



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO INGENIERÍA MECÁNICA**



**Modelado de una celda de combustible de carbonato fundido (MCFC).**



**Leonardo Favio Sobarzo Navarrete**

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Mecánico

Profesores Guía:  
Cristián Alberto Cuevas Barraza  
Andrés René Escalona Inzunza

Marzo 2024  
Concepción (Chile)

© 2024 Leonardo Favio Sobarzo Navarrete

© 2024 Leonardo Favio Sobarzo Navarrete

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

*Esta memoria está dedicada a mi madre que con su amor incondicional, apoyo constante y sacrificio desinteresado han sido la fuerza impulsora detrás de cada logro en mi vida.*

## Resumen

Las celdas de combustibles son sistemas que nos permiten generar energía eléctrica a partir de combustibles renovables como es el caso del hidrógeno. Si bien su investigación se lleva a cabo hace mucho tiempo su desarrollo ha sido lento debido a que se necesita de nuevas tecnologías y por ende una mayor inversión. En este informe se lleva a cabo un modelo 0-D, en primer lugar, se describe el funcionamiento y los componentes principales de las celdas y el modelo. También se describen las ventajas y desventajas que se tienen al momento de implementar las celdas de combustible como sistema de generación de electricidad.

Del modelo estático 0-D se obtienen diferentes gráficos de funcionamiento, en primer lugar, se tiene un gráfico que muestra la diferencia en la curva de polarización y las eficiencias al utilizar distintos combustibles ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) y también se aprecia como varía su voltaje dependiendo del combustible, luego se tiene un gráfico con la influencia de la temperatura la cual influye positivamente al voltaje a medida que esta aumenta, mismo caso ocurre con la presión ya que cuando se grafica su influencia se demuestra que a mayor presión se tiene un aumento en la potencia entregada por la celda de combustible.

Palabras clave: celda de combustible, curva de polarización, voltaje, estacionario, 0-D.

## Abstract

Fuel cells are systems that allow us to generate electrical energy from renewable fuels such as hydrogen. Although its research has been carried out for a long time, its development has been slow because new technologies are needed and therefore greater investment. In this report, steady-state modeling is carried out; first, the operation and main components of the cells and the model are described. The advantages and disadvantages of implementing fuel cells as an electricity generation system are also described.

Different operating graphs are obtained from the 0-D static model. Firstly, there is a graph that shows the difference in the polarization curve and the efficiencies when using different fuels ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) and also You can see how its voltage varies depending on the fuel, then you have a graph with the influence of temperature which positively influences the voltage as it increases, the same case occurs with the pressure since when its influence is graphed it is shown that the higher pressure there is an increase in the power delivered by the fuel cell.

Keywords: fuel cell, polarization curve, voltage, stationary model.

## Tabla de Contenidos

Tabla de Contenidos.....	3
Lista de Tablas .....	4
Lista de Figuras .....	5
Glosario .....	6
1 CAPÍTULO 1: Introducción.....	7
1.1 Contexto.....	7
1.2 ¿Qué es una celda de combustible? .....	9
1.3 Descripción de una celda de carbonato fundido MCFC.....	12
Objetivo general .....	15
1.4 Objetivos específicos.....	15
1.5 Condiciones de diseño .....	15
2 Capítulo 2 : Marco teórico .....	16
2.1 Estado del arte .....	16
2.2 Ecuaciones elementales para el modelo 0-D .....	19
2.3 Electricidad de la celda de combustible .....	26
3 Capítulo 3 :Metodología.....	28
4 Capítulo 4: Modelo.....	29
4.1 Descripción del sistema .....	29
4.2 Descripción de los procesos del modelo.....	30
4.3 Consideraciones del modelo.....	31
4.4 Ecuaciones del modelo .....	32
5 Capítulo 5: Resultados del modelo.....	38
5.1 Curvas de polarización .....	39
5.2 Efecto de la temperatura .....	40
5.3 Efecto de la presión .....	41
5.4 Curva de eficiencia .....	42
6 Conclusiones .....	44
7 Proyecciones.....	45
Referencias .....	46

## Lista de Tablas

Tabla 2. Características de los componentes de MCFC .....	15
Tabla 3. Características de los electrodos de MCFC.....	15
Tabla 4 : Resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno. ....	23
Tabla 5 : Resumen de las propiedades termodinámicas para reacción de metano y monóxido de carbono.....	24
Tabla 6 : Voltajes obtenidos para cada combustible. ....	24
Tabla 7: Tabla de las presiones parciales del aire a una presión de 0.1 MPa.....	26
Tabla 8. Datos de entrada.....	38
Tabla 9. Constantes pérdidas irreversibles .....	38

## Lista de Figuras

Figura 1: Consumo final de energía en Chile por sector económico [3].....	7
Figura 2: Calentamiento global respecto a 1850-1900 °C [3].....	7
Figura 3: Esquema producción hidrógeno verde [3]. .....	8
Figura 4: Potencial de uso del hidrógeno verde[3].....	9
Figura 5: Principio de operación de una celda de combustible[8]. .....	10
Figura 6: Tipos de celdas de combustible, indicando el tipo de ion transportado por la membrana, la temperatura de uso y las eficiencias típicas[6]. .....	11
Figura 7: Reacción del ánodo y del cátodo de una celda de combustible de carbonato fundido que utiliza combustible de hidrógeno. ....	13
Figura 8: Esquema de funcionamiento de la celda de carbonato fundido[6]. .....	14
Figura 9: Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos. ....	20
Figura 10: Curva de Polarización de una celda de combustible de Membrana de Intercambio de Protones .....	27
Figura 11: Esquema de la celda modelo estacionario. ....	30
Figura 12: Esquema de celda de carbonato en función de la disposición de las corrientes gaseosas de los electrodos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 13: Grafico comparativo de los métodos de <i>Baranak.</i> y <i>Callaghan.</i> ....	35
Figura 14 :Comparación de curva de polarización .....	39
Figura 15 :Comparación de curva de polarización de los distintos combustibles propuestos. ....	40
Figura 16: Efecto de la temperatura sobre el potencial de la celda.....	41
Figura 17: Efecto de la presión sobre el potencial de la celda. ....	42
Figura 19: Eficiencia de la celda de combustible en función de la temperatura. ....	43



## Glosario

$A_{comp}$	:	Área de un compartimiento (1/25)
$A_{tot}$	:	Área total de la celda ( $cm^2$ )
$C_i$	:	Parametro correspondiente a los electrodos y electrolito
$dV$	:	Variación de volumen
$E_0$	:	Voltaje estandar de la celda
$f$	:	Constante de Faraday
$F_i$	:	Flujo molar del componente(mol/s)
$F_i$	:	Flujo molar de combustible (mol/s)
$F_{tot}$	:	Flujo molar total
$i_{comp}$	:	Intensidad del compartimiento
$i_{tot}$	:	Intensidad total
$k$	:	Constante de Boltzmann
$N_{avg}$	:	Número de Avogadro.( $6.023 \times 10^{23}$ )
$P$	:	Presión (atm)
$PCI$	:	Poder calorifico inferior del combustible i (J/mol)
$P_{tot}$	:	Presión total(atm)
$q$	:	Carga eléctrica (C/mol)
$R$	:	Cte universal de los gases ideales (J/molK)
$R_{tot}$	:	Suma total de las irreversibilidades( $\Omega/cm^2$ )
$S$	:	Entropía
$T$	:	Temperatura en K
$V_0$	:	Voltaje ideal de la celda(V)
$W$	:	Potencia (w)
$W_{el}$	:	Trabajo eléctrico (J/mol)
$\Delta G$	:	Energia libre de Gibbs
$\Delta H$	:	Entalpia (j/mol)
$\Omega$	:	Número de estados posibles del sistema

## CAPÍTULO 1: Introducción

### 1.1 Contexto

El desarrollo de los países depende de la energía. Existe evidencia a nivel mundial de que un aumento en la actividad económica de un país genera un aumento en su consumo energético[1]. En Chile la producción de energía eléctrica se obtiene en un 68% de recursos fósiles no renovables lo que se traduce en una gran emisión de gases de efecto invernadero(GEI), de dicha producción los sectores más demandantes son transporte e industrial sumando un 57% de consumo final como se aprecia en la figura 1 [2].

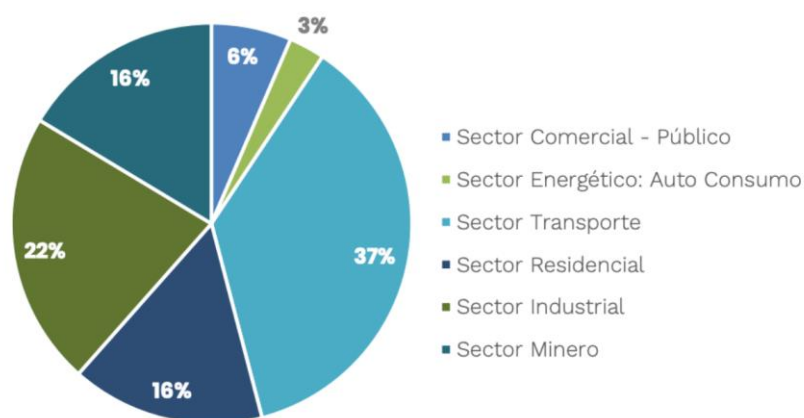


Figura 1: Consumo final de energía en Chile por sector económico [3].

Chile anunció sus planes de eliminar completamente el carbón para 2040 y aspirar a la neutralidad de GEI para 2050 [3], este plan se enmarca en una serie de medidas tomadas con el fin de no aumentar en 1.5 °C la temperatura global de acuerdo con el tratado de Paris(fig. 2) y así frenar el cambio climático.

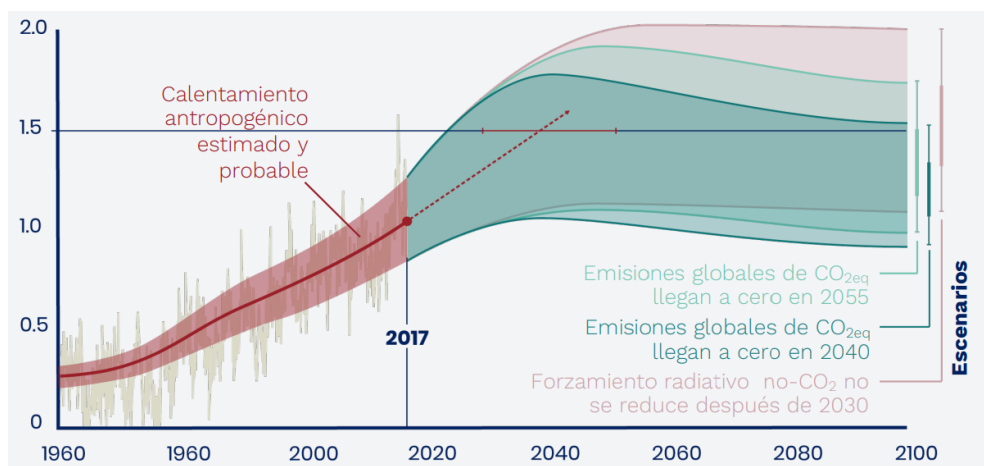
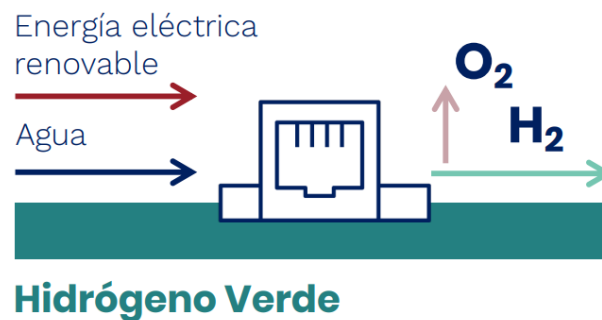


Figura 2: Calentamiento global respecto a 1850-1900 °C [3].

En Chile ya se ha iniciado una ruta a la eficiencia energética y a la electrificación usando energía renovable. Sin embargo, es necesario desarrollar soluciones complementarias para descarbonizar sectores y aplicaciones, en las que la electricidad directa u otras soluciones no son costo-eficientes, confiables, accesibles o factibles [2]. Una de las soluciones complementarias es la producción de hidrógeno verde para su uso y aplicación en la industria local. Actualmente Chile posee una estrategia nacional del hidrógeno verde.

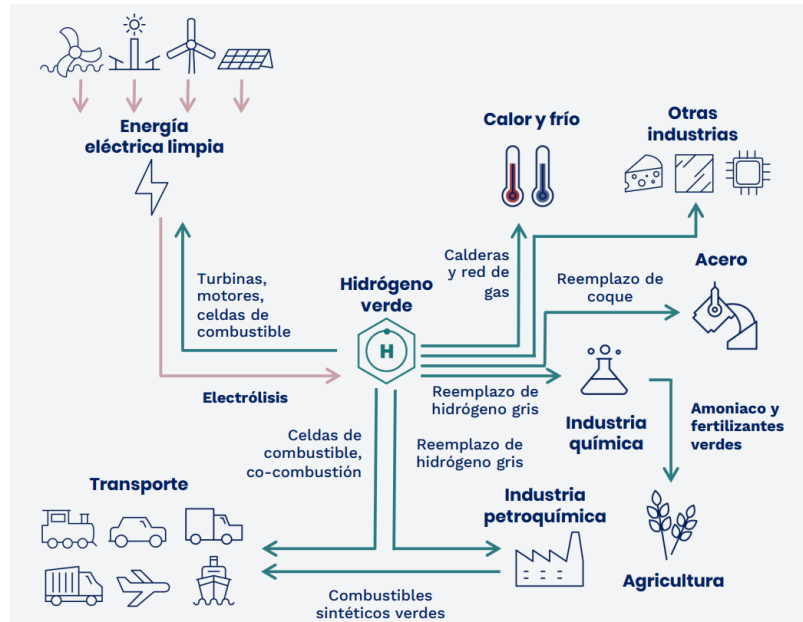
Esta estrategia busca en una primera instancia la producción y aplicación del hidrógeno verde en la industria local y así tener una descarbonización progresiva, lo que dotaría al país de una mayor competitividad internacional y sería clave para un avance hacia la meta de un país sin emisiones que busca el plan energía 2050[3][4].

