

Cinvestav

**SUBSECRETARIA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO
INSTITUTO TECNOLICO DE TUXTLA GUTIERREZ**

**REPORTE DE RESIDENCIA PROFESIONAL
ENERO-JUNIO 2015**

ESTUDIO Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

RESIDENTE:

JIMÉNEZ MÉNDEZ JOKABETH

ASESOR INTERNO:

ALEJANDRO ROGELIO AVELINO PEREZ ESPINOSA

ASESOR EXTERNO:

DR. JUAN MANUEL RAMÍREZ ARREDONDO

EMPRESA:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
I.P.N. UNIDAD GUADALAJARA

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS A 12 DE JUNIO DEL 2015

1.-Introducción

- 1.1 Antecedentes
- 1.2 Estado del arte
- 1.3 Justificación
- 1.4 Objetivo
- 1.5 Metodología

2. Fundamento Teórico

- 2.1 celda de combustible
- 2.2 Matlab/Simulink

3. Desarrollo

- 3.1 Operación básica de una celda de combustible
- 3.2 Termodinámica de la pila de combustible
- 3.3 Tensión de salida
 - 3.3.1 Perdidas de activación
 - 3.3.2 Perdidas Óhmicas
 - 3.3.3 Perdidas por concentración
- 3.3.4 Voltaje de salida de la celda de combustible PEM
- 3.4 Modelo del flujo del cátodo
- 3.5 Modelo del flujo del ánodo
- 3.6 Modelo de la hidratación de la membrana

4. Resultados y conclusiones

Referencias bibliográficas

Anexos

Abreviaturas y Símbolos

K° Grados Kelvin

F constante de Faraday

E_0 referencia de potencial

E_0° referencia de potencial estándar

N_{cell} numero de celda en el apilamiento

R constante de gas

T temperatura

V volumen

V voltaje de la terminal

α coeficiente de transferencia de electrones

ΔG° energía libre de Gibbs a condiciones estándar

H_2 Hidrógeno

O_2 oxígeno

N_2 Nitrógeno

H_2O Agua

P_{sat} presión saturada

I_{fc} densidad de corriente de salida

I_n densidad de corriente interna

V_{act} perdida de activación

V_{con} perdida de concentración

V_{ohmic} perdida óhmica

P_{H_2} presión parcial del hidrogeno

P_{H_2O} presión parcial del agua

P_{O_2} presión parcial del oxígeno

Pt platino

R constante universal de los gases

T Temperatura

T_0 Temperatura de referencia en condiciones estándar

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Las pilas de combustible son consideradas como uno de los más atractivos fuentes de energía distribuida, debido a su fiabilidad baja o ninguna emisión contaminante, y sus bajos requerimientos de mantenimiento. Una célula de combustible es un dispositivo electroquímico donde continuamente una reacción catalítica de hidrogeno y oxigeno se lleva a cabo en presencia de un electrolito.

Su comportamiento se caracteriza por su lenta respuesta dinámica, tensión dependiente de la carga, y unidireccional al flujo de potencia. Hay varias tecnologías de células de combustible. Actualmente el diseño sobre la distribución de arquitectura de la energía para aplicaciones de vehículos basados en pilas de combustible es un campo de estudio interesante

La tensión de salida regulada de las células de combustible, que depende de la corriente de salida y el envejecimiento y su respuesta dinámica hace necesario el uso de energía en sistema acumulada, como superconductores o baterías, y convertidores de acondicionamiento de potencia. Los modelos de células de combustible que se encuentran en la literatura pueden ser más o menos clasificadas en dos grupos: modelos analíticos y modelos empíricos.

Los modelos empíricos, que se deriven de los resultados experimentales, reproducen el comportamiento de las células de combustible por medio de tablas de búsqueda, expresiones empíricas que pueden derivar en conjuntos complejos de ecuaciones, o conjunto reducido de componentes eléctricos.

Lo que aquí se propone como proyecto, es el estudio y simulación de una celda de combustible, considerando comprender el modelo matemático y las leyes que rigen el comportamiento de la celda de combustible. Conocer cada uno de sus subsistemas y el apilamiento de las celdas responsable de la generación de potencia como tal, analizando el comportamiento ante variaciones en el sistema. Se trata de un sistema que consume hidrogeno y oxígeno para generar electricidad, calor y agua. Como sistema, consta de varias partes que funcionan de manera conjunta.

Para ello se ha desarrollado un modelado utilizando el software Matlab/Simulink, utilizando las ecuaciones que rigen el comportamiento de las pilas de combustible. Mediante este modelado, se obtienen datos y graficas fiables sobre el funcionamiento del sistema y su comportamiento ante variaciones de la corriente demandada por la carga, bajo diferentes condiciones de temperatura.

1.2 Estado del arte

Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Huei Peng.- Desarrolla un sistema emulador tipo PEMFC. Este emulador se basa en el modelo de sistema propuesto de PEMFC, Comprende tanto la pila, así como sistemas auxiliares. El sistema PEMFC fue implementado en Matlab / Simulink y luego programado en un tiempo real plataforma dSPACE. Una interfaz de potencia de este emulador se basó en una etapa de convertidor Buck, y también fue programado en la plataforma dSPACE [1].

Samuel Cruz Manzo, Dra. María Guadalupe López.- En este trabajo se presenta una mejora en el modelo de celda de combustible de membrana de intercambio protónico, consiste en la integración de efectos, incluyendo sobrepotenciales de activación, óhmico y de concentración asociados al ánodo, también considera la contribución del ánodo a la impedancia total de la celda de combustible, ya que se ha visto que a densidades de corrientes altas la impedancia anódica puede ser muy relevante [2].

Juan Antonio Asensio, Juan Peña.- Realiza estudio para mejora de los catalizadores utilizados en la celda de combustible tipo PEMFC, destaca la sustitución del electrocatalizador de platino por otros materiales más abundantes y el desarrollo de membranas alternativas que hagan posible el funcionamiento de las pilas PEM a temperaturas más elevadas que las actuales [3].

Néstor Ramírez Morales.- Realiza un investigación bibliográfica y exploración propia de las celdas de combustible, observar los últimos avances registrados y sus características más relevantes. Describe su estudio en el funcionamiento principal y el modelado de la celda, y estudia un aparte del convertidor y el control, eso sin enfocarse en los sistemas auxiliares [4].

Antonio Mayandía Aguirre.- Realiza un estudio del apilamiento de celdas responsables de la generación de potencia, para ello se desarrolló un modelado utilizando el software Matlab/Simulink, utilizando las ecuaciones que rigen el comportamiento de las pilas de combustible. Mediante este modelado, se obtienen datos y graficas fiables sobre el funcionamiento del sistema y su comportamiento ante variaciones de la corriente demandada por la carga, bajo diferentes condiciones de temperatura ambiental, temperatura de trabajo y presión de suministro de los gases reactantes [5].

Kyung-Won Suh, Anna G. Stefanopoulou. - Realiza una Cuantificación y las limitaciones de rendimiento de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones con un compresor impulsado suministro de aire en condiciones de carga transitorias. Analizar la dinámica del sistema de pila de combustible equipado con un compresor. Los datos experimentales se utilizan para verificar cualitativamente el modelo de sistema celular; se propone oxígeno en la pila de células de combustible para demostrar las limitaciones tanto analíticamente y mediante simulaciones [6].

1.3 Justificación

Las pilas de combustible poliméricas basadas en membranas de intercambio protónico, constituyen la tecnología idónea de las pilas de combustible de baja temperatura; y por tanto las más adecuadas para aplicación en transporte. La tecnología de las pilas de combustible ofrece la posibilidad de disponer de energía de manera eficiente, limpia y abundante, ya que el hidrógeno que utilizan para funcionar se puede obtener de numerosas fuentes.

1.4 Objetivo

Estudio y análisis de una celda de combustible

Objetivos específicos

Realizar la simulación en MATLAB/Simulink,
Modificación de parámetros y capacidad de celda
Comparar el modelo con una celda comercial

1.5 Metodología

Diagrama a bloques

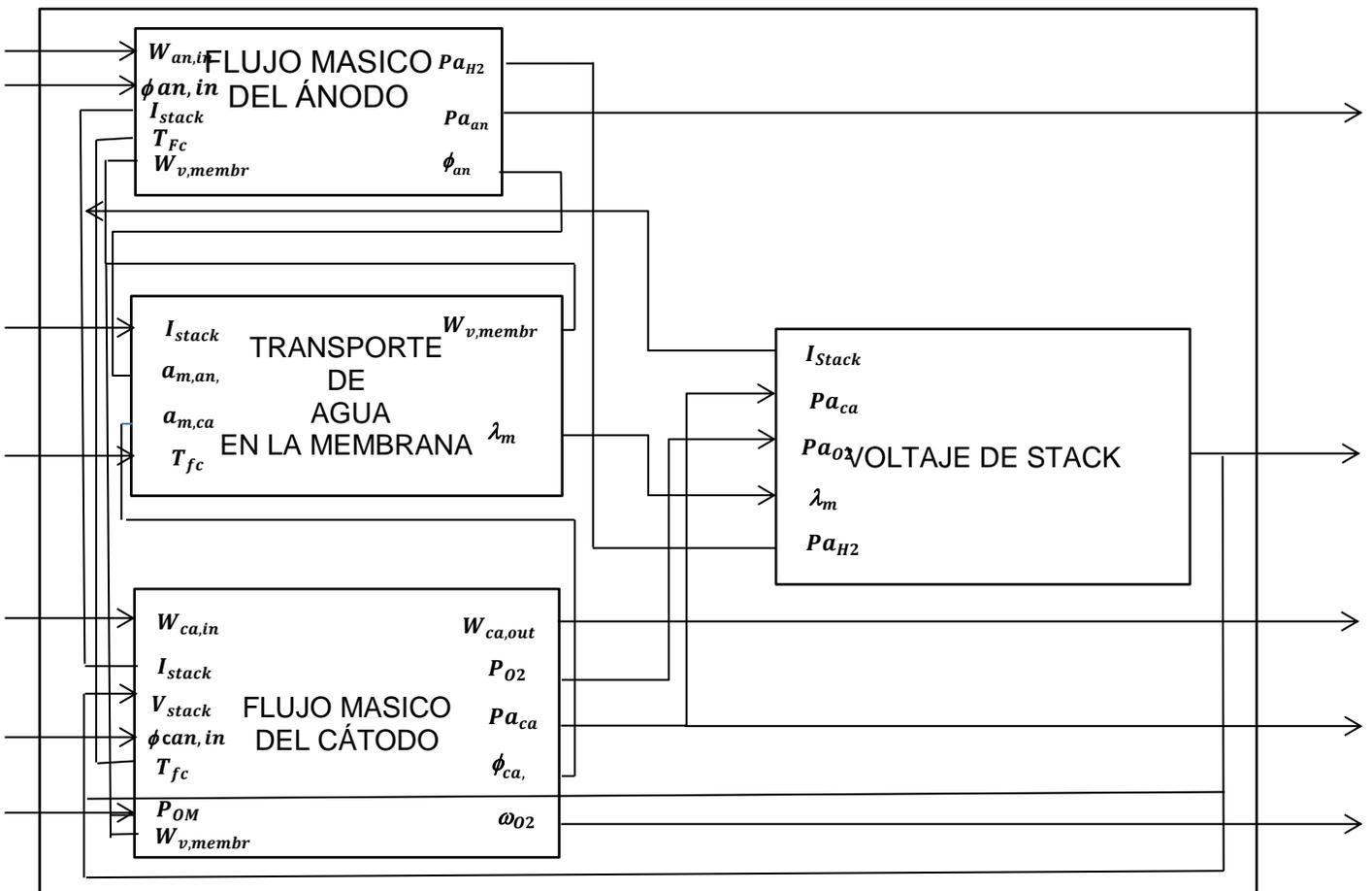


Fig. 1.1 Diagrama a bloques del hardware.

