



**UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**”CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA DE  
HIDRÓGENO POR COMBUSTIBLES LÍQUIDOS”**

T E S I S  
Que para obtener él título de



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



INGENIERO MECÁNICO  
P r e s e n t a n  
MAURICIO GARCÍA ESTRADA  
CARLOS EDUARDO GONZÁLEZ CHÁVEZ

México, D.F. 2007

## INDICE

• <b>Objetivos.</b>	<b>4</b>
• <b>Introducción</b>	<b>5</b>
• <b>Hipótesis</b>	<b>6</b>
• <b>Capítulo1.- Antecedentes</b>	
1.1- Historia de las celdas de combustible.	
<b>7</b>	
1.2- Funcionamiento de la celda de combustible.	
<b>10</b>	
1.3- Tipos de celdas de combustible.	<b>12</b>
1.4- Celda de combustible de metanol directo (DMFCs).	<b>19</b>
• <b>Capitulo 2- Combustibles Líquidos.</b>	
2.1- Introducción	<b>22</b>
2.1.1- Principios básicos del procesamiento del combustible	
2.1.2- Desulfuración	
2.1.3- Reformado a vapor	
2.1.4- Oxidación parcial y reformado autotérmico	
2.1.5- Prevención de formación de carbón	
2.1.6- Remoción del monóxido de carbono	
2.2- Metanol	<b>29</b>
2.2.1- Obtención del metanol	
2.2.2- Usos del metanol	
2.2.3- Aplicaciones en celdas de combustible	
2.2.4- Propiedades del metanol	
2.3- Etanol	<b>33</b>
2.3.1- Destilación	
2.3.2- Aplicación	

2.4- Hidrógeno	35
2.4.1- Formas de obtención	
2.4.4- Aplicaciones	
• <b>Capítulo 3- Desarrollo Experimental.</b>	
3.1- Introducción	37
3.1.1- Características de la celda de combustible	
3.1.2- Procedimiento para los experimentos	
3.2- Primer experimento (metanol 3%)	39
3.3- Segundo experimento (etanol 2%)	41
3.4- Tercer experimento (etanol 3%)	44
• <b>Capítulo 4- Conclusiones.</b>	48
• <b>Bibliografía</b>	51

## OBJETIVOS

- Aplicar los conocimientos obtenidos a lo largo de la carrera de ingeniería mecánica en la caracterización de una celda de combustible.
- Desarrollar la caracterización eléctrica de la celda de combustible utilizando soluciones de metanol y etanol en experimentos separados y representar su funcionamiento mediante curvas operativas de Voltaje vs. Corriente y Potencia vs. Corriente.

## INTRODUCCIÓN

En la ciudad universitaria se concentra una población comparable a la de una población de tamaño medio, que demanda distintas formas de energía para proporcionar servicios y movilidad a su comunidad. El abastecimiento de esa energía requiere de formas de producción que consumen recursos mayoritariamente no renovables, generan contaminación en los sitios de producción y requieren apoyos económicos para asegurar su disponibilidad. La utilización del campus universitario de algunas de esas formas de energía también genera contaminación localmente y en las zonas aledañas.

Actualmente en la ciudad universitaria se tiene como objetivo: diseñar y desarrollar de manera integral infraestructura, tecnología y cultura para transformar el campus universitario en un modelo de utilización inteligente de la energía y en un aula de enseñanza del tema.

Dentro de las diferentes líneas de investigación se encuentra la de las celdas de combustible, nosotros ya contamos con una celda de combustible que utiliza metanol como portador de hidrógeno, pero no conocemos las características operativas ni la respuesta de la celda cuando es sometida a diferentes condiciones de operación. De lo anterior surge la necesidad de estudiar el comportamiento de esta celda a diferentes condiciones y desarrollar una caracterización de la misma.

También reconocemos que uno de los grandes limitantes en el uso de las celdas de combustible es el combustible mismo, por lo que al desarrollar este trabajo también analizaremos el comportamiento de la celda cuando utilizamos *etanol* en lugar de la solución de metanol.

Para lo anterior contamos con el equipo necesario para la caracterización eléctrica y el desarrollo de las curvas operativas de la celda de combustible.

En el capítulo primero se abordarán los antecedentes de las celdas de combustible, teniendo en cuenta la historia, el principio de funcionamiento, las diferentes tecnologías presentes y en específico abordaremos la celda de metanol directo.

En el capítulo segundo describiremos los diferentes combustibles líquidos para celdas, sus características y proceso de obtención.

En el capítulo tercero se llevaran a cabo las pruebas de Voltaje-Corriente y eficiencia-corriente, para las soluciones de metanol y etanol, así como la obtención de las curvas operativas correspondientes.

En el capítulo cuarto se llevara a cabo un proceso de análisis de resultados.

## **HIPÓTESIS**

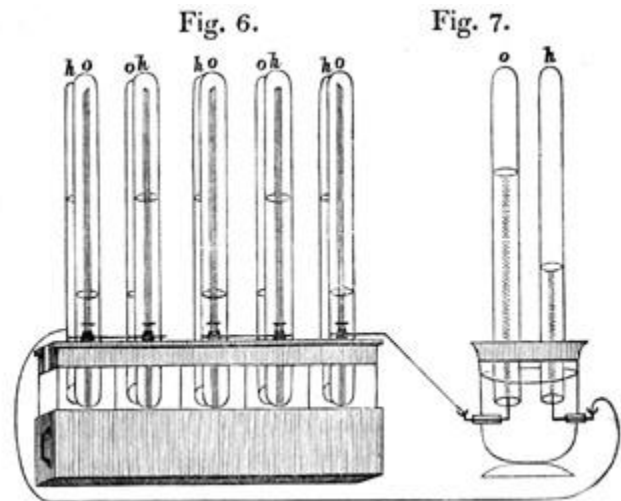
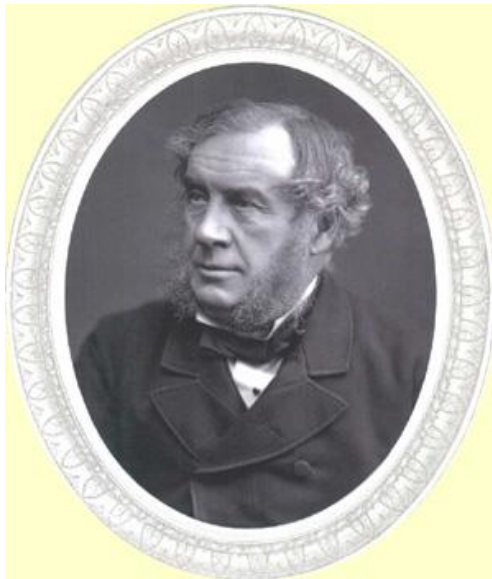
Analizar si es factible técnicamente la utilización de una solución de etanol en celdas de combustible diseñadas para operar con metanol.

# CAPITULO 1

## **ANTECEDENTES.-**

### **1.1- HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE**

El desarrollo de las celdas de combustible se remonta al siglo XIX, al trabajo del juez galés (*inventor y físico*), Sir William Robert Grove. (*conocido como el padre de la celda de combustible*), quien en 1839, experimentó con el fenómeno de la electrólisis del agua. Grove pensó que podía ser posible invertir este proceso y generar electricidad por medio de la reacción del oxígeno y del hidrógeno. Para probar esta teoría introdujo dos tiras de platino en botellas selladas y separadas, una que contenía hidrógeno y otra que contenía oxígeno en estado gaseoso. Cuando estos envases fueron sumergidos en ácido sulfúrico diluido, una corriente comenzó a fluir entre los electrodos y el agua se empezó a formar en las botellas del gas. Para incrementar el voltaje, Grove ligó varios de estos dispositivos, y construyó lo que él llamó “*batería de gas*”, (*ver figura 1.1*), esta no produjo bastante electricidad en esa época para ser útil.



**Figura 1.1** Sir. William Grove y la representación de su dispositivo llamado “*batería de gas*”



El término “*celda de combustible*” fue empleado por primera vez por los investigadores químicos Ludwig Mond y Charles Langer en 1889, mientras que otra fuente indica que fue William White Jaques el primero en utilizar el término "*celda de combustible*." Los primeros trataron de construir el primer dispositivo práctico generando electricidad a partir de la utilización de electrodos de platino poroso y un electrolito de ácido sulfúrico con gas licuado o natural y aire, mientras que White utilizó ácido fosfórico en el baño del electrolito.

Posteriormente en los años 20s, la investigación de la celda de combustible en Alemania preparó el camino para el desarrollo del ciclo de carbonato y de las primeras celdas de combustible de óxido sólido de hoy en día.

Más tarde un ingeniero de la Universidad de Cambridge, Dr. Francis Thomas Bacon, en 1932 inicia su investigación vital en las celdas de combustible retomando la máquina desarrollada por Mond y Langer y realizando un gran número de modificaciones al diseño original tales como, sustituir los electrodos de platino por electrodos baratos de níquel, también sustituyó el electrolito de ácido sulfúrico por un álcali de hidróxido de potasio, una sustancia menos corrosiva a los electrodos, a este dispositivo lo nombró “*celda de Bacon*” y fue esencialmente, el inicio de la tecnología para las celdas de combustible alcalinas (*AFC*).

