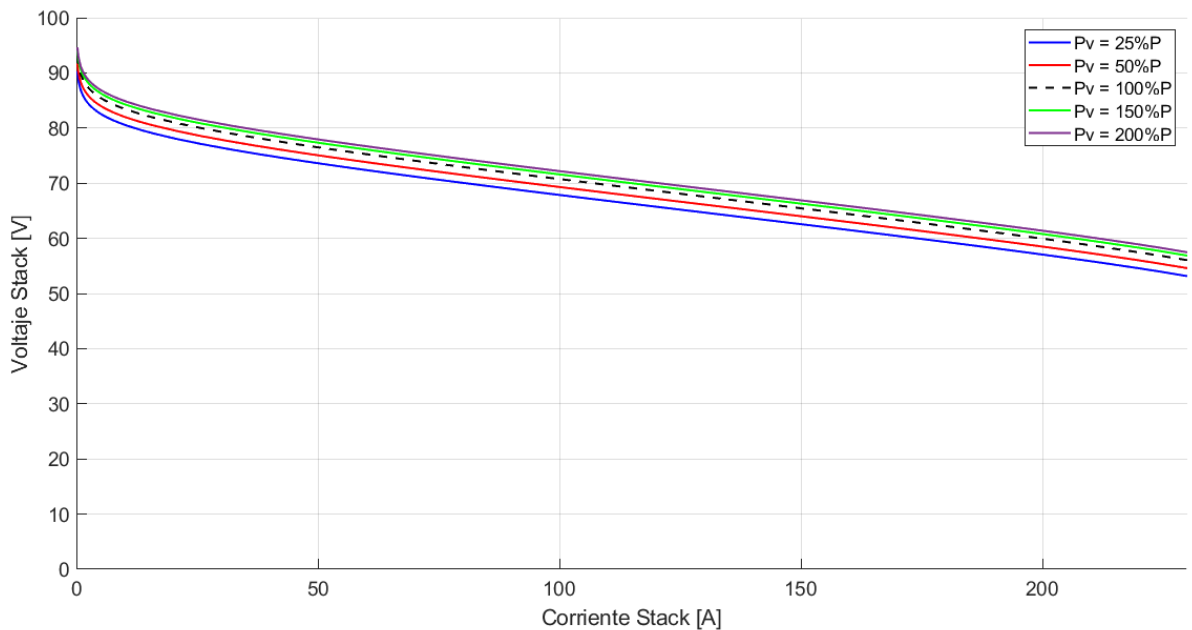


Figura 5-68: Respuesta del modelo electroquímico ante variaciones de presión de oxígeno

En línea generales vemos una relación proporcional entre las variaciones de presión y la tensión de salida, siendo que estas representan menor influencia en la salida de voltaje de la celda que las de temperatura. Dentro de estas, a su vez, podemos subdividir entre variaciones de presión de hidrogeno o de aire, donde encontramos que el voltaje es levemente más sensible a modificaciones en la presión del hidrógeno que en la presión del aire.

5.8.3 Modelo real Simulink

En este apartado se realiza la simulación del stack real propuesto en el estudio, para ello se toma como base el genérico implementado en Matlab, preconfigurándole los parámetros obtenidos del modelado electroquímico, y se realizan las mismas variaciones propuesta anteriormente.

Los resultados presentados a continuación muestran, la correspondencia biunívoca entre ambos modelos, permitiendo analizar los fenómenos descriptos anteriormente ante variaciones de temperatura y presión.