En la figura 1.1 se observa el proceso en un sistema cíclico del cual cada etapa depende de los parámetros de cada bloque, se comienza con el modelado de transporte de agua en la membrana, partiendo de la demanda de corriente por parte de la carga, se va a proceder a obtener una estimación del consumo de los reactantes que intervienen en las reacciones químicas de la pila de combustible, esto es, hidrogeno y oxígeno. Del mismo modo, se estimará la cantidad de agua generada en el proceso total.

En la etapa de ánodo y cátodo se modela la parte de consumo de reactantes y la producción de agua, se procede de igual manera a evaluar la dependencia entre este consumo y el calor total generado. Así también el balance total de masa, con objeto de conocer cuanta cantidad exactamente es lo que se puede considerar como entrante o saliente. Las flechas de salida de ánodo-cátodo indican la diferencia de potencial que existe en ambos y el paso de electrones conectado a una carga.

En la etapa de voltaje de apilamiento o Modelado eléctrico, se realiza un modelo basándose en las ecuaciones que rigen el comportamiento eléctrico de la pila de combustible, prestando especial atención a la resistencia ofrecida por cada componente del apilamiento. Se estudian los datos obtenidos en el modelado eléctrico para tenerlos en cuenta en las pérdidas resistivas y el voltaje que entrega la celda de combustible.

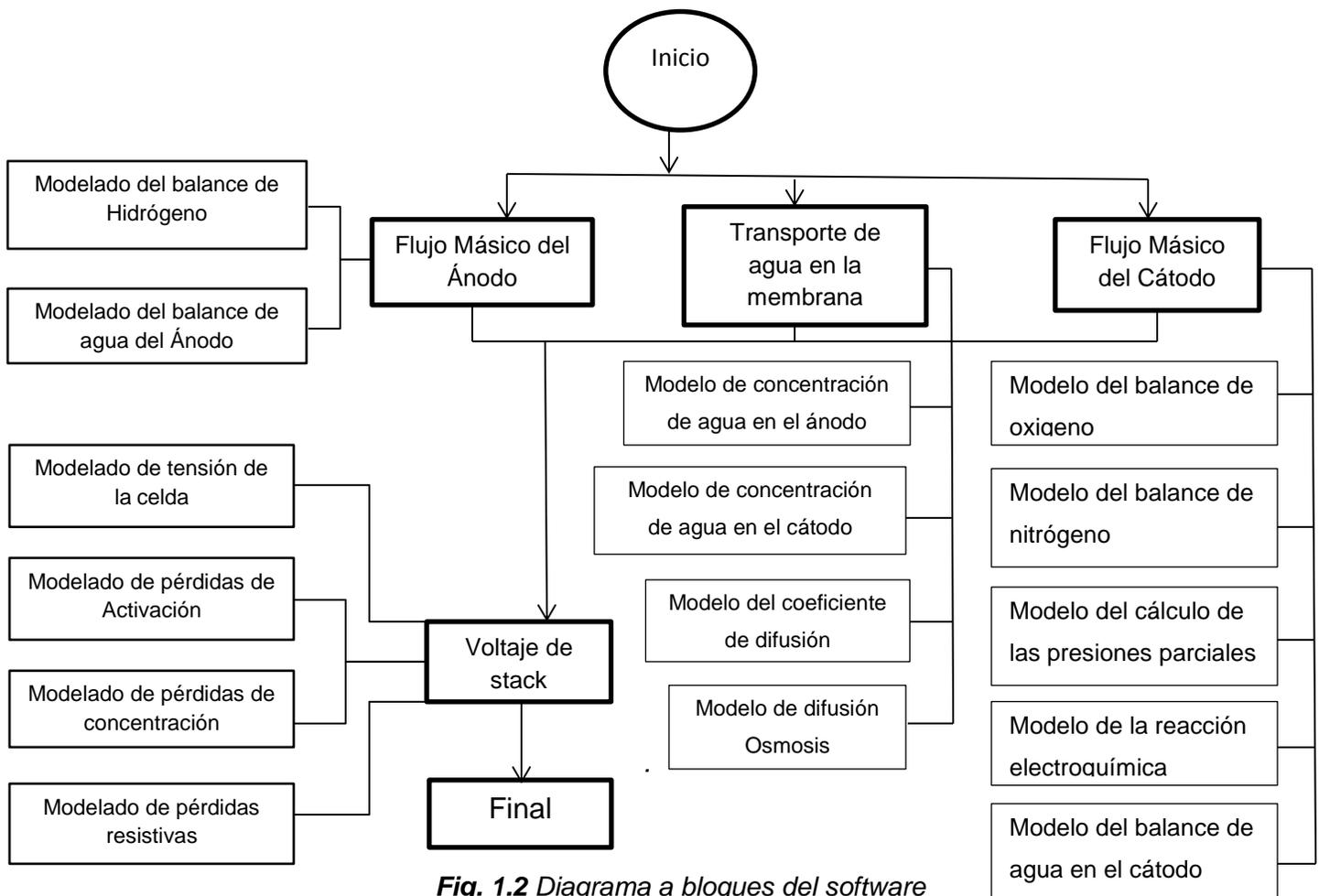


Fig. 1.2 Diagrama a bloques del software

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química almacenada por un combustible, directamente en energía eléctrica y, lo que es más importante de forma continua. Es un dispositivo que se alimenta, en el ánodo, con un combustible (hidrogeno preferentemente) y en el cátodo, con oxígeno o aire. La reacción electroquímica global da como resultado la producción de agua y la generación de corriente eléctrica (Figura A-1).

Electrolisis del agua. La electrolisis del agua es un método sencillo de producción de hidrogeno, aunque el gas resultante tiene menos energía que la necesaria para obtenerlo. Consiste básicamente en hacer pasar la electricidad por unos electrodos metálicos, de manera que se desprende hidrogeno del agua en la que están sumergidos.

Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). El electrolito en esta celda es una membrana de polifluoretileno sulfonado u otro polímero similar que es un excelente conductor de iones.

Electrodo. El ánodo es definido como el electrodo en el cual los electrones salen de la celda y ocurre una oxidación.

Electrodo. El cátodo es definido como el electrodo en el cual los electrones entran a la celda y ocurre la reducción.

Electrolito. Las pilas PEM se caracterizan precisamente por la naturaleza polimérica de su electrolito. Se trata de una membrana sólida compuesta por un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno (PTFE). En las pilas de tipo PEM de baja temperatura, el electrolito comercial más común es el Nafion® desarrollado por Dupont. Estas membranas se caracterizan por poseer un alto grado de conducción protónica a través de ellas, ser impermeables a los gases y aislantes eléctricos.

Sin embargo, todas estas características no se cumplen absolutamente, o se dan sólo en condiciones de operación específicas, convirtiéndose en las principales causas de pérdidas de voltaje en la pila.

Nafión material derivado del teflón posee extraordinaria estabilidad química y térmica, y soporta la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas. La conductividad del Nafión es debida a la microestructura de la membrana.

Hidrogeno. Gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas, H₂. El átomo de hidrogeno, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Es un poco más soluble en disolventes orgánicos que en el agua. El hidrogeno reacciona con oxígeno para formar agua y esta reacción es extraordinariamente lenta a temperatura ambiente.

Oxígeno. El oxígeno se separa del aire por licuefacción y destilación fraccionada. En condiciones normales el oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido.

Electrón. Átomo de hidrógeno moviéndose en una órbita circular alrededor del protón.

Protón. Partícula subatómica con una carga eléctrica elemental positiva.

2.2 Matlab-Simulink®. Matlab es un programa destinado a realizar cálculos técnicos científicos y de propósito general. En él se integran operaciones de cálculo, visualización y programación, donde la interacción con el usuario emplea una notación matemática clásica.

3. Desarrollo

3.1 Operación básica de una celda de combustible

Desde el punto de vista analítico, es interesante conocer el principio de operación de la celda de combustible y conocer la dinámica que envuelve a este dispositivo. La naturaleza de la transferencia de iones entre los diferentes tipos de celdas es diferente de acuerdo al tipo de electrolito y al tipo de combustible que se emplea, pero el caso más representativo es la celda de combustible de membrana de intercambio protónico sólido.

La forma de operar es la siguiente: se tiene una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, en ella se hace circular oxígeno sobre un electrodo, y el hidrogeno sobre el otro, para que se produzca una reacción electroquímica.

La reacción electroquímica que sucede en el interior de la celda se lleva acabo de la siguiente forma: una molécula de hidrogeno es ionizada por la pérdida de dos electrones y esto se debe a la oxidación de la molécula de hidrogeno en el ánodo, es decir, la formación de dos iones hidrogeno; al ocurrir esto, el hidrogeno oxidado, ahora en forma de protón y los electrones, producto de la oxidación, toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El hidrogeno lo hará a través del electrolito, mientras que los electrones lo hacen a través de un circuito externo.

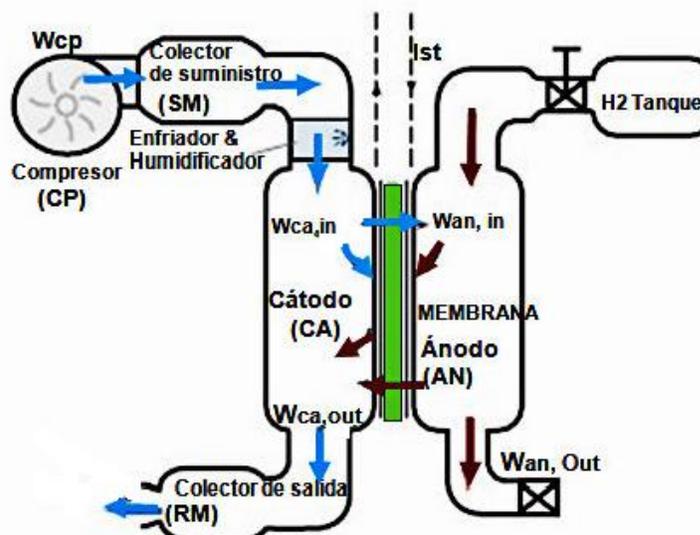


Fig. 3.1 Modelo de la Celda de combustible con sus sistemas auxiliares

Donde:

CP=compresor

SM=colector de suministro de entrada

Wcp=flujo del compresor

Wca, in=flujo másico de entrada en el cátodo

Wca,out=flujo másico de salida del

Cátodo

RM= colector de salida

Ist=corriente de la pila

H2 Tanque de hidrogeno

Wan, in=flujo másico de entrada en el ánodo

Wan, Out=flujo másico de salida en el ánodo

Por lo tanto, las reacciones parciales que ocurren en el proceso electroquímico en la celda, están dadas por las ecuaciones químicas.