El hidrógeno verde es el obtenido mediante electrolisis impulsada por energías renovables (figura 3), y Chile posee un gran potencial en cuanto a energías renovables se refiere, en el desierto del norte, con la radiación solar más alta del planeta, y con vientos fuertes y constantes en el sur, tiene el potencial de energía renovable para construir 70 veces la capacidad de generación eléctrica que tenemos hoy[1]. Esta abundante energía renovable nos puede permitir ser el productor más barato de hidrógeno verde del planeta. La Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde tiene como objetivo tomar esta oportunidad y convertirla en realidad.



**Figura 3: Esquema producción hidrógeno verde [3].**

El hidrógeno verde es un medio para utilizar la inagotable energía renovable encontrada en varias formas en el planeta, puede reemplazar combustibles para producir electricidad, calor y diversos compuestos y posee un gran potencial de uso en distintas aplicaciones como se puede apreciar en la figura 4 [3].



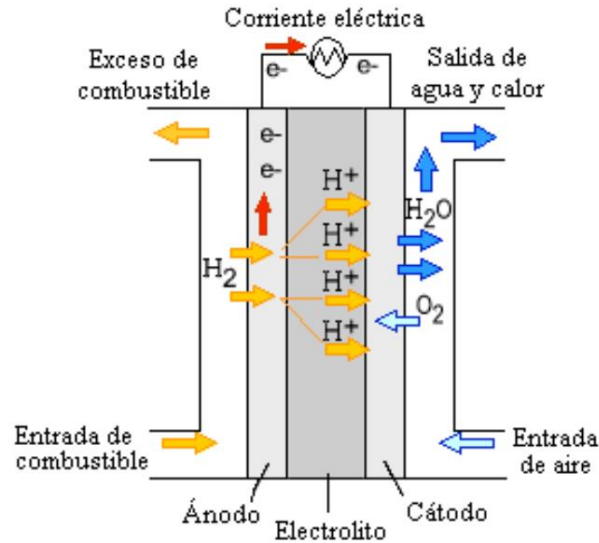
**Figura 4: Potencial de uso del hidrógeno verde[3].**

Viendo la problemática principal que es producir energía de manera eficiente y con la menor emisión de contaminantes posibles, es que se propone modelar una celda de combustible aplicable al sector industrial para la producción de energía eléctrica.

## 1.2 ¿Qué es una celda de combustible?

En términos generales, una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía para la generación de electricidad. Permiten la conversión de la energía química del combustible directamente en electricidad mediante un proceso de reacciones electroquímicas y, por tanto, sin necesidad de combustión del combustible a alta temperatura como en las centrales eléctricas clásicas, . El camino de la energía en una celda de combustible durante la conversión de energía es mucho más sencillo y corto que en otros sistemas. No es necesario convertir la energía química del combustible en energía mecánica y luego accionar un generador eléctrico.

La estructura física básica de una celda de combustible consta de una capa de electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo porosos a cada lado. En la Figura 5 se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con gases reactivos/productos y las direcciones del flujo de conducción de iones a través de la celda.

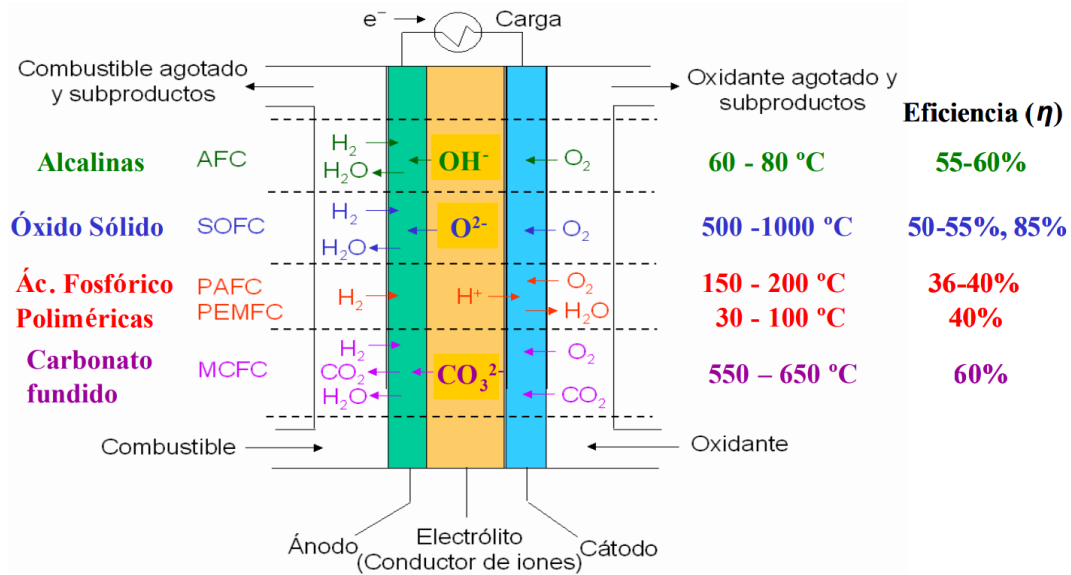


**Figura 5: Principio de operación de una celda de combustible[8].**

La celda de combustible consta de un electrodo cargado negativamente (ánodo), un electrodo cargado positivamente (cátodo) y una membrana de electrolito. El hidrógeno se oxida en el ánodo y el oxígeno se reduce en el cátodo. Los protones son transportados desde el ánodo al cátodo a través de la membrana del electrolito y los electrones son transportados al cátodo a través del circuito externo. En el cátodo, el oxígeno reacciona con protones y electrones, formando agua y produciendo calor. Tanto el ánodo como el cátodo. Contienen un catalizador para acelerar los procesos electroquímicos.

Las celdas de combustible tienen componentes y características similares a las baterías de almacenamiento químico, aunque difieren en algunos aspectos importantes. La diferencia más importante entre ambos dispositivos es que la celda de combustible no necesita ser recargada y su funcionamiento es continuo (si la degradación de los componentes se lo permite) siempre que sea alimentada con un combustible y un oxidante, mientras que las baterías dejarán de producir energía cuando se consuman los reactivos químicos.

Actualmente, existen muchas variaciones de tipos de celdas de combustible, caracterizadas por los efectos de los materiales de construcción, los agentes de trabajo o los parámetros de operación. Las celdas de combustible más populares se diferencian según el electrolito utilizado (Figura 6): El tipo de electrolito tiene una influencia crucial en el funcionamiento de la celda de combustible, desde el combustible disponible hasta la temperatura operativa. El material del electrolito determina en qué lado de la celda de combustible se producen las reacciones principales y donde se agotan los productos de la reacción (ánodo o cátodo). Para cada tipo de celda de combustible, una mayor conductividad del electrolito significa mejores rendimientos de la celda. La conductividad depende en gran medida de la temperatura.



**Figura 6: Tipos de celdas de combustible, indicando el tipo de ion transportado por la membrana, la temperatura de uso y las eficiencias típicas[6].**

Algunas de las ventajas de los sistemas de celdas de combustible incluyen:

- Las celdas de combustible tienen el potencial de lograr una alta eficiencia operativa que no depende en gran medida del tamaño del sistema.
- Capacidad de escalado permite su ubicación, con las potencias requeridas, en localizaciones cercanas al punto de consumo, eliminando pérdidas en las líneas por transporte a largas distancias. Esta producción de energía distribuida permite una mejor gestión de la red eléctrica, compensando localmente los picos de consumo.
- Hay numerosos tipos de fuentes potenciales de combustible disponibles.
- Bajísima emisión de óxidos de nitrógeno, de azufre o partículas y la captura del  $\text{CO}_2$  cuando no se alimentan con  $\text{H}_2$  es más sencilla. Cuando se utiliza  $\text{H}_2$  como combustible permite la ubicación de las celdas en lugares densamente poblados, como centros de ciudades o áreas residenciales, donde la calidad del aire es esencial.
- Las celdas de combustible no tienen piezas móviles (aparte de bombas o compresores en algunos subsistemas de plantas de celdas de combustible). Esto proporciona un funcionamiento silencioso, sin vibraciones y altamente confiable.
- Las celdas de combustible proporcionan capacidad de recarga casi instantánea en comparación con las baterías.

Las celdas de combustible también poseen algunas limitaciones como las que se muestran a continuación:

- Almacenamiento y suministro de hidrógeno puro , rentable y producido en masa. Esta es una gran limitante ya que la implementación del hidrógeno en el país tiene un avance muy por debajo del esperado en la estrategia nacional.
- Si no se utiliza combustible puro, se debe adoptar la tecnología de reformado de combustible.
- Si se utiliza combustible distinto al hidrógeno puro , el rendimiento de la celda de combustible disminuye gradualmente con el tiempo debido a la degradación del catalizador.

Para este informe se utilizará el modelo de una celda de combustible de carbonato fundido(MCFC), ya que puede utilizar una gran variedad de combustibles a base de hidrocarburos. Este tipo de celdas tiene un alto rendimiento (60%), y al funcionar a altas temperaturas se aprovecha el calor generado lo que aumenta considerablemente se rendimiento, cercano al 85%.

Un punto importante es que en las MCFC se utiliza generalmente H<sub>2</sub>, es por esto que su implementación en el país contribuiría enormemente a la estrategia Nacional de hidrógeno verde.

Actualmente no se tiene una aplicación masiva de celdas MCFC en el sector industrial nacional, es por eso mismo que se propone crear un modelo de celda que permita obtener datos de potencia eléctrica y térmica con los cuales se demuestre que es posible reemplazar el uso de energía eléctrica a base de combustibles contaminantes.

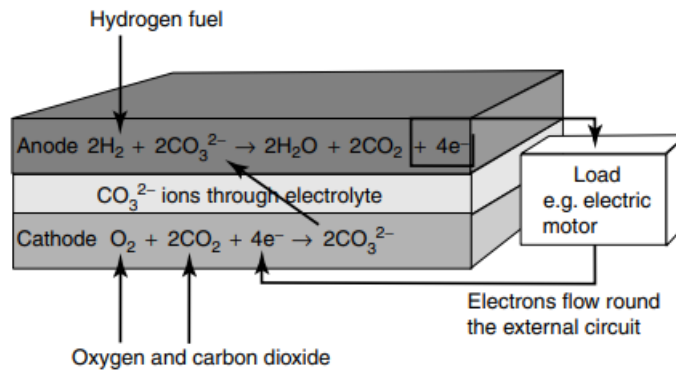
La implementación de celdas de combustible trae múltiples beneficios, en ámbitos sociales económicos y ambientales, como la creación de nuevos empleos, diversificación energética, reducción de emisiones y reducción de contaminación del aire, mayor acceso a energía en lugares remotos , este punto final tiene mucha importancia ya que según un estudio del ministerio de energía existen alrededor de 25.000 hogares en el país que no tienen acceso a energía eléctrica o solo tienen acceso parcial (algunas horas al día) y con la implementación de celdas de combustible se podría combatir este déficit [5].

También hay que destacar que el estudio de las celdas de combustible contribuye enormemente al conocimiento de un estudiante de ingeniería ya que abarca los campos de la ingeniería mecánica, química , de materiales y eléctrica.

### **1.3 Descripción de una celda de carbonato fundido MCFC.**

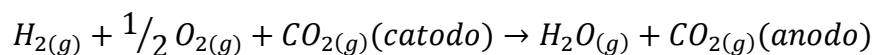
Desde el punto de vista de la generación de energía, la vía más prometedora la ofrecen las celdas de combustible de alta temperatura (MCFC y SOFC), tanto atmosféricas como presurizadas, principalmente porque permiten diseñar sistemas híbridos, dando así la posibilidad de generar electricidad con mayor eficiencia[9].

Como se vio en la figura 5 la estructura física de una celda de combustible consta básicamente de tres elementos: ánodo, cátodo y electrolito, donde la capa de electrolito está en contacto con los electrodos porosos (ánodo y cátodo) por ambos lados. En el caso de la celda de carbonato fundido el electrolito es una mezcla fundida de carbonatos metálicos alcalinos, normalmente una mezcla binaria de litio y potasio, o carbonatos de litio y sodio, que se retiene en una matriz cerámica de  $\text{LiAlO}_2$ . A altas temperaturas de funcionamiento (típicamente  $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ ), los carbonatos alcalinos forman una sal fundida altamente conductora, con iones de carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  que proporcionan conducción iónica. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 7, que también muestra las reacciones del ánodo y del cátodo.



**Figura 7: Reacción del ánodo y del cátodo de una celda de combustible de carbonato fundido que utiliza combustible de hidrógeno.**

Tenga en cuenta que, a diferencia de todas las demás celdas de combustible, es necesario suministrar dióxido de carbono al cátodo además de oxígeno, que se convierte en iones carbonato, que proporcionan el medio de transferencia de iones entre el cátodo y el ánodo. En el ánodo, los iones carbonato se convierten en  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, la reacción general del MCFC es:



Las celdas de combustible de carbonato fundido pueden utilizar hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, propano, gas de vertedero, diésel marino y productos de gasificación de carbón como combustible. Las MCFC de 10 kW a 2 MW se han probado con una variedad de combustibles y están destinados principalmente a aplicaciones de servicios públicos eléctricos. Las MCFC para aplicaciones estacionarias se han demostrado con éxito en varios lugares del mundo. Una desventaja de las MCFC es que las altas temperaturas aumentan la corrosión y la descomposición de los componentes de la celda.

El principio de funcionamiento de la celda MCFC es muy similar al descrito en el punto 2.1, la corriente de combustible gaseosa introducida al ánodo se compone mayoritariamente de hidrógeno, y en el cátodo se alimenta una corriente de oxidante compuesta por aire y dióxido de carbono. En el cátodo se produce una reducción electroquímica a partir del oxígeno y dióxido de carbono de la corriente alimentada y de los electrones transportados desde el ánodo por un circuito externo, generando los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) que emigran a través del electrolito hacia el ánodo. En el



ánodo se da lugar una oxidación electroquímica, pues el hidrógeno alimentado y los iones carbonato transportados desde el electrolito reaccionan generando agua y dióxido de carbono, además de liberar electrones hacia el colector de corriente, produciendo energía eléctrica. Este principio de funcionamiento de la celda de carbonato fundido puede observarse en el esquema de la figura 8.