5.8.3.1 Variaciones de temperatura

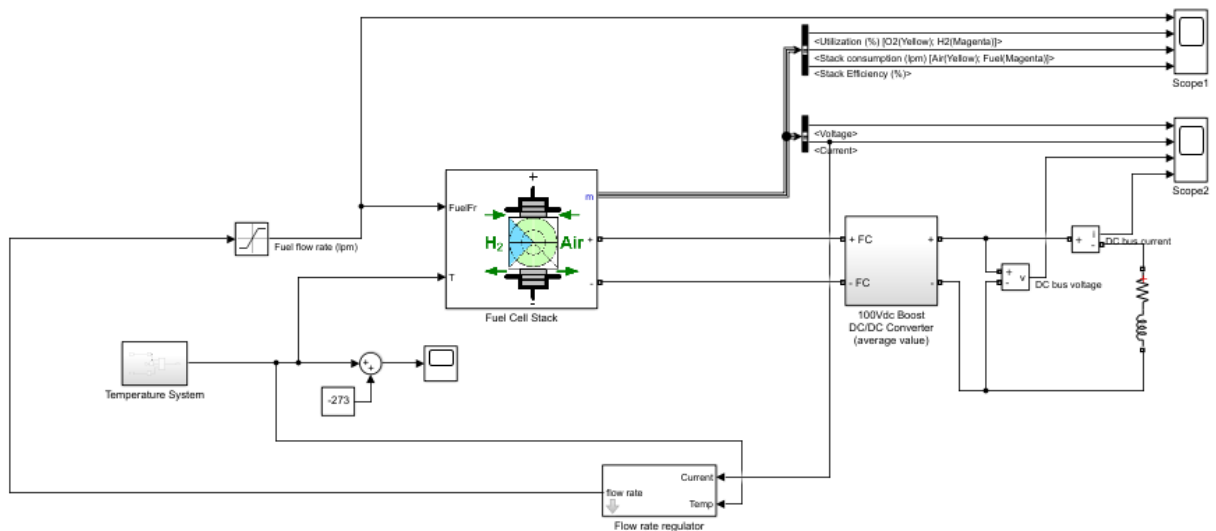


Figura 5-69: Modelo implementado con variación de temperatura

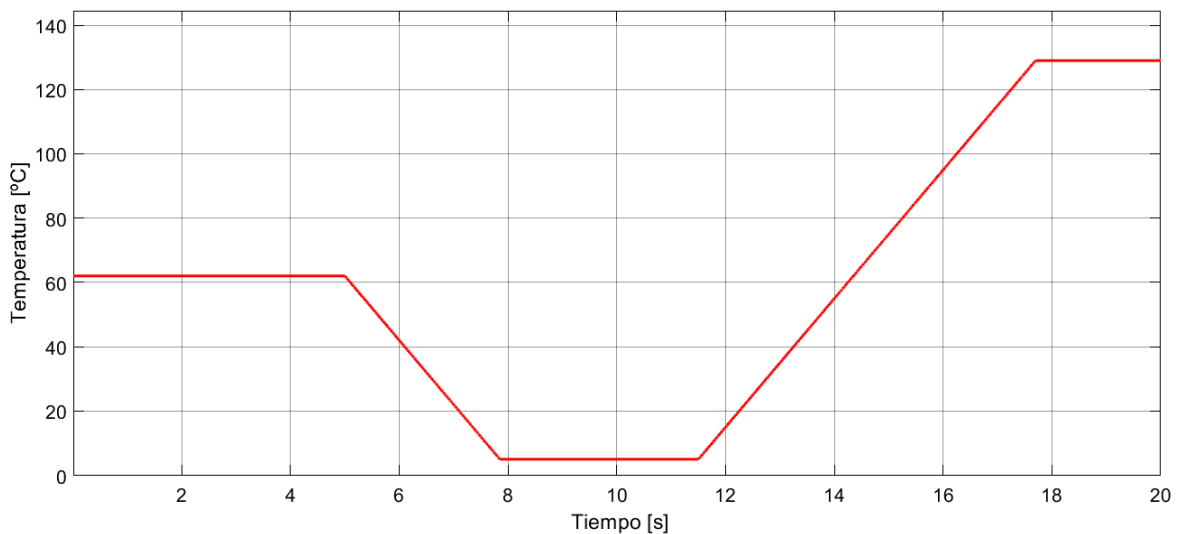


Figura 5-70: Temperatura stack

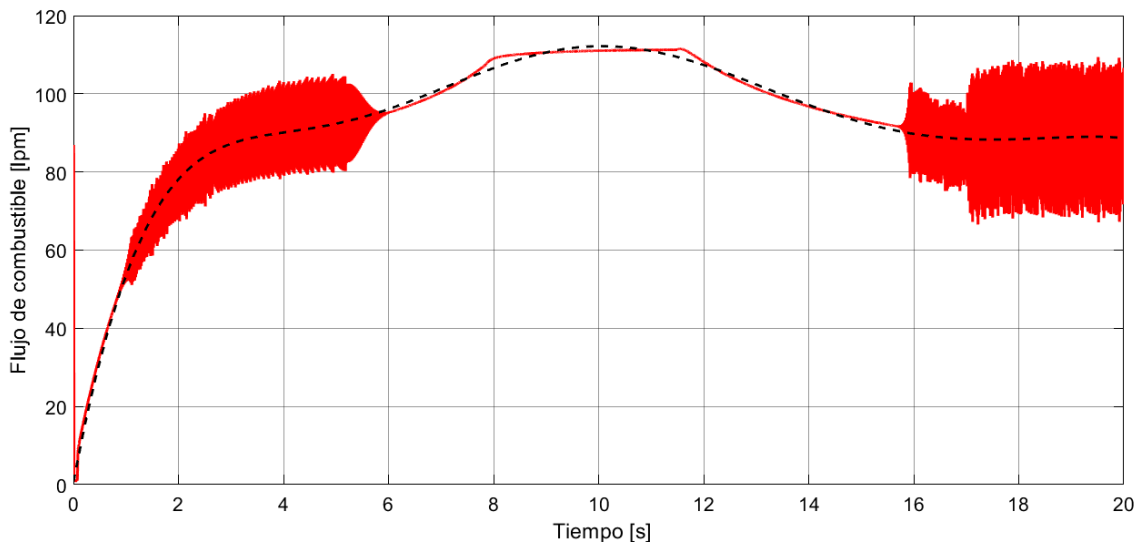


Figura 5-71: Flujo de combustible

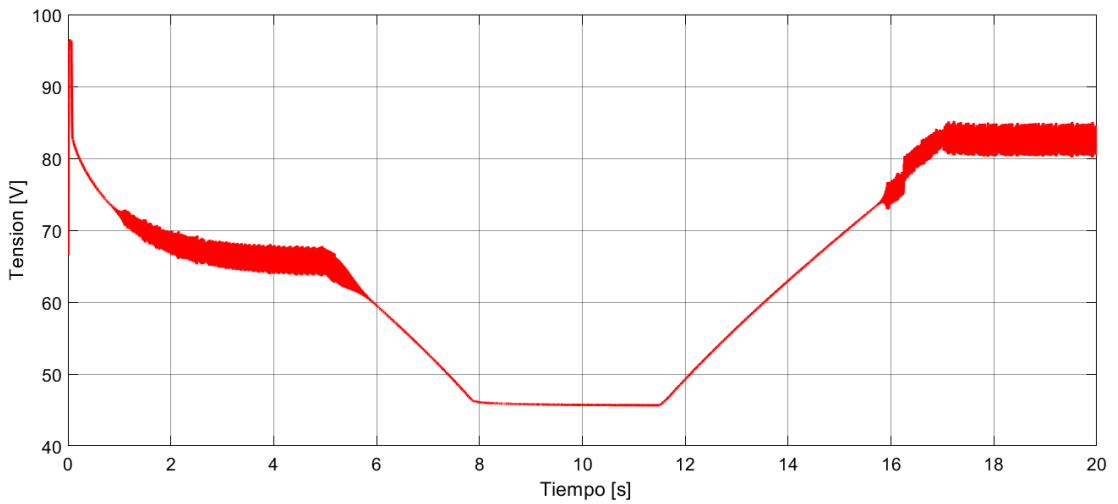


Figura 5-72: Tensión de salida del stack

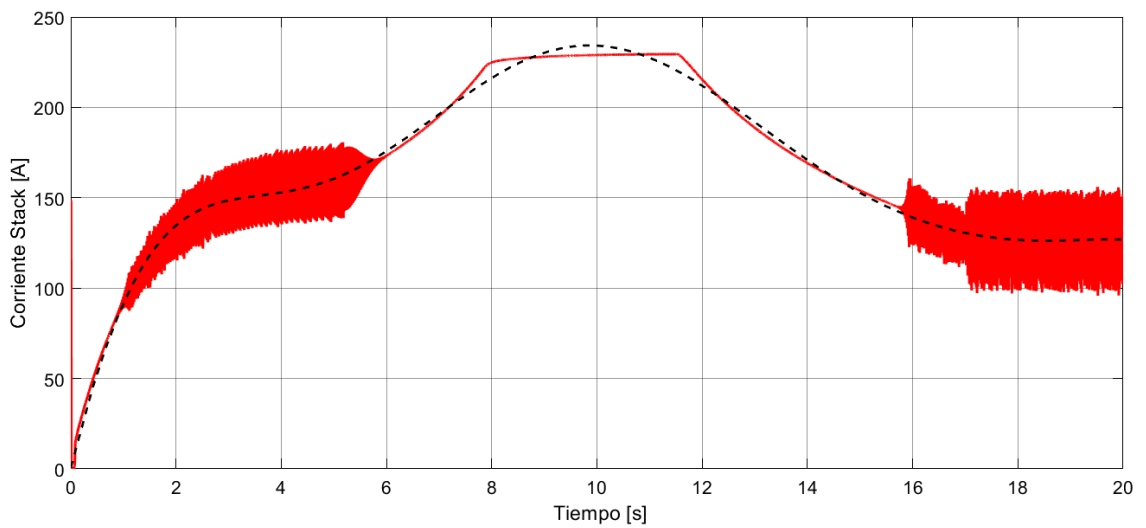


Figura 5-73: Corriente de salida del stack

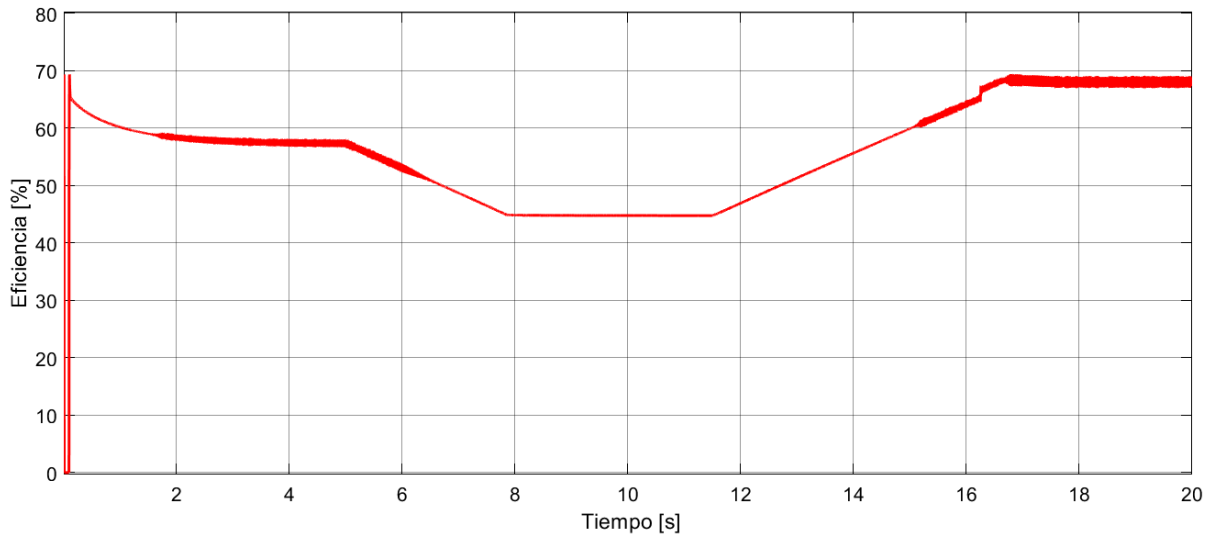


Figura 5-74: Eficiencia del stack

En estas simulaciones se pueden observar la veracidad de la conclusión obtenida en la sección anterior, acerca de las variaciones de temperatura. Efectivamente, ante una reducción de esta variable, la tensión sufre una disminución y por ende, dada la necesidad de mantener la potencia de salida constante, se produce un incremento proporcional en la corriente.