Este proceso produce agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil.

3.2 Termodinámica de la pila de combustible

Una pila PEM transforma la energía contenida en el interior de un combustible directamente en electricidad. La energía intrínseca total de un combustible, se puede cuantificar mediante una propiedad conocida con el nombre de energía interna. Dicha energía está asociada a los movimientos e interacciones de las partículas de un compuesto, a escala molecular.

Para una pila de Membrana de intercambio de Protones, solo una porción de la energía interna contenida en el hidrogeno puede ser convertida en electricidad. Los límites sobre estas conversiones de energía, quedan establecidos por la primera y segunda ley de la termodinámica. La primera ley de la termodinámica también se conoce por el nombre de la ley de la conservación de la energía, y básicamente afirma que la energía es algo que ni se crea ni se destruye, sino que solo se transforma:

$$d(\text{Energía})_{\text{univ}} = d(\text{Energía})_{\text{sistema}} + d(\text{Energía})_{\text{entorno}} = 0$$

De acuerdo con esta expresión se puede deducir que el calor desarrollado en una reacción se debe a cambios en la energía interna del sistema, la cual se produce por cambios y reconfiguraciones de los distintos enlaces químicos que lo componen. La reacción global de formación del agua es la misma que la reacción de combustión del hidrogeno y, como tal, se trata de una reacción fuertemente exotérmica, lo cual quiere decir que se libera energía en el proceso.

3.3 Tensión de salida

La celda de combustible proporciona un voltaje ideal cuando no existe alguna carga conectada. Para definir al voltaje ideal se parte de leyes termodinámicas, como se mencionó anteriormente. En la celda de combustible, dos electrones viajan a través del circuito externo por cada molécula de agua producida y cada molécula de hidrógeno usada.

$$W_d = -2FE \quad J \quad (2)$$

Si el sistema es reversible o no hay pérdidas, entonces el trabajo eléctrico realizado será igual a la Energía libre de Gibbs.

$$E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (3)$$

donde:

ΔG = energía libre de Gibbs

n=número de electrones por molécula de hidrógeno

F=constante de Faraday

El voltaje ideal de una celda de combustible a 25 °C es aproximadamente 1.23 volts. Sin embargo al incrementar la presión y la temperatura en la operación de la celda, la Energía libre de Gibbs cambia. Por lo tanto el voltaje ideal se expresa mediante la ecuación de Nernst es:

$$E = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_{fc} \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \text{ volts} \quad (4)$$

donde:

E= voltaje de salida de la celda a circuito abierto

T=temperatura de operación de la celda

PH₂= presión de hidrógeno

PO₂=presión del oxígeno

Cuando se conecta una carga a la celda de combustible, existen pérdidas de voltaje debido a los siguientes factores:

Cinética de las reacciones electroquímicas debido al gasto energético por activación

Resistencia eléctrica y resistencia protónica

Corrientes internas a través de la membrana

Cruce de combustible

Baja concentración de combustible donde la reacción ocurre debido a limitaciones en transporte de masa

Las principales pérdidas de potencial o sobrepotenciales en una celda de combustible son:

3.3.1 Pérdidas de activación

Están asociadas con la cinética de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo. La velocidad de una reacción electroquímica se define como el número de moles de sustancia electro-reducida o electro-oxidada por unidad de tiempo y por unidad de área del electrodo, pudiendo definirse para una reacción dada en función de los reactivos o los productos.

La velocidad se expresa en función del área del electrodo porque la reacción ocurre en interfase electrodo-electrolito. La reacción en el cátodo por ser la más lenta es la que determina la velocidad de reacción y por consecuencia la que determina el sobrepotencial por activación. Una forma de expresar matemáticamente a estas pérdidas es mediante la ecuación de Tafel:

$$v_{act} = \alpha \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (5)$$

donde:

α = es constante

i =densidad de corriente

i_0 =es constante

Los parámetros de la ecuación de Tafel que determinan la cinética de la reacción son: coeficiente de transferencia de carga α , que define la magnitud de la salida del equilibrio de un par redox para que ocurra la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las partículas situadas en el lado del electrolito. La corriente de intercambio i_0 , refleja propiedades de la facilidad de una reacción en la interfaz electrodo-electrolito. Por lo tanto, varía de una reacción a otra y de un material de electrodo a otro.

3.3.2 Pérdidas Óhmicas

Estas pérdidas se deben a la resistencia eléctrica de los electrodos, y a la resistencia protónica en el electrolito. La pérdida de voltaje es proporcional a la corriente:

$$v_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (6)$$

donde:

V_{ohm} = sobrepotencial óhmico

i =corriente

R_{ohm} =resistencia total de la celda

Los factores o acciones que reducen la resistencia de la celda son:

Utilizar un material con alta conductividad en los electrodos

Realizar un buen diseño y utilizar el material apropiado para las placas colectoras de corriente, generalmente son de grafito
 Utilizar una membrana muy delgada

3.3.3 Perdidas por concentración

El gas reactante, después de difundirse hacia la superficie del electrodo que está en contacto con el electrolito, es consumido al producirse la reacción y por lo tanto se crea un gradiente de concentración, es decir, la concentración en la superficie del electrodo descenderá a menores valores si los reactantes se consumen más rápido respecto a los que llegan a la superficie del electrodo. Por lo tanto se puede llegar a presentar una corriente límite constante sin posibilidad de aumento.

$$v_{conc} = i \left(c_2 \frac{i}{i_{max}} \right)^{c_3} \quad (7)$$

donde:

V_{conc} = sobrepotencial por concentración

i = densidad

i_{max} = densidad de corriente máxima

c_2, c_3 = constantes

Los factores o acciones que reducen la pérdida de concentración son:

Purgar frecuentemente el contenido de agua en el cátodo para evitar un bloqueo en la difusión de los gases incrementar la temperatura para evaporar el agua acumulada y reducir el bloqueo de gases de suministro.

3.3.4 Voltaje de salida de la celda de combustible PEM

Ahora que se han descrito el potencial ideal y las pérdidas de potencial en la celda, es posible determinar una expresión matemática del comportamiento estático de la celda.

$$v_{fc} = E - v_{act} - v_{ohm} - v_{conc} \quad (8)$$

3.4 Modelo del flujo del cátodo

El modelo del flujo del cátodo representa el comportamiento del flujo de aire dentro del cátodo en la celda de combustible. El modelo se ha desarrollado usando el principio de conservación y psicométricos y termodinámicos de las propiedades del aire. Todos los gases obedecen la ley ideal del gas. La temperatura del aire en el interior del cátodo es igual a la temperatura de la chimenea, las propiedades del flujo que sale de la cátodo tales como la temperatura, presión y humedad se supone a ser el mismo que los que están dentro del cátodo.

Cuando la relación humedad del gas supera el 100%, el vapor se condensa en el líquido formulado. El agua líquida no deja la pila y, o bien evaporarse cuando la humedad cae por debajo de 100% o acumularse en el cátodo. Por último, el canal de flujo y el respaldo cátodo capa se agrupan en un solo volumen, es decir, las variaciones espaciales. Continuamente se utiliza para equilibrar el peso de tres elementos, a saber: el oxígeno, el nitrógeno, el agua y volumen interior del cátodo. La entrada para el modelo actual consiste:

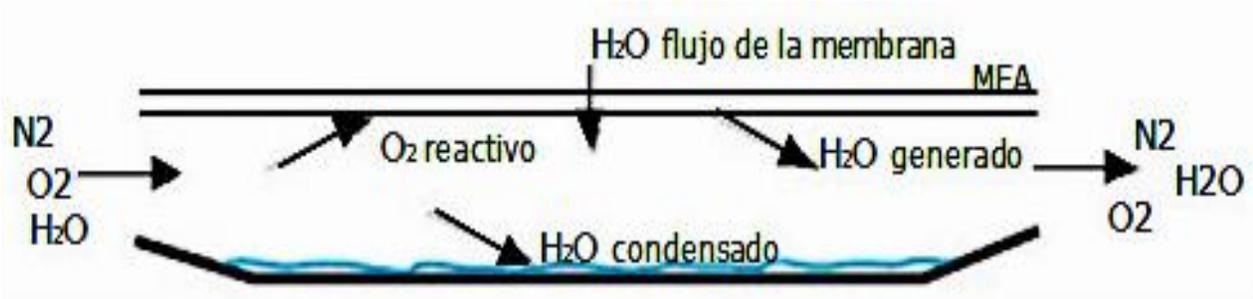


Fig. 3.2 Flujo másico del cátodo

$$\frac{dm_{O_2, ca}}{dt} = W_{O_2, ca, in} - W_{O_2, ca, out} - W_{O_2, reacted} \quad (9)$$

$$\frac{dm_{N_2, ca}}{dt} = W_{N_2, ca, in} - W_{N_2, ca, out} \quad (10)$$

$$\frac{d\omega_{ca}}{dt} = W_{v, ca, in} - W_{v, ca, out} + W_{v, ca, gen} + W_{v, membr} - W_{l, ca, out} \quad (11)$$

Donde:

$W_{O_2, ca, in}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de oxígeno que entra en el cátodo

$W_{O_2, ca, out}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de oxígeno que sale en el cátodo

$W_{O_2, reacted}$ = proporción de oxígeno reactante

$W_{N_2, ca, in}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de nitrógeno que entra en el cátodo

$W_{N_2, ca, out}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de nitrógeno que sale en el cátodo

$W_{v, ca, in}$ = es la tasa de flujo de masa de vapor que entra al cátodo

$W_{v, ca, out}$ = es la tasa de flujo de masa de vapor que sale del cátodo

$W_{v, ca, gen}$ = es la tasa de vapor generado en la reacción de la pila de combustible

$W_{v, membr}$ = es la tasa de flujo de masa de la transferencia de agua a través de la membrana

$W_{l, ca, out}$ = es la tasa de agua líquida condensada en el cátodo

El uso de las masas de oxígeno, m_{O_2} , Nitrógeno, m_{N_2} Y agua, m_w , y la temperatura de la chimenea, T_{st} , utilizamos la ley de los gases ideales y propiedades termodinámicas para calcular oxígeno, nitrógeno y vapor presión parcial, p_{O_2} , p_{N_2} , $p_{v,ca}$, presión total cátodo, $P_{ca} = p_{O_2} + p_{N_2} + p_{v,ca}$, humedad relativa, ϕ_{ca} , y el oxígeno del aire seco, la fracción molar, $Y_{O_2, ca}$, del flujo del cátodo. Si la masa de agua calculada es más que la del estado de saturación, la cantidad adicional es asumida para condensar a la forma líquida instantáneamente.