No fue sino hasta 1959 que el ingeniero Harry Karl Ihrig de Allis-Chalmers Manufacturing Company, un fabricante de equipo de granja, desarrolló el primer vehículo accionado por celdas de combustible, combinando 1008 celdas unitarias las cuales podían generar 15 kW y eran capaces de accionar un tractor de 20 caballos de fuerza.

A mediados de la década de los 50s, cuando la National Aeronautics and Space Administration (*NASA*), en su búsqueda de una fuente de energía alterna para accionar los vuelos espaciales, elimina el uso de las baterías por ser demasiado pesadas, mientras que la solar es una energía demasiado costosa y la energía atómica es considerada de alto riesgo, por estas razones comenzó a buscar una fuente alterna de energía. Esta búsqueda condujo al desarrollo de la primera membrana de intercambio protónico cuando el químico Willard Thomas Grubb, que trabajaba para la General Electric (*GE*), modifica más allá del diseño

original, los principios encontrados en la “*celda de Bacon*”, empleando la primera membrana de intercambio iónico, de poliestireno sulfonado como electrolito. Tres años más tarde otro químico de la GE, Leonard Niedrach, ideó una manera de depositar platino en la membrana y ésta se conoció como la celda de combustible de Grubb-Niedrach. La GE desarrolla esta tecnología junto con la NASA, para suministrar de energía eléctrica la cápsula espacial Géminis.

También a principios de los años 60s, la fabrica de aviones Pratt & Whitney con autorización de Bacon, patenta la celda de combustible alcalina. La compañía modifico el diseño original para reducir el peso, desarrollando una celda más duradera que el diseño de la GE. Como resultado, P & W gano un contrato con la NASA, para proveer de estas celdas de combustible a la nave espacial Apolo, desde entonces las celdas de álcali se utilizaron en la mayoría de las misiones subsecuentes, incluyendo los vuelos del Space Shuttle. La NASA encontró en la celda de combustible una solución a su problema, por lo que a concedido un gran número de contratos de investigación para el desarrollo de diseños prácticos. Pero a pesar del gran interés en aplicaciones espaciales, había poco interés en el desarrollo de las celdas de combustible para su aplicación aquí abajo en la tierra.



*Figura 1.2. Técnicos de Pratt and Whitney ensamblando una celda de combustible alcalina para servicio en los módulos Apolo.*

Sin embargo, a raíz de la crisis del petróleo en 1973, se renueva el interés en la celda de combustible, como una alternativa de los gobiernos para reducir su dependencia de las fuentes de energía derivadas del petróleo y de otros recursos no renovables. A partir de este momento un considerable número de compañías y organismos gubernamentales, comenzaron la investigación formal, tratando de superar los obstáculos para la comercialización de las celdas de combustible.

Durante los años 70s y 80s un enorme esfuerzo de la investigación, fue enfocado a desarrollar los materiales necesarios, identificando la fuente óptima del combustible y reduciendo drásticamente el costo de esta tecnología.

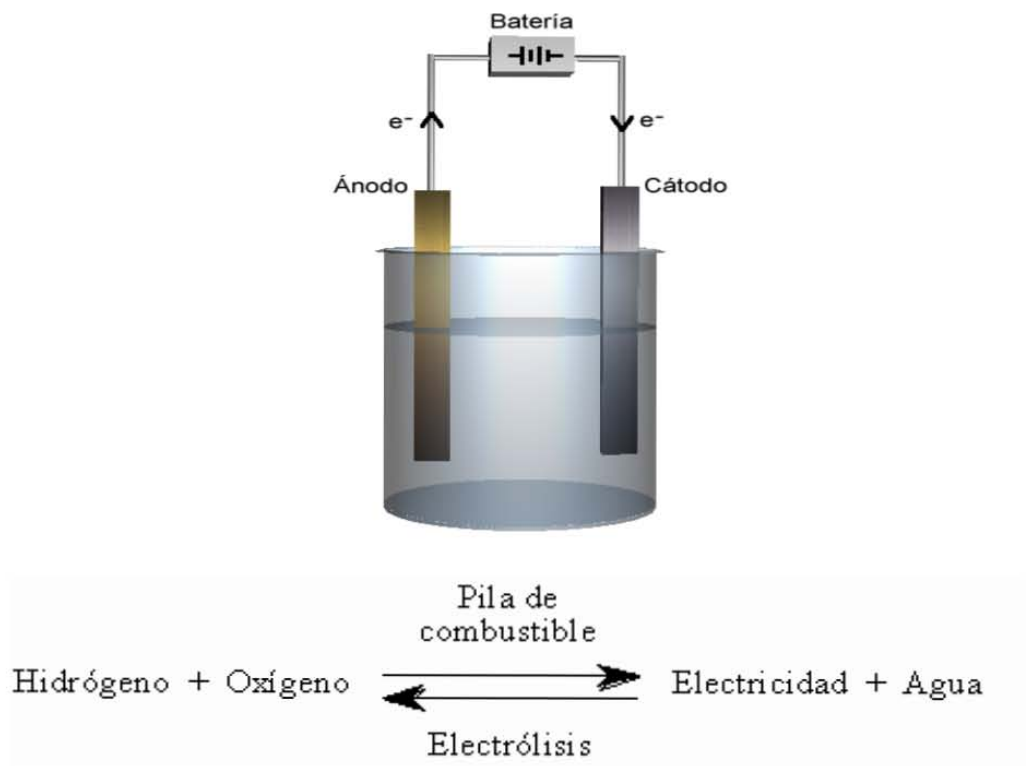
En años más recientes las celdas del combustible han sido instaladas en hospitales y escuelas, también muchas de las principales compañías automotoras han implementado las celdas de combustible para impulsar sus vehículos prototipo, por ejemplo el primer autobús accionado por una celda del combustible, fue terminado en 1993 y algunos de estos ensayos que se han realizado en autobuses accionados por celda de combustible, se han llevado a cabo en Chicago y Vancouver así como en otras ciudades de Norteamérica y Europa. Mientras que la Daimler Benz y Toyota, fabricaron prototipos de autos accionados con celda de combustible hasta 1997.

## ***1.2 FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE***

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de reacción en energía eléctrica. En una celda de combustible se alimenta continuamente combustible, que usualmente es hidrogeno, al electrodo negativo o ánodo para su oxidación, y al cátodo el oxidante (generalmente el oxígeno presente en el aire).

Las reacciones electroquímicas ocurren en los electrodos porosos (cátodo y ánodo) entregando la corriente eléctrica a través de los colectores metálicos. Entre el ánodo y el cátodo se encuentra el electrolito el cual funcionara como transporte de carga iónica.

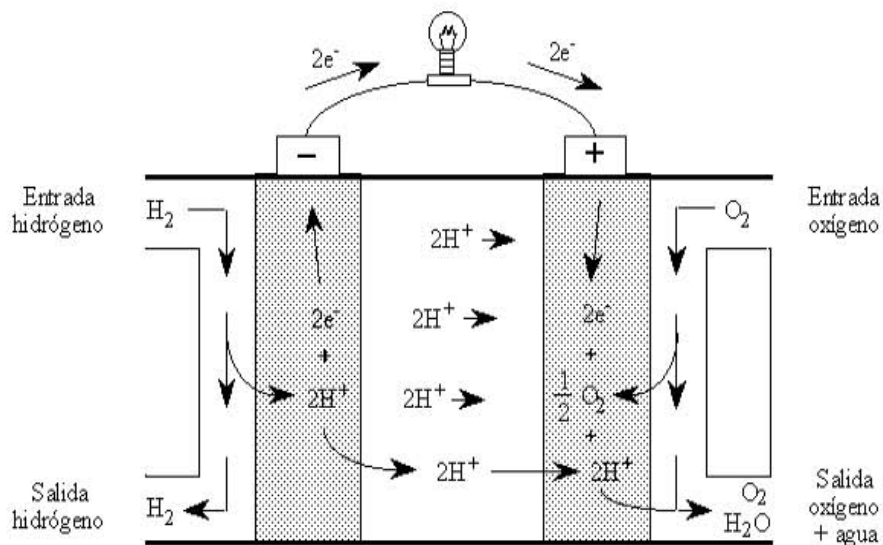
Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis. En la electrólisis del agua, se separa este compuesto en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno, por medio de una corriente eléctrica, mientras que en una celda de combustible, por el contrario, se obtendrá una corriente eléctrica por medio de la reacción entre estos dos gases que se unen para formar agua.



**Figura 1.3** Diagrama del proceso de electrólisis y la reacción en una celda de combustible.

Cuando el hidrógeno fluye por el ánodo, entra en contacto con la capa catalizadora que promueve la separación del gas en protones (iones hidrógeno) y electrones y al ocurrir esto,

ambos (*protones y electrones*) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. Los iones hidrógeno ( $H^+$ ) migran hacia el otro electrodo a través del electrolito mientras que el electrón ( $e^-$ ) lo hace a través de un circuito externo, de esta forma se genera una corriente eléctrica entre ambos electrodos. El oxígeno fluye por el cátodo, donde se combina con los protones y los electrones para producir calor y agua.



**Figura 1.4** Principio de funcionamiento de una celda de combustible alimentada con hidrogeno y oxigeno.

Una celda de combustible tiene muchas características similares a las de una batería, sin embargo; las baterías tienen una cantidad máxima de energía disponible que se relaciona directamente con la carga almacenada en los reactivos, mientras que una celda es un dispositivo de conversión electroquímico en donde los materiales que se almacenan fuera

del dispositivo reaccionan y la energía generada es disponible mientras se provea de combustible y oxidante.