5.8.3.2 Variaciones de presión

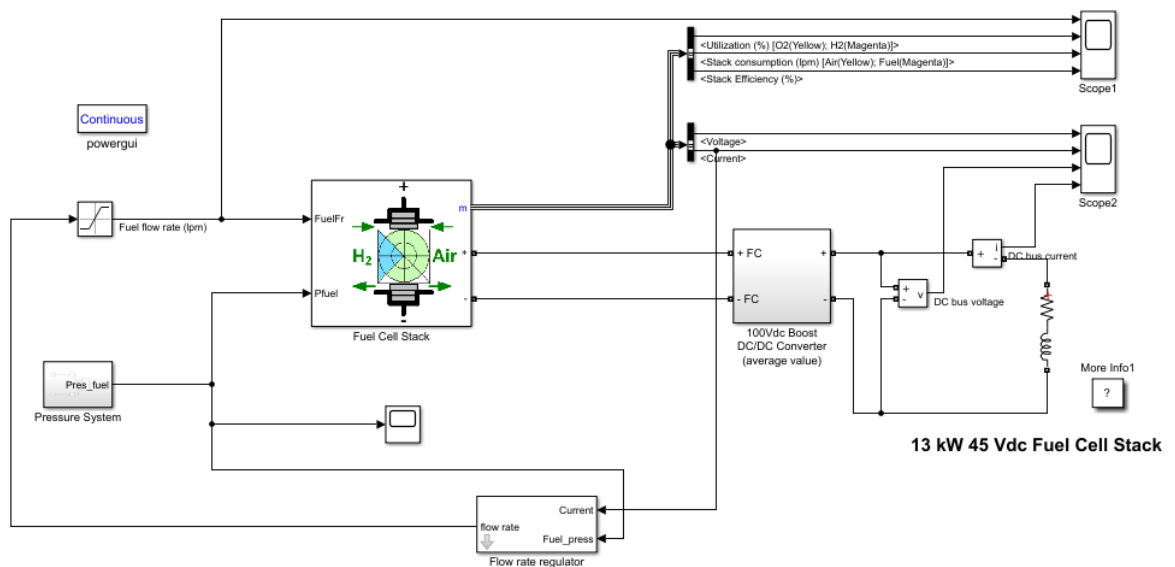


Figura 5-75: Modelo implementado con variación de presión

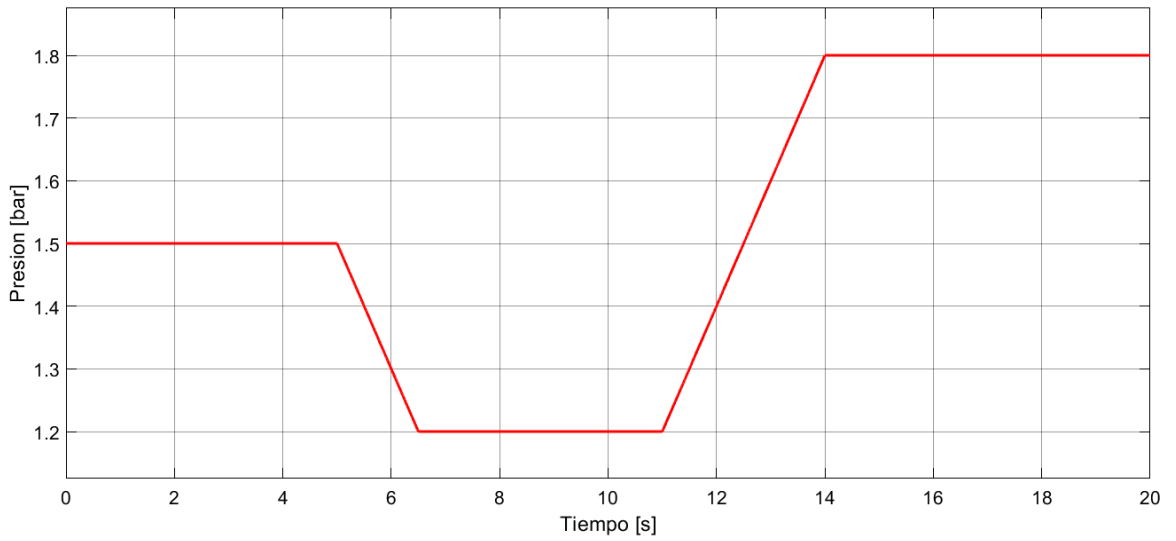


Figura 5-76: Presión de combustible ingresante al stack

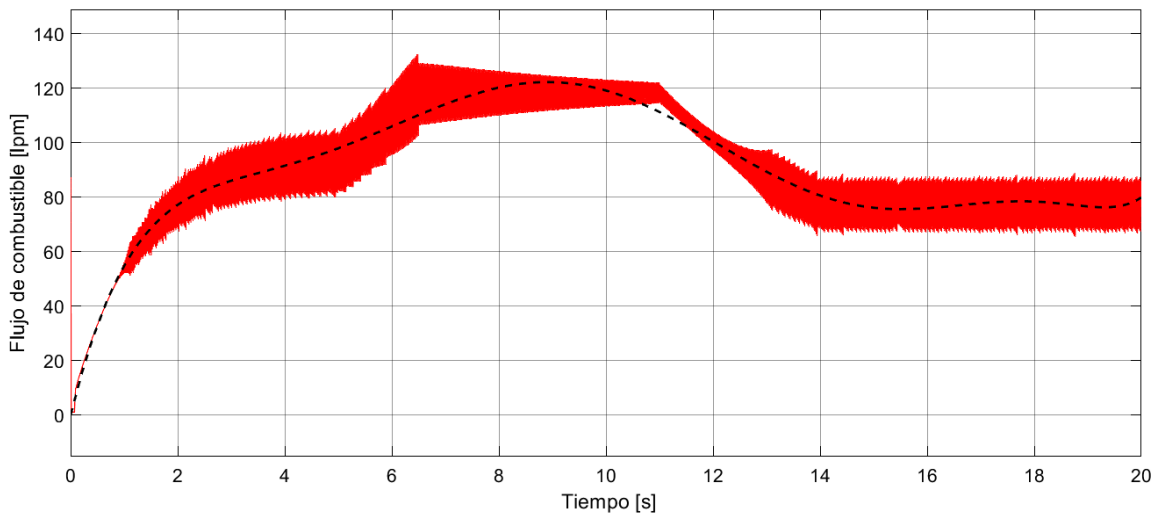


Figura 5-77: Flujo de combustible

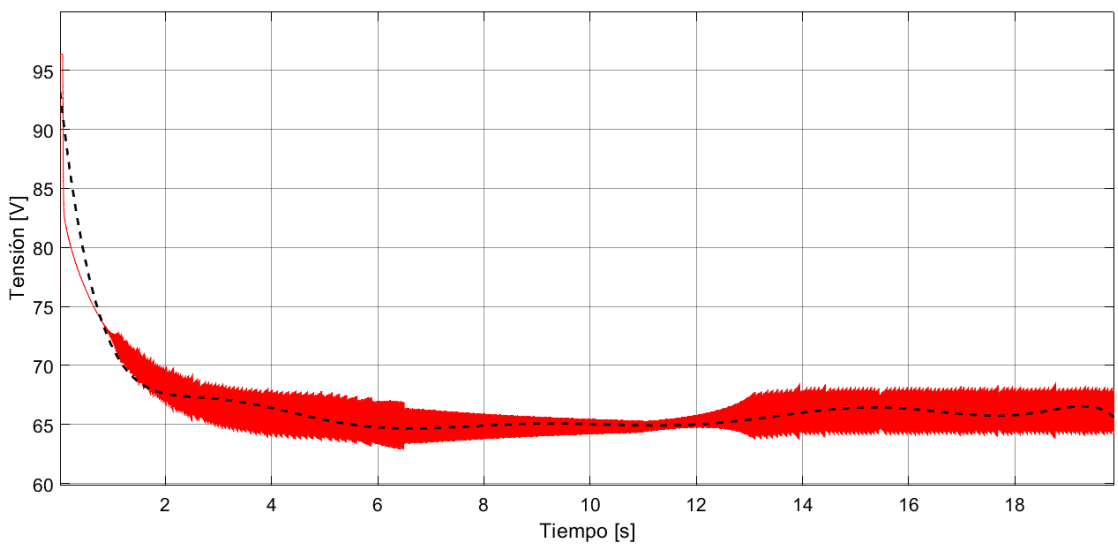


Figura 5-78: Tensión de salida del stack

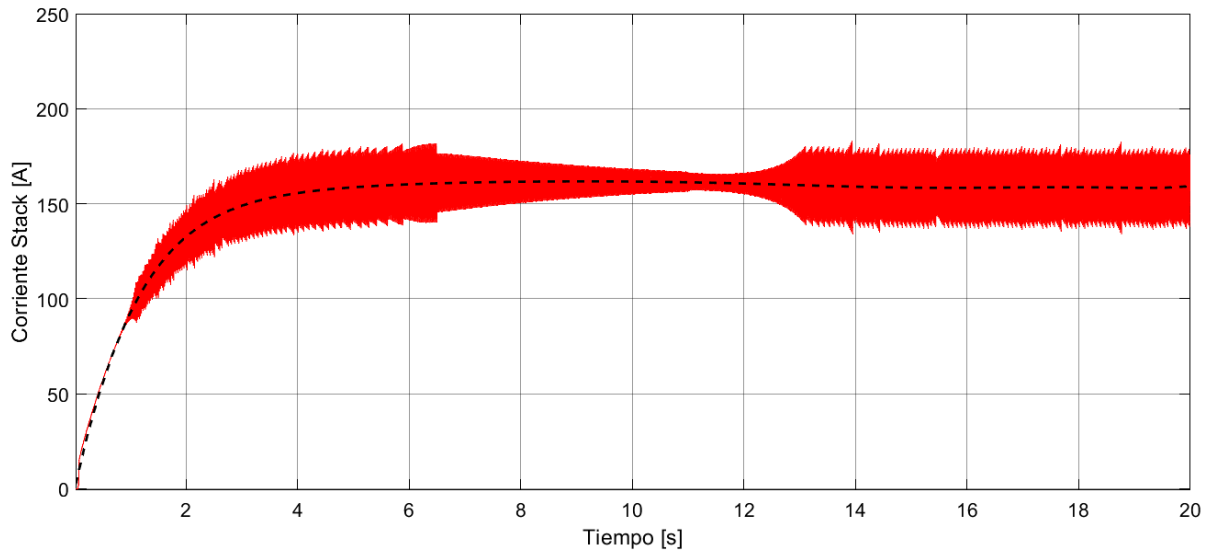


Figura 5-79: Corriente de salida del stack

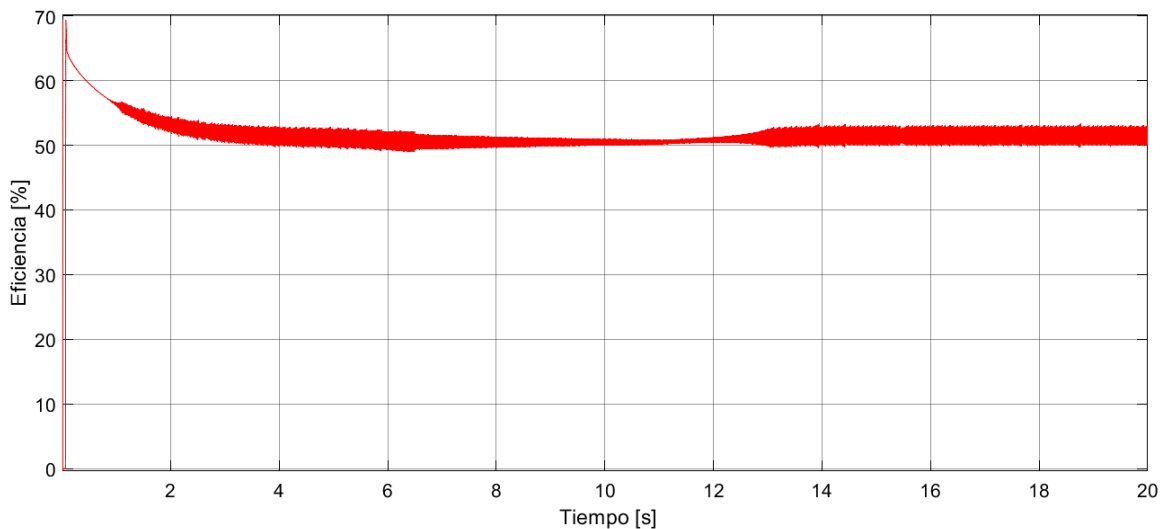


Figura 5-80: Eficiencia del stack

Finalmente, puede observarse que las simulaciones arrojan comportamiento que se condicen con las evoluciones esperadas, según lo que se había previsto con el modelado electroquímico. Un punto importante es el menor de grado de influencia que se presenta con las variaciones de presión. En las gráficas se puede observar valores oscilantes los cuales se debe a los errores que introduce el modelado del controlador sobre el lazo de flujo de combustible.

5.9 Costos de la tecnología

En esta sección, se presenta el resumen con la determinación de costos de inversión unitarios (US\$/kW) referenciales para cada una de las tecnologías de generación.