La velocidad de flujo de masa de entrada y salida de oxígeno, nitrógeno y el vapor en la Ecuación (3) se calcula a partir de la entrada y condiciones de flujo del cátodo de salida utilizando las propiedades termodinámicas. El caudal de entrada de cátodo y el estado se calculan en el modelo del humidificador. Una ecuación de la boquilla linealizado se utiliza para calcular la tasa de flujo de salida de cátodo, W_{ca} . Los principios electroquímicos que se utilizan para calcular las tasas de consumo de oxígeno, W_{O_2} , reacción, y producción de agua, $W_{v, ca}$, gen, desde la pila actual I_{st} es:

$$W_{O_2, reacted} = M_{O_2} X \frac{n I_{st}}{4F} \quad (12)$$

$$W_{v, ca, gen} = M_v X \frac{n I_{st}}{2F} \quad (13)$$

donde

F = es la constante de Faraday 596.485 Coulomb

M_{O_2} = masa molar de oxígeno

M_v = son las masas molares de agua

La tasa de flujo de agua a través de la membrana, $W_{v, membrana}$, en la Ecuación se calcula a partir del modelo de la hidratación de la membrana en el modelo de la misma.

3.5 Modelo del flujo del ánodo

Este modelo es muy similar a la modelo de flujo de cátodo. Presión parcial de hidrógeno y el flujo de ánodo la humedad se determinan por el equilibrio de la masa de hidrógeno, M_{H_2} , y el agua en el ánodo, $m_{w, an}$.

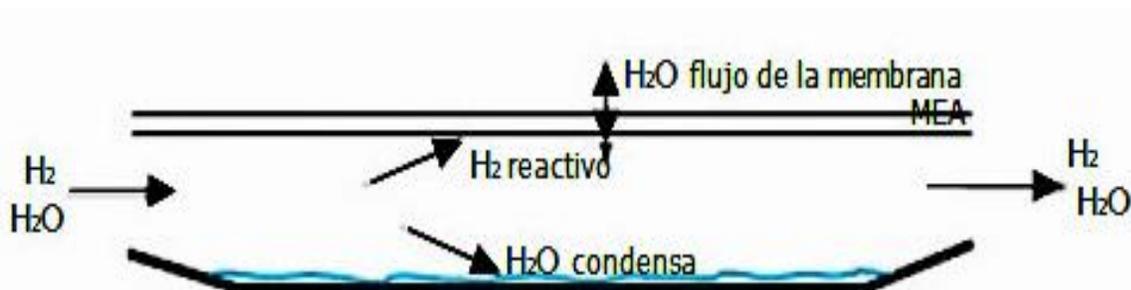


Fig. 3.3 Flujo másico del ánodo

$$\frac{dm_{H_2,an}}{dt} = W_{H_2, an, in} - W_{H_2, an, out} - W_{H_2, reacted} \quad (14)$$

$$\frac{dm_{\omega an}}{dt} = W_{v, an, in} - W_{v, an, out} - W_{v, membr} - W_{l, an, out} \quad (15)$$

donde:

$W_{H_2, an, in}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de hidrogeno que entra en el ánodo

$W_{H_2, an, ou}$ = es la tasa de flujo de masa de gas de hidrogeno que sale en el ánodo

$W_{H_2, reacted}$ =proporción de hidrogeno reactante

$W_{v, an, in}$ = es la tasa de flujo de masa de vapor que entra al ánodo

$W_{v, an, out}$ = es la tasa de flujo de masa de vapor que sale del ánodo

$W_{v, an, gen}$ = es la tasa de vapor generado en la reacción de la pila de combustible

$W_{v, membr}$ = es la tasa de flujo de masa de la transferencia de agua a través de la membrana

$W_{l, an, out}$ = es la tasa de agua líquida condensada en el ánodo

En este modelo, se supone que el gas de hidrógeno puro para ser suministrada a la ánodo de un tanque de hidrógeno. Se supone que el flujo de hidrógeno se puede ajustar instantáneamente por una válvula mientras se mantiene una diferencia de presión mínima a través de la membrana. Esto se ha logrado mediante el uso de un controlador proporcional de alta ganancia, para controlar el caudal de hidrógeno de tal manera que la presión del ánodo, un seguimiento de la presión del cátodo, P_{ca} .

Se supone que el flujo de entrada de hidrógeno para tener una humedad relativa del 100%. El flujo de salida del ánodo representa posible de purga de hidrógeno y es asumido actualmente que es 0. El ánodo la temperatura del hidrógeno se supone que es igual a la temperatura de la pila. La tasa de hidrógeno consumido en la reacción, $W_{H_2, reaccionó}$, es una función de la corriente de pila.

$$W_{O_2, reacted} = M_{H_2} X \frac{nI}{2F} \quad (16)$$

M_{H_2} =masa molar de hidrogeno

n = número de celdas

I =corriente de la pila

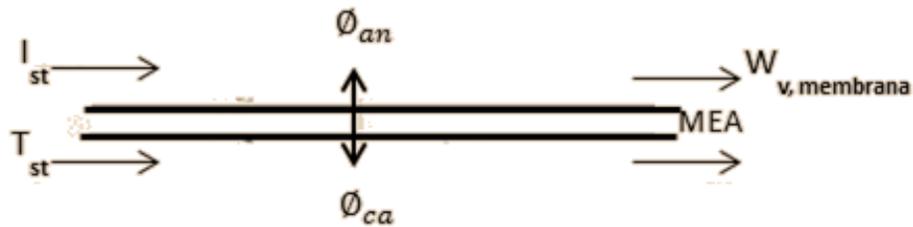
$2F$ =constantes

3.6 Modelo de la hidratación de la membrana

La hidratación de la membrana modelo capta el efecto de transporte de agua a través de la membrana. Tanto el contenido de agua y el flujo de masa se supone que son uniformes sobre la superficie de la membrana, y son funciones de apilar humedad actual y relativa del gas en el ánodo y cátodo. El transporte de agua a través de la membrana se logra a través dos fenómenos distintos.

En primer lugar, el arrastre electro-osmótico fenómeno que se debe a las moléculas de agua arrastrado a través de la membrana del ánodo al cátodo por los protones. La cantidad de agua transportada es proporcional al coeficiente de arrastre electro-osmótico, n_d , que se define como el número de moléculas de agua portado por cada protón. En segundo lugar, el gradiente de concentración de agua a través de los resultados de membrana en "retrodifusión" de agua, generalmente del cátodo al ánodo.

La concentración de agua, c_v , se supone que cambiar linealmente sobre el espesor de la membrana, t_m . La combinación de los dos mecanismos de transporte de agua, el flujo de agua a través de la membrana del ánodo al cátodo es:



$$N_{v,osmotic} = n_d \frac{i}{F} - D_w \frac{(c_{v,ca} - c_{v,an})}{t_m} \quad (17)$$

$$(18)$$

$$c_{v,an} = \frac{M_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda_{an} \quad (19)$$

$$c_{v,ca} = \frac{M_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda_{ca}$$

$$W_{v,membr} = N_{v,membr} \cdot M_v \cdot A_{fc} \cdot n \quad (20)$$

donde:

$N_{v,osmotic}$ = (mol/seg*cm²) es el flujo de agua neta

n_d = se define como el número de moléculas de agua transportado por cada protón

F= Constante de Faraday

i = A/cm² es la corriente efectiva por unidad de área

$c_{v,ca}$ =concentración de flujo de agua en el cátodo

$c_{v,an}$ =concentración de flujo de agua en el ánodo

$W_{v,membr}$ = flujo de vapor en la membrana

M_v = masa molar de vapor

A_{fc} = área de la celda

En las pilas PEM el agua se forma en el lado del cátodo de manera que en condiciones ideales de la membrana polimérica se podría mantener hidratada dentro de los niveles aceptables: el aire se suministraría también por el cátodo, suministrando oxígeno al generador y arrastrando consigo el agua sobrante fuera de la pila. Existe una cuestión de resolver que es el fenómeno conocido como Arrastre Electro Osmótico, que como ya es sabido, consiste en que cada molécula de hidrogeno arrastra consigo cierto número de moléculas de agua.

Si se demanda gran cantidad de corriente desde la carga, el lado del ánodo podría llegar a secarse completamente, impidiendo que los iones de hidrógeno puedan circular hasta el cátodo. Un problema más que se hace presente es la temperatura, ya que si el generador electroquímico se calienta demasiado, el agua contenida en el electrolito podría llegar a evaporarse. Para temperaturas superiores a los 60°C, el aire desecará los electrodos más rápidamente de lo que el agua es producida.

Algo importante de resolver es el hecho de distribuir la humedad uniforme por toda la superficie activa de la apila. En la práctica siempre habrá algunas zonas que contenga el agua necesaria, otras que estén demasiado húmedas y otras que estén secas. Todos los movimientos del agua en una pila PEM están representados en la siguiente figura:

En el lado el cátodo, el aire siempre se va a suministrar en cantidades mayores que las estrictamente necesarias para el funcionamiento del sistema. Si se alimenta a la pila a la razón estequiométrica exacta, podrían surgir problemas relativos a las perdidas por concentración y a la extracción del exceso de humedad. A la hora de diseñar método para humedecer el aire entrante en el cátodo, se hace necesario considerar que el aire, como tal tiene cierto grado de humedad.

Dicha cantidad de humedad se puede cuantificar de manera bastante precisas mediante un término conocido como Humedad Absoluta, que varía enormemente en función de la temperatura, humedad del entorno y localización geográfica de la pila. Si la presión de saturación es menor que la parcial del agua, el agua se condensará más rápidamente de lo que se evapora, por lo que la relación entre la evaporación y la condensación será proporcional a la diferencia entre ambas presiones.