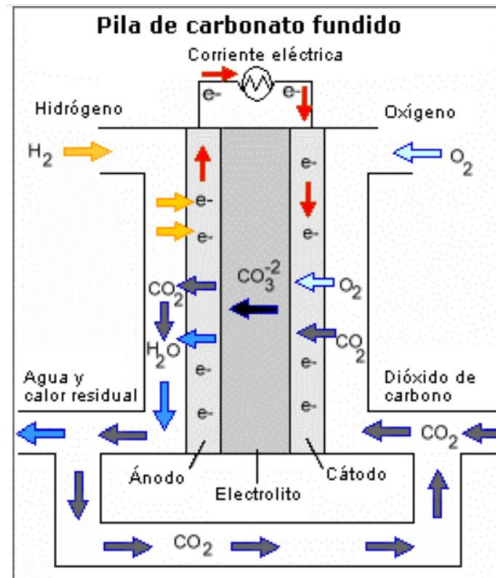


Figura 8: Esquema de funcionamiento de la celda de carbonato fundido[6].

La celda de combustible constituida por una única celda puede proporcionar teóricamente cualquier intensidad y potencia requerida, mediante el incremento del tamaño de superficie activa de electrodo y flujo molar de los reactivos. Sin embargo, el voltaje está limitado y es menor de 1.35 V para unas condiciones de operación estándar. Para conseguir un voltaje mayor en un diseño compacto, la celda de combustible se constituye por varias celdas individuales conectadas en serie formando un aceldamiento de celdas. Este aceldamiento se denomina *fuel cell stack* o celda de combustible, aunque este término se usa indistintamente tanto para una celda individual como para un conjunto de celdas aceldadas.

A continuación, se muestran las características principales de los componentes para la celda de carbonato fundido en las tablas 2 y 3.

**Tabla 2. Características de los componentes de MCFC**

Componente	MCFC
Electrolito	Carbonato fundido
Espesor electrolito (mm)	0,5-1,0
Ión transferido	$CO_3^{2-}$
Catalizador ánodo	Níquel
Espesor catalizador ánodo (mm)	0,2-1,5
Placa separadora o interconector	Acero inoxidable
Junta	Electrolito en contacto con placa separadora
Lámina de extremo	Acero inoxidable

**Tabla 3. Características de los electrodos de MCFC.**

Propiedad	Ánodo	Cátodo
Material	Ni con 2-20% de Cr/Ni-Al	NiO con 1-2% Li
Espesor (mm)	0,5-1,5	0,4-0,75
Porosidad (%)	50-70	70-80
Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	3-6	7-15
Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0,1-1	0,15 -0,5

## Objetivo general

Modelar una celda de carbonato fundido y obtener gráficos del funcionamiento (curva de polarización, eficiencia, influencia de la temperatura) utilizando  $CH_4$ ,  $H_2$  y  $CO$  como combustible, comparar y verificar los resultados con datos de otros estudios.

### 1.4 Objetivos específicos

- Definir el modelo electroquímico con sus respectivas variables y analizar la influencia que tiene cada variable en el potencial de la celda y en su eficiencia.
- Simular el modelo estacionario para conocer el comportamiento de la celda con los diferentes combustibles, y obtener curvas de polarización.
- Analizar y comparar resultados con datos obtenidos de artículos científicos.

### 1.5 Condiciones de diseño

Para la simulación del modelo que se implementara debemos tener claras las condiciones de entrada, que en este caso serían, la temperatura de la celda [650°C], la presión de funcionamiento [1-4bar], los flujos de combustible y la densidad de corriente. Los últimos dos datos de entrada se obtienen de los artículos con los que se hará la comparación.

## Capítulo 2 : Marco teórico

### 2.1 Estado del arte

La estructura de las celdas de combustible es relativamente simple, pero la forma en que funcionan es extremadamente difícil de modelar. Esto se debe a la gran cantidad de coeficientes a determinar. Hay varios parámetros que afectan las condiciones de trabajo de la celda, por ejemplo, material del electrolito, espesor del electrolito, temperatura de la celda, composiciones de los gases de entrada y salida en el ánodo y el cátodo, porosidades del ánodo y del cátodo, etc.

Existen muchos modelos matemáticos de MCFC, basados principalmente en descripciones matemáticas de estas propiedades físicas, químicas y electroquímicas. A continuación, se presentan estudios recientes que muestra diferentes tipos de modelos :

(Jarosław Milewski et al., 2013) [15] modelan el voltaje de una celda MCFC recolectando los parámetros electroquímicos, térmicos, eléctricos y de flujo en un modelo matemático 0-D. El objetivo era combinar todas las condiciones de trabajo de las celdas en el menor número posible de factores y que los factores fueran relativamente fáciles de determinar. Se realizó un proceso de validación de diversos datos experimentales y se muestran resultados adecuados. El modelo presentado fue validado para diversas mezclas de combustibles en rangos relativamente amplios de parámetros.

(Chia-Chin Chen et al., 2017) [16] desarrollan un modelo 1-D e investigan la distribución de corriente y concentración en el ánodo MCFC. El resultado muestra que la zona activa está ubicada principalmente en la porción del lecho anódico más cercana a la matriz del electrolito. El análisis adimensional de las relaciones de resistencia del electrodo sugiere que el rendimiento del ánodo DCFC está limitado principalmente por las pérdidas óhmicas y la cinética relativamente lenta de las reacciones anódicas. Para mejorar el rendimiento del MCFC, aumentar la conductividad eléctrica efectiva del lecho de partículas de carbono en un orden de magnitud, por ejemplo, mediante una pequeña fracción de aditivos metálicos inertes, puede aumentar apreciablemente la eficiencia de la celda.

(Arkadiusz Szczśniak et al., 2020 ) [17] nos presentan un modelo 0-D de MCFC, calibrado según los datos experimentales disponibles apropiados. Este estudio investiga una celda genérica de celda de combustible fundida con una potencia nominal de 1 kW. Como se esperan variaciones diarias, semanales y mensuales en la carga de energía eléctrica, existe la necesidad de desarrollar herramientas numéricas para predecir el desempeño de la unidad con alta precisión. Por lo tanto, se desarrolló e implementó un modelo dinámico completamente físico de una celda MCFC en el software de modelado Aspen HYSYS 10 para permitir el análisis predictivo de la respuesta dinámica.

(Yan yao et al., 2023)[18] nos propone un algoritmo de predicción difusa basado en la identificación en línea para modelar la relación entre la temperatura de trabajo de la celda de celdas de combustible de alta temperatura y el caudal del gas de reacción y el agua de refrigeración, y se utiliza el método de agrupamiento difuso para la identificación. Los resultados muestran que el sistema puede obtener

una buena respuesta dinámica y rendimiento anti interferente utilizando un algoritmo de agrupamiento difuso para controlar la simulación. Al mismo tiempo, los resultados de la simulación muestran que la eficiencia máxima del sistema en el rango de carga de energía es de aproximadamente 89,91%, lo que mejora la utilización de energía.

(Murmura et al., 2023)[19] desarrollaron por primera vez un modelo 2-D y se validó con datos experimentales. Se descubrió que el modelo describe con precisión el comportamiento de la celda, tanto en términos de la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que fluye como de la composición del gas producto. Luego, el modelo se utilizó para predecir los efectos térmicos en caso de funcionamiento adiabático de la celda, mostrando que, en ausencia de control de temperatura, la temperatura de la celda podría aumentar significativamente y que la presencia de reacciones termoquímicas junto con los procesos electroquímicos podría afectar significativamente el comportamiento de la celda.

Los modelos MCFC desarrollados hasta ahora se basan principalmente en la ecuación de Nernst, pérdidas de activación, óhmicas y de concentración. Este enfoque da como resultado una buena concordancia con los datos experimentales (para los cuales se obtuvieron factores adecuados). Además, la mayoría de las ecuaciones utilizadas requieren la suma de numerosos factores que son difíciles o imposibles de determinar .

Los modelos muy detallados (por ejemplo, basados en métodos de elementos finitos) suelen caracterizarse por tiempos relativamente largos necesarios para encontrar una solución para el conjunto de ecuaciones utilizado. La identificación de los factores necesarios y su impacto entre sí y sobre otros parámetros a menudo pueden llevar más tiempo y mucho más esfuerzo que la utilización posterior del modelo.

La tarea de preparar un modelo de MCFC es desproporcionadamente difícil en comparación con los cálculos realizados posteriormente. En aplicaciones prácticas, la complejidad del modelo de la celda de combustible no debería desviarse mucho de los modelos de otros dispositivos que componen todo el módulo de generación de energía (es decir, turbinas, compresores, intercambiadores de calor, bombas, etc.). Por lo anterior es que se decide modelar la celda de carbonato fundido mediante un modelo 0-D estacionario ya que con dichos resultados se pueden tener una base de lo que puede generar en términos energéticos una celda MCFC.

Las celdas de combustible están formadas por una capa de electrolito conductor de iones y dos capas de electrodos. La capa de electrolito es un material o fluido de intercambio iónico que es un excelente conductor de protones y difiere según el tipo de celda de combustible. El electrolito debe ser relativamente impermeable al combustible y al oxidante para minimizar el cruce de reactivos, estable en ambientes oxidantes y reductores a lo largo del tiempo y mantener su integridad estructural en las condiciones de operación. Los reactivos que se mezclan o penetran en el electrolito dan como resultados potenciales mixtos en los electrodos, rendimiento reducido y posiblemente degradación del catalizador. La capa de catalizador debe ser de bajo coste y aplicarse fácilmente a la capa de difusión de gas, al electrodo poroso o al electrolito. La capa de electrodo poroso o de difusión de gas debe ser una capa porosa, conductora y delgada que pueda resistir el entorno químico y ser un material

compatible con las capas de electrolito y catalizador. Los requisitos para el electrodo incluyen bajas pérdidas de activación, estabilidad a largo plazo y conductividad iónica/electrónica aceptable.

A continuación, se mostrarán algunos avances en los tipos de materiales utilizados en la manufacturación de las celdas MCFC:

(Asrar et al., 2024)[20] Según sus estudios la matriz cerámica es uno de los componentes más críticos debido a su alto impacto en el rendimiento de la celda, ya que puede influir tanto en la estabilidad como en la ruta de reacción. De hecho, proporciona el soporte estructural y retiene los carbonatos fundidos utilizados como electrolito, requiriendo una buena resistencia mecánica a pesar de una estructura porosa, una superficie específica alta y una humectabilidad del electrolito suficiente para evitar la inundación del electrodo. La estructura de la matriz, sus características clave y los problemas de degradación se analizan a partir del aluminato de litio de última generación,  $\text{LiAlO}_2$ , generalmente reforzado con agentes de refuerzo a base de Al.

(Hoang et al., 2014)[21] En sus experimentos recubrieron nanopartículas de Ni y  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  sobre un ánodo de celda de combustible de carbonato fundido (MCFC) mediante el método de pulverización para ampliar los sitios de reacción electroquímica en los límites de fase triple (TPB). Tanto el ánodo recubierto de nano Ni como el ánodo de nano  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  mostraron una reducción significativa de la polarización del ánodo, gracias a una menor resistencia a la transferencia de carga.

(Kimihiko et al., 2006) [22] En este estudio nos explican la importancia del electrolito y como la volatilización de las sales fundidas promueve las fugas cruzadas y la corrosión de los componentes metálicos. Además, el bloqueo de las tuberías es causado por la solidificación de materia volátil. Debido a que los catalizadores de reformado que llenan el canal del ánodo están contaminados por materia volátil de sales fundidas en celdas de combustible de carbonato fundido de reformado interno directo.

Como sabemos, los sistemas MCFC están sellados y funcionan a altas temperaturas y en un entorno complicado. El sistema MCFC integra varios componentes y nuevas aplicaciones de componentes convencionales, así como múltiples circuitos de flujo de gas de reciclaje y flujos de múltiples fases, y complejos procesos químicos y electroquímicos. Según el análisis de los sistemas MCFC, se sabe que la dinámica del sistema MCFC es un sistema no lineal con múltiples entradas y múltiples salidas, y es muy difícil modelar sistemas MCFC utilizando las metodologías tradicionales. Por lo anterior es que es fundamental diseñar un sistema de control que permita el correcto funcionamiento de la celda MCFC.

A continuación, se presentan algunos avances en cuanto a control de las variables de mayor influencia en las celdas :

(Donghyeon et al., 2017)[23] En este artículo se muestra que la potencia de salida del sistema MCFC está diseñada para controlarse manipulando los caudales de combustible y los caudales de aire como variables de control. El objetivo del control es garantizar una alta eficiencia del sistema y mantener el funcionamiento evitando la falta de aire. El funcionamiento del MCFC se transforma así en un sistema

de control de múltiples entradas y salidas (MISO). Como esquema de control, se emplean un controlador PID y un controlador de avance estático (FF).

(Fan et al., 2007)[24] En este trabajo se estudia el control de temperatura en una celda MCFC. La temperatura de funcionamiento de la celda es una variable controlada importante que afecta el rendimiento del MCFC debido al ciclo térmico. Para mejorar el rendimiento de generación del MCFC, prolongar su vida útil y garantizar la seguridad, credibilidad y baja degradación de la celda de combustible, la temperatura del MCFC debe controlarse de manera eficiente. Basado en el análisis del modelo dinámico de temperatura de MCFC, en este artículo se diseña un controlador de control de estructura variable (VSC) basado en modelos para MCFC. Los parámetros óptimos de VSC se seleccionan mediante algoritmo genético (GA).

## 2.2 Ecuaciones elementales para el modelo 0-D

A continuación, se presenta la base de las ecuaciones que se utilizaran en el modelo, las cuales son extraídas desde la bibliografía que se adjunta en este informe.