### ***1.3 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE***

Se han desarrollado muchas celdas de combustible con el propósito de resolver los dos problemas técnicos fundamentales de las celdas de combustible, los cuales son.-

- Lentitud en la tasa de reacción, lo cual implica bajas corrientes y potencia
- La poca disponibilidad en la naturaleza del hidrógeno puro

En la actualidad existen diversos tipos de tecnologías para las de celdas de combustible que se distinguen, principalmente por el uso de diferentes tipos de electrolitos con que operan, de las cuales las principales son las siguientes:

1. PAFC: [Ácido Fosfórico](#)
2. PEMFC: [Membrana de Intercambio Protónico ó Polímero Sólido](#)
3. MCFC: [Carbonatos Fundidos](#)
4. SOFC: [Oxido Sólido](#)
5. AFC: [Alcalina](#)
6. DMCF: [Metanol Directo](#)
7. PCFC: [Cerámico Protónico](#)

#### **1. Polímero Sólido ó Membrana de Intercambio Protónico (PEMFCs)**

Estas celdas trabajan con un electrolito del polímero en forma de una hoja fina permeable que operan a relativamente a bajas temperaturas, tienen una alta densidad de potencia, pueden variar rápidamente su salida para satisfacer cambios en la demanda de potencia y

son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial rápida, como lo son las residenciales, comerciales, de transporte e industria liviana. De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, "son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios, y potencialmente para otras aplicaciones mucho más pequeñas como el reemplazamiento de baterías recargables en vídeo cámaras". Este tipo de celda de combustible es, sin embargo, sensible a impurezas presentes en el combustible por lo que es necesario purificarlos. La salida de la celda generalmente está en el rango de 5 W a 250 kW.

## **2. Ácido fosfórico (PAFCs)**

Este es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas y hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas y una terminal aeroportuaria. Más de 200 sistemas de celda de combustible han sido instalados alrededor del mundo. Las PAFCs pueden tolerar concentraciones de CO de hasta 1.5 %, lo cual amplía la elección de combustibles que pueden ser usados. Este tipo de celdas pueden ser usadas en vehículos grandes tales como autobuses y locomotoras. Las PAFCs existentes tienen salidas de hasta 200 kW y unidades de 1 MW han sido probadas.

## **3. Carbonato Fundido (MCFCs)**

Las celdas de combustible de carbonato fundido prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles base carbón. A la fecha, las MCFCs han sido operadas con hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, propano, gas de relleno sanitario, diesel marino y productos simulados de la gasificación de carbón. Esta celda opera a temperaturas del orden de los 1200 °F. Las celdas de combustible de

carbonatos estacionarias han sido exitosamente demostradas en Japón e Italia y algunas unidades para demostración están siendo probadas en los Estados Unidos.

En las primeras fases del desarrollo de estas celdas, utilizaron ánodos de níquel porosos, sin embargo se han ido sustituyendo por aleaciones Ni-Al o Ni-Cr para minimizar los problemas de corrosión que aparecían durante el funcionamiento. Como material catódico utilizan NiO, que resulta bastante activo en la reducción del oxígeno debido a que la velocidad del proceso resulta suficientemente elevada. Un problema asociado a la operación prolongada es que el níquel se va disolviendo lentamente y llega a formar filamentos entre cátodo y ánodo con el consiguiente cortocircuito interno. Es importante tener en cuenta que los procesos de corrosión, sellado y expansión térmica de la propia celda son importantes a las temperaturas de operación de las celdas de MC. Como material de la propia celda se emplean aleaciones de Fe, Ni y Co o de Al y Cr, debido a que resultan más estables que el acero inoxidable (SS) estándar. Se han probado MCFCs de 10 kW hasta 2 MW usando una gran variedad de combustibles y están dirigidas principalmente a aplicaciones de generación de potencia estacionaria.

#### **4. Óxido Sólido (SOFCs)**

Otra celda de combustible altamente prometedora, es la de óxido sólido, que podría ser usada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de estas en vehículos automotores. Un sistema de óxido sólido generalmente utiliza un material cerámico de óxido de zirconio sólido y una pequeña cantidad de itrio, en lugar de un electrolito líquido, permitiendo altas temperaturas de operación. Se han desarrollado varias geometrías de las celdas de SO. La geometría cilíndrica de las celdas de SO, desarrollada por Siemens-Westinghouse, ofrece la ventaja de una estabilidad térmica elevada y no requiere cierres herméticos resistentes a elevadas temperaturas. El diseño plano es más eficiente y económico que el cilíndrico debido al menor recorrido del flujo gaseoso, al mismo tiempo que su escalado resulta más fácil. No obstante, los cierres resultan más complejos en esta configuración. Los diseños



tubulares de celdas SO, están más próximos a su comercialización y están siendo producidos por varias compañías alrededor del mundo. Los proyectos demostrativos de la tecnología tubular de SOFC han producido hasta 220 kW. Japón cuenta con dos unidades de 25 kW en línea y una planta de 100 kW están siendo probadas en Europa.

### **5. Alcalinas (AFCs)**

Estas celdas utilizadas desde hace mucho tiempo ya por las misiones espaciales de la NASA. Fueron usadas en las naves Apolo para proveer electricidad y agua para beber. Estas celdas utilizan una solución acuosa alcalina de hidróxido de potasio (*KOH*) como electrolito, en el que la velocidad del proceso de reducción del oxígeno es muy elevada. Esto es ventajoso pues la reacción del cátodo es más rápida en un electrolito alcalino, lo que significa mayor desempeño.

Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando formas de reducir estos costos y mejorar la flexibilidad en su operación. Típicamente tienen una salida de 0.3 a 5 kW.

### **6. Metanol Directo (DMFCs)**

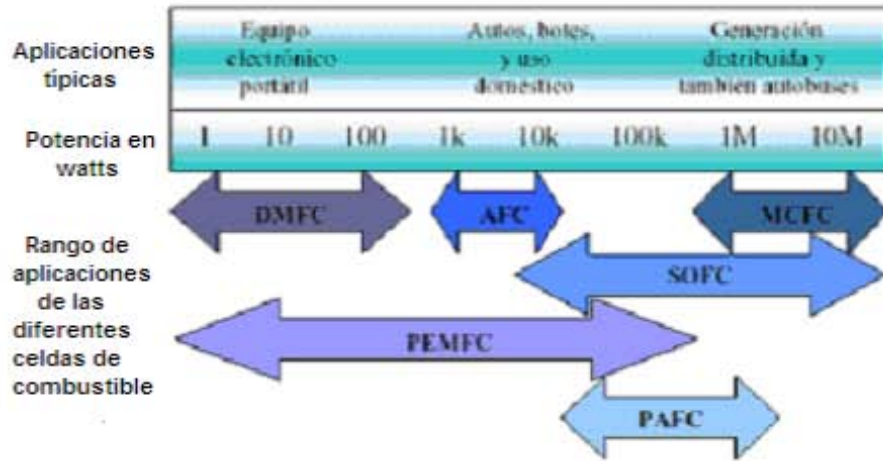
Estas celdas son similares a las celdas PEM ya que ambas usan una membrana de polímero como electrolito. Sin embargo, en las celdas de metanol directo, el catalizador del ánodo mismo obtiene el hidrógeno del metanol líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible. Las eficiencias se esperan sean de alrededor del 40% con este tipo de celdas, las cuales típicamente operan a una temperatura de entre 120-190° F ó 50 –100° C. Este es un rango de temperaturas relativamente bajo, haciendo a este tipo de celda atractiva para aplicaciones desde muy pequeñas hasta tamaños medios, por ejemplo energizar teléfonos celulares o laptops. Mayores eficiencias pueden obtenerse a mayores temperaturas. Sin embargo, un problema serio, es la permeabilidad del combustible desde el ánodo hacia el cátodo sin generar electricidad. No obstante, muchas compañías han dicho

haber resuelto este problema. Estas se encuentran trabajando con prototipos de DMFC utilizados para energizar equipo militar electrónico en campo.

## **8. Cerámico Protónico (PCFCs)**

Este nuevo tipo de celda de combustible esta basado en un material de electrolito de cerámico protónico que presenta una alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Las PCFCs comparten las ventajas térmicas y cinéticas de la operación a alta temperatura de 700 °C con las celdas de carbonatos fundidos y de óxido sólido, al mismo tiempo que muestra los beneficios intrínsecos de la conducción protónica en electrólitos de celdas poliméricas y de ácido fosfórico (PAFCs). La alta temperatura de operación es necesaria para alcanzar la alta eficiencia eléctrica del combustible con combustibles a base de hidrocarburos. Las PCFCs pueden operar a altas temperaturas y oxidan electroquímicamente combustibles fósiles directamente en el ánodo. Esto elimina el paso intermedio de producción de hidrógeno mediante costosos reformadores. Las moléculas gaseosas del combustible de hidrocarburo son absorbidas sobre la superficie del ánodo en presencia de vapor de agua, y los átomos de hidrógeno son eficientemente arrancados para ser absorbidos hacia el electrolito, produciendo como producto principal de reacción dióxido de carbono. Adicionalmente, las PCFCs tienen un electrolito sólido que no se “seca” como en las celdas PEM, ni puede fugarse como en las PAFCs.

En seguida se realiza un resumen de las aplicaciones y capacidad de generación de los diferentes tipos de celdas de combustible.