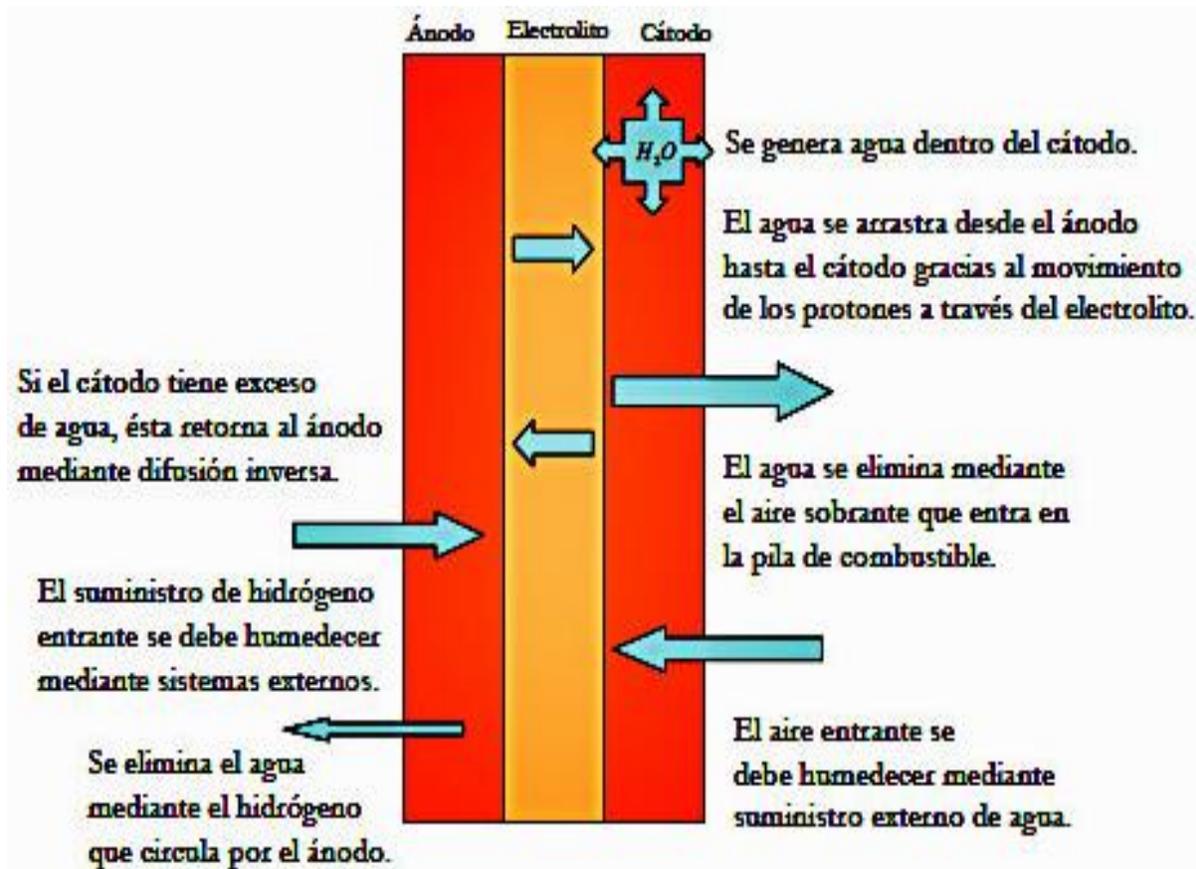
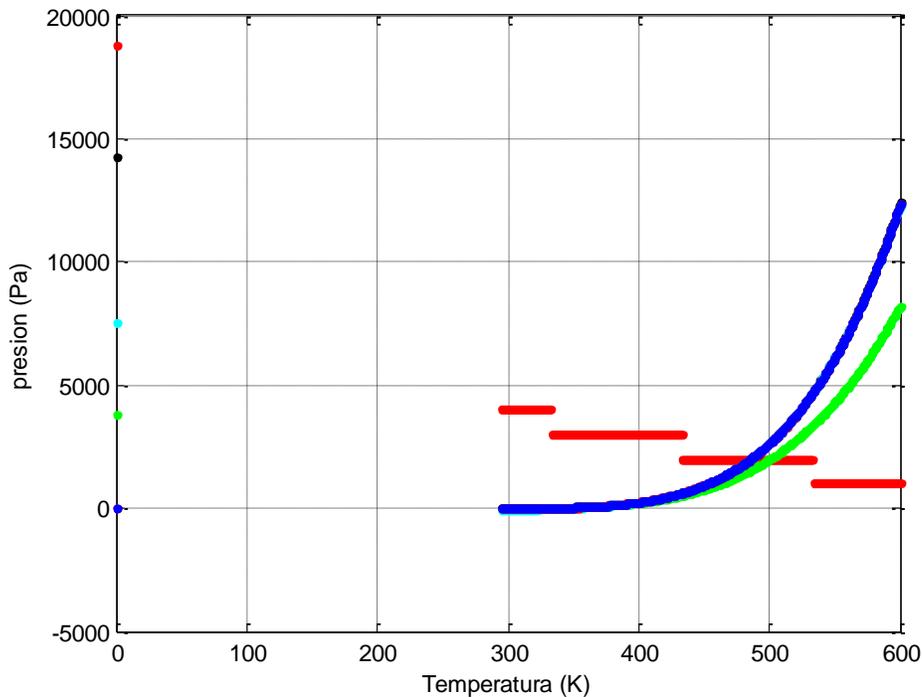


Fig. 3.4 Esquema de los distintos movimientos del agua a través de una pila PEM.

La humedad relativa del aire puede variar entre el 30 hasta el 70% aproximadamente, pero lo que es realmente importante es el efecto "secante" del aire esquematizado en la figura anterior, que es directamente proporcional a la diferencia entre la presión parcial del agua y la presión de saturación. De acuerdo con lo visto anteriormente respecto a la electricidad y a las pérdidas resistivas, es sabido que la presión de saturación varía con la temperatura de forma exponencial, de manera que a mayor temperatura, mayor valor de P_{sat} .



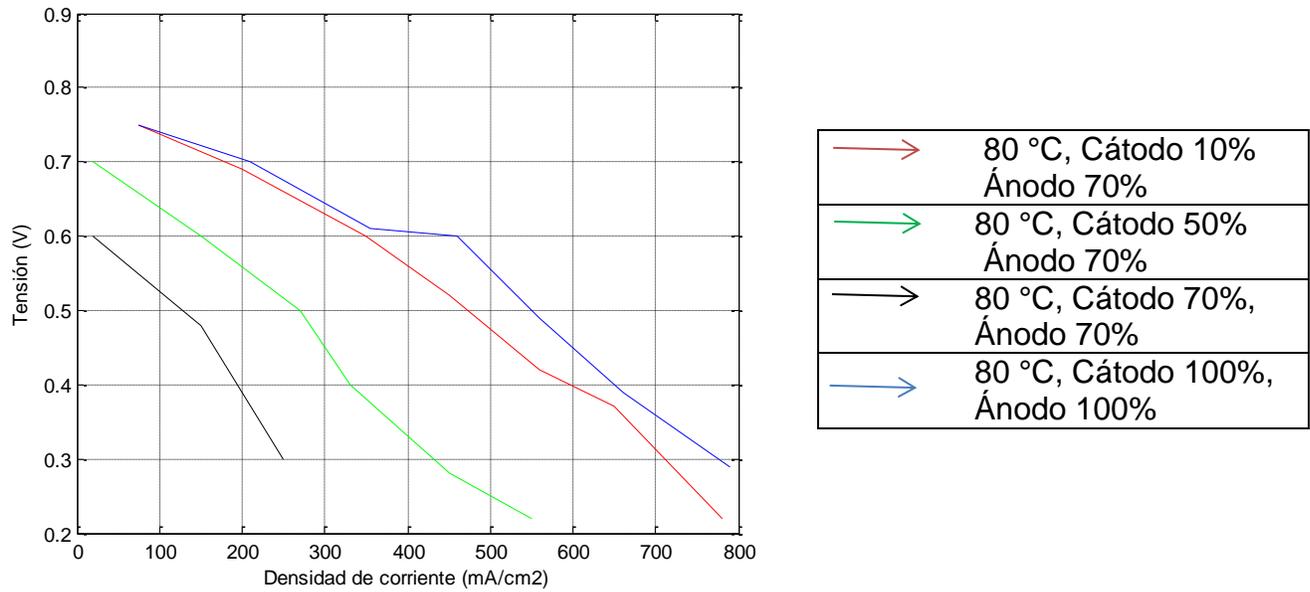
Gráfica 1. Presión de saturación que varía con la temperatura

Estrictamente necesarias para el funcionamiento del sistema. Si se alimentara a la pila a la razón estequiométrica exacta, podrían surgir problemas relativos a las pérdidas por concentración y a la extracción del exceso de humedad.

A la hora de diseñar métodos para humedecer el aire entrante en el cátodo, se hace necesario considerar que el aire, como tal, tiene cierto grado de humedad. Dicha cantidad de humedad se puede cuantificar de manera bastante precisa mediante un término conocido como Humedad Absoluta, que varía enormemente en función de la temperatura, humedad del entorno y localización geográfica de la pila.

Por lo tanto esta claro que para temperaturas de operación de celda por encima de los 60°C la humedad relativa del aire que sale del cátodo está por debajo, o muy por debajo del 100% para cualquier valor estequiométrica razonable. Esto conduce a concluir que es vital humedecer los gases reactantes de una pila de membrana de intercambio de protones para temperaturas superiores a los 60 °C.

En la figura siguiente se muestran diferentes curvas de polarización para varios supuestos de humedad relativa de los gases reactantes. En ella se puede observar que el mejor comportamiento de la pila se obtiene para una humedad del 100% para el hidrógeno.



Grafica 2 Curvas de polarización de una pila PEM en función de la humedad relativa de los gases reactantes. Anodo: Pt/C(1mg/cm²). Cátodo: Pt/C(1mg/cm²). Electrolito: Nafion 117. Combustible: H₂/Aire 2/2, humedad:

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Una vez que se ha establecido las ecuaciones que describen el comportamiento de las celdas tipo PEM, y después de haber determinado sus parámetros característicos, es posible establecer un resultado acertado. Los parámetros característicos de la celda han sido determinados experimentalmente mediante técnicas que se han detallado.

Los resultados mostrados en esta parte se analizan la variación de parámetros característicos de la celda con respecto a la corriente de carga de la celda de combustible (Anexo-figura A-2).

Los parámetros utilizados en el modelo se dan en la Tabla. La pila de combustible se basa en las pilas 75 kW utilizados en el prototipo de vehículo de pila de combustible FORD P2000. El área activa de la célula de combustible se calcula a partir de la potencia de pico de la pila. El modelo de compresor representa el compresor Allied Signal.

TABLA 4.1 CARACTERISTICAS DE LA CELDA ESTUDIADA

simbología	variable	valor
Pm,dry	densidad de la membrana seca	0.002 kg/cm ³
Mm,dry	membrana de peso equivalente en seco	1.1 kg/mol
tm	espesor de la membrana	0.01275 cm
Afc	numero de celdas	381
dc	área activa de la celda de combustible	280 cm ²
jcp	inercia del motor y compresor	0.2286 m
Van	volumen del Ánodo	5 x 10e-5 kg*m ²
Vca	Volumen del Cátodo	0.005 m ³
Vsm	Volumen del colector de suministro	0.01 m ³
Vrm	Volumen del colector de retorno	0.0.2 m ³
CD,rm	coeficiente de descarga del acelerador del colector de retorno	0.005 m ³
AT,rm	área del acelerador del colector de retorno	0.0124
k _{sm,out}	suministro de salida del colector de orificio constante	0.002 m ²
k _{sm,out}	constante suministro de salida del colector	0.3629x10-5 kg/(s*Pa)
k _{ca,out}	constante de salida del cátodo	0.2177 x10-5 kg/(s*Pa)

Los resultados presentados en esta parte se han calculado en el Matlab-Simulink. Realizando una serie de pasos actuales, que van desde los 100 a 300 A, se han estudiado la simulación para conocer el comportamiento de la celda de acuerdo a

ciertos parámetros modificados de acuerdo a la corriente de carga; con el fin de evaluar el desempeño de cambio de exceso de O₂ y I_{cell}.