Inicialmente se presenta un resumen global de las tecnologías que podemos encontrar en mayor o menor medida en el mercado, luego se muestra un desglose de los costos particulares de las celdas de combustible, que incluyen:

- Costos de inversión (CI)
- Costos variables de generación
- Costos variables no combustibles.
- Costos fijos

TECNOLOGIA	CI [USD/kW]
Térmica a gas natural (CA)	725
Térmica a gas natural (CC)	965
Motores a gas	960
Térmica diésel - Motogeneradores	448
Térmica a biomasa	3697
Térmica a biogás	1229
Eólico	1248
Solar fotovoltaico	818
Solar con almacenamiento	1518
Eólico con almacenamiento	935

Tabla 5-5: Costo de inversión referencial unitario.

Los costos variables de generación tienen relación directa con la producción de energía. En el caso de las centrales térmicas convencionales (carbón, gas natural o diésel) el costo variable combustible está directamente asociado al costo del insumo principal utilizado para la producción de energía.

TECNOLOGIA	CONSUMO ESPECIFICO		COSTO [USD/kWh]
Térmica a gas natural (CA)	8980	BTU/kWh	0,03412400
Térmica a gas natural (CC)	5990	BTU/kWh	0,02276200
Motores a gas	7889	kJ/kWh	0,02841536
Térmica diésel - Motogeneradores	0,27	m3/MWh	0,27178848

Tabla 5-6: Rendimiento/Consumos específicos de las centrales térmicas.

Además, en general se consideran todos los demás costos derivados de la producción de energía que no corresponden a costos asociados a los combustibles, como, por ejemplo, insumos varios: agua, aceite, filtros, inspecciones, repuestos, entre otros, siempre que estos se puedan considerar dependientes del nivel de generación de la central.

TECNOLOGIA	COSTO VAR NO COMB [USD/MWh]
Térmica a gas natural (CA)	3,5
Térmica a gas natural (CC)	3,5
Motores a gas	3,5 - 10,0
Térmica diésel - Motogeneradores	3,5 - 10,0
Térmica a biomasa	5,6
Térmica a biogás	9,3

Tabla 5-7: Costos variables no combustibles por tecnología.

Los costos fijos contemplan aquello necesario para mantener en operación una unidad generadora y son independientes del nivel de generación de energía de esta. Estos costos incluyen, entre otros, sueldos, contratos de mantenimiento, etc.

TECNOLOGIA	COSTOS FIJOS [%]
Térmica a gas natural (CA)	3,0%
Térmica a gas natural (CC)	2,0%
Motores a gas	3,0%
Térmica diésel - Motogeneradores	2,0%
Térmica a biomasa	2,0%
Térmica a biogás	2,0%
Eólico	3,0%
Solar fotovoltaico	2,0%
Solar con almacenamiento	2,0%
Eólico con almacenamiento	2,0%

Tabla 5-8: Costos fijos por tecnología

En cuanto a la tecnología del Hidrogeno, existen diferentes estudios donde se muestran valores estimados de inversión para sistemas electrolizadores. De acuerdo con algunas publicaciones consultadas, el valor de inversión está en el rango (790 – 1300) USD/kW. En un análisis europeo se hace una revisión de los sistemas e inversiones actuales, además de una proyección hasta el año 2025. El mismo se tuvo en cuenta para tomar

el precio base de inversión en el sistema, ya que no solo es una revisión bibliográfica, sino que hace un análisis de sus industrias locales (Europa). Parte de los resultados de ese análisis muestran a continuación.

	UNIDAD	ALK			PEM		
		2025 @ 15 bar			2025 @ 60 bar		
Potencia Nominal		1MW	5MW	20MW	1MW	5MW	20MW
Vida útil - Sistema	Años	20					
Vida útil - Stack	Horas	90000			50000		
Degradación - Sistema	%/1000 hs	0,11			0,2		
CAPEX - Sistema completo	EUR/kW	900	600	480	1000	900	700
OPEX - Electrolizador	% CAPEX	4	3	2	4	3	2
CAPEX - Reemplazo stack	EUR/kW	315	300	126	300	270	210

Tabla 5-9: Características y costos de los sistemas de electrolizadores.

La Tabla 5-9 representa el CAPEX para un sistema electrolizador, para contabilizar la diferencia con el sistema que permite transformar el H_2 en energía eléctrica, debemos considerar el equipamiento asociado para la adecuación y control de la potencia de salida. Dicho esto, podemos estimar a modo de resumen lo siguiente:

	RANGO	SELECCIONADO
Potencia unitaria [MW]	Hasta 1MW escalable	
Rango de potencia [% Pnom]	0 – 100	
Tasa de eficiencia [% LHV]	45 – 55	50
Respuesta dinámica	2-10 %/s	5 %/s
Vida útil – Sistema [Años]	15 – 20	20
Vida útil – Stack [hs]	10000 – 20000	15000
CAPEX [EUR/kW]	1600 – 3000	20000
OPEX [%CAPEX]	4 – 5	4
Costo de reemplazo stack [%]	40 – 50	50

Tabla 5-10: Características y costos del sistema de celdas de combustible.

En los subapartados anteriores se detalla el costo y rendimiento de los equipos principales, sin embargo, también debemos considerar los costos adicionales necesarios para completar el proyecto tal como se muestra en la Figura 5-81.

Cost	
CAPEX – Electrolyser system	Equipment costs
CAPEX – Filling centre or compressor skids	
CAPEX – Buffer and client storage	
CAPEX – Transport costs	
CAPEX – Distributed Control System and Energy Management Unit	Other costs typically represents 70-80% of equipment costs
CAPEX – Engineering studies, permitting and insurance	
CAPEX – Civil work, building, infrastructure, fencing, safety	
CAPEX – Grid connection	
CAPEX – Installation, commissioning and start up	

Figura 5-81: Descripción de los costos de inversión de la instalación.

El CAPEX restante de la instalación, incluidos los estudios, la obra civil, la conexión a la red, la instalación, normalmente representa el 70-80% de los costos del equipo. El OPEX restante de la instalación representa el 4% de los costos que no son de equipo.

Por último, a modo conclusión, se presenta una Tabla resumen comparando los distintos tipos de costos de cada tecnología.

TECNOLOGIA	CI [USD/kW]	CF [USD/kW]	CVNC [USD/MWh]	CE [USD/kWh]
Térmica diésel - Motogeneradores	448,00	8,96	6,75	0,27
Térmica a gas natural (CA)	725,00	21,75	3,50	0,03
Solar fotovoltaico	818,00	16,36	0,00	0,00
Motores a gas	960,00	28,80	6,75	0,03
Térmica a gas natural (CC)	965,00	19,30	3,50	0,02
Térmica a biogás	1229,00	24,58	9,30	0,00
Eólico	1248,00	37,44	0,00	0,00
Solar con almacenamiento	1518,00	30,36	0,00	0,00
Eólico con almacenamiento	1935,00	38,70	0,00	0,00
Celdas de combustible	3360,00	67,20	0,00	0,15
Térmica a biomasa	3697,00	73,94	5,60	0,00

Tabla 5-11: Resumen de costos por tecnología.

Como puede observarse, las celdas de combustible poseen hoy en día un alta costo de inversión inicial y de OyM. En cuanto a consumo de combustible, tiene un valor elevado, aunque no el mayor de mercado. Este último depende mucho de la procedencia del hidrogeno, cuyas fuentes pueden ser las que se observan en la siguiente figura.

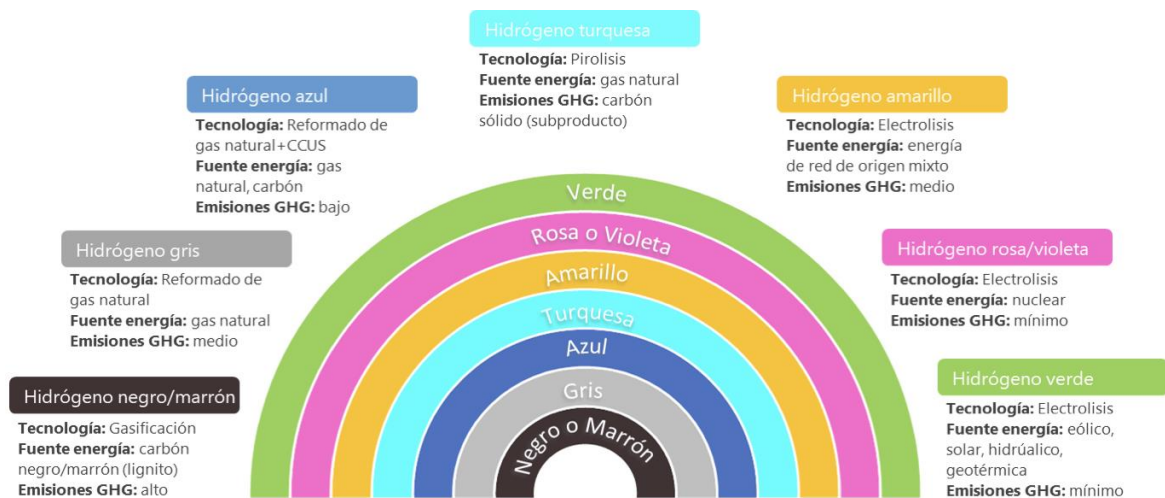


Figura 5-82: Descripción de los tipos de hidrogeno según su origen.

Para el año 2050 se espera disponer de hidrógeno ampliamente y a un precio competitivo, en todas las naciones industrializadas. No sólo funcionará como combustible para el transporte, sino que se utilizará como un complemento al sistema de generación de electricidad partiendo de fuentes de energía renovables, con el objetivo de ajustar la generación a la demanda energética.

Los combustibles que contienen hidrógeno tendrán una importancia creciente en el sector estacionario (generación centralizada y distribuida), durante el desarrollo previsto de una extensa red de gasoductos que conectarán nuevos centros de producción de pequeña y gran escala.