*Figura 1.5 Resumen de las aplicaciones de las celdas de combustible.*

T  
ABLA  
1  
TIPOS  
DE  
CELD  
AS Y  
SUS  
CARA  
CTERÍ  
STIC

#### **1.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFCs).**

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) se han considerado para su aplicación en el sector transporte debido a la baja complejidad de su sistema. Cuando la celda proporciona corriente, el metanol está siendo oxidado electroquímicamente en el ánodo para producir electrones, los cuales viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde se consumen junto con el oxígeno en una reacción de reducción. El flujo de corriente dentro de la celda se mantiene debido a la conducción de protones a través del electrolito. En las celdas actuales se usan electrolitos basados en membranas conductoras de polímetro electrolítico (Nafion TM), puesto que estas membranas permiten un diseño conveniente para operar a mayor temperatura y presión, además de lograr un diseño compacto. Las reacciones correspondientes se presentan a continuación:

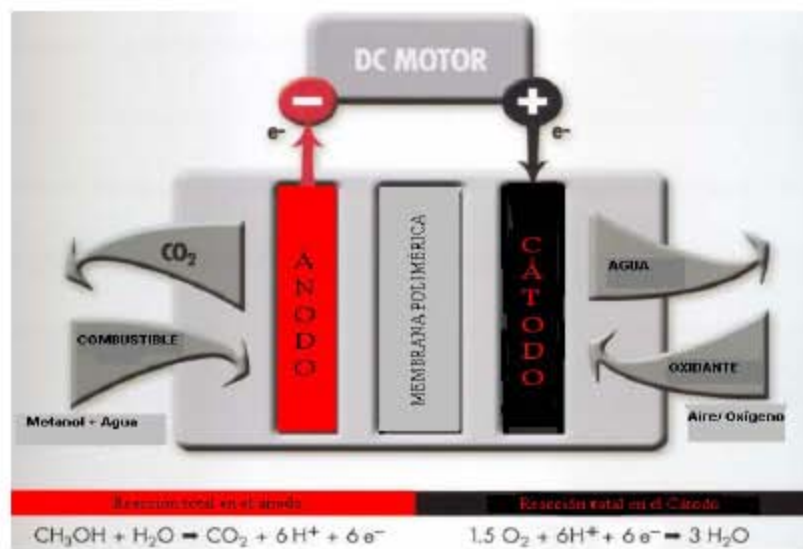
en el ánodo V/ENH  
(1.1)

en el cátodo V/ENH  
(1.2)

la reacción global es: V/ENH  
(1.3)

El corazón de una DMFC es el ensamble membrana-electrodos; una membrana delgada cubierta en ambos lados por una capa de catalizador (generalmente catalizadores basados en Pt) y prensada entre dos electrodos. Una solución metanol / agua que se

introduce en el ánodo, reacciona espontáneamente rompiendo las moléculas de metanol. Una vez rotas, un átomo de carbón se combina con los átomos de oxígeno del metanol y del agua para formar dióxido de carbono (ec. 1.1). Los protones pasan a través de la membrana hacia el cátodo, mientras que los electrones son forzados a ir alrededor de la membrana creando la corriente eléctrica. En el cátodo se reúnen los protones y los electrones que se combinan con el oxígeno para formar agua (ec 1.2). Debido a la disponibilidad de liberar hidrógeno para reaccionar en la celda de combustible, el metanol es un transportador ideal de hidrógeno.



**Figura 1.6** Funcionamiento de una celda de combustible de Metanol Directo.

#### 1.4.1 Problemática de las celdas de combustible de metanol directo.

Hasta el momento, los dos obstáculos más serios para el desarrollo de las DMFCs son la pobre actividad catalítica de los catalizadores del ánodo y el “crossover” del metanol hacia

el cátodo. Este último ocurre cuando el metanol se difunde a través del electrolito y reacciona con el platino del cátodo, donde entonces la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol toman lugar simultáneamente. Esto origina una disminución en el potencial de celda (0.1 a 0.2 V) y el envenenamiento del catalizador del cátodo. Lo que consecuentemente resulta en un consumo de combustible y en la generación de calor sin la producción de energía eléctrica útil, además de que nos lleva a una menor corriente y a una menor eficiencia total de celda.

El desarrollo de catalizadores selectivos y/o tolerantes al metanol durante la reducción de oxígeno es muy importante para el desarrollo de tecnologías de celdas de combustible. Experimentos realizados en una monocelda de metanol directo demostraron que el

es lo suficientemente activo para la electroreducción de oxígeno y es una posible alternativa para su uso como cátodo en una DMFC.

Sin embargo, el componente que requiere más atención en una DMFC es el ánodo. Las pérdidas que ocurren en este electrodo son aproximadamente 0.3 V. Además, su desempeño también se deteriora con el tiempo de oxidación, contribuyendo con la reducción en la densidad de energía práctica. Sobre platino puro la oxidación de metanol es fuertemente inhibida por la formación de especies envenenantes (CO) por lo que el estudio de catalizadores basados en Pt es de gran interés, se ha demostrado que la adición de un segundo o tercer metal generalmente mejora la actividad y selectividad hacia la oxidación de metanol.



## CAPITULO 2

### **COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.-**

#### **2.1 INTRODUCCIÓN.**

Es preferible que las celdas de combustible utilicen hidrógeno puro debido a su alta reactividad en el ánodo y debido también a que la oxidación del hidrógeno produce solamente agua, lo que es benigno para el medio ambiente. Desafortunadamente, el hidrógeno no se presenta en la naturaleza como un combustible gaseoso. Hay que añadir también que el hidrógeno gaseoso contiene poca energía por unidad de volumen.

El hidrógeno líquido tiene una mejor densidad energética pero debe ser almacenado a temperaturas extremadamente bajas y presiones muy altas. Lo que hace difícil su almacenamiento y transportación. De esta manera, los sistemas prácticos de celdas de combustible generalmente obtienen el hidrógeno de fuentes que sean más accesibles.

	Hidrógeno H <sub>2</sub>	Metano CH <sub>4</sub>	Amoníaco NH <sub>3</sub>	Metanol CH <sub>3</sub> OH	Etanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Gasolina <sup>1</sup> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Peso molecular	2.016	16.04	17.03	32.04	46.07	114.2
Punto de congelación (°C)	-259.2	-182.5	-77.7	-98.8	-114.1	-56.8
Punto de ebullición (°C)	-252.7	-161.5	-33.4	64.7	78.3	125.7
Entalpía de combustión a 25°C (kJ/mol)	241.8	802.5	316.3	638.5	1275.9	5512.0
Densidad como líquido (kg/m <sup>3</sup> )	77	425	674	786	789	702
Temperatura de autoignición en aire (°C)	571	632	651	464	423	220

**Tabla 2.1** Algunas propiedades del hidrógeno y de otros combustibles considerados para sistemas de celdas de combustible.



El objetivo del procesamiento del combustible es proporcionar hidrógeno relativamente puro a la celda, utilizando algún combustible disponible o de fácil transportación. El *Procesador de Combustible o Reformador* debe ser capaz de realizar esto eficientemente y con un mínimo de contaminación.

En aplicaciones para vehículos la principal preocupación es el almacenamiento de combustible. Con el fin de evitar tanques presurizados y pesados es preferible el uso de combustibles líquidos. Además los combustibles líquidos pueden ser fácilmente almacenados y distribuidos dada la presente tecnología.

### **2.1.1 Principios básicos del procesamiento de combustible**

Cada tipo de celda tiene requerimientos particulares en cuanto al combustible que se le debe suministrar. Esencialmente, cuanto más baja es la temperatura de operación mayores son las exigencias puestas en el procesamiento de combustible. El hidrógeno suministrado a una PEMFC, por ejemplo, necesita ser prácticamente libre de CO, mientras que una PAFC puede tolerar pequeñas cantidades de ese gas en el combustible.

### **2.1.2 Desulfuración**

Los derivados del petróleo contienen compuestos orgánicos sulfurados que normalmente deben ser removidos antes de que el procesamiento del combustible se lleve a cabo. Los catalizadores usados en el proceso de reformado son altamente susceptibles al envenenamiento por azufre. Y aún si estos catalizadores toleraran algo de azufre, se ha demostrado que niveles de sólo 0.001 ppm (partes por millón) son suficientes para envenenar permanentemente el ánodo de una celda PEM.

La gasolina normalmente contiene de 300 a 400 ppm de azufre.

En los sistemas de celdas de combustible es común usar algo del hidrógeno que se obtiene a la salida del reformador para llevar a cabo la eliminación del azufre en un reactor *de hidrodeshulfuración*. En este reactor, todo compuesto orgánico sulfurado se convierte, con la acción catalizadora de óxidos de níquel-molibdeno, en sulfuro de hidrógeno, gracias a una reacción de hidrogenólisis del tipo:

(2.1)

La tasa de la reacción anterior crece al aumentar la temperatura. A temperaturas entre 300 y 400° C, y en presencia de exceso de hidrógeno, la reacción normalmente queda completa.

El H<sub>2</sub>S formado en la hidrogenólisis se absorbe en una cama de óxido de zinc para formar sulfuro de zinc.