Para obtener los siguientes datos y realizar una modificación de parámetros para conocer los resultados de acuerdo a ello, realizamos un cambio en la función de transferencia de la ecuación del voltaje del compresor.

$$.6725 \cdot 300 + 33.55 = 235 \text{ V del compresor}$$

$$.6725 \cdot 240 + 33.55 = 71.95$$

$$.6725 \cdot 200 + 33.55 = 168.05$$

$$.6725 \cdot 100 + 33.55 = 100.81$$

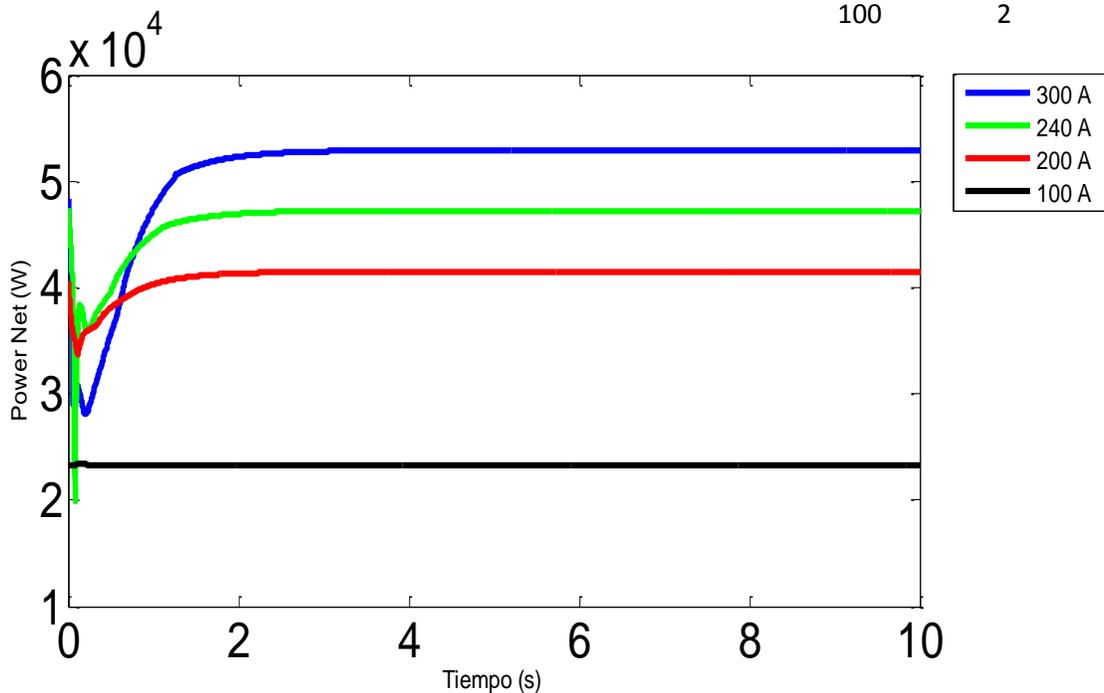
corriente exceso O₂

300 1.8

240 2

200 2

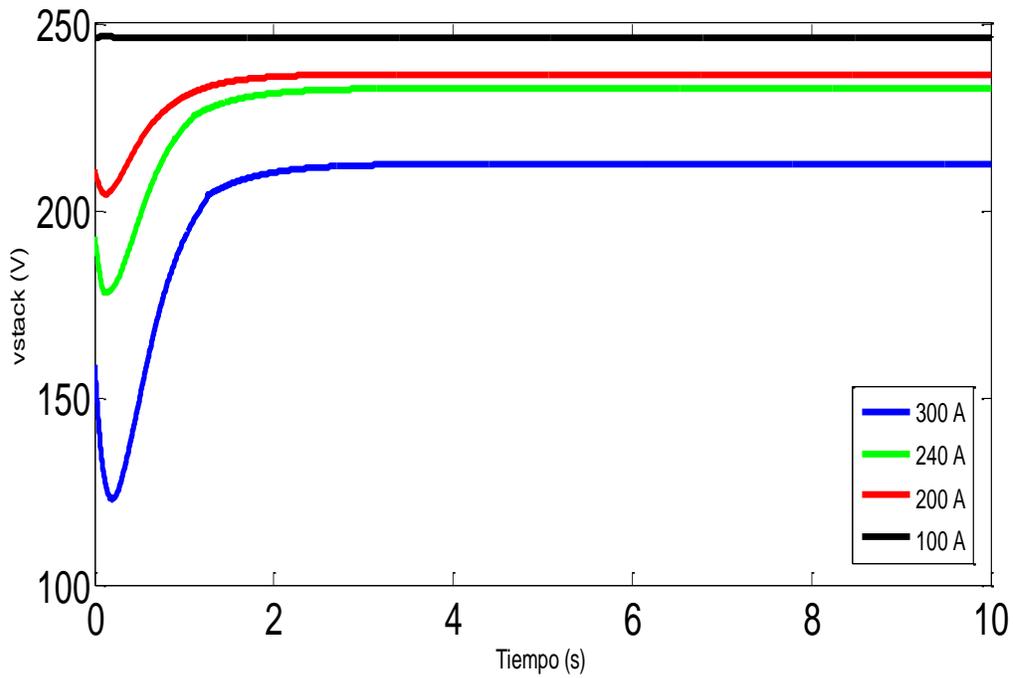
100 2



Grafica 4.1 Potencias analizadas para 4 densidades de corriente diferentes en el comportamiento de la celda

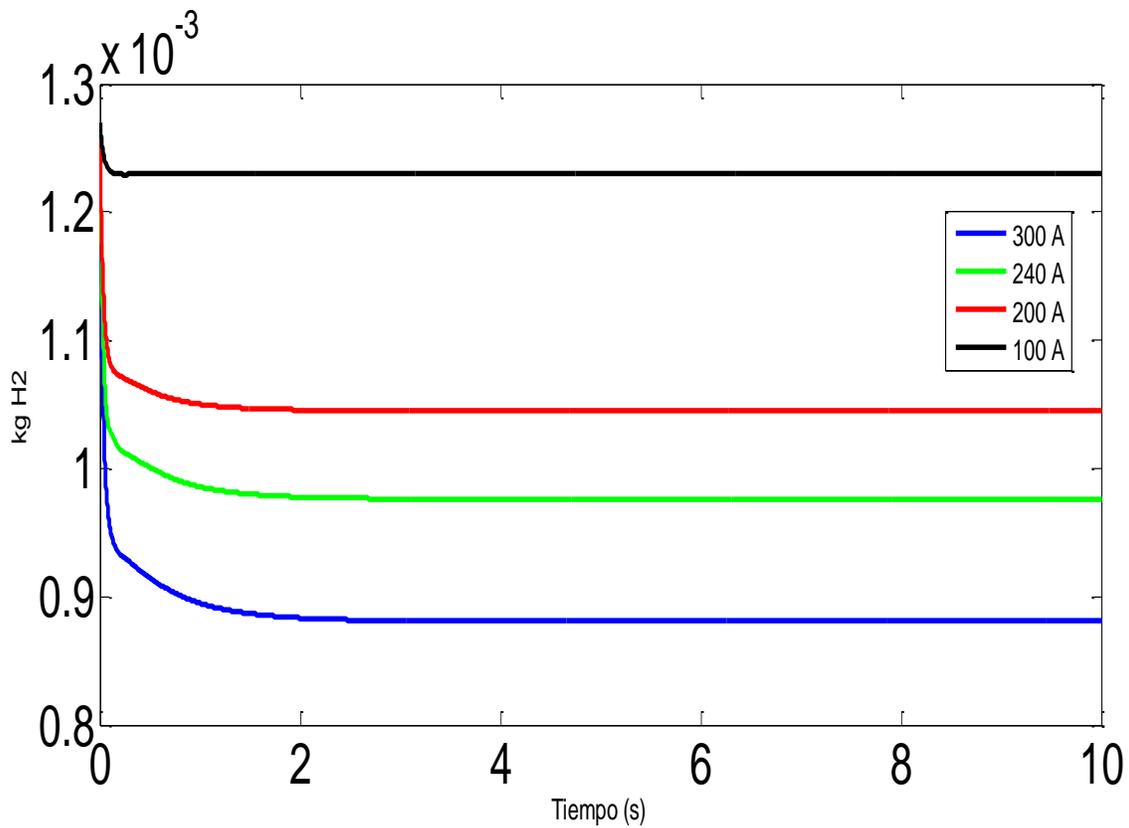
Se analizaron tres casos diferentes en las curvas de corriente en función de la carga.

La Fig. Muestra la potencia en casos diferentes de la celda al aplicarle cargas distintas en la gráfica muestra en colores cuando existe demanda de corriente y la potencia que puede generar para distintos casos funcionando. Cuando la celda de combustible tiene una corriente de carga de 300 A la potencia de mantiene la celda es la mejor pues su comportamiento es estable para otros parámetros.



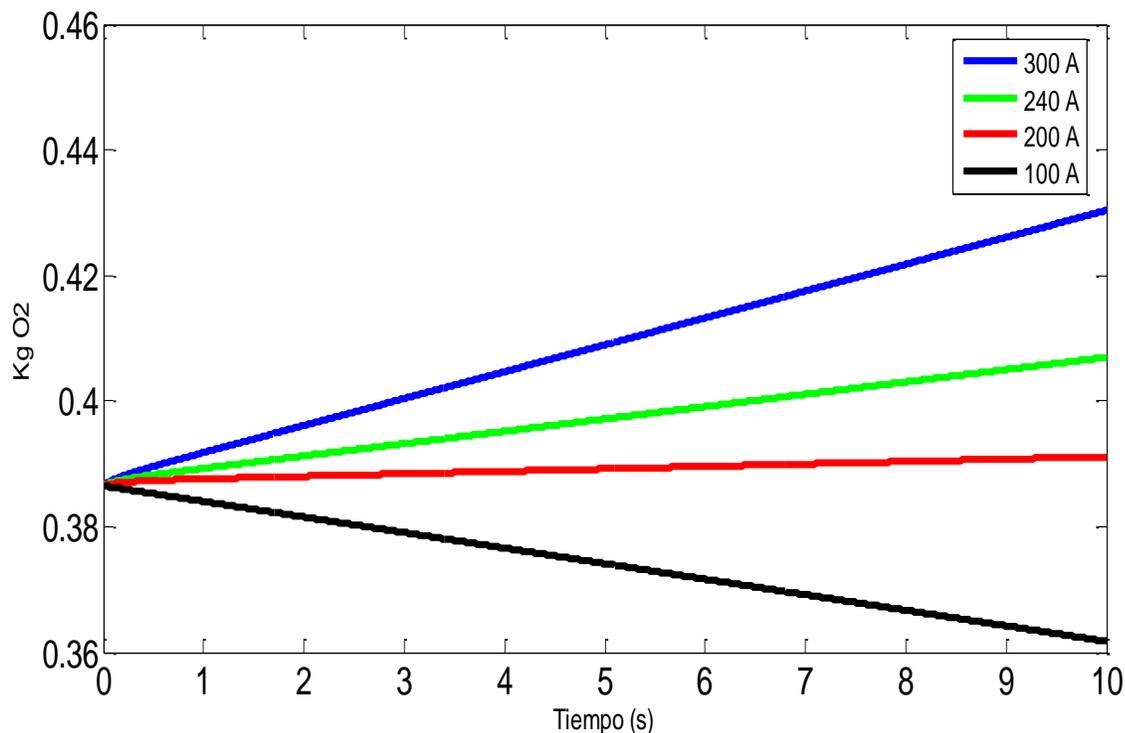
Grafica 4.2 Voltajes para 4 casos de corriente de carga en PEMFC

En la Fig. Se da que en el caso de la corriente de carga de 100 A tiene un voltaje mayor estable y eficiente en la celda comparando con las demás curvas se define que entre menor carga la celda me proporciona un voltaje eficiente.