### 2.2.1 Termodinámica de la celda

Una celda MCFC transforma la energía contenida en el interior de un combustible directamente en electricidad. La energía intrínseca total de un combustible (o de cualquier otra sustancia), se puede cuantificar mediante una propiedad conocida con el nombre de Energía Interna ( $U$ ). Dicha energía está asociada a los movimientos e interacciones de las partículas de un compuesto, a escala molecular.

Como se verá en las siguientes secciones, para una Celda de Carbonato fundido, sólo una porción de la energía interna contenida en el hidrógeno puede ser convertida en electricidad.

En primer lugar, tenemos la primera Ley de la Termodinámica que también se conoce por el nombre de Ley de la Conservación de la Energía, y básicamente afirma que la energía es algo que no se crea ni se destruye, sino que solo se transforma:

$$(1) \quad dU_{total} = dU_{sistema} + dU_{entorno} = 0$$

Existen dos formas de transferir energía desde un sistema cerrado hasta su entorno: mediante Calor ( $Q$ ), o Trabajo ( $W$ ), lo cual permite deducir, de forma general, la Primera Ley de la Termodinámica:

$$(2) \quad dU = dQ - dW$$

Esta ecuación establece que cualquier cambio que se produzca en la energía interna de un sistema cerrado ( $dU$ ), debe ser igual al calor transferido por el sistema al entorno ( $dQ$ ), menos el trabajo realizado por éste ( $dW$ ); si se elige el sistema de referencia adecuado, todos los cambios energéticos del sistema se manifiestan en cambios de energía interna.

Si se considera que el único trabajo realizado por el sistema es de tipo mecánico, entran en juego los términos de presión y volumen (expansión de un pistón dentro de un cilindro), sin embargo, el único

trabajo que realiza una celda de combustible es de tipo eléctrico. Pero por ahora se considerará simplemente el trabajo mecánico para reescribir la ecuación de la energía interna:

$$(3) \quad d(U) = dQ - pdV$$

La Segunda Ley de la Termodinámica introduce al concepto de Entropía. Este término está determinado por el número de posibles microestados que son accesibles al sistema, esto es, las diferentes formas que existen para configurar un sistema.

Se podría definir como la magnitud que mide la parte de la energía interna que no puede utilizarse para realizar un trabajo, o lo que es lo mismo, el grado de desorden que poseen las moléculas que integran un cuerpo, o bien el grado de irreversibilidad alcanzada después de finalizar un proceso que implique transformación de energía .

Para un sistema aislado se representa mediante:

$$(4) \quad S = k * \log (\Omega)$$

### 2.2.2 Potenciales termodinámicos

Basándose en las dos leyes de la termodinámica anteriores, se pueden escribir reglas que explican el modo en que la energía se puede transformar. A modo de cultura general, es interesante mencionar que estas reglas se suelen denominar “Potenciales Termodinámicos, y la Energía Interna vista en el apartado anterior constituye un buen ejemplo.

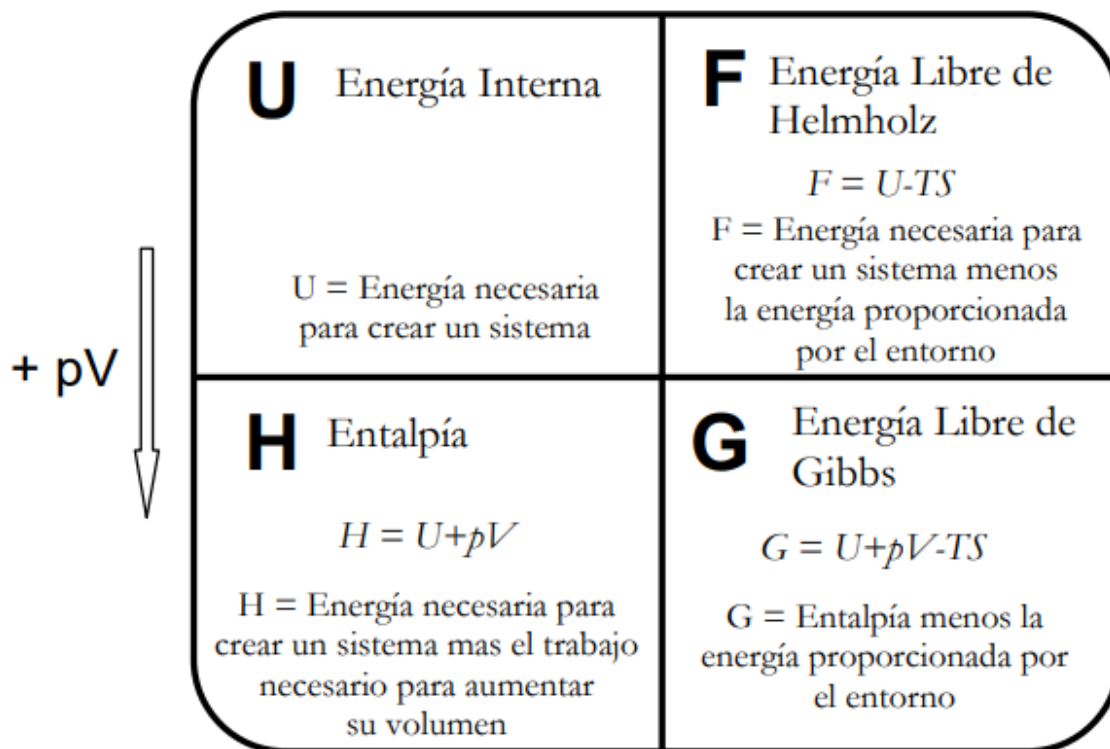


Figura 9: Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos.

En la figura 9 puede observarse un resumen de los cuatro potenciales termodinámicos. Para el estudio de las celdas de combustible, el que tiene más relevancia es la Energía Libre de Gibbs  $G$ , la cual representa el coste energético neto de un sistema creado a temperatura  $T$  y volumen  $V$  constantes, después de extraer la energía que requiere dicho sistema.

### 2.2.3 Potencial de la celda de combustible

Es importante mencionar que una gran ventaja de la celda de combustible es el hecho de extraer la energía contenida en un combustible, y transformarla directamente en electricidad. Al mismo tiempo, sería lógico hacer preguntas referentes a la cantidad máxima de energía que se puede extraer de un combustible.

Para un proceso a presión constante, esta cantidad de energía va a depender de la entalpía de reacción del combustible utilizado.

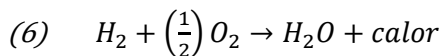
Si dicha entalpía se expresa en función de la Energía Interna antes mencionada, se obtiene la siguiente ecuación:

$$(5) \quad dH = TdS = dU + dW$$

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 hidrógeno y, como tal, se trata de una reacción fuertemente exotérmica, lo cual quiere decir que se libera energía en el proceso.

Como resultado, el agua contiene menor cantidad de energía interna que el hidrógeno y el oxígeno por separado.



El calor o entalpía de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactantes. De manera que si el calor de formación del agua es  $-286 \text{ kJ/mol}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , y los del hidrógeno y oxígeno son, por definición, iguales a 0, tenemos la siguiente expresión para la formación del agua:

$$(7) \quad \Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} = -\frac{286 \text{ kJ}}{\text{mol}} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol}$$

El signo negativo en el resultado de esta expresión, por convenio, significa que la reacción libera energía.

El cambio de entalpía asociado a una reacción de combustión recibe el nombre de Calor de Combustión, aunque en el caso de la combustión del hidrógeno se denomina Poder Calorífico del Hidrógeno, "Hydrogen's Heating Value"(HHV), en inglés.



Este Poder Calorífico representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer de la combustión de 1 mol de hidrógeno. Además, dependiendo de las condiciones en las que se de esta reacción, se podría hablar de Poder Calorífico Superior o Inferior del hidrógeno.

El Poder Calorífico Superior (HHV de sus siglas en inglés), tiene un valor aproximado de -286 kJ/mol, mientras que el Inferior (LHV), es de aproximadamente -241 kJ/mol. La diferencia entre ambos se denomina calor de evaporación del agua (45 kJ/mol, a 25°C).

Para el caso de las Celda de Combustible, se utiliza casi siempre el HHV para cálculos de eficiencia, ya que se utiliza como medida de la energía entrante. En otras palabras, viene a ser la cantidad máxima de energía que se puede extraer del hidrógeno.

De acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica, en toda reacción química se produce cierta cantidad de entropía, lo que provoca que una parte del HHV del hidrógeno no se pueda transformar en electricidad.

La porción de energía contenida en un combustible que se puede transformar en electricidad viene determinada por la ecuación de la Energía Libre e Gibbs:

$$(8) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

En otras palabras, se puede decir que, en los procesos de conversión de energía, siempre existen ciertas pérdidas irreversibles debido a la entropía ( $\Delta S$ ).

Además de determinar la cantidad de trabajo útil que se puede extraer en una reacción, la Energía Libre de Gibbs permite también determinar la espontaneidad de dicho proceso. Obviamente, si  $\Delta G$  es cero, no se puede extraer trabajo; si esta variación de energía se hace positiva, se debe invertir energía en el proceso; y si es negativo, se puede hablar de una reacción energéticamente favorable.

Sin embargo, muchas reacciones que se consideran espontáneas no se producen inmediatamente debido a ciertas barreras energéticas que hay que superar. Por este motivo, la cantidad de electricidad que se puede obtener de una Celda de Combustible está limitado por ciertos fenómenos, que se estudiarán en el siguiente apartado. Dichos fenómenos reciben el nombre de Polarizaciones.

Del mismo modo que ecuación de la entalpía representa la diferencia entre los calores de formación de reactivos y productos, en la combustión del hidrógeno,  $\Delta S$  representa la diferencia de entropía entre los productos y los reactantes:

$$(9) \quad \Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2}$$

En la tabla 4 se muestran los valores que toman la entalpía y la entropía de los productos y reactivos que intervienen en una celda MCFC:

**Tabla 4 : Resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno.**

	$H_f \left( \frac{kJ}{mol} \right)$	$S_f \left( \frac{kJ}{mol} \right)$
Hidrógeno $H_2$	0	0.13066
Oxígeno $O_2$	0	0.20517
Agua líquida $H_2O$ (HHV)	-286.02	0.06996
Agua vapor $H_2O$ (LHV)	-241.98	0.18884

A partir de la ecuación de la Energía Libre de Gibbs, se puede deducir la cantidad de energía con la que se puede contar para obtener electricidad de un generador electroquímico de potencia:

$$(10) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$(11) \quad \Delta G = \left( H_{H_2O(l)} - \left( H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} \right) \right) - T * (S_{H_2O(l)} - (S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2}))$$

$$(12) \quad \Delta G = -237.34 \text{ KJ/mol}$$

Por lo tanto, de los 286.02 kJ/mol de energía disponible, y a 25 °C, solo 237.34 kJ/mol se pueden aprovechar para obtener electricidad, mientras que los restantes 48.68 kJ/mol se transforman en calor.

En general, el trabajo eléctrico puede definirse como el producto de la carga por el potencial:

$$(13) \quad W_{elec} = qE$$

Para una celda MCFC, la cantidad total de carga eléctrica transferida por mol de hidrógeno consumido viene determinada por la siguiente relación:

$$(14) \quad q = nN_{Avg}q_{elec}$$

n representa el número de electrones por cada molécula de hidrógeno.

Cuando se estudian las celdas de combustible, o cualquier dispositivo que implique un proceso electroquímico, es frecuente encontrar la expresión nF. Dicha expresión hace de puente entre todo aquello directamente relacionado con la termodinámica y la electricidad. De hecho, la expresión nF representa uno de los aspectos más fundamentales de la electroquímica, esto es, la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula entre las especies químicas reaccionantes.

En toda reacción electroquímica existe una relación entre la cantidad de las especies químicas que reaccionan, y los electrones que se transfieren.

De este modo, en una celda MCFC se transfieren dos electrones por cada mol de hidrógeno que reacciona, de tal manera que n=2 para la ecuación de la carga eléctrica transferida.

Para transformar esta cantidad molar en carga eléctrica, se debe multiplicar “n” por el número de Avogadro  $N_{Avg}$ :

$$(15) \quad q = nN_{Avg}q_{elec} = nF$$

El término “F” se conoce como Constante de Faraday, que toma el valor  $F=96400 \text{ C/mol}$ . El hecho de que la constante de Faraday sea un número tan grande, supone que se puede obtener una cantidad relativamente elevada de electricidad a partir de una pequeña reacción química, lo que convierte a las celdas de combustible en dispositivos tecnológicamente factibles.

Por lo tanto, la expresión del trabajo eléctrico queda como sigue:

$$(16) \quad W_{elec} = nFE$$

De acuerdo con lo visto hasta ahora, se sabe que la máxima cantidad de energía eléctrica que se puede obtener de una celda de combustible viene dada por la ecuación de la Energía Libre de Gibbs:

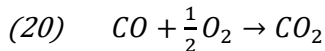
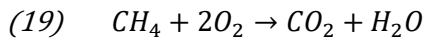
$$(17) \quad W_{elec} = -\Delta G$$

El potencial eléctrico de una celda de combustible que utiliza  $H_2$  como combustible es:

$$(18) \quad E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-237.04 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96400 \text{ C/mol}} = 1.229 \text{ V}$$

A continuación, se muestran las reacciones químicas, propiedades termodinámicas y el voltaje obtenido para la utilización de  $CH_4$ ,  $CO$  como combustibles, siguiendo el ejemplo mostrado anteriormente con la utilización de  $H_2$  como combustible:

Reacción de los combustibles:



**Tabla 5 : Resumen de las propiedades termodinámicas para reacción de metano y monóxido de carbono.**

	$H_f \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$S_f \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
$O_2$	0	0.20517
$CO$	-110.529	0.19765
$CO_2$	-393.522	0.21380
Agua vapor $H_2O$ (LHV)	-241.98	0.18884
$CH_{4(g)}$	-74.8	0.1863

A continuación, se muestran los voltajes obtenidos para los 3 combustibles utilizados:

**Tabla 6 : Voltajes obtenidos para cada combustible.**

Combustible	Voltaje máximo( V)
$CO$	1.34

$H_2$	1.23
$CH_4$	1.06

### 2.2.4 Efectos de la Temperatura , Concentración y Presión

En la sección anterior se ha visto como los cambios en la Energía Libre de Gibbs están afectados por la temperatura. Del mismo modo, estos cambios se ven afectados por variaciones de presión y concentración de los reactantes.