(2.2)

### **2.1.3 Reformado a vapor**

El reformado a vapor es una tecnología bastante desarrollada para la obtención de hidrógeno en la industria. Las reacciones básicas durante el reformado de un hidrocarburo general de la forma C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> son:

(2.3)

(2.4)

A la reacción 2.3 se le llama oxigenólisis y a la reacción asociada 2.4 se le llama *reacción de intercambio de agua a gas*. En presencia de un catalizador y por encima de los 500° C las reacciones 2.3 y 2.4 se llevan a cabo simultáneamente, lo que significa que el producto total de la reacción es una mezcla gaseosa de hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono, junto con vapor de agua y algunas cantidades de hidrocarburo sin reaccionar. De hecho, la composición del producto es función de la

temperatura del reformador, la presión de operación, la composición del hidrocarburo y la proporción del vapor suministrado al reformador.

Una característica de la reacción 2.3 es que normalmente es muy endotérmica, lo que significa que es necesario aplicar calor para que la reacción se lleve a cabo, por lo que las temperaturas altas (de hasta 700° C) favorecen la formación de hidrógeno. A estas temperaturas la reacción 2.4 tiende a llevarse cabo en sentido inverso (ya que es una reacción reversible) favoreciendo la producción de monóxido de carbono. El resultado es que de ninguna manera todo el CO es convertido a CO<sub>2</sub>, por lo que se hace necesario una etapa más de procesamiento para eliminar el monóxido de carbono. Los hidrocarburos no son los únicos combustibles apropiados para ser reformados a vapor. Los alcoholes también reaccionan por oxigenólisis, por ejemplo el metanol reacciona de la siguiente forma:

(2.5)

La reacción anterior es moderadamente endotérmica, y ésta es una razón por la cual ha formado buenas expectativas entre los fabricantes de vehículos para usarse en automóviles propulsados con celdas de combustible. En el reformado del metanol no se necesita aplicar tanto calor para propiciar la reacción, la cual se efectúa a temperaturas modestas (unos 250° C). También debe notarse que el monóxido de carbono no figura como un producto principal de la reacción, lo que hace del reformado del metanol un método particularmente apropiado para celdas PEM.

Se debe señalar que el hecho de que el monóxido de carbono no aparezca en la reacción 2.5 no significa que este compuesto no se produce en absoluto, en la práctica es frecuente que se generen pequeñas cantidades de monóxido de carbono, así que todavía seguirá siendo necesaria una etapa posterior de remoción de CO.

#### **2.1.4 Oxidación parcial y reformado autotérmico**

Como una alternativa al reformado a vapor algunos hidrocarburos pueden ser convertidos a hidrógeno en presencia de catalizadores de platino o níquel.

La reacción se llama oxidación parcial catalítica y puede escribirse de las siguientes formas:

Para hidrocarburos: (2.6)

Para el metanol: (2.7)

Estas reacciones son exotérmicas, es decir liberan calor al llevarse a cabo.

Debe notarse que las reacciones anteriores producen menos hidrógeno que la reacción de oxigenólisis correspondiente, esto significa que la oxidación parcial es menos eficiente que el reformado a vapor. Otra desventaja de la oxidación parcial se presenta cuando se usa aire como oxidante, esto disminuye la presión parcial del hidrógeno en la celda de combustible debido a la presencia de nitrógeno, lo que a su vez provoca una disminución en el voltaje de Nerst de la celda. Para compensar estos aspectos negativos, una ventaja principal de la oxidación parcial es que no requiere vapor, por lo que puede ser considerada para aplicaciones en las que la simplicidad del sistema es más importante que una alta eficiencia de conversión eléctrica.

Otro método de procesamiento de combustible es el reformado autotérmico. En este método tanto el vapor, como el oxidante se introducen junto con el combustible a un reactor catalítico. Este método puede considerarse como una combinación del reformado por oxidación parcial y el reformado a vapor. La idea básica del reformado autotérmico es que ambas reacciones (endotérmica y exotérmica) ocurran en paralelo de tal forma que no se necesite aplicar o eliminar calor del sistema.

Las ventajas del reformado autotérmico y de la oxidación parcial catalítica son que se necesita menos vapor comparado con el reformado a vapor convencional y que todo el calor de la reacción de reformado es proporcionado por la combustión parcial del combustible primario (como muestran las reacciones 2.6 y 2.7). Esto

significa que no se requiere de un manejo complejo del calor, lo que resulta en un sistema de diseño simple. Las características anteriores son particularmente atractivas en aplicaciones móviles tales como automóviles y autobuses.

### **2.1.5 Prevención de formación de carbón**

Uno de los puntos más críticos en los sistemas de celdas de combustible es la formación de carbón a partir del combustible. Esto puede ocurrir en varias áreas del sistema. Por ejemplo, los hidrocarburos de la forma  $C_nH_m$  se descompondrán al calentarse en ausencia de aire o vapor (a esta reacción se le llama pirólisis) a temperaturas por encima de los  $650^\circ C$  de la siguiente forma:

(2.8)

Otra fuente de formación de carbón es la disociación del monóxido de carbono.

(2.9)

Esta reacción es catalizada por metales como el níquel, y por lo tanto hay un alto riesgo de que ocurra en los catalizadores del reformador de combustible. Afortunadamente, es fácil reducir el riesgo de formación de carbón añadiendo vapor al combustible antes de ser procesado. El efecto principal de esto es favorecer la reacción 2.4 de intercambio de agua a gas.

El vapor promueve también la reacción de gasificación del carbón:

(2.10)

La forma más dañina de formación de carbón ocurre en los catalizadores usados en el proceso de reformado a vapor, donde el carbón “crece” en forma de filamentos dentro de los catalizadores en cuestión de segundos. Lo anterior conduce al colapso del reformador debido a la contaminación de los catalizadores.

El control del procesamiento del combustible es, como puede entenderse, una parte muy importante de los sistemas de celdas de combustible. Los catalizadores comerciales para el reformado a vapor contienen elementos tales como potasio o molibdeno para reducir el riesgo de formación de carbón.

### **2.1.6 Remoción del monóxido de carbono**

Normalmente, el producto de un reformador de metanol operando a aproximadamente 200 °C contendrá por lo menos 0.1% de monóxido de carbono. Esto es ya satisfactorio para una PAFC, pero es demasiado alto para una PEMFC. Usando gasolina en vez de metanol, el contenido de monóxido de carbono es todavía mayor.

La reacción de intercambio de agua a gas:

$$(2.11)$$

toma lugar al mismo tiempo que la reacción básica de reformado. Sin embargo la termodinámica de la reacción a las temperaturas elevadas de operación del reformador cambia para favorecer la producción de CO. La primera medida a tomar para reducir el nivel de monóxido de carbono es enfriar el gas que sale del reformador (para alcanzar unos 450° C) y hacerlo pasar a través de un reactor donde se lleve a cabo la reacción de intercambio de agua a gas en presencia de un catalizador.

Dependiendo de la composición del producto del reformado, se podría necesitar más de un reactor de intercambio para reducir el monóxido de carbono a un nivel aceptable. Si es necesario, el gas se vuelve a enfriar (hasta alcanzar unos 250° C) antes de hacerlo pasar por un segundo reactor. Para celdas PEM, siempre es necesario una etapa posterior de remoción de monóxido de carbono después de los reactores de intercambio. Lo cual se puede hacer mediante uno de los siguientes métodos:

- En un reactor llamado *reactor de oxidación selectiva*, se añade una pequeña cantidad de aire a la mezcla gaseosa procedente del reactor de intercambio, que luego pasa por un catalizador de metal precioso. Este catalizador absorbe el monóxido de carbono, y allí reacciona con el oxígeno para formar dióxido de carbono. Este proceso necesita ser controlado cuidadosamente, ya que la combinación de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno a temperaturas elevadas en presencia del catalizador podría resultar en una mezcla explosiva. Esto es un problema especialmente en casos donde el flujo del gas es altamente variable, tal como en una PEMFC en un vehículo.
- La *metanización* del monóxido de carbono es una medida para reducir el riesgo de producir mezclas explosivas. La reacción es opuesta al reformado a vapor

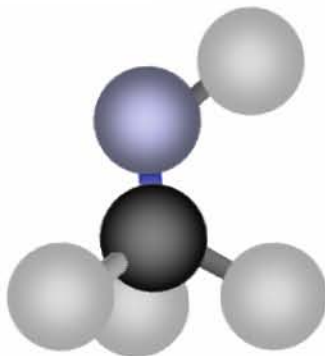
(2.12)

La metanización tiene la desventaja de que consume hidrógeno, sin embargo, las cantidades involucradas son pequeñas. El metano no envenena la celda de combustible, sino que solamente actúa como un diluyente. Gracias al catalizador empleado el contenido de monóxido de carbono a unos 200° C será menor a 10 ppm. El catalizador también asegura que el metanol que pudiera contener la mezcla gaseosa sea convertido a metano e hidrógeno.

- Se puede usar *membranas de paladio-platino* que operan a presión. En el caso ideal, estas membranas sólo son permeables al H<sub>2</sub>. De esta manera es posible separar y purificar el hidrógeno.

## **2.2 METANOL.**

Derivado del gas natural, el metanol es un hidrocarburo, compuesto por carbón, hidrógeno y oxígeno. Su fórmula química es  $\text{CH}_3\text{-OH}$ .



*Figura 2.2.1 Molécula de metanol*

El metanol es un alcohol y es un líquido incoloro, neutro e inflamable. Es miscible con el agua, alcoholes, ésteres y con la mayoría de los solventes orgánicos. Es poco soluble en grasas y aceites.