Grafica 4.3 kg de Hidrogeno en el ánodo

El consumo de hidrogeno es más estable cuando la corriente de carga es de 240 A con un voltaje de 225 V y una potencia de $4.810e4$ podemos definir que la celda es un funcionamiento estable con la eficiencia de un 60 % de su capacidad. Esto por parte del ánodo aun sin conocer los resultados de consumo de hidrogeno.



Grafica 4.4 Kg de consumo de oxígeno en el cátodo

En la Fig. Se muestra un desbalance de consumo de oxígeno con respecto al tiempo aun descontrol de oxígeno puede que existe algún error en el control o la función de transferencia calculada pero el de corriente de carga de 200 A tiene un buen consumo de oxígeno pero afecta otros parámetros para que la celda sea eficaz.

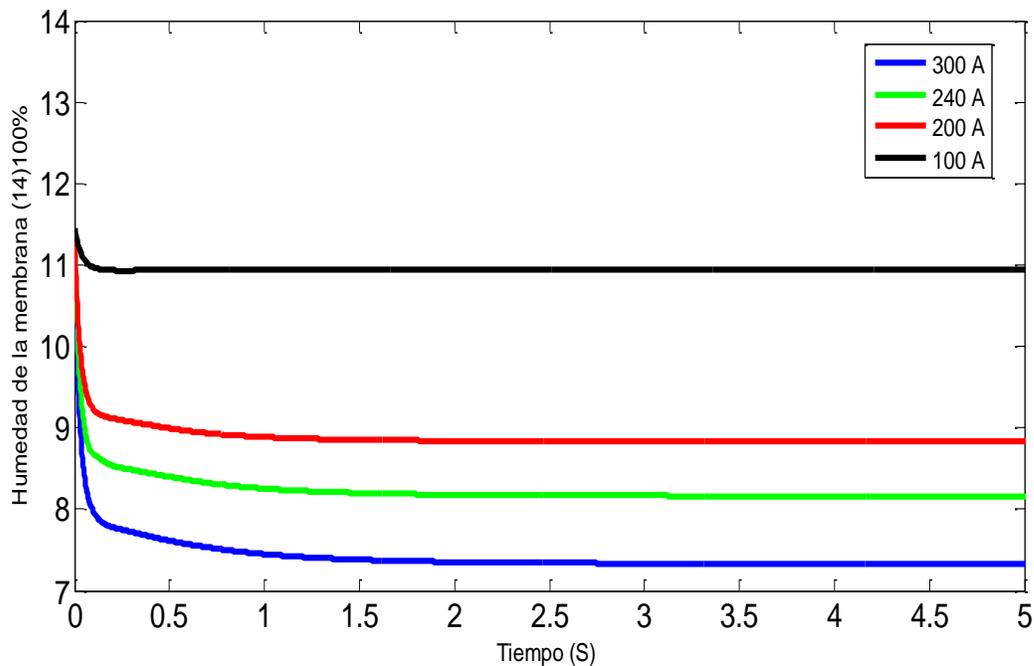
Se logró obtener un estudio del comportamiento de una celda de combustible en su estado estacionario. La manipulación de parámetros es limitada debido a que las características que conforma esta celda vienen dadas de estudios y laboratorios que identifican la autenticación. Las limitaciones principalmente se refieren al tiempo de respuesta a la cual responde la simulación.

El tiempo en el programa para cada valor fue de 10 seg. Por lo tanto el tiempo hasta llegar a un valor estable fue correcto respecto al tiempo estimado en el modelo. Se espera que a futuro se obtenga otra simulación con una potencia y parámetros menores y así obtener datos y usos eficaces de una nueva celda más pequeña.

Aun cuando existen limitaciones, se obtuvo la respuesta eficaz en el comportamiento de las celdas ante diferentes escalones de corriente porque los datos que contiene es de un modelo de celdas de combustible validado.

Por otra parte se pretende que este emulador sea una herramienta didáctica para los usuarios que realizan proyectos de investigación relacionados con celdas y aun no hayan tenido contacto con estos dispositivos de generación de energía.

El modelo de la hidratación de la membrana calcula el contenido de agua en la membrana y la tasa de flujo másico de agua a través de la membrana. Parte fundamental de la eficiencia de la celda tanto el contenido agua y el flujo de masa se supone que debe ser uniforme sobre la superficie de la membrana. El contenido de agua de la membrana y la tasa de flujo de masa a través la membrana son funciones de la corriente de la pila y la humedad relativa del flujo en el interior del ánodo y los canales de flujo de cátodo (Figura 3.1).



Gráfica 4.5 Contenido de agua en la membrana en cada caso de corriente de carga

El modelo propuesto para el estudio nos ofrece un panorama más amplio para entender los procesos y fenómenos electroquímicos involucrados en las celdas de combustible PEM, haciéndolos incluyentes en la propuesta de modelos. A partir de datos experimentales ya obtenidos en el trabajo anterior, fue posible estimar los parámetros que definen a los sobrepotenciales que se presentan en el ánodo.

Como se ha comentado en la parte descriptiva de este reporte las reacciones químicas que se producen en el ánodo son más rápidas que las del cátodo, con lo que un aumento de presión en el lado del ánodo aumenta la cantidad de hidrogeno suministrado y, con ello, la probabilidad de que este reaccione con el oxígeno del cátodo.

CONCLUSIÓN

La demanda de corriente determina la cantidad de gases que reaccionan para producir electricidad, y con ello, la energía que consume y produce la pila. Como la cantidad total de calor que hay que extraer es resultado del balance de energía que entra y que sale del sistema, la variación de corriente eléctrica provocará un aumento o una disminución general de la temperatura.

El modelo Matlab/Simulink desarrollado a partir de las ecuaciones que rigen el comportamiento de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones es aplicable a cualquier sistema de este tipo, siempre y cuando trabaje a temperaturas por debajo de los 100°C. En general y de cara al comportamiento eléctrico, cuanto más humedad contenga la membrana, y siempre que está no esté inundada, menos resistencia ofrecerá al paso de la corriente.

La presión de suministro de hidrogeno influye de manera muy notable en la resistividad del apilamiento, disminuyendo a medida que se incrementa la presión de alimentación. La presión del cátodo apenas influye en el comportamiento eléctrico. La corriente por perdidas está influenciada por temperatura, presión de suministro de hidrogeno. Sin embargo, puede concluirse que no está afectada por la superficie de contacto entre la membrana y los electrodos.

Las variaciones más significativas en la curva de polarización están determinadas por la densidad de la corriente de intercambio, la temperatura de funcionamiento y por el valor de la corriente limite. El comportamiento térmico se basa en que la energía de "todo lo que entra" en el sistema, es igual a la energía de "todo lo que sale".

La temperatura del entorno de la pila de combustible ha demostrado tener una influencia muy notable en su comportamiento, tanto de cara a la necesidad de humedecer el sistema como a forzar su refrigeración. Puede concluirse que la temperatura ambiental determina la humedad del sistema, ya que cuanto más caliente este el aire circundante, mas humedad contiene.

Después de analizar los resultados obtenidos en el modelado, se puede concluir que las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones funcionan a pleno rendimiento cuando trabajan a temperatura de servicio, ya que en estas condiciones la tensión de salida de celda es mayor que en las condiciones de arranque. Además, el aumento de presión de suministro de hidrogeno disminuye notablemente la resistividad de la membrana polimérica. Y sin embargo, a efectos resistivos, la variación en la presión de suministro de oxígeno apenas tiene influencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Jay. T. Pukrushpan, Modelado y Control de los Sistemas de Pilas de Combustible y Procesadores de Combustible, Universidad de Michigan, Departamento de Ingeniería Mecánica, Tesis Doctorado, p.p. 25-45, EE. UU. Abril de 2003.

[2] Samuel Cruz Manzo, Dra. María Guadalupe López, Análisis y Modelado de Celdas de Combustible Tipo PEM, Centro Nacional de Investigación y desarrollo Tecnológico, Departamento de Ingeniería Mecatrónica, Tesis Maestría, p.p. 12-57, México, Julio de 2007.

[3] Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Pilas de Combustible de Membrana Polimérica, Centro de investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Departamento de Ingeniería Química, p.p. 1-13, Barcelona, Septiembre de 2011.

[4] Néstor Ramírez Morales, La tecnología de Celdas de Combustible y su Interface electrónica de Potencia para Aplicaciones Domésticas e Industriales, Centro Nacional de Investigación y desarrollo Tecnológico, Departamento de Ingeniería Mecatrónica, Tesis Maestría, p.p. 17-43, México, Julio del 2004.

[5] Antonio Mayandía Aguirre, Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de membrana de Intercambio Protónico, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Tesis Maestría, p.p. 29-226, España, Octubre del 2009.

[6] Kyung-Won Suh, Anna G. Stefanopoulou, Limitaciones de rendimiento de control de flujo de aire en Sistemas de Celdas de Combustible-Power Autónoma, IEEE Transactions, Tecnología en Sistemas de Control, Vol.15, n°.3, Mayo 2007.