Si se observa la ecuación del potencial de una celda de combustible, se puede deducir que un aumento de la temperatura resulta en una disminución de la tensión del dispositivo:

$$(21) \quad E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right)$$

Por otra parte, tanto la entalpía como la entropía están en función de la temperatura, y en esta dependencia interviene un término denominado Calor Específico (cp), que es diferente para cada temperatura.

Cuando se trabaja en condiciones distintas de la estándar, existe una ecuación que permite calcular el potencial teórico  $E_t$  para una reacción electroquímica. Dicha expresión recibe el nombre de Ecuación de Nernst:

$$(22) \quad E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right)$$

Para el caso de los gases ideales, la actividad “a” se puede expresar como una relación entre la presión parcial de cada elemento, y la presión atmosférica de referencia (0.1 MPa). Es decir, se puede expresar la Ecuación de Nernst en función de las presiones parciales de cada uno de los gases que intervienen en la reacción electroquímica de la celda de combustible:

$$(23) \quad a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}$$

$$(24) \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

$$(25) \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0}$$

$$(26) \quad E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} * \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right)$$

$$(27) \quad E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} * (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

En una mezcla de gases, la presión total del sistema es igual a la suma de las presiones parciales de dicha mezcla. Si se tiene aire atmosférico a una presión de 0.1 MPa, las presiones parciales de los distintos gases que lo componen son las siguientes:

**Tabla 7: Tabla de las presiones parciales del aire a una presión de 0.1 MPa.**

Gas	Presión Parcial (MPa)
Nitrógeno	0.07809
Oxígeno	0.02095
Argón	0.00093
Otros(incluido CO <sub>2</sub> )	0.00003
Total	0.10000

### 2.3 Electricidad de la celda de combustible

Se ha visto en el apartado anterior que el valor teórico de una celda de combustible, a circuito abierto, viene determinado por la siguiente ecuación:

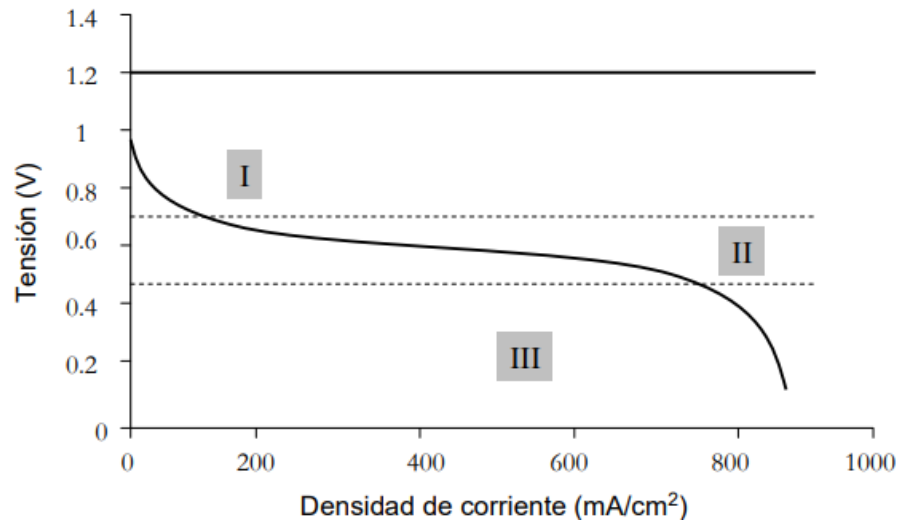
$$(28) \quad E = \frac{\Delta G}{2F}$$

Según lo visto hasta ahora, una celda MCFC operando normalmente funciona a una tensión de 1.2 V aproximadamente. Sin embargo, cuando se construye y se pone en funcionamiento el dispositivo, se observa que la tensión obtenida es menor que ésta, incluso a veces considerablemente menor.

La gráfica de la página siguiente (Figura 10), muestra el comportamiento de una celda PEM operando a presión atmosférica. Este tipo de gráficas reciben el nombre de Curvas de Polarización, y aunque todas siguen un mismo patrón, son diferentes para cada celda.

Los puntos clave que describen este comportamiento son los siguientes:

- A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente.
- Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento.
- Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal.
- Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente.



**Figura 10: Curva de Polarización de una celda de combustible de Membrana de Intercambio de Protones**

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores:

- **Región I:** La tensión a circuito abierto es menor que la ideal, y se produce además una caída brusca de la tensión en cuanto empieza a suministrarse corriente. Está relacionada con la barrera energética que debe superarse para iniciar una reacción química entre los reactivos. La lentitud de la cinética de los electrodos es el resultado de complejas reacciones superficiales multietapa, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación. Este comportamiento es típico de las celdas de baja temperatura, siendo este descenso mucho menos pronunciado en las celdas de alta temperatura como la MCFC.
- **Región II:** La caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas. Esta caída de voltaje es la simple resistencia al flujo de electrones a través del material de los electrodos y las diversas interconexiones, así como la resistencia al flujo de iones a través del electrolito. Esta caída de tensión es esencialmente proporcional a la densidad de corriente, lineal, por lo que se denominan pérdidas óhmicas o, a veces, pérdidas resistivas.
- **Región III:** Aquí se observa cómo se produce un nuevo descenso brusco de la tensión. Se debe a las limitaciones de suministro de reactivos por la tasa de transferencia de masa y a la evacuación de productos. En esta región, los reactivos se consumen a velocidades mayores de las que se pueden suministrar, mientras que el producto se acumula a una velocidad mayor de la que se puede eliminar. Como consecuencia, se genera un gradiente de concentración, que es el que controla el proceso de transporte de masa. En última instancia, estos efectos inhiben la reacción por completo y la tensión de la celda cae hasta cero.

Por lo tanto, queda claro que en condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta en el análisis inicial, y que influyen de manera notable en la tensión de salida de la celda de combustible.

Es útil construir una ecuación que reúna todas estas irreversibilidades. Hacemos esto y llegamos a la siguiente ecuación para el voltaje de operación de una celda de combustible con una densidad de corriente  $i$  :

$$(29) \quad V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans}$$

$$(30) \quad V = E - ir - A \ln \left( \frac{i+i_n}{i_0} \right) + m \exp (ni)$$

La ecuación se puede simplificar y se ajusta perfectamente a los resultados de las celdas de combustible reales, y queda definida como se muestra a continuación :

$$(31) \quad V = E_{oc} - ir - A \ln(i) + m \exp(ni)$$

### Capítulo 3 :Metodología

En primer lugar, se hace una recolección de información sobre lo que son las celdas de carbonato fundido y los modelos de celdas existentes, para ello se hace uso de búsqueda de artículos científicos en revistas internacionales (sciencedirect, ebsco, webofscience y bibliotecas udec) , y en libros como el de los autores Jarosław Milewski y Andrew L. Dicks, de ellos se extraen las ecuaciones que permitan el diseño del modelo.

Luego que ya se tiene la base teórica se procede a seleccionar el modelo estacionario basado en los estudios de Murat Baranak y Hüsnü Atakül[7]. En sus investigaciones definen una celda de carbonato que consta de una única celda dividida en veinticinco compartimentos de iguales dimensiones. Los principales parámetros de estudio considerados en la celda de carbonato son, el efecto de la temperatura, la presión, el tipo de electrolito, el tipo de flujo y el número de compartimentos para el rendimiento de la celda, así como los flujos molares de los componentes a través de los electrodos de la celda. En este caso el modelo se simula mediante el software de MATLAB .

En la simulación se obtienen resultados para un funcionamiento estacionario del modelo y se observan los parámetros que tienen mayor influencia en los cambios de potencia y calor en las celdas.

Por último, se debe validar el modelo comparando los resultados obtenidos con datos de estudios y artículos científicos disponibles en la literatura y en revistas científicas.

## Capítulo 4: Modelo

Se representa una celda de carbonato fundido mediante un modelo estático. Los estudios realizados se han basado en los de Murat Baranak y Hüsni Atakül . En sus investigaciones definen una celda de carbonato que consta de una única celda dividida en veinticinco compartimentos de iguales dimensiones. La celda se compone por los electrodos ánodo y cátodo separados por medio de una matriz electrolítica de  $\text{LiNaCO}_3$  o  $\text{LiKCO}_3$ . Al sistema de la celda de carbonato se incorpora una cámara de combustión catalítica en la cual se oxida la corriente de salida del ánodo para utilizarse como corriente de entrada al cátodo. Los principales parámetros de estudio considerados en la celda de carbonato son el efecto de la temperatura, la presión, el tipo de electrolito, el tipo de flujo y el número de compartimentos para el rendimiento de la celda, así como los flujos molares de los componentes a través de los electrodos de la celda. Una vez desarrollado el estudio de una celda de carbonato fundido compuesta por una única celda según las investigaciones de Baranak y Atakül , se plantea el diseño y modelado de una celda de carbonato fundido constituida por un conjunto de celdas. En el diseño de la celda de carbonato se obtienen los parámetros de número de celdas y área de cada celda en función de la potencia generada deseada, y se definen el flujo de combustible y las fracciones molares en la corriente de entrada a la celda. En el modelado se estudia cómo afecta una variación en la demanda de potencia generada por la celda de carbonato respecto a los flujos de combustible y oxidante alimentados y la eficiencia.

### 4.1 Descripción del sistema

El conjunto de la celda de carbonato se constituye principalmente por el reformador externo, la celda y la cámara de combustión catalítica, como se muestra en la figura 11. La celda de carbonato fundido se alimenta con un combustible gaseoso (gas natural( $\text{CH}_4$ )) que pasa por un reformador en el cual se produce la reacción de reformado del metano con vapor de agua. En esta reacción se genera hidrógeno y monóxido de carbono a partir de los reactivos metano y vapor de agua. Además, se produce la reacción water-gas shift, en la que una fracción del vapor de agua y monóxido de carbono reaccionan produciendo hidrógeno y dióxido de carbono. La corriente de salida del reformador corresponde al gas reformado o corriente (1) que se utiliza como entrada al ánodo de la celda de combustible. En el modelo se considera directamente la entrada a la celda de combustible como la corriente (1) de gas reformado. En el ánodo se produce la semirreacción electroquímica de oxidación y la reacción water-gas shift, esta última de forma rápida y en equilibrio. Aunque es común que se produzca en el ánodo la reacción de reformado mediante un reformador interno, en este caso únicamente se considera el reformado antes de la entrada a la celda mediante un reformador externo. La salida del ánodo o corriente (2) se introduce en la cámara de combustión catalítica junto a un aporte adicional de aire. En esta cámara se produce la combustión completa de los componentes combustibles procedentes del ánodo. La corriente de salida de este dispositivo se emplea como entrada al cátodo, denominada corriente (3). Finalmente, la salida del cátodo tras producirse la reacción electroquímica de dicho electrodo corresponde a la corriente (4) en la figura 11 .



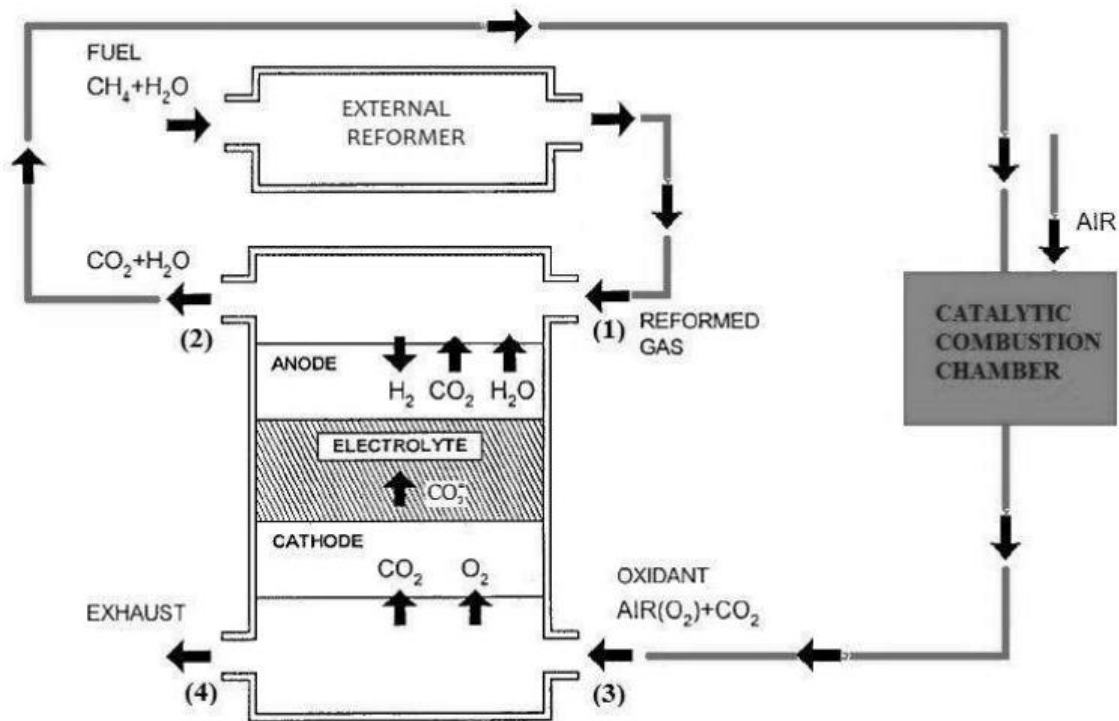
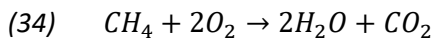
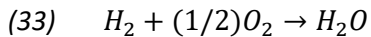
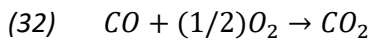


Figura 11: Esquema de la celda modelo estacionario.