Para entonces, los sistemas de celdas de combustible para aplicaciones portátiles, estacionarias y de transporte deberían ser tecnologías maduras y de producción competitiva. A pesar de que estas celdas consumirán hidrógeno predominantemente, no es probable que se alimenten únicamente con un solo combustible.

En términos de eficiencia, los resultados obtenidos concuerdan con los que el modelo debe presentar de manera teórica y que fueron descritos en el documento, alcanzando valores entre 70-55% de eficiencia eléctrica para el aprovechamiento de la energía que se encuentra suministrado, en este caso, en forma de un flujo de combustible (Hidrógeno).

Con el resultado de la eficiencia del sistema de aprovechamiento del Hidrógeno y teniendo en cuenta valores de referencia de eficiencias de los sistemas de generación de Hidrógeno (Eficiencia del 75%) y de acumulación de Hidrógeno (Eficiencia del 85%), tendríamos que la eficiencia conjunta del modelo planteado se encuentra con un valor de entre 45-35% tal y como se puede corroborar en la siguiente tabla:

Eficiencia de Generación mediante Hidrogeno

Gen. Hidrógeno	Almacenamiento	Gen. Eléctrica	Total
75%	85%	70%	44%
75%	85%	55%	35%

Tabla 5-12: Eficiencia de sistema de producción de Hidrogeno.

Luego, por ejemplo, si tomamos como referencia un sistema autónomo de baterías, tenemos que la eficiencia eléctrica del sistema de ion-litio ronda el 86% de eficiencia eléctrica en comparación con el 55% de eficiencia que se obtiene del modelo propuesto en este trabajo. Esto se debe a la cadena de conversiones energéticas por el cual pasa

el sistema que trabaja únicamente con el Hidrógeno, y que las tecnologías que tienen en la actualidad no me permiten alcanzar altos valores de eficiencia en la conversión.

Sin embargo, si se llega a tomar en cuenta los tiempos de vida de las tecnologías que son implementadas para estos sistemas de Hidrógeno, ya se vería un aspecto positivo en su implementación; debido a que, el mayor beneficio que se le puede dar al Hidrógeno como medio de almacenamiento de energía es que no se deteriora o pierde energía con el transcurso del tiempo que pase sin utilizarse.

En líneas generales podemos concluir que aún se necesita una fuerte reducción de los costos de producción (economía de escala) para permitir que la tecnología penetre de forma masiva en el sector energético. A pesar de esto, vemos como en los países de primer mundo, estas tecnologías están siendo objeto de grandes inversiones destinadas a la investigación y desarrollo.

5.10 Aplicaciones en sistemas eléctricos

5.10.1 Modelos de interconexión

En este apartado se presenta una descripción general de las diferentes posibilidades de conexión del sistema de celdas a la red eléctrica. Dependiendo de las estructuras de los sistemas de control, las celdas pueden presentar diferentes papeles en una red eléctrica. El control de seguimiento (GFL, grid following) y el de formación (GFM, grid forming), se utilizan normalmente para el control de los inversores.

El GFL, necesita de un Phase Lock Loop (PLL), para poder estimar el ángulo de la tensión de red y la potencia de referencia, inyectando corriente activa y reactiva al sistema.

Por su parte, el GFM puede generar potencia controlando el ángulo y la magnitud del voltaje de salida, presentando la característica del control desacoplado de P y Q. Sin embargo, en algunos casos, el PLL puede ser necesario para sincronizarse con la red. Otra característica de este control es que requiere que el sistema tenga la capacidad de proporcionar y almacenar energía de la red, esto puede conseguirse de diferentes maneras, con celdas reversibles, baterías, ultracondensadores, etc.

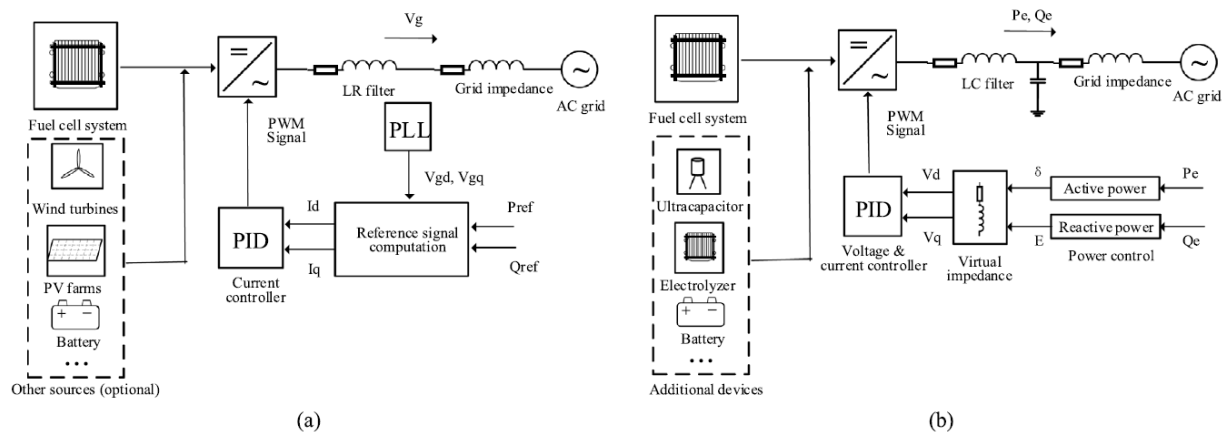


Figura 5-83: Estructura de sistema GFL (a) y GFM (b).

Desde el punto de vista de la red, los GFL actúan como una fuente de corriente con una alta impedancia en paralelo, mientras que los GFM funcionan como una fuente de tensión con una baja impedancia en serie.

La ventaja de los GFL es el rápido tiempo de respuesta debido a su baja inercia, por lo que suelen estar regulados por el controlador del punto de máxima potencia (MPPT), que proporciona la potencia activa y reactiva de referencia. Dado que el GFL requiere

un PLL, no puede operar en modo isla si no hay generadores sincrónicos locales o fuentes basadas en convertidores GFM que proporcionen tensión. Otro inconveniente de GFL es que no puede controlar activamente la frecuencia. Aunque puede ajustar la frecuencia configurando la potencia de referencia adecuada, existe un retraso en comparación con la respuesta de los GFM. Por el contrario, el control GFM tiene las ventajas de proporcionar inercia, respuesta de frecuencia y regulación de voltaje. Sin embargo, algunas contingencias del sistema pueden causar sobrecorriente para los convertidores GFM.

Estos sistemas interconectados, proveen una solución para integración con energías renovables, como la solar y la eólica. El modelo siguiente, presenta un desarrollo realizado en Matlab-Simulink donde se combinan la tecnología SFV con las celdas de combustibles.

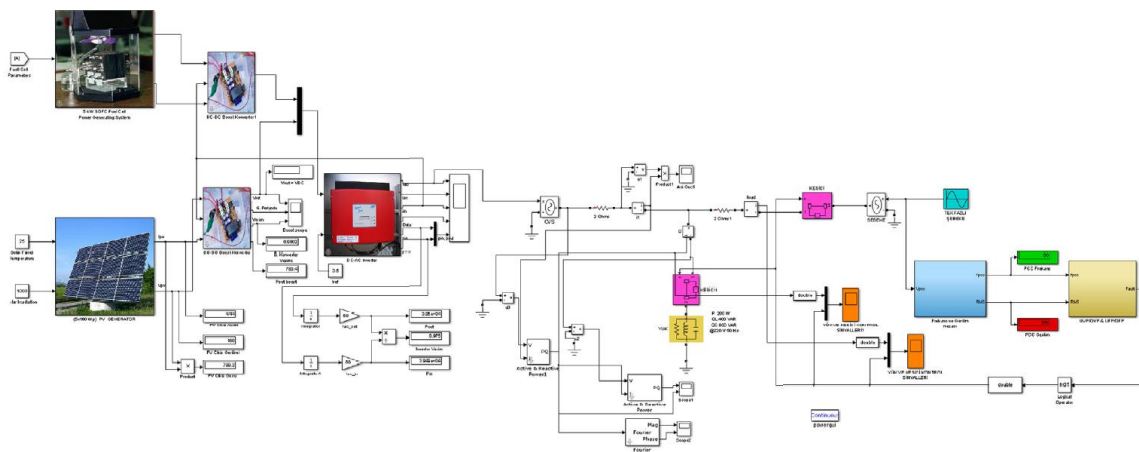


Figura 5-84: Sistema SOFC/PV implementado en Matlab.

La combinación de sistemas de este tipo permite brindar soporte a la red durante las contingencias del sistema, así como, absorber la variedad del recurso natural.

A su vez, estos modelos nos permiten estudiar y analizar el desempeño del stack ante, por ejemplo, fallas en la red. El proceso en este caso es normalmente la producción de una corriente de irrupción que a su vez por la característica típica de las celdas, produce una caída de tensión. De aquí que se desprende de la necesidad de ajustar los controladores de manera tal de proporcionar un soporte de tensión adecuado, manteniendo la potencia activa entregada y aumentando la reactiva, pero sin sobrepasar los límites propios de los elementos conversores.

En los párrafos siguientes, se muestra el comportamiento esperado del stack de celdas ante fallas monofásicas, trifásicas y a un sag de tensión. Los mismos son extraídos a partir de un estudio realizado en MATLAB con un stack de celdas SOFC, conectados en la red de distribución (monofásica y trifásica).

En la falla monofásica, podemos ver en la Figura 5-86 la presión de hidrogeno aumenta 0,05 bar durante la duración de la falla y luego cae 0,1bar, por último aumenta a la presión de estado estable en 0,3 seg. Esto también puede observarse en las variables de tensión y corriente.