ANEXOS

A- CELDA DE COMBUSTIBLE

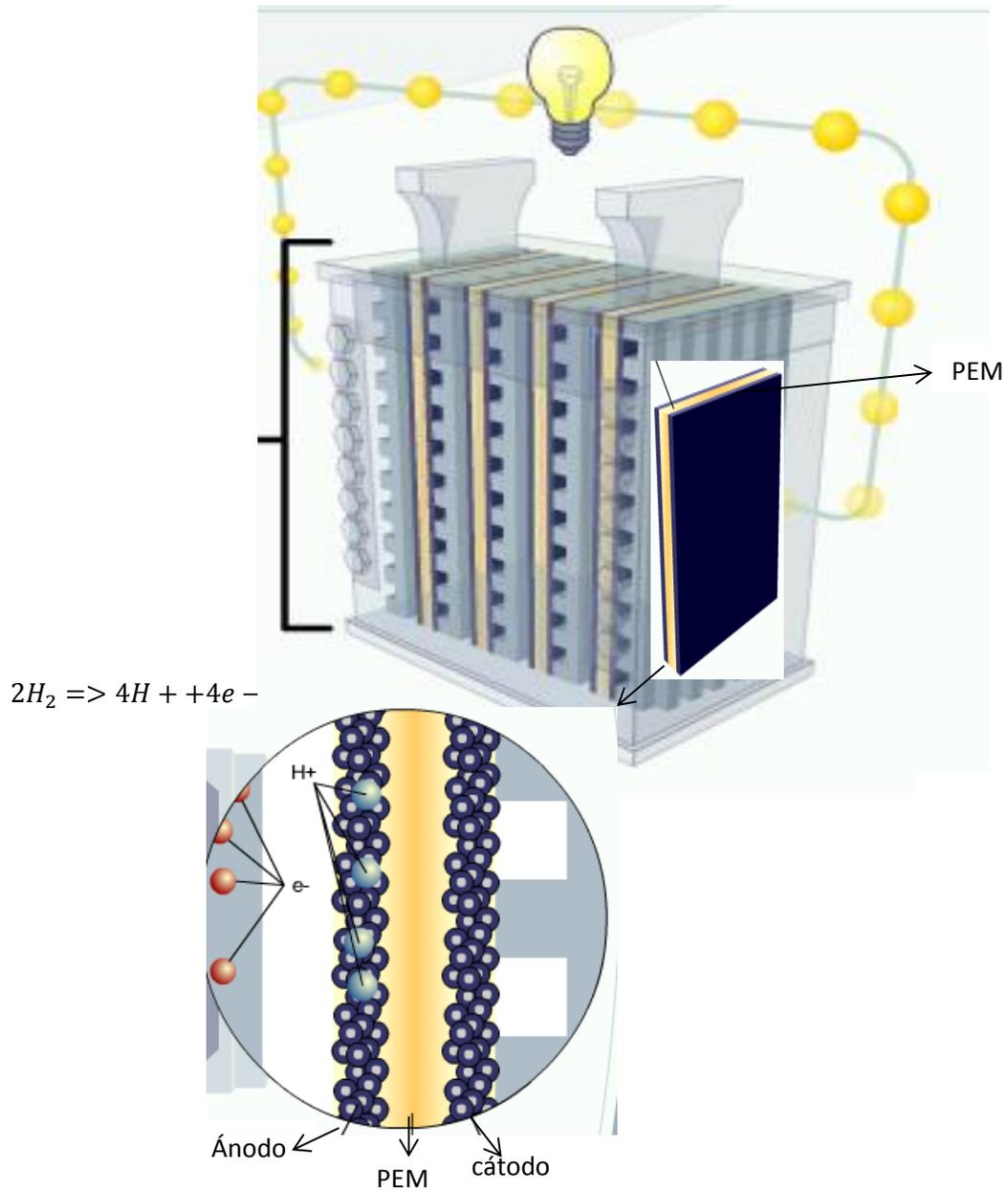


Fig. A-1 Apilamiento de una PEMFC

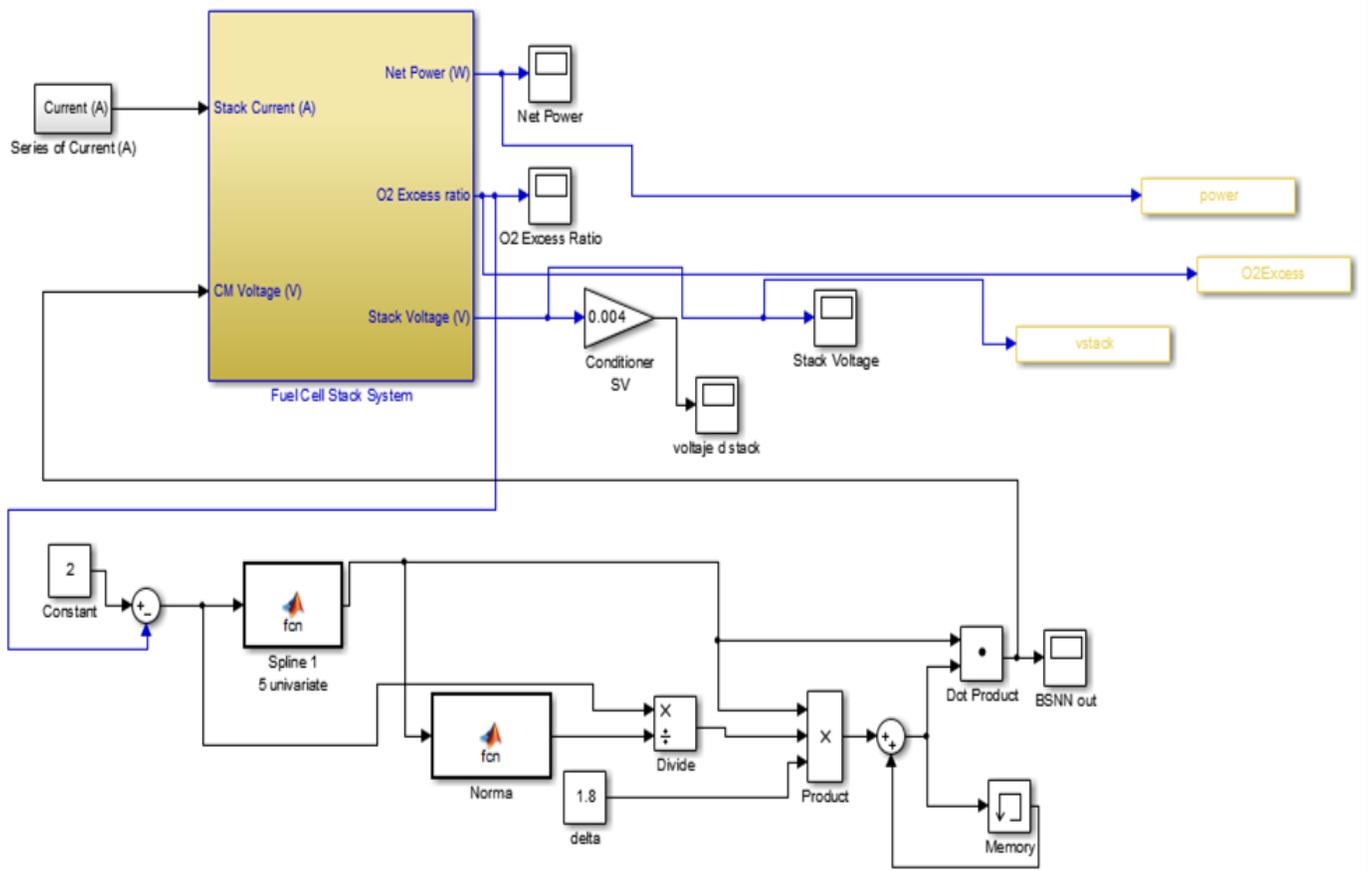
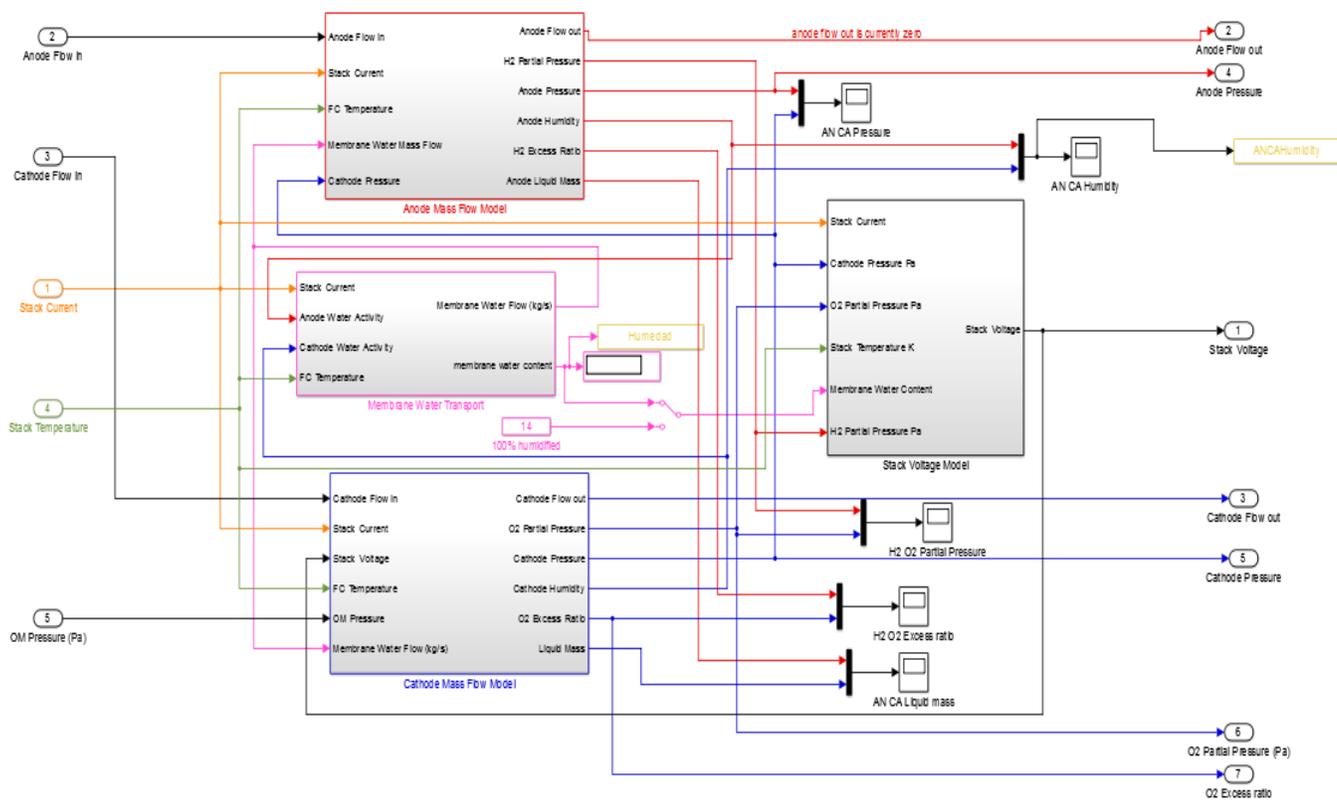


Fig. A-2 simulación en Simulink de la PEMFC

Esta imagen nos muestra la simulación realizada en Simulink la celda con dos entradas y tres salidas debajo el controlador lineal.



La celda de combustible está conformada por un ánodo, cátodo y membrana. Cada uno tiene sistemas de cálculos y los parámetros que se utilizan son temperatura, presión, humedad de la membrana, humedad relativa de ánodo-cátodo, balance de agua flujos másico de hidrogeno y oxigeno