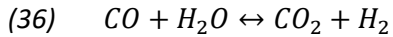
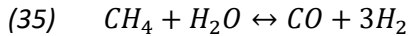
#### 4.2 Descripción de los procesos del modelo

En la cámara de combustión se producen las reacciones de oxidación de los componentes combustibles de la corriente de salida del ánodo (hidrógeno, monóxido de carbono y metano). Para que ocurra la oxidación de estos elementos es necesaria la presencia de un comburente, por lo que para satisfacer la demanda de oxígeno se realiza un aporte de aire a la entrada de la cámara. Las reacciones de combustión que se producen se definen como:

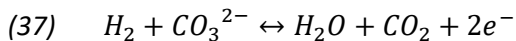


La salida del reformador de tipo externo (ER) se conecta con la entrada de la celda de combustible, siendo este el único lugar de unión entre el reformador externo y la celda. Las reacciones producidas en el equipo son reformado de metano con vapor de agua (35) y water-gas shift (36). La corriente de alimentación al reformador se compone por un gas combustible (asumiéndose como único componente el metano) y vapor de agua. La reacción de reformado de metano con vapor produce hidrógeno y monóxido de carbono de acuerdo con la expresión mostrada, estando la conversión de metano limitada por el equilibrio en función de las condiciones de operación del reformador, en este caso la temperatura. Suponiendo  $T=650^\circ\text{C}$  y relación  $H_2O/CH_4 = 2$  se puede considerar una conversión completa del metano en el reformador externo. En el caso de la reacción water-gas shift

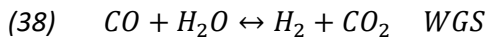
(36), reacciona una fracción de monóxido de carbono y vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrógeno tal que se alcance el equilibrio a la temperatura de operación.



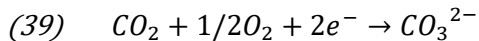
El ánodo es el electrodo en el cual se produce la semirreacción electroquímica de oxidación (33), que emplea como reactivo hidrógeno y iones carbonato (transportados previamente por la matriz electrolítica desde el cátodo) y produce vapor de agua y dióxido de carbono, junto a una generación de corriente eléctrica dirigida hacia el cátodo. El ánodo posee una delgada capa de catalizador que, entre otras funciones, permite facilitar la reacción de oxidación.



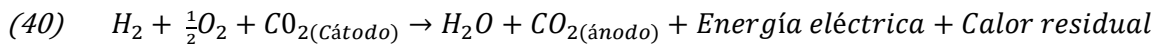
En la superficie de este componente de la celda se produce la reacción de desplazamiento con vapor o water-gas shift, ocurriendo de forma rápida y en equilibrio.



En el cátodo se produce la semirreacción electroquímica de reducción (39), complementaria al ánodo, que consume dióxido de carbono y oxígeno, aunque reaccionan en diferente proporción molar (un mol de O<sub>2</sub> por cada dos moles de CO<sub>2</sub>). Como en el caso del ánodo, el cátodo también requiere la presencia de una capa de catalizador que mejore la velocidad de la reacción electroquímica.



La reacción global electroquímica producida en la celda de carbonato, resultado de la suma de las semirreacciones en los electrodos, se define de acuerdo con la expresión (40).



En esta reacción global se observa que los reactivos necesarios son un aporte de hidrógeno como combustible en el ánodo y de oxígeno como oxidante en el cátodo. Por otra parte, el requerimiento de dióxido de carbono en el cátodo se equilibra con la producción de este en el ánodo. El vapor de agua producido en el ánodo es un producto de la reacción. Además, se genera una cantidad de calor residual debido al carácter exotérmico de las semirreacciones electroquímicas de los electrodos, y energía eléctrica obtenida por la circulación de electrones desde el ánodo hacia el cátodo producida por estas mismas reacciones.

### 4.3 Consideraciones del modelo

Las suposiciones consideradas para la simplificación del modelo son:

- Las corrientes de reactivos y de productos son mezclas de gases ideales.
- Las placas separadoras entre compartimentos son conductores ideales por lo que el gradiente de voltaje a través de estas es insignificante.

- La pérdida de carga en la celda de combustible es insignificante.
- Se consideran los compartimentos de los electrodos de tipo mezcla perfecta, por lo que las presiones parciales de los componentes en el interior de los electrodos son iguales a las de salida.

#### 4.4 Ecuaciones del modelo

El voltaje de operación de la celda de carbonato fundido (V) se obtiene de acuerdo con la ecuación (41):

$$(41) \quad V = V_0 - j * R_{tot}$$

La expresión (41) es válida para todos los compartimentos, permitiendo calcular las densidades de corriente en cada uno de ellos. La suma de las densidades de corriente de cada compartimento proporciona la densidad de corriente total de la celda.

El voltaje ideal de la celda de carbonato fundido  $V_0$  se obtiene a partir de la ecuación de Nernst, como se representa en (42).

$$(42) \quad V_0 = E_0 + \frac{R*T}{2*f} * \ln \left( \frac{P_{H2,a} * P_{O2,c}^{0,5} * P_{CO2,c}}{P_{H2O,a} * P_{CO2,a}} \right)$$

El cambio de energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica global en la celda de carbonato (42) permite obtener el voltaje estándar de la celda de combustible  $E_0$  (43).

$$(43) \quad E_0 = \frac{-\Delta G}{2*f}$$

La energía libre de Gibbs se expresa en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación (44), en la que se representa la temperatura, T, en K.

$$(44) \quad -\Delta G = -(\Delta H - \Delta S * T)$$

$$-\Delta G = -242000 + 45,8 * T$$

Las pérdidas irreversibles totales (45) se obtienen mediante el sumatorio de los sobrepotenciales en los electrodos ánodo y cátodo ( $R_{an}$  y  $R_{ca}$ , respectivamente) y de la resistencia interna de la celda ( $R_{ir}$ ). Estas tres pérdidas de voltaje se calculan para la celda de carbonato mediante las ecuaciones (46-47-48).

$$(45) \quad R_{tot} = R_{an} + R_{ca} + R_{ir}$$

$$(46) \quad R_{an} = C_a * e^{\frac{\Delta H_a}{R*T}} * P_{H2,a}^{-0,5}$$

$$(47) \quad R_{ca} = \left( C_1 * e^{\frac{\Delta H_{C1}}{R*T}} * P_{O2,c}^{-0,75} * P_{CO2,c}^{-0,5} \right) + \left( C_2 * e^{\frac{\Delta H_{C2}}{R*T}} * P_{CO2,c}^{-1} \right)$$

$$(48) \quad R_{ir} = C_{ir} * e^{\frac{\Delta H_{ir}}{R*T}}$$

Las expresiones de las pérdidas irreversibles en los electrodos (46) y (47) muestran la dependencia con la temperatura, presión, presiones parciales de los gases (H<sub>2</sub> en ánodo, y CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en cátodo) y de otros parámetros relativos a los electrodos y electrolitos. La resistencia interna de la celda (2.17) depende de la conductividad iónica del electrolito y de la conductividad eléctrica de las placas separadoras.

La ecuación (45) describe un estado de equilibrio que se alcanza en todos los compartimentos de la celda. En dicha expresión sólo el voltaje de la celda  $V$  es constante, ya que los términos  $V_0$  y  $R_{tot}$  cambian a lo largo de la superficie de la celda desde la entrada a la salida, debido a la disminución de las concentraciones de gas o sus presiones parciales. Por ello, la densidad de corriente cambia simultáneamente a lo largo de la superficie de la celda. La densidad de corriente  $j$  para cada compartimento se determina según la ecuación (49).

$$(49) \quad j = \frac{V_0 - V}{R_{tot}}$$

La intensidad de corriente  $i$  (A) en cada compartimento se obtiene como el producto de la densidad de corriente y la superficie de área:

$$(50) \quad i = j * A_{comp}$$

Las relaciones entre la intensidad y los moles de reactivos/productos que se consumen/producen se definen de acuerdo con las ecuaciones que se muestran a continuación. Estas expresiones derivan de la ley de Faraday, la cual afirma que la intensidad producida es proporcional a la cantidad de reactivos consumidos en las reacciones.

$$(51) \quad \Delta F_{H_2,an} = -0,018655 * i$$

$$(52) \quad \Delta F_{CO_2,ca} = -0,018655 * i$$

$$(53) \quad \Delta F_{O_2,ca} = -0,0093275 * i$$

$$(54) \quad \Delta F_{H_2O,an} = -0,018655 * i$$

$$(55) \quad \Delta F_{CO_2,an} = -0,018655 * i$$

Donde  $\Delta F_{i,an}$  y  $\Delta F_{i,ca}$  (mol/h) son las variaciones en el flujo molar de las especies  $i$  de las reacciones electroquímicas producidas en el ánodo y el cátodo, respectivamente.

El rendimiento de la reacción de oxidación del ánodo se calcula mediante el término utilización de combustible,  $Ut_{cble}$ , el cual se define como el cociente entre el hidrógeno consumido respecto al hidrógeno alimentado a la celda de combustible. El hidrógeno que se consume en la celda de combustible se obtiene mediante la ley de Faraday, siendo directamente proporcional a la intensidad total de la celda. Por otra parte, el hidrógeno alimentado en una celda de carbonato fundido se obtiene generalmente en función del hidrógeno, monóxido de carbono y metano de entrada, debido a que las reacciones de reformado y water-gas shift en el ánodo producen hidrógeno adicional a partir del monóxido de carbono y metano. Sin embargo, en este caso el hidrógeno alimentado se está

considerando únicamente la conversión de monóxido de carbono a hidrógeno debido a que el metano se consume completamente (generando hidrógeno) por la reacción de reformado producida en el reformador externo, previamente a la entrada a la celda.

La expresión empleada para el cálculo de la utilización de combustible se define según (56).

$$(56) \quad Ut_{cble} = \frac{F_{H2,consumido}}{F_{H2,alimentado} + F_{CO,alimentado}} * 100\%$$

Siendo

$$(57) \quad F_{H2,consumido} = 0,018655 * i_{tot}$$

De forma similar a la utilización de combustible también puede definirse una utilización de oxidante  $Ut_{oxid}$ , en este caso para calcular el rendimiento de la reacción de reducción en el cátodo. En dicha reacción aparecen dos reactivos ( $CO_2$  y  $O_2$ ), debiendo definirse la expresión  $Ut_{oxid}$  para el reactivo limitante de la reacción. Tomándose el oxígeno como reactivo limitante, la expresión para la utilización de oxidante resulta (58).

$$(58) \quad Ut_{oxid} = \frac{F_{O2,consumido}}{F_{O2,alimentado,catodo}} * 100\%$$

Siendo

$$(59) \quad F_{O2,consumido} = 0,0093275 * i_{tot}$$

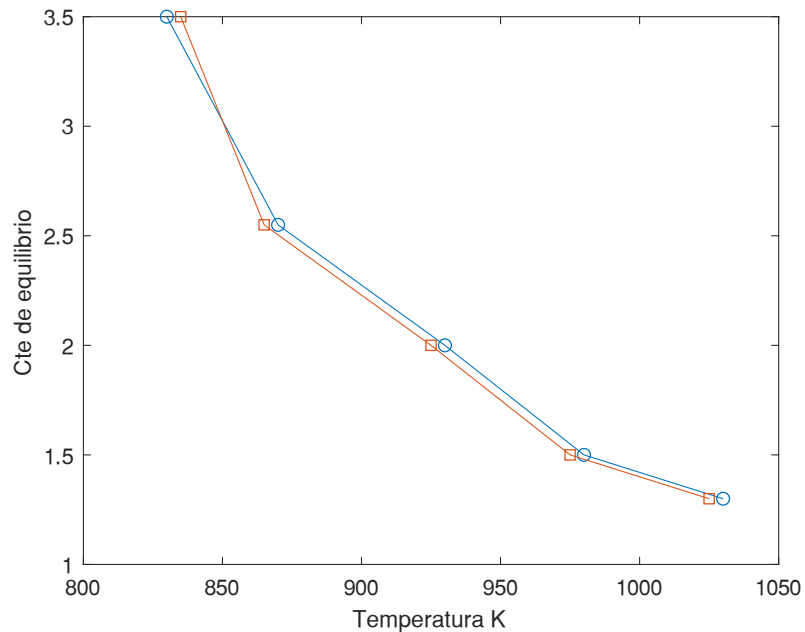
Por otra parte, la relación entre la constante de equilibrio de la reacción WGS y la temperatura se expresa como (60)

$$(60) \quad \ln K_p = \frac{4276}{T} - 3,961$$

Esta ecuación se contrasta con los estudios realizados por A. Callaghan, que expresa una relación para este parámetro en función de la temperatura según (61).

$$(61) \quad \log K_p = -2,4198 + 0,0003855 * T + \frac{2180,6}{T}$$

Ambas definiciones ofrecen resultados similares para la constante de equilibrio en el rango de temperatura de operación de las celdas de carbonato fundido, como se muestra en la figura 13 donde se comparan las ecuaciones (60) y (61), definidas por Baranak. y Callaghan. respectivamente.

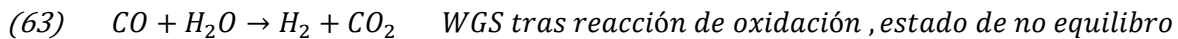


**Figura 13:** Gráfico comparativo de los métodos de *Baranak*. y *Callaghan*.

La constante de equilibrio de una reacción establece la relación entre las presiones parciales de los componentes involucrados en la reacción en el equilibrio, como se muestra en la ecuación (62) para la reacción WGS.

$$(62) \quad K_p = \frac{P_{CO_2} * P_{H_2}}{P_{CO} * P_{H_2O}}$$

La corriente de entrada al ánodo en cada compartimento de la celda se encuentra en equilibrio respecto a la reacción water-gas shift, de acuerdo con la expresión anterior (62). Sin embargo, la semirreacción electroquímica de oxidación (63) producida en el ánodo da lugar a una disminución de la presión parcial de  $H_2$  y un incremento de las presiones parciales de  $H_2O$  y  $CO_2$ . Esto produce un desequilibrio de la reacción water-gas shift, la cual se desplaza hacia la derecha para alcanzar de nuevo un estado de equilibrio.