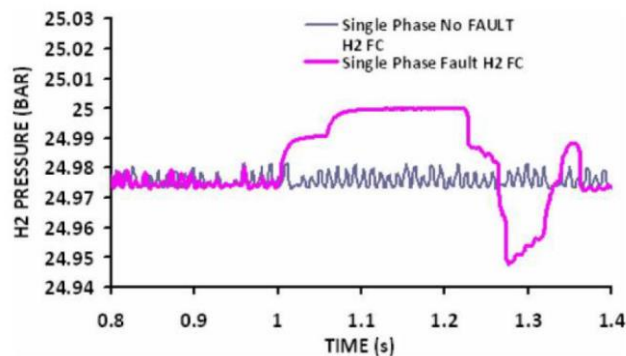


Figura 5-85: Presión de Hidrogeno ante falla monofásica.

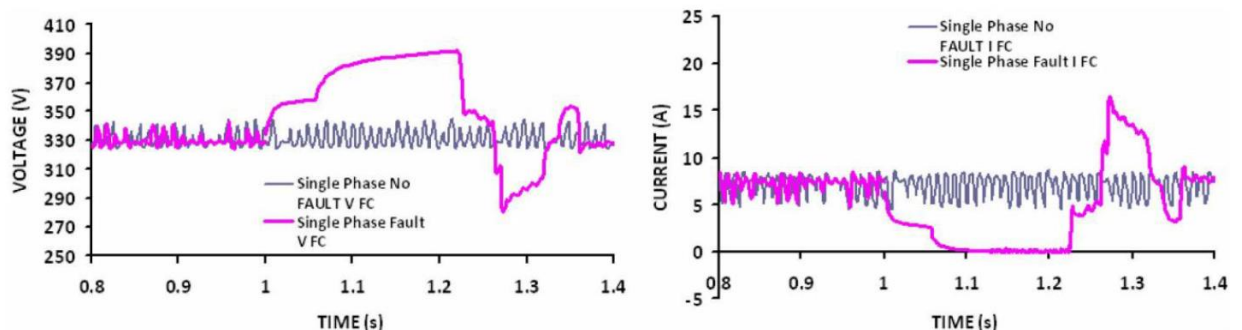


Figura 5-86: Tensión y corriente ante una falla monofásica.

Para el caso de la falla trifásica, hay un pequeño pico inicial de corriente en la celda de combustible seguido de una disminución de corriente de aproximadamente 200 A desde el punto de operación original de 235 A. Este transitorio ocurre durante 0,15 s antes de que la protección contra sobrecorriente del inversor lo desconecte. Esto da como resultado que no se extraiga energía de la celda de combustible y, por lo tanto, fuerza las condiciones de circuito abierto. El voltaje de la celda de combustible responde en consecuencia, aumentando al nivel de circuito abierto después de un período transitorio. Junto con esto, debido a la caída de corriente, la presión de Hidrogeno en el ánodo

aumenta en 24 bar, mientras que el Oxígeno en la superficie del cátodo disminuye en 25 bar.

El gran aumento de la presión del hidrógeno y la disminución de la presión del cátodo durante un corto período de tiempo también provocan una mayor tensión en los materiales; si esto ocurriera regularmente, también podría ser catastrófico.

Cuando se opera dentro de la región óhmica, estos picos y otros transitorios más grandes no son un problema ya que la celda tiene una sobrecarga en el suministro de combustible para absorber el cambio.

Si las celdas estuvieran operando más cerca de su corriente máxima, un pico grande podría hacer que el punto de operación se moviera a la región de concentración, donde no hay suficiente combustible ni oxidante para que la reacción continúe.

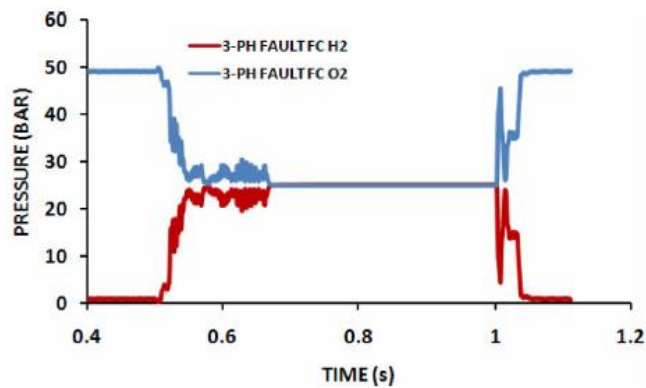


Figura 5-87: Presión de Hidrogeno y Oxigeno ante falla trifásica.

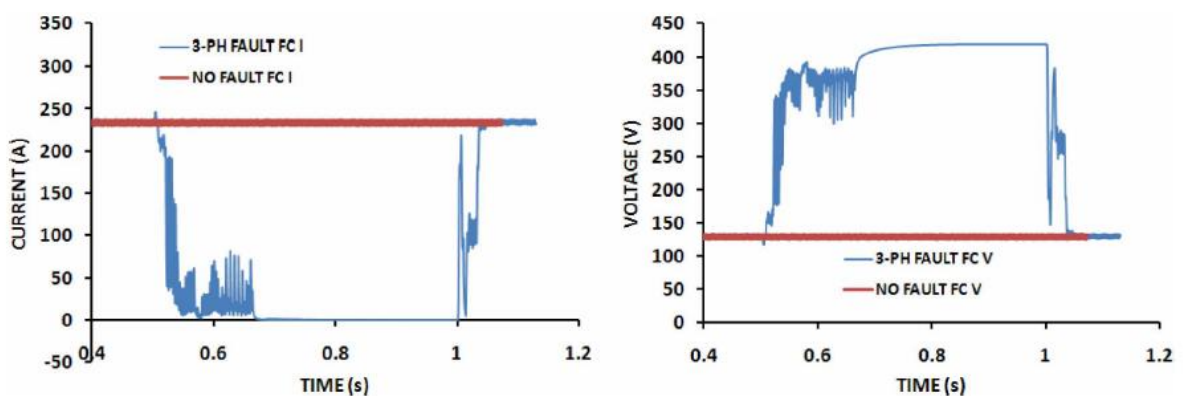


Figura 5-88: Tensión y corriente ante una falla trifásica.

De esta manera, si analizamos en términos porcentuales, podemos ver como la falla trifásica presenta un carácter más perturbador para la celda. De aquí se puede intuir que el sistema requerirá mayor protección contra este fenómeno.

Luego, se simuló un hueco de tensión 0,2pu durante 0,1seg a los 0,53seg. Las salidas de tensión, corriente y presión se muestran a continuación:

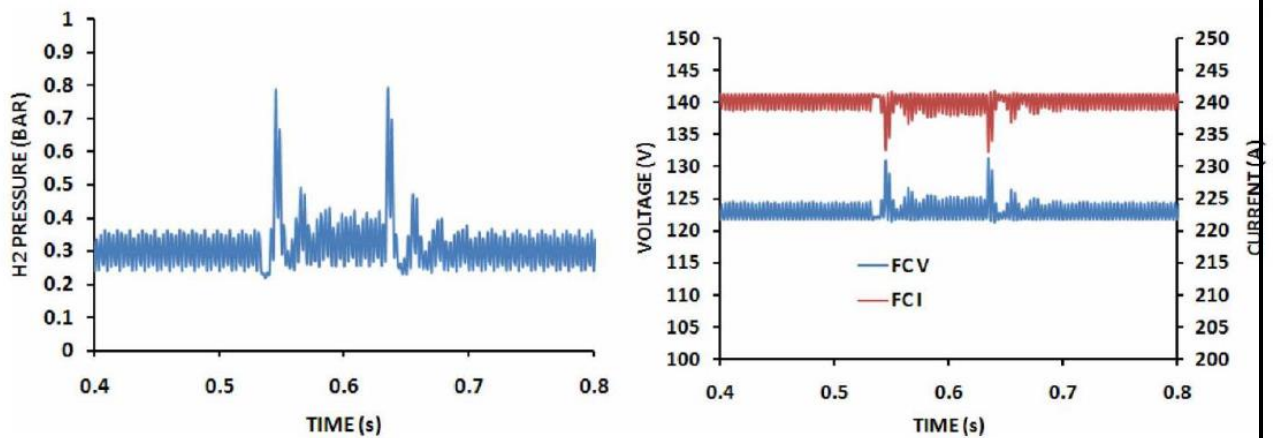


Figura 5-89: Presión de hidrógeno, tensión y corriente en las celdas durante un hueco de tensión.

Cuando se produce la caída de tensión en la red de distribución, la corriente disminuye aproximadamente 10A durante un período de 0,02 s. El voltaje de la celda responde con un aumento de aproximadamente 5V. Cuando se elimina el sag, se produce la misma disminución instantánea en la corriente y el aumento de tensión.

La celda con su electrónica de potencia puede simplemente atravesar esta condición de falla. El aumento de presión para el hidrógeno fue mínimo (0,5 bar), lo que demuestra aún más la resistencia de la celda de combustible a este tipo de falla.

A modo de conclusión tenemos que el sistema podría superar con eficacia una pequeña caída de tensión (0,2 pu). Sin embargo, para caídas de voltaje más grandes, podría haber una gran corriente y presión transitorias, lo que resultaría en efectos similares a la falla trifásica.

Finalmente, a través de este análisis, la conclusión es que la conexión de celdas de combustible monofásicas para celdas de combustible residenciales pequeñas es un esquema más simple. No se requieren esquemas de control y protección significativos por encima del estándar. La configuración trifásica requiere mayor investigación y protección.

5.10.2 Proyectos

En la actualidad podemos decir que se encuentra en implementación y desarrollo los primeros modelos para aplicaciones estacionarias, ya sea para alimentación de cargas aisladas como también para interconexión a la red.

Como ejemplo de esto, podemos mencionar la aplicación como generador de respaldo de Microsoft en su centro de datos en Latham, New York, inaugurada en junio del 2022. El mismo fue equipado con un sistema de celdas PEM con un total de 3MW.



Figura 5-90: Vista superior sistema de celdas de combustibles.

Si bien los generadores de respaldo se usan con poca frecuencia, son críticos si hay un corte de energía. Esto se debe a que mantienen la energía ininterrumpida del centro de datos y, por lo tanto, el servicio a los clientes.