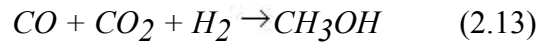
Entre los nombres comunes del metanol se incluyen: alcohol metílico, hidrato metílico e hidróxido metílico.

### **2.2.1 Obtención de Metanol**

Originariamente se producía metanol por destilación de astillas de madera. Esta materia prima condujo a su nombre de alcohol de madera. Este proceso consiste en destilar la madera en ausencia de aire a unos 400 °C formándose gases combustibles ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ), empleados en el calentamiento de hornos; un destilado acuoso que se conoce como ácido piroleñoso y que contiene un 7-9% de ácido acético, 2-3% de metanol y un 0.5% de acetona; un alquitrán de madera, base para la preparación de antisépticos y desinfectantes; y carbón vegetal que queda como residuo en los hornos.

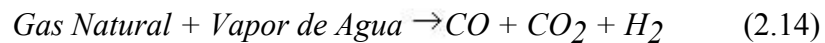


Actualmente, todo el metanol producido mundialmente se sintetiza mediante un proceso catalítico a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción emplea altas temperaturas y presiones, y necesita reactores industriales grandes y complicados.



La reacción se produce a una temperatura de 300-400 °C y a una presión de 200-300 atm. Los catalizadores usados son ZnO o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El gas de síntesis ( $CO + H_2$ ) se puede obtener de distintas formas. Actualmente el proceso más ampliamente usado para la obtención del gas de síntesis es a partir de la combustión parcial del gas natural en presencia de vapor de agua.



En el caso de que la materia prima sea el carbón, el gas de síntesis se puede obtener directamente bajo tierra. Se fracturan los pozos de carbón mediante explosivos, se encienden y se fuerzan aire comprimido y agua. El carbón encendido genera calor y el carbono necesarios, y se produce gas de síntesis. Este proceso se conoce como proceso in situ. Este método no tiene una aplicación industrial difundida.

### 2.2.2 Usos del metanol

#### | Químico intermedio y combustible

Las aplicaciones primarias del metanol son la producción de productos químicos y de aquellos que se utilizan como combustible. En la actualidad se está utilizando cada vez más en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de biodiésel. El metanol se utiliza en la manufactura del formaldehído, del ácido acético y de una variedad de químicos intermedios que forman la base de una gran cantidad de derivados secundarios. Estos

últimos se utilizan en la fabricación de una amplia gama de productos incluyendo enchapado, tableros aglomerados, espumas, resinas y plásticos. El resto de la demanda del metanol está en el sector del combustible, principalmente en la producción de MTBE (éter metil tert-butílico), que se mezcla con gasolina para reducir la cantidad de emisiones nocivas de los vehículos de motor. El metanol también se está utilizando en menor escala como combustible y es útil para las celdas de combustible.

### **2.2.3 Aplicaciones en celdas de combustible**

El metanol está considerado ampliamente como uno de los combustibles más prometedores para aplicaciones de celdas de combustible que están siendo desarrolladas hoy en día para teléfonos celulares, computadoras portátiles y medios de transporte de menor escala como los *scooters*. Varias de sus cualidades distintivas lo convierten en el portador ideal de hidrógeno para vehículos a celdas de combustible del futuro y posiblemente sea capaz de proveer una fuente de energía alternativa para el hogar.

### **2.2.4 Propiedades del metanol**

<b>Peso molecular</b>	32.04 g mol <sup>-1</sup>	<b>Punto de ebullición</b>	760 mm Hg (101.3 kPa)	64.6°C [5] (148.3°F)
<b>Temperatura crítica</b>	512.5K [1] (239°C; 463°F)	<b>Punto de congelamiento</b>		-97.6°C [5] (-143.7°F)
<b>Presión crítica</b>	8.084MPa [5] (78.5 atm)	<b>Presión de vapor Reid</b>		32 kPa [1]
<b>Densidad crítica</b>	0.2715 g cm <sup>-3</sup> [1]	<b>Punto de inflamación</b>	En copa abierta (método TCC)	12.2°C (54.0°F) [10]
<b>Factor de compresibilidad crítica</b>	0.224 [1]		En copa cerrada (método TOC)	15.6°C (60.1°F) [1]
<b>Gravedad específica</b>		<b>Temperatura de autoignición</b>		470°C (878°F) [10]
<i>Líquido</i>		<b>Viscosidad</b>		
(15°/4°C)	0.7960 [3]	<i>Líquido</i>		
(20°/4°C)	0.7915 [3]	-25°C (-13°F)		1.258 mPa s [5]
(25°/4°C)	0.7866 [3]	0°C (32°F)		0.793 mPa s [5]
<i>Vapor</i>	1.11 [3]	25°C (77°F)		0.544 mPa s [5]
<b>Presión de vapor</b>		<i>Vapor</i>		
20°C (68°F)	12.8 kPa [4] (1.856 psia) (96 mm Hg)	25°C (77°F)		9.68 µPa s [1]
25°C (77°F)	16.96 kPa [4] (2.459 psia) (127.2 mm Hg)	127°C (261°F)		13.2 µPa s [5]
<b>Calor latente de vaporización</b>		<b>Tensión de superficie</b>		
25°C (77°F)	37.43 kJ mol <sup>-1</sup> [5] (279.0 cal g <sup>-1</sup> )	20°C (68°F)		22.6 mN m <sup>-1</sup> [2]
64.6°C (148.3°F)	35.21 kJ mol <sup>-1</sup> [5] (262.5 cal g <sup>-1</sup> )	25°C (77°F)		22.07 mN m <sup>-1</sup> [5]
<b>Capacidad de calor a presión constante</b>		<b>Indice refractario</b>		
25°C (77°F) (101.3kPa)		15°C (59°F)		1.33066 [3]
<i>Líquido</i>		20°C (68°F)		1.32840 [1]
	81.08 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [1] (0.604 cal g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) (0.604 Btu lb <sup>-1</sup> °F <sup>-1</sup> )	25°C (77°F)		1.32652 [1]
<i>Vapor</i>	44.06 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [1] (0.328 cal g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) (0.328 Btu lb <sup>-1</sup> °F <sup>-1</sup> )	<b>Conductividad térmica</b>		
<b>Coefficiente de expansión térmica cúbica</b>		<i>Líquido</i>		
20°C	0.00149 per °C [5]	0°C (32°F)		207 mW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [5]
40°C	0.00159 per °C [5]	25°C (77°F)		200. mW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [5]
		<i>Vapor</i>		
		100°C (212°F)		14.07 mW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [5]
		127°C (261°F)		26.2 mW m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [5]
		<b>Calor de combustión</b>		
		Valor de calor superior (HHV)		726.1 kJ mol <sup>-1</sup> [5] (22.7 kJ g <sup>-1</sup> )
		(25°C, 101.325kPa)		
		Valor de calor inferior (LHV)		638.1 kJ mol <sup>-1</sup> [calc] (19.9 kJ g <sup>-1</sup> )
		(25°C, 101.325kPa)		
		<b>Límites de inflamabilidad (en el aire)</b>		Inferior 6.0(v/v)% [3] Superior 36.5(v/v)% [3]

## 2.3 ETANOL

El compuesto químico etanol, o alcohol etílico, es un alcohol que se presenta como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78 °C.

Su fórmula química es CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, principal producto de las bebidas alcohólicas.

### 2.3.1 Destilación

Desde la antigüedad se obtiene el etanol por fermentación anaeróbica de azúcares con levadura en solución acuosa y posterior destilación. La aplicación principal tradicional ha sido la producción de bebidas alcohólicas.

Hoy en día se utilizan tres tipos de materias primas para la producción a gran escala de etanol de origen biológico (*bioetanol*):

- Sustancias con alto contenido de sacarosa
  - caña de azúcar
  - remolacha
  - melazas
  - sorgo dulce
- Sustancias con alto contenido de almidón
  - maíz
  - papa
  - yuca
- Sustancias con alto contenido de celulosa
  - madera
  - residuos agrícolas

El proceso a partir de almidón es más complejo que a partir de sacarosa porque el almidón debe ser hidrolizado previamente para convertirlos en azúcares. A partir de celulosa es aun

más complejo porque primero hay que pretratar la materia vegetal para que la celulosa pueda ser luego atacada por las enzimas hidrolizantes.

Un método de purificación muy utilizado actualmente es la adsorción física mediante tamices moleculares.

El etanol que proviene de los campos de cosechas (bioetanol) se perfila como un recurso energético potencialmente sostenible que puede ofrecer ventajas medioambientales y económicas a largo plazo en contraposición a los combustibles fósiles. Se obtiene fácilmente del azúcar o del almidón en cosechas de maíz y caña de azúcar, por ejemplo. Sin embargo, los actuales métodos de producción de bioetanol utilizan una cantidad significativa de energía comparada al valor de la energía del combustible producido. Por esta razón, no es factible sustituir enteramente el consumo actual de combustibles fósiles por bioetanol.

### **2.3.2 Aplicación**

Además de usarse con fines culinarios (Bebida alcohólica), el etanol se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales y en el sector farmacéutico, como principio activo de algunos medicamentos y cosméticos (es el caso del alcohol antiséptico 70° GL y en la elaboración de ambientadores y perfumes). Es un buen disolvente, puede utilizarse como anticongelante.

Se emplea como combustible industrial y doméstico. En el uso doméstico, se emplea el alcohol de quemar.