La cantidad de moles  $X$  de  $CO$  y  $H_2O$  consumidos y de  $H_2$  y  $CO_2$  producidos en la reacción WGS para alcanzar el estado de equilibrio se define como el grado de conversión,  $X$ . En la ecuación (64) se define la constante de equilibrio de la reacción water-gas shift, donde las presiones parciales de los componentes de la WGS en el equilibrio se expresan como la presión parcial de dicho componente en estado de no equilibrio respecto a la WGS y del grado de conversión  $X$  de cada componente para alcanzar el equilibrio de la reacción.

$$(64) \quad K_p = \frac{(P_{CO_2+X}) * (P_{H_2+X})}{(P_{CO-X}) * (P_{H_2O-X})}$$

La presión parcial de cada componente  $i$ ,  $P_i$  (atm) se obtiene según (65):

$$(65) \quad P_i = \frac{F_i * P_{tot}}{F_{tot}}$$

Introduciendo la ecuación (65) en (2.33) se obtiene una expresión (66) de segundo orden respecto al grado de conversión  $X$  en función de los flujos molares de los componentes y de la constante de equilibrio  $K_p$  de la reacción WGS. En la expresión (66) los flujos molares parciales, representados como  $F_i$ , corresponden a  $F_{i,oa}$  (después de producirse en el ánodo la reacción de oxidación).

$$(66) \quad (1 - K_p)X^2 + [F_{H_2} + F_{CO_2} + K_p(F_{CO} + F_{H_2O})]X + [(F_{CO_2}F_{H_2}) - (F_{CO}F_{H_2O})K_p] = 0$$

El grado de conversión  $X$  se obtiene mediante la ecuación (66) siendo conocido  $K_p$  por la expresión (64). El valor del grado de conversión de la reacción WGS se emplea en la ecuación (67) para conocer el flujo molar de cada componente tras producirse la reacción water-gas shift en la superficie del ánodo.

$$(67) \quad F_{H_2,oaaw} = F_{H_2,oa} + X$$

$$(68) \quad F_{CO_2,oaaw} = F_{CO_2,oa} + X$$

$$(69) \quad F_{CO,oaaw} = F_{CO,oa} - X$$

$$(70) \quad F_{H_2O,oaaw} = F_{H_2O,oa} - X$$

Siendo  $F_{i,oaaw}$  el flujo molar del componente  $i$  a la salida del ánodo en equilibrio respecto a la reacción WGS y el flujo molar del componente  $i$  después de producirse la semirreacción de oxidación en el ánodo (en estado de no equilibrio respecto a la reacción water-gas shift).

La intensidad total de la celda de carbonato  $i_{tot}$  (A) es igual al sumatorio de las intensidades en cada compartimento (representadas como  $i_{comp}$ ), como se expresa en (71)

$$(71) \quad i_{tot} = \sum i_{comp}$$

Considerando las reacciones producidas en la cámara de combustión (72)-(78), los flujos molares de los componentes en la corriente de entrada al cátodo de la celda se obtienen de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$(72) \quad F_{H_2,ic} = 0$$

$$(73) \quad F_{CO,ic} = 0$$

$$(74) \quad F_{CH_4,ic} = 0$$

$$(75) \quad F_{CO_2,ic} = F_{CO_2,oaaw} + F_{CO,oaaw} + F_{CH_4,oa}$$

$$(76) \quad F_{H_2O,ic} = F_{H_2O,oaaw} + F_{H_2,oaaw} + 2 * F_{CH_4,oa}$$

$$(77) \quad F_{O_2,ic} = 0,21 * F_{aire} - 0,5 * F_{H_2,oaaw} - 0,5 * F_{CO,oaaw} - 2 * F_{CH_4,oa}$$

$$(78) \quad F_{N_2,ic} = 0,79 * F_{aire} + F_{N_2,oa}$$

Las expresiones anteriores definidas para un caso general consideran el componente metano. Sin embargo, en este modelo se sustituye  $F_{CH_4,oa} = 0$  al asumirse que el metano reacciona completamente en el reformador externo y no está presente en la celda.

Por último, se definen los términos de potencia  $W$  (w), densidad de potencia  $DW$  ( $W/cm^2$ ) y eficiencia  $Ef$  (%) de la celda de combustible como:

$$(79) \quad W = V * i_{tot}$$

$$(80) \quad DW = \frac{W}{A_{tot}}$$

$$(81) \quad Ef = \frac{W}{PCI_{H_2} * F_{H_2,alimentado} + PCI_{CO} * F_{CO,alimentado}} * 100\%$$



## Capítulo 5: Resultados del modelo

Para la resolución del modelo se deben considerar datos iniciales como : fracciones molares a la entrada del ánodo , temperatura , presión , consumo de combustible y oxidante , densidad de corriente. También se deben definir los parámetros de diseño : área total de la celda y en número de compartimentos de la celda.

Una vez definidas las variables anteriores y luego de ingresarlas al código de Matlab se obtendrán las siguientes incógnitas : voltaje, potencia y eficiencia de celda.

En un principio se utilizarán datos iniciales empleados por los investigadores Murat Baranak y Hüsnü Atakül para validar el funcionamiento del código y posteriormente se reemplazarán por valores de otros estudios para comprobar el modelo.

En la tabla 6 se muestran los datos de corriente de entrada y condiciones de diseño.

**Tabla 8. Datos de entrada modelo.**

Componente	(%)
$H_2$	56,60
$CO$	60,40
$CH_4$	60,70

Temperatura de operación	650 °C
Presión	[1-4] bar
Área celda	2000 $cm^2$

A continuación, en la tabla 7 se presentan los parámetros y constantes para el cálculo de las pérdidas irreversibles y la posterior obtención del voltaje.

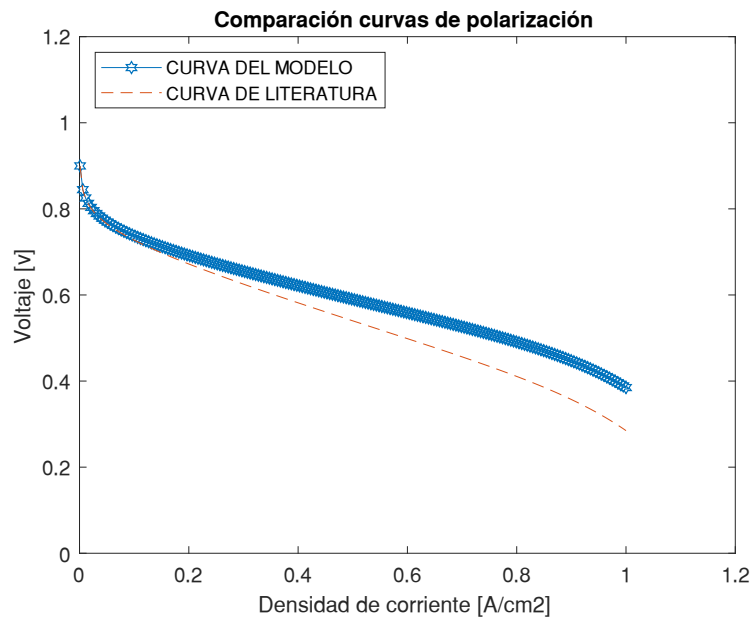
**Tabla 9. Constantes pérdidas irreversibles**

Parámetro	
$C_1$	$3,28 \cdot 10^{-9}$
$C_2$	$3,39 \cdot 10^{-6}$
$C_a$	$2,04 \cdot 10^{-3}$
$C_{ir}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
$\Delta H_{C1}$	132000 J/mol
$\Delta H_{C2}$	67100 J/mol
$\Delta H_a$	23700 J/mol
$\Delta H_{ir}$	23000 J/mol

Los resultados se muestran en gráficos para tener una mayor claridad del comportamiento de las celdas .Se tiene como resultado la curva de polarización, los efectos de la temperatura , la presión y la curva de eficiencia.

### 5.1 Curvas de polarización

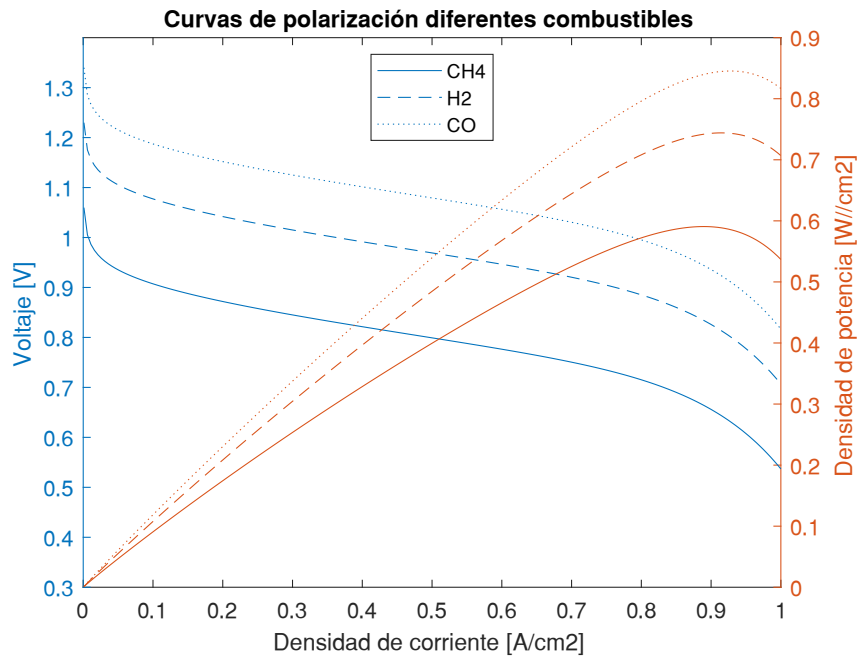
A continuación, se presenta el gráfico de voltaje respecto a la densidad de corriente , y se muestra la comparación de los resultados del modelo propuesto y la curva de polarización obtenida de un artículo científico.



**Figura 14 :Comparación de curva de polarización .**

En la figura 14 se aprecia el efecto de las irreversibilidades que se explicaron en el punto 2.8 y se pueden observar claramente las 3 zonas en donde la celda sufre una pérdida de potencia ,al principio se tiene una caída brusca por activación , luego se tiene una perdida más estabilizada que sería la perdidas óhmicas y finalmente se tiene otra caída brusca que serían las perdidas por concentración o por transporte de masa, además al comparar el resultado de la figura 14 con el resultado obtenido en un artículo científico se puede concluir que el modelo de la curva de polarización para la celda en estado estacionario sigue la misma forma de la curva por lo que el modelo funcionaria de manera correcta para graficar curvas de polarización.

A continuación, se mostrarán las curvas de polarización obtenidas para los distintos combustibles propuestos  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  :

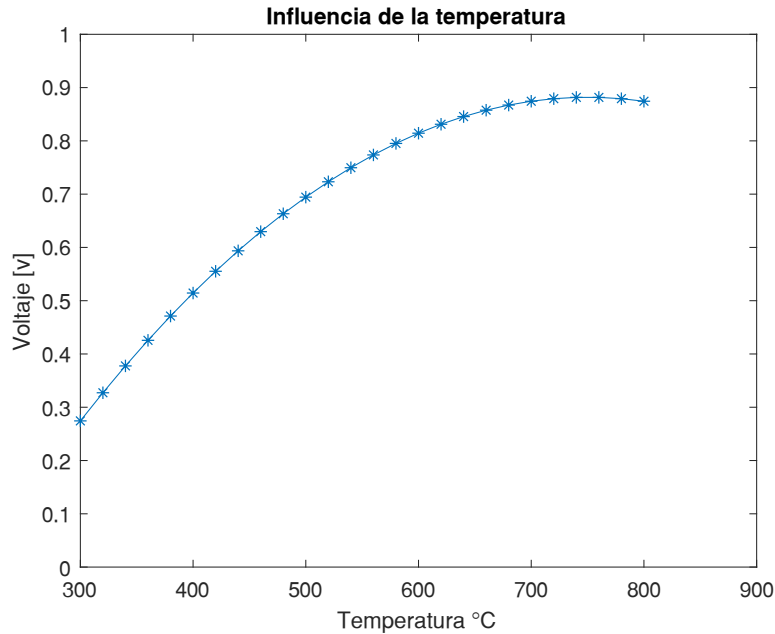


**Figura 15 :Comparación de curva de polarización de los distintos combustibles propuestos.**

De la figura podemos extraer que para cada combustible que se utiliza se tiene un potencial de carga distinto, esto se puede explicar debido a que el potencial de la celda depende de las especies que reaccionen, además podemos concluir que el mayor voltaje de los combustibles aplicados lo entrega el monóxido de carbono.

## 5.2 Efecto de la temperatura

La temperatura junto a la presión son parámetros que influyen en el voltaje de las celdas de combustible, por lo que es necesario estudiarlos en el modelo planteado. El efecto de la temperatura para la celda de carbonato modelada en este estudio se representa en la figura 16.



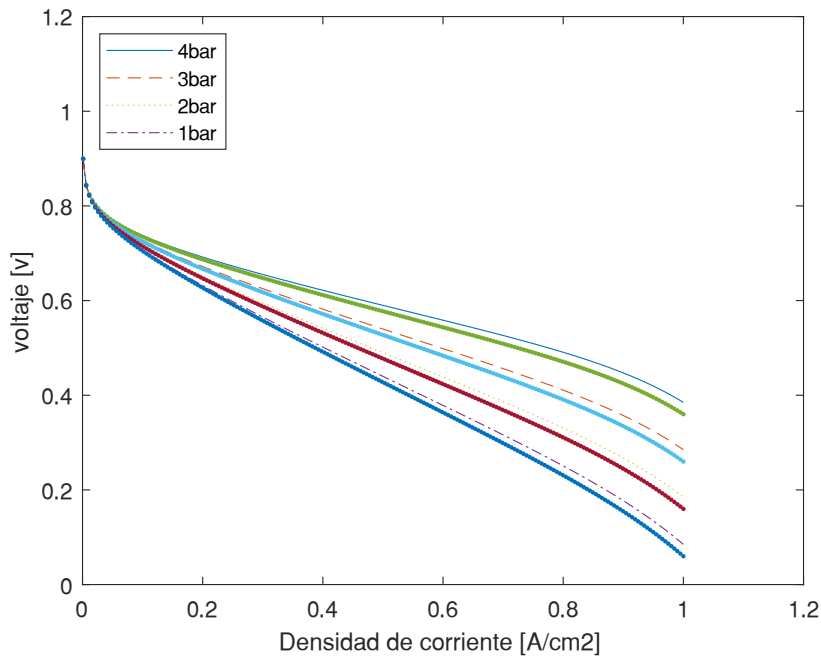
**Figura 16: Efecto de la temperatura sobre el potencial de la celda**

En la curva de evolución del voltaje de la celda de carbonato en función de la temperatura pueden diferenciarse dos zonas de acuerdo con la pendiente de la curva. En primer lugar, para temperaturas por debajo de 650°C se aprecia un considerable aumento del voltaje conforme aumenta la temperatura.