Las celdas de combustible PEM se usan por lo general en la industria automotriz porque, al igual que los motores diésel, se encienden y apagan de manera rápida y pueden seguir una carga hacia arriba y abajo. Esa capacidad de reacción rápida y seguimiento de carga es muy adecuada para la energía de respaldo en los centros de datos.

Este sistema está construido por celdas de 125 kilovatios, 18 de las cuales están empaquetadas en cada contenedor. El sistema cuenta con un par de contenedores, los cuales tiene 15 metros de largo y un techo repleto de ventiladores de radiadores, tal como se muestra en la Figura 5-90 y Figura 5-91.



Figura 5-91: Vista lateral sistema de celdas de combustible.

Cada celda se coloca dentro de un estante en los contenedores. A plena potencia, el sistema proporciona 3 MW al centro de datos, así como también la potencia adicional para alimentar todo el BoP.



Figura 5-92: Apilamiento de celda de combustible.

Por último, podemos observar como en el funcionamiento normal del stack los productos resultantes de la reacción interna son el agua y el vapor.

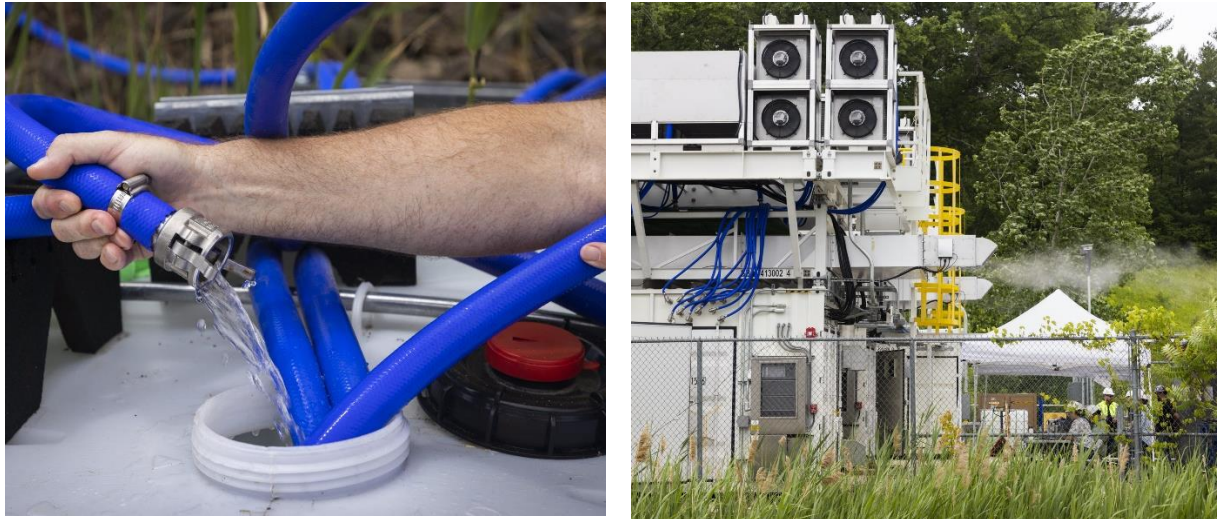


Figura 5-93: Productos de reacción producida por el stack.

Otro ejemplo de aplicaciones en etapa de prueba son los modelos de SOFC desarrollados por BOSCH. En este caso la empresa dispone en sus instalaciones los sistemas de celdas de óxido sólido de 10kW, equipados con un reformador, el cual permite utilizarlo con combustibles como gas natural.

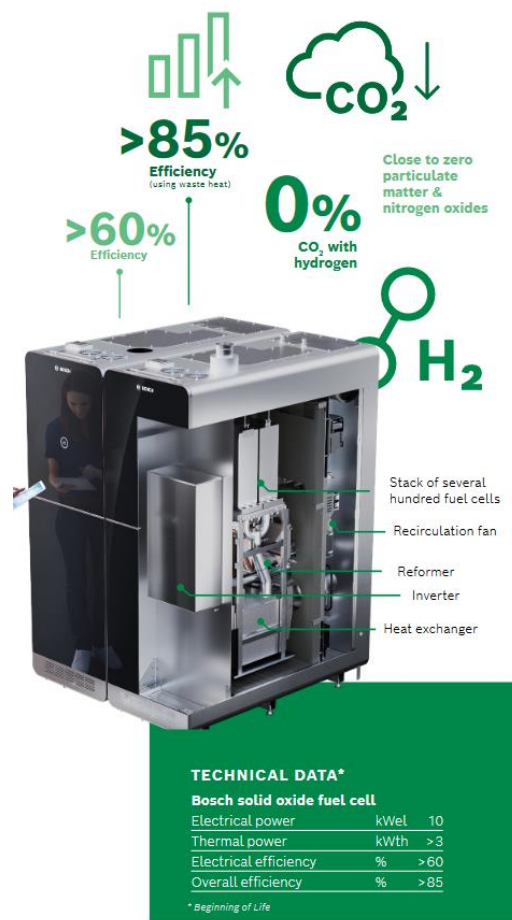


Figura 5-94: Stack de celdas SOFC.

Este sistema planea generar electricidad con eficiencias superiores al 60% al comienzo de la vida, con una eficiencia general de más del 85% si se utiliza el calor residual.

Cuando se utiliza gas natural como combustible, la celda de combustible emite dos tercios menos de carbono que las centrales eléctricas de carbón convencionales. Cuando funciona con hidrógeno puro, el SOFC genera electricidad y calor sin ninguna emisión de carbono.

La marca tiene 3 proyectos piloto en funcionamiento, dos de ellos en sus plantas de Wernau y Salzgitter, el tercero involucra un modelo de negocio de pago por uso de la energía consumida, en el cual, el cliente obtiene un sistema SOFC que se instala y se mantiene de forma proactiva para garantizar que siempre esté en óptimas condiciones.



Figura 5-95: Stack y configuración de celdas SOFC instaladas en Wernau.

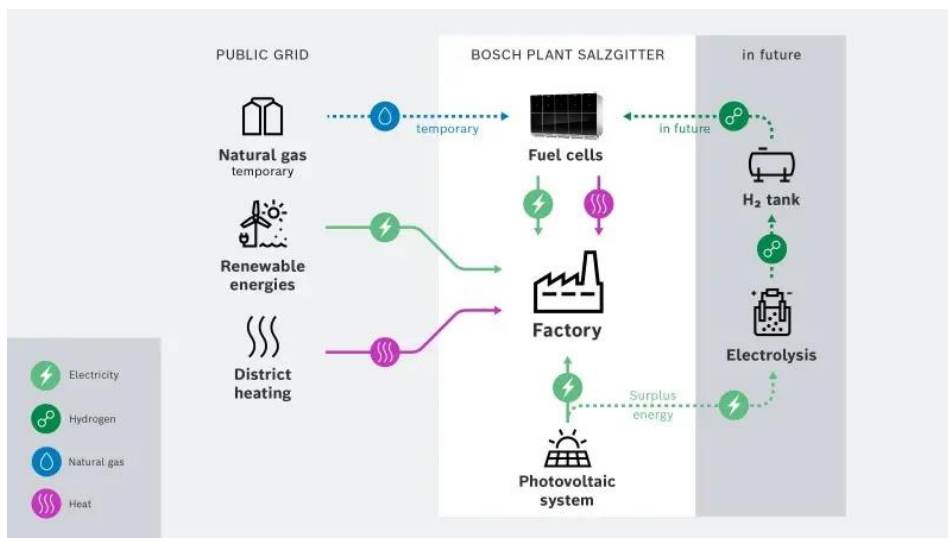


Figura 5-96: Esquema de funcionamiento proyectado por BOSCH.

6 CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se presenta el funcionamiento de la tecnología de celdas de combustibles. Inicialmente se mostraron los distintos tipos de celdas con sus particularidades, ecuaciones y componentes. De esta manera se crea un marco teórico para posteriormente proceder al modelado, análisis y simulación de su comportamiento en diferentes sistemas y condiciones.

De la revisión del estado del arte de celdas, se extrae que aún se necesita una búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de los componentes internos, y cuyos procesos de fabricación sean económicos, sencillos y fácilmente implementables en una línea de producción.

En cuanto al combustible, el hidrógeno es el elemento más ligero y abundante del universo. Un desafío que surge es que, si bien las estrellas como el sol se componen de manera principal de H_2 , en la Tierra este elemento solo se presenta de forma natural en compuesto (agua, hidrocarburos como el gas natural y el petróleo, etc.). A raíz de esto, su uso se ha limitado, dado que se necesita una alta inversión en tecnología para separarlo de estos compuestos naturales, almacenarlo y transportarlo.

Con los modelos propuestos se presenta una buena herramienta para poder simular el funcionamiento en diferentes condiciones de operación, siendo además fácilmente modificables a la hora de simular celdas con diferentes propiedades y características.

El modelo genérico de la celda de combustible combina características del modelo eléctrico y electroquímico, y se puede utilizar a partir de los datos generales de la celda o stack, sin embargo, este modelo solo reproduce de forma precisa las dos primeras regiones de polarización.

Para obtener la respuesta eléctrica de la celda de combustible a partir de su modelo electroquímico se utilizó una combinación de ecuaciones de la teoría química y eléctrica. De los resultados de simulación se puede determinar que el modelo electroquímico presenta respuestas muy similares a las obtenidas usando el bloque "Fuel Cell Stack" de MATLAB/Simulink.

Finalmente, se presenta un estudio de la influencia que podría tener sobre el sistema de celdas de combustibles, su conexión a la red de distribución. En líneas generales, podemos ver que para una falla monofásica impuesta, la celda experimentará algunos efectos transitorios causados por el cambio en el flujo de corriente. A pesar de ello, el

cambio de presión es mínimo, sin embargo, el efecto del aumento en la corriente podría ser perjudicial para la salud y la vida útil de la celda, además de posibilitar su operación en la región de concentración.