El etanol puede utilizarse como combustible para automóviles por sí mismo o también puede mezclarse con gasolina en cantidades variables para reducir el consumo de derivados del petróleo. El combustible resultante se conoce como gasohol (en algunos países, "alconafta"). Dos mezclas comunes son E10 y E85, que contienen el etanol al 10% y al 85%, respectivamente.

Contrariamente a lo que suele creerse, en la combustión, el etanol produce más gases de efecto invernadero que la gasolina. Por cada gigajule (GJ) obtenido del etanol puro al arder,

produce 71,35 kg. de dióxido de carbono. Si se considera la gasolina como octano puro, la producción sería de 67,05 kilogramos por gigajule (GJ): a igualdad de energía producida en la combustión, el etanol produce un 6% más de dióxido de carbono que la gasolina, lo cual puede poner en duda la idea, de que es más ecológico.

## ***2.4 HIDRÓGENO***

El hidrógeno es el elemento químico de número atómico 1 y símbolo H. A temperatura ambiente se lo encuentra como hidrógeno diatómico, un gas inflamable, incoloro e inodoro, y es el elemento químico más ligero y más abundante del Universo, estando las estrellas formadas mayormente por este elemento en estado de plasma durante la mayor parte de sus ciclos.

### **2.4.1 Formas de obtención**

El hidrógeno puede obtenerse de los siguientes métodos:

A partir del agua, mediante desplazamiento: Algunos metales, como el sodio o el potasio, son capaces de desplazar el hidrógeno del agua a la temperatura ambiente. Así, al poner estos en contacto con el agua, se obtiene como resultado el hidróxido del metal correspondiente (que queda disuelto en el agua) y el gas hidrógeno, que se desprende a la atmósfera.

Mediante vapor de agua: Existen algunos metales que si bien no reaccionan con el agua a temperatura ambiente, si lo hacen con vapor de agua a altas temperaturas. Por ejemplo, poniendo en contacto metales como el zinc con vapor de agua a una elevada temperatura, se obtiene el óxido del metal y el desprendimiento de hidrógeno.

A partir de los ácidos, mediante desplazamiento: Los ácidos contienen en sus moléculas átomos de hidrógeno que pueden ser desplazados por ciertos metales. Para ello se pone el metal en contacto con una disolución de ácido, obteniéndose sulfato de metal e hidrógeno.

A partir de hidróxidos solubles: Mediante la reacción que producen ciertos metales con álcalis, puede obtenerse también desprendimiento de hidrógeno.

Mediante gas natural: A partir de los gases de las refinerías de petróleo o del gas natural puede obtenerse hidrógeno si se combinan adecuadamente con vapor de agua y se hacen pasar por un catalizador.

Por electrólisis de agua: Se hace pasar una corriente eléctrica continua a través de agua, en la que previamente se haya disuelto una pequeña cantidad de ácido, álcali o ciertas sales que la haga conductora, se producirá un desprendimiento de gas oxígeno en el ánodo y de gas hidrógeno en el cátodo.

### 2.4.2 Aplicaciones

El hidrógeno reacciona con una gran variedad de elementos no metálicos. Se combina con nitrógeno en presencia de un catalizador formando amoníaco; con azufre formando sulfuro de hidrógeno; con cloro formando cloruro de hidrógeno y con oxígeno para formar agua. Para que se produzca la reacción entre oxígeno e hidrógeno a temperatura ambiente se necesita la presencia de un catalizador como el platino finamente dividido. Si se mezcla con aire u oxígeno y se prende, explota. También se combina con ciertos metales como sodio y litio, formando hidruros. Actúa como agente reductor de óxidos metálicos como el óxido de cobre, extrayendo el oxígeno y dejando el metal en estado puro. El hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos insaturados formando los compuestos saturados correspondientes.

Un vehículo de hidrógeno es un automóvil que utiliza hidrógeno diatómico como su fuente primaria de potencia para la locomoción.

Estos coches utilizan generalmente el hidrógeno en uno de estos dos métodos: combustión o conversión de celda de combustible. En la combustión, se "quema" el hidrógeno en los motores fundamentalmente de la misma forma que en los vehículos tradicionales de gasolina. En la conversión de la celda de combustible, el hidrógeno se convierte en electricidad a través de celdas de combustible que mueven motores eléctricos. Con cualquier método, el subproducto principal del hidrógeno consumido es agua, que adicionalmente puede también mover una micro-turbina.





## **CAPITULO 3**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL.-**

#### **3.1 INTRODUCCIÓN.**

El desarrollo experimental consiste en obtener las características operativas de una celda de metanol directo realizando mediciones de voltaje y amperaje cuando la celda es sometida a una carga variable. Como se menciona en los objetivos esto consistirá en dos experimentos separados, uno en el cual utilizamos una solución de metanol al 3% en agua destilada, propuesta por el fabricante, y otro con una solución de etanol que contenga el equivalente de hidrógeno que la solución de metanol. En el segundo experimento también utilizamos una solución de etanol al 3% en agua destilada para comparar su funcionamiento con el primer experimento.

##### **3.1.1 Características de la celda de combustible**

<b><i>Celda de Metanol "Junior"</i></b>	
Alto*Ancho*Espesor	50*50*40 mm
Peso	60 g
Área de electrodo	4 cm <sup>2</sup>
Potencia generada	10 mW
Voltaje generado	300-500 mV DC
Combustible	3% metanol (en peso)

Es importante mencionar que esta celda debe de contar con un apropiado mantenimiento preventivo para su buen funcionamiento, cuando la celda no esta en operación se requiere llenarla con agua destilada y sellar los agujeros en la parte superior y las ventilas para prevenir que la celda y la membrana se sequen. Como todo aparato la celda de combustible cuenta con una vida útil y se puede deteriorar después de periodos largos sin uso, esta celda

tiene un periodo de 10 meses sin utilizarse. Si no se observa un performance deseado en el funcionamiento de la celda con la solución de metanol, se requiere cargarla con una solución de ácido sulfúrico al 1% por 48 horas y después cargarla otra vez con la solución de metanol.

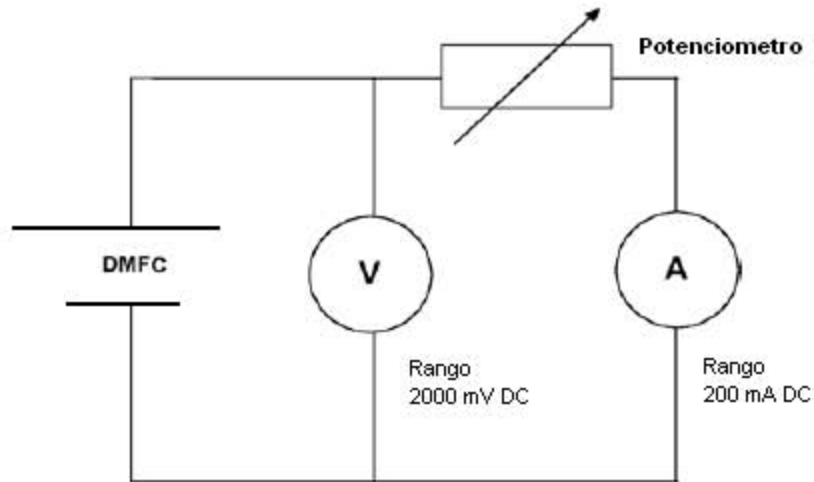
### **3.1.2 Procedimiento para los experimentos**

La potencia de salida producida por una celda de metanol directo DMFC depende de la resistencia de la carga conectada. La resistencia para la potencia óptima puede ser determinada.

El equipo utilizado fue el siguiente:

- 2 multímetros
- 1 celda de metanol directo DMFC
- 1 potenciómetro (1-200  $\Omega$ )
- Cableado

Los experimentos se realizaron mediante el siguiente circuito eléctrico:



*Figura 3.1 Armado para determinar las características voltaje-corriente de la celda de metanol directo DMFC*

### **3.2 PRIMER EXPERIMENTO (METANOL 3%)**

Duración de la prueba: 2 hrs. 15 min.

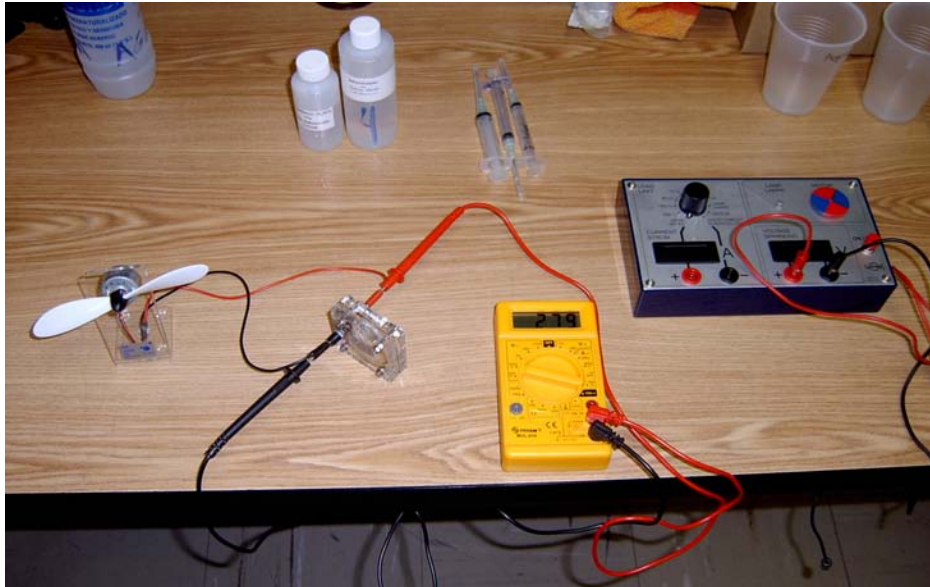
Temperatura de operación: 15 °C

Los pasos realizados en este experimento fueron los siguientes:

1. Cargamos la celda con agua destilada para mantener húmeda la membrana.
2. Drenamos el agua destilada y cargamos la celda con la solución de metanol al 3%. Después de siete minutos observamos que empezaba a producir energía.
3. Ahora conectamos el potenciómetro y comenzamos a registrar valores de voltaje y corriente variando la carga, en lapsos de un minuto entre mediciones. Iniciamos con

la lectura de circuito abierto ( $R=\infty$ ) y proseguimos disminuyendo el valor de la resistencia.