A partir de 650°C se distingue una segunda zona donde el aumento del voltaje con la temperatura es prácticamente insignificante. El valor óptimo de temperatura aparece en 650°C debido a que para valores superiores desaparece en ambos electrolitos la dependencia del voltaje con la temperatura y se produce la vaporización de los electrolitos y la corrosión de las placas separadoras.

### **5.3 Efecto de la presión**

Para el efecto de la presión se utilizó un rango de presiones de [1-4 bar] con las mismas condiciones de la curva de polarización de la figura 14 .



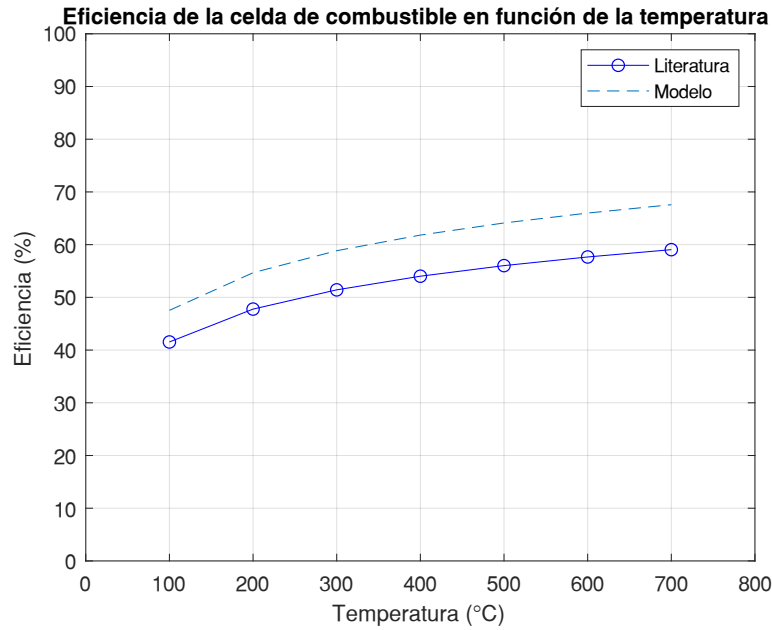
**Figura 17: Efecto de la presión sobre el potencial de la celda.**

Se observa la evolución creciente del voltaje en la celda de carbonato modelada conforme aumenta la presión, ya que este parámetro produce una mejora en las presiones parciales de los reactivos, la solubilidad del gas y las características de transferencia de materia. Se observa también que al comparar los resultados( líneas continuas corresponde a datos obtenidos de un artículo[14]) se tiene el mismo principio de funcionamiento en donde a mayor presión se tiene un mejor desempeño de la celda.

Por último, se muestra un gráfico que muestra la comparación entre la eficiencia que entrega el modelo y la eficiencia encontrada en un artículo científico.

#### **5.4 Curva de eficiencia**

A continuación, se muestra un gráfico que presenta una curva de eficiencia entregada por el modelo, comparada con una curva de eficiencia obtenida de un artículo científico.



**Figura 19: Eficiencia de la celda de combustible en función de la temperatura.**

Del gráfico podemos apreciar que el modelo tiene una buena aproximación de la eficiencia y que esta aumenta a medida que se incrementa la temperatura, esto tiene sentido ya que al aumentar la temperatura también aumenta el potencial de la celda, también hay que destacar que, aunque por el tipo de modelo no se consideran factores más puntuales se tiene un buen acercamiento a la eficiencia real que aparece en la literatura y que ronda los 60%.

## Conclusiones

- Las celdas de combustible ofrecen una gran variedad de aplicaciones debido a su diversidad, ya que cada tipo de celda de combustible posee características propias que la hacen adecuada para determinados usos. En particular, las celdas de carbonato fundido se caracterizan por las ventajas que presenta su operación a alta temperatura: permitiendo reformado externo y cogeneración debido a la producción de energía térmica útil mediante el aprovechamiento del calor residual generado por la celda.
- La curva de polarización que se obtuvo del modelo planteado (figura 14), grafica muy claramente las 3 regiones que se explican en el punto 2.7 (fig. 10), que serían pérdidas por activación que ocurre al momento de iniciar las reacciones de la celda y las pérdidas por las resistividades de los materiales conductores, y al comparar dicha curva con una curva obtenida en otro estudio sobre celdas (fig. 15) se deduce que el modelo sirve para representar curvas de polarización.
- Se ha demostrado el comportamiento de la celda de combustible en términos de disposiciones de flujo a través del ánodo y cátodo, y los efectos de temperatura, presión, utilización de combustible, en primer lugar se aprecia que el voltaje es inversamente proporcional a la densidad de corriente y esto se debe a las pérdidas de carga irreversibles que ocurren en la celda, respecto al estudio de la temperatura en la eficiencia de la celda de carbonato fundido se aprecia un fuerte incremento del voltaje con el aumento de temperatura hasta un cierto valor de temperatura (650°C), en el cual el voltaje permanece prácticamente constante con el aumento de temperatura, este fenómeno se explica debido a que el potencial reversible de las MCFC disminuye al haber un aumento de la temperatura y también se debe tener en cuenta que al aumentar la temperatura la polarización del cátodo disminuye considerablemente, sin embargo estos fenómenos solo tienen efecto hasta una temperatura cercana a los 650°C según la literatura y se corrobora con el gráfico de la figura 18. Pero no solo se tienen beneficios al aumentar la temperatura ya que también surgen procesos no deseados como la evaporación del electrolito y la corrosión de los materiales.
- Respecto al punto del efecto de la presión se concluye que aumenta en cierta medida el potencial de la celda y tiene sentido ya que según la ecuación de Nernst las presiones de los gases combustibles tienen gran influencia en el resultado del voltaje de la celda, el aumento de la presión también aumenta la solubilidad de los gases y aumenta la tasa de transporte masivo. Pero al igual que con la temperatura surgen procesos no deseados como la diferencia de presión y un posible riesgo de cruce entre los gases del ánodo y el cátodo, por lo mismo se debe trabajar con diferenciales de presión lo más bajo posibles y en la medida de lo posible mantener al cátodo a una presión ligeramente superior que el ánodo.
- Se tiene que del modelo se pueden obtener graficas que se acercan mucho al funcionamiento de las celdas descritas en informes científicos disponibles en internet, dichos resultados solo muestran el funcionamiento de una celda MCFC en estado estacionario, dicho esto es que

para complementar de mejor forma este informe se debe estudiar el comportamiento dinámico de la celda, es decir simular el funcionamiento real de la celda con un consumo y un suministro de combustible variable para conocer de mejor manera el comportamiento de una celda en funcionamiento.

## **Proyecciones**

Como continuación de esta investigación quedan varias proyecciones para trabajos futuros :

Modelo acoplado a un sistema de cogeneración.

Modelo dinámico.

Modelo de un stack de MCFC.



## Referencias

- [1] Ministerio de energía (2020). Estrategia nacional de hidrógeno verde. [https://energia.gob.cl/sites/default/files/estrategia\\_nacional\\_de\\_hidrogeno\\_verde\\_-\\_chile.pdf](https://energia.gob.cl/sites/default/files/estrategia_nacional_de_hidrogeno_verde_-_chile.pdf)
- [2] Comision nacional de energia (2014).Energia 2050. [https://www.energia.gob.cl/sites/default/files/energia\\_2050\\_politica\\_energetica\\_de\\_chile.pdf](https://www.energia.gob.cl/sites/default/files/energia_2050_politica_energetica_de_chile.pdf)
- [3] Asesoría Técnica Parlamentaria (2021). Matriz energética y eléctrica en Chile. [https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/32492/1/BCN\\_Matriz\\_energetica\\_electrica\\_en\\_Chile.pdf](https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/32492/1/BCN_Matriz_energetica_electrica_en_Chile.pdf)
- [4] Programas tecnológicos estratégicos (2017). Adaptación de la operación de equipos móviles mineros de diésel a hidrógeno mediante celdas de combustibles. <https://www.corfo.cl/sites/Satellite?blobcol=urldata&blobkey=id&blobtable=MungoBlobs&blobwhere=1475166591802&ssbinary=true>
- [5] Ministerio de energia (2020). Cogeneración a través del uso de Celdas de Combustible. <https://www.cogeneraeficiente.cl/wp-content/uploads/2021/03/Cogeneraci%C3%B3n-a-trav%C3%A9s-de-uso-de-Celdas-de-Combustible.pdf>
- [6] Spiegel, C. (2007). Designing and building fuel cell, New York, McGraw-Hill.
- [7] Baranak, M., Atakül, H. (2007). A basic model for analysis of molten carbonate fuel cell behavior, Journal of Power Sources 172, 831-839.
- [8] V.M. Vishnyakov. Proton exchange membrane cells. Vacuum 80 (2006) 1053–1065. 2006.
- [9] G. Wilemski, Simple porous electrode models for molten carbonate fuel cells, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 117–121.
- [10] J.-H. Koh, B.-S. Kang, H.C. Lim, Effect of various stack parameters on temperature rise in molten carbonate fuel cell stack operation, J. Power Sources 91 (2000) 161–171.
- [11] J.-H. Koh, B.-S. Kang, H.C. Lim, Analysis of temperature and pressure fields in molten carbonate fuel cell stacks, AIChE J. 47 (9) (2001) 1941–1956.
- [12] T.L. Wolf, G. Wilemski, Molten carbonate fuel cell performance model, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 48–55.
- [13] Mamlouk, Mohamed & Sousa, Tiago & Scott, Keith. (2011). A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas. SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry. 18. 10.4061/2011/520473.
- [14] Pukrushpan, Jay & Peng, Huei & Stefanopoulou, Anna. (2002). Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on a Dynamic Reactant Flow Model. ASME Int. Mech. Eng. Congress Expo.. 2. 10.1115/IMECE2002-32051.

- [15] Jarosław Milewski, Marcin Wołowicz, Andrzej Miller, Rafał Bernat, A reduced order model of Molten Carbonate Fuel Cell: A proposal, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 26, 2013, Pages 11565-11575, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.002>.
- [16] Chia-Chin Chen, J. Robert Selman, Anode modeling of a molten-carbonate based direct carbon fuel cell, *Journal of Power Sources*, Volume 353, 2017, Pages 312-322, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.078>.
- [17] Arkadiusz Szczśniak, Jarosław Milewski, Łukasz Szablowski, Wojciech Bujalski, Olaf Dybiński, Dynamic model of a molten carbonate fuel cell 1 kW stack, *Energy*, Volume 200, 2020, 117442, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117442>.
- [18] Y. Yao, J. Shen, Y. Huang, J. Yang y L. Wang, "Investigación de modelado y control de celdas de combustible de alta temperatura basadas en algoritmos de agrupación difusa", *2023 Segunda Conferencia Internacional sobre Inteligencia Artificial y Sistemas de Robots Autónomos (AIARS)*, Bristol, Reino Unido, 2023, págs. 293-297, doi: 10.1109/AIARS59518.2023.00066.
- [19] M.A. Murmura, S. Lo Conte, F. Santoni, M. Della Pietra, L. Turchetti, M.C. Annesini, Two-dimensional modeling and experimental investigation of an inverse molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources*, Volume 573, 2023, 233103, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233103>.
- [20] Asrar A. Sheikh, Fiammetta R. Bianchi, Dario Bove, Barbara Bosio, A review on MCFC matrix: State-of-the-art, degradation mechanisms and technological improvements, *Heliyon*, Volume 10, Issue 4, 2024, e25847, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25847>.
- [21] Hoang Viet Phuc Nguyen, Mohd Roslee Othman, Dongho Seo, Sung Pil Yoon, Hyung Chul Ham, Suk Woo Nam, Jonghee Han, Jinsoo Kim, Nano Ni layered anode for enhanced MCFC performance at reduced operating temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, Issue 23, 2014, Pages 12285-12290, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.253>.
- [22] Kimihiko Sugiura, Tadakatsu Yodo, Makoto Yamauchi, Kazumi Tanimoto, Visualization of electrolyte volatile phenomenon in DIR-MCFC, *Journal of Power Sources*, Volume 157, Issue 2, 2006, Pages 739-744, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.007>.
- [23] Donghyeon Lee, Yujin Cheon, Jun-Hyung Ryu, In-Beum Lee, An MCFC operation optimization strategy based on PID auto-tuning control, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 40, 2017, Pages 25518-25530, ISSN 03603199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.184>.
- [24] Fan Yang, Xin-Jian Zhu, Guang-Yi Cao, Temperature control of MCFC based on an affine nonlinear thermal model, *Journal of Power Sources*, Volume 164, Issue 2, 2007, Pages 713-720, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.027>.

## Bibliografía

Milewski, J., Swirski, K., Santarelli, M., & Leone, P. (2011). *Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling* (2011a ed.). Springer.

Dicks, A. L., & Rand, D. A. J. (2018). *Fuel cell systems explained*. John Wiley & Sons.

Spiegel, C. (2007). *Diseño y construcción de celda de combustible*. Profesional de McGraw-Hill.

K. KORDESCH, G. SIMADER, "Fuel Cells and Their Applications". Ed. WileyVCH.1996.