El comportamiento de falla de la celda ante una falla trifásica provocó una gran oscilación de presión, que es más perjudicial y estresante para los materiales de la celda. De esta manera, la celda de combustible con conexión trifásica requerirá mayor protección contra este cambio de presión durante condiciones de falla.

En función de estos resultados, se puede concluir que la conexión de celdas de combustible monofásicas para celdas de combustible residenciales pequeñas es un esquema más simple y no se requieren esquemas de control y protección significativos por encima del estándar. La configuración trifásica requiere mayor investigación y protección.

Todas estas conclusiones obtenidas, dejan entrever el potencial de la tecnología, así como también permiten identificar los puntos a optimizar y perfeccionar para llevar adelante su inserción en el sistema eléctrico y la matriz energética actual. Ejemplos, como los de Microsoft y Bosch, marcan el camino venidero de los próximos años en materia de reducción de emisiones de carbono. Así mismo nos muestran la confianza depositada en la tecnología utilizándolos para garantizar la continuidad de procesos críticos como lo son, por ejemplo, servicios de centro de datos.

7 REFERENCIAS

- [1] U. Cano, Seminario UNAM, "Celdas de combustibles para Aplicaciones Fijas" (2006)
- [2] E.D. Rincón Castrillo, J.J. Gracia Pabón, J.R. Bermúdez Santaella, Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada, "State of the art of fuel cells", Universidad Francisco de Paula Santander (2018)
- [3] A.M. Mateus Rueda, "Modelo en Matlab Simulink para un sistema de acumulación de hidrogeno para sistemas fotovoltaicos autónomos", Universidad Autónoma de Bucaramanga (2021)
- [4] N.I. Hernández Zarate, "Emulación de una celda de combustible tipo PEM", Universidad Autónoma de Puebla (2018)
- [5] J. Alvarado Flores, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, "Estudio comparativo de las diferentes tecnologías de celdas de combustible", Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo (2013)
- [6] F.M. González Longatt, Seminario de Ing. Eléctrica Puerto Ordaz, "Celda de combustible: Perspectivas para la aplicación en la Generación Distribuida" (2004)
- [7] N. Ramírez Morales, G. Izaguirre Maya, N.F. Trujillo Sánchez, "Modelado de una celda de combustible tipo PEM", Universidad Autónoma de Cd. Juarez, Universidad Javeriana (2010)
- [8] S. Caux, W. Hankache, M. Fadel, D. Hissel, "PEM fuel cell model suitable for energy optimization purposes", Université de Toulouse, University of Franche-Comte (2009)
- [9] M. Colet Lagrille "Celdas de combustible. Energía, producción de Hidrógeno y reducción de emisiones de CO₂", Universidad de Chile (2016)
- [10] A.H. Jiménez, "Contribuciones a las Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico (PEFC) de potencia media y refrigeradas por aire. Fundamentación teórica del proceso de fabricación del stack y estudio experimental del Balance de Planta", Universidad de Huelva (2018)
- [11] Collen Spiegel, "Designing and Building Fuel Cells", MC Graw Hill (2007)
- [12] Collen Spiegel, "PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB", Academic Press (2008)
- [13] Ingeniería en Energías Renovables, "Termodinámica y electroquímica de las celdas de combustible", UnAD México
- [14] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Second Edition, John Wiley (2003)

- [15] M.A. Al Refai, "Matlab/Simulink Simulation of Solar Energy Storage System", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Electrical and Computer Engineering (2014)
- [16] J.R. Morales, "Modelado y simulación de una pila de combustible de tipo carbonato fundido con un reformador de gas natural", Universidad de Sevilla (2006)
- [17] R.D. McCarty, J. Hord, H.M. Roder, "Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data)"
- [18] S. Njoya M., O. Tremblay, L. Dessaint, "A Generic Fuel Cell Model for the Simulation of Fuel Cell Vehicles", Paper
- [19] M.S. Alias, S.K. Kamarudin, A.M. Zainoodin, M.S. Masdar, Revista Science Direct, "Active direct methanol fuel cell: An overview" (2019)
- [20] G.A. Abarzua Riquelme, "Desarrollo de un prototipo de stack de celda de combustible de óxido sólido", Universidad de Concepción, Chile (2022)
- [21] S. Martinez Cruz, "Diseño y construcción de un sistema de humidificación para un banco de celdas de combustible tipo PEM", Universidad Tecnológica San Juan del Río, Chile (2016)
- [22] D.P. Gabana Molina, "Simulación de la producción de energías eléctrica y térmica, y de emisiones de CO₂, mediante una pila de combustible", Universidad de Valladolid (2021)
- [23] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", Aichi Institute of Technology (2000)
- [24] J.E. Eterovic, F.J. Alterini, A.J. Lohigorry, G.E. Blanco, "Green hydrogen: a sustainable transportation opportunity", Revista Digital del Departamento de Ingeniería e Investigaciones de la Universidad de la Matanza (2022)
- [25] E. J. Berrío Castro, "Viabilidad del uso del hidrógeno como sistema de almacenamiento de energía eléctrica en el contexto colombiano", Universidad Nacional de Colombia (2021)
- [26] "Informe de costos de tecnologías de generación" Coordinador Eléctrico Nacional Chile (2022)
- [27] "Study on early business cases for H₂ in energy storage and more broadly power to H₂ applications" (2017)
- [28] <https://www.mathworks.com/help/hydro/ug/fuel-cell.html>
- [29] <https://la.mathworks.com/help/sps/powersys/ref/fuelcellstack.html>
- [30] <https://la.mathworks.com/discovery/fuel-cell-model.html>

- [31] R. Guo, Q. Li, N. Zhao, "An overview of grid-connected fuel cell system for grid support", University College Dublin, Ireland (2022)
- [32] G. Bayrak, M. Cebeci, "Grid connected fuel cell and PV hybrid power generating system design with Matlab Simulink", Firat University, Turkey (2014)
- [33] E. M. Stewart, R. Tumilty, J. Fletcher, A. Lutz, G. Ault, J. McDonald, "Analysis of a Distributed Grid-Connected Fuel Cell During Fault Conditions" (2010)
- [34] <https://news.microsoft.com/es-xl/features/las-celdas-de-combustible-de-hidrogeno-podrian-proporcionar-energia-de-respaldo-libre-de-emisiones-en-los-centros-de-datos-dice-microsoft/>
- [35] <https://www.bosch-sofc.com/technology/benefits/>
- [36] <https://es.mathworks.com/help/simscape/ug/pem-fuel-cell-system.html>

8 ANEXOS

8.1 Anexo I

A continuación, se presenta el código utilizado en Matlab para simular el modelo electroquímico.

```

1 %Script Modelo Electroquímico Celda PEM Standard Conditions
2
3 Pfuel=1.3;
4 Pair=1.013;
5 x=99.95/100;
6 y=21/100;
7 w=1/100;
8 Ufh2=91.67/100;
9 Ufo2=54.3/100;
10 ph2=(1-Ufh2)*x*Pfuel;
11 ph2o=(w+(2*y*Ufo2))*Pair;
12 po2=(1-Ufo2)*y*Pair;
13
14 %Datos del stack
15 T1=62+273.15;
16 r = 0.000745608;
17 il=260*1.3;
18 il1=il*1000/870;
19
20 %Constantes
21 Nfc=96;
22 e_0=0.97083;
23 F=96485;
24 R=8.314472;
25 T0=298.15;
26 alpha=0.598;
27 h=6.62*10^-34;
28 k=1.38*10^-23;
29 Dg=124577.25;
30 pstd=101325;
31 Cr=(ph2*pstd+po2*pstd)/(R*T1);
32 i0=((2*F*k*T1*Cr/h)*exp(-Dg/(R*T1)))*1000/870;
33
34 ICph2o=@(T) ((143.05-58.040*T.^0.25+8.2751*T.^0.5-0.036989*T)/T);
35 ICph2=@(T) ((56.505-22222.6*T.^-0.75+116500*T.^-1-560700*T.^-1.5)/T);
36 ICpo2 = @(T)((37.432+2.0102*10.^-5*T.^-1.5-178570*T.^-1.5+2368800*T.^-2)/T);
37
38 s_h2o= 188.83+integral(ICph2o,T0,T1,'ArrayValued',1);
39 s_h2= 130.59+integral(ICph2,T0,T1,'ArrayValued',1);
40 s_o2= 205.14+integral(ICpo2,T0,T1,'ArrayValued',1);
41
42 Delta_s=(s_h2o-s_h2-0.5*s_o2);
43
44 A=R*T1/(2*alpha*F);

```

46 %Ecuación Modelo

47 $V = @ (i) N_{fc} * (e_0 + \Delta_s * (T1 - T0) / (2 * F) + R * T1 * \log((p_{h2} * p_{o2}^{-.5}) / p_{h2o}) / (2 * F) - A * \log$
 $((i * 1000 / 870) / i_0) - i * r + R * T1 * \log(1 - (i * 1000 / 870) / i_{l1}) / (2 * F) + R * T1 * \log(1 - (i * 1000 / 870) / i_{l1}) / (4 * F));$

48

49 %Aproximación curva datasheet

50 $SV = [93.2 \ 77.4 \ 73.2 \ 69.3 \ 65.5 \ 61.9 \ 58.9];$

51 $SA = [0 \ 40 \ 80 \ 120 \ 160 \ 200 \ 230];$

52 $V_f = @ (i) 1.202 * ((i - 118.6) / 84.15)^6 - 2.117 * ((i - 118.6) / 84.15)^5 - 0.9385 * ((i - 118.6) / 84.15)^4 + 2.245 *$
 $((i - 118.6) / 84.15)^3 + 0.2988 * ((i - 118.6) / 84.15)^2 - 8.501 * ((i - 118.6) / 84.15) + 69.44;$

Figura 8-1: Modelo electroquímico implementado en Matlab