4. Apagamos los equipos, se desconectaron los multimetros y la celda y drenamos el subproducto alojado en la celda. Recargamos con agua destilada y dejamos reposar el equipo.



*Figura 3.2 Circuito armado en el primer experimento*

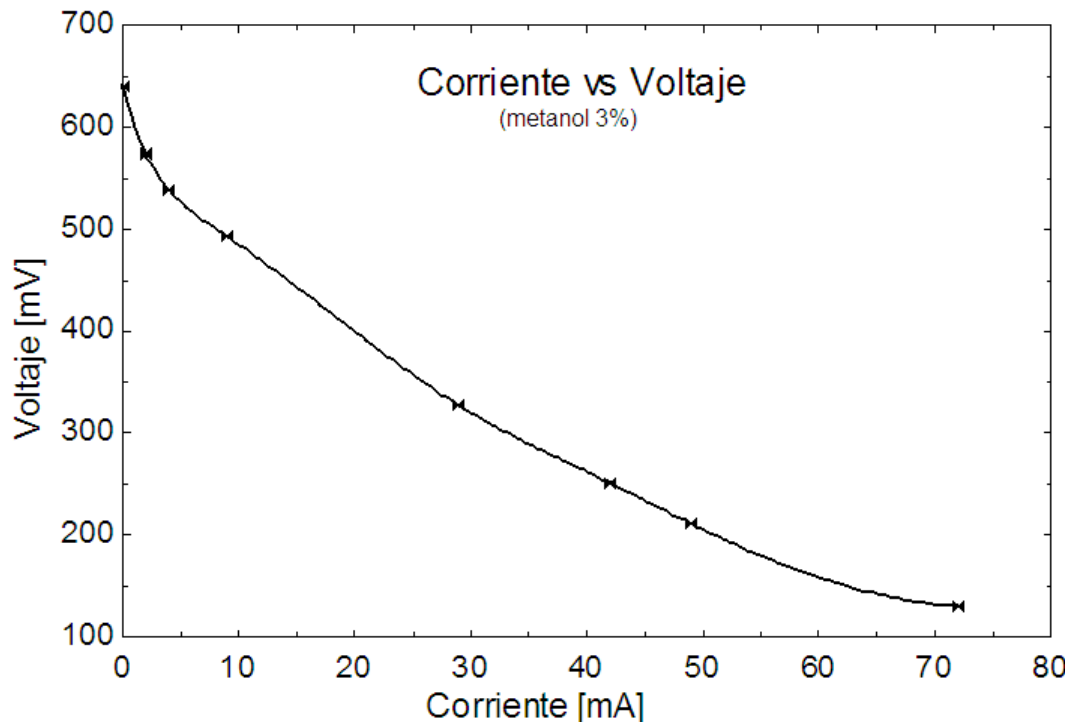
Datos recabados:

<i>Voltaje (mV)</i>	<i>Corriente (mA)</i>	<i>Potencia (mW)</i>	<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>
640	0	0	$\infty$
574	2	1.148	200
539	4	2.156	100
493	9	4.437	50
327	29	9.483	10

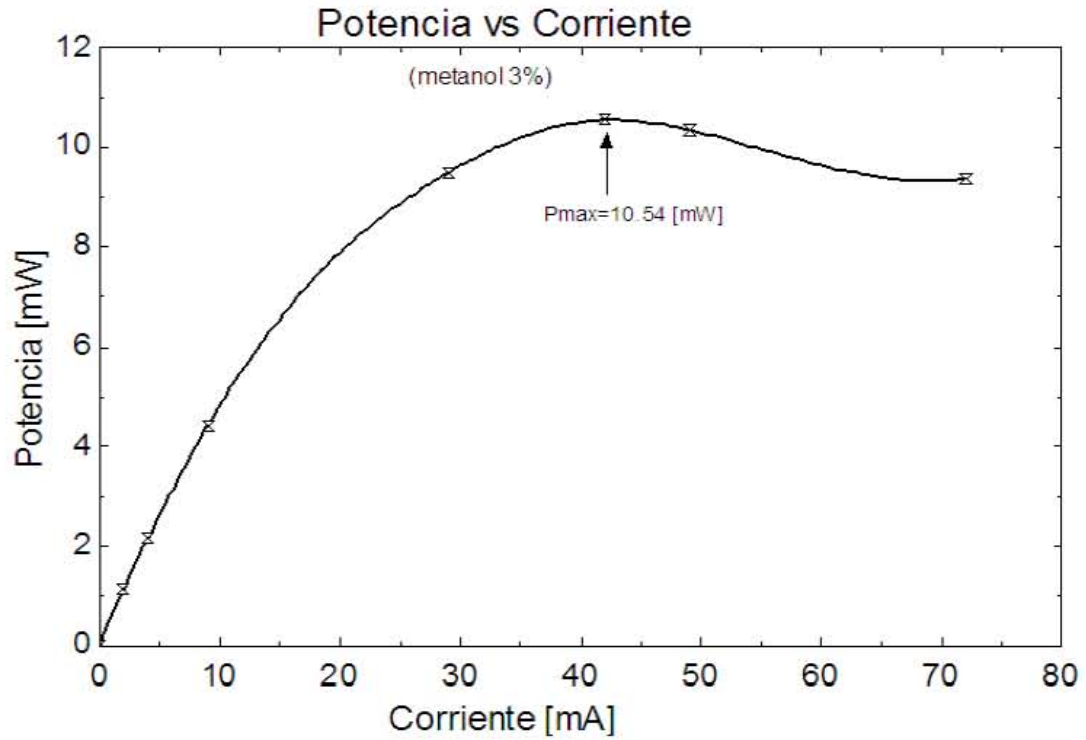
251	42	10.542	5
211	49	10.339	3
130	72	9.36	1

**Tabla 3.2.1** Datos del primer experimento (metanol 3%)

Graficas:



**Grafica 3.2.1** Voltaje vs. Corriente (metanol 3%)



**Grafica 3.2.2** Potencia vs. Corriente (metanol 3%)

### **3.3 SEGUNDO EXPERIMENTO (ETANOL 2%)**

Duración de la prueba: 2 hrs. 45 min.

Temperatura de operación: 20 °C

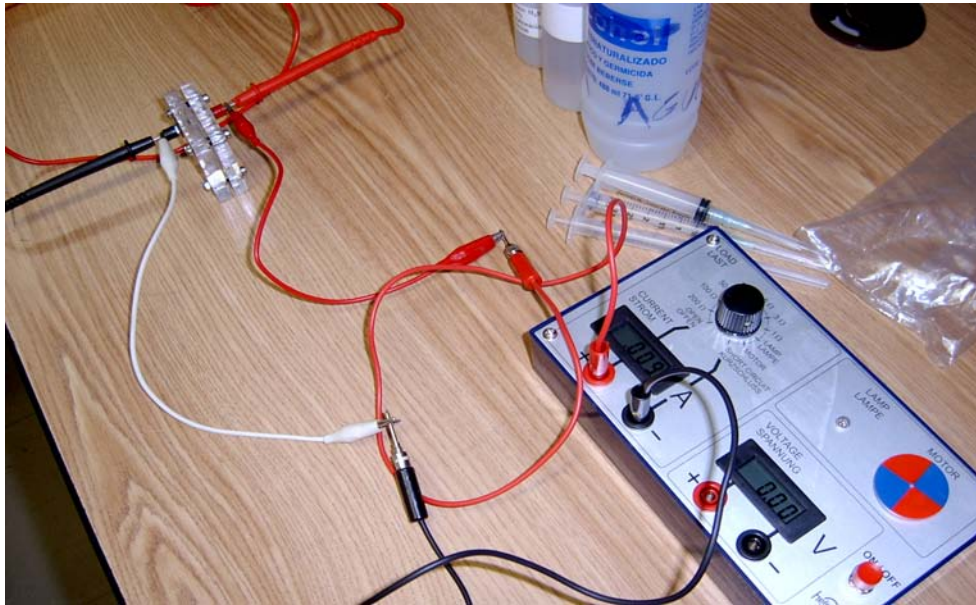
Los pasos realizados en este experimento fueron los siguientes:

1. La celda estaba cargada con agua destilada, pero lo primero que hicimos fue calcular la solución de etanol que contuviera el equivalente de hidrógeno que la solución de metanol al 3%. Para esto hicimos lo siguiente:

Sabemos que la fórmula química del metanol es  $CH_3OH$  y que la del etanol es  $CH_3CH_2OH$ , por lo que el etanol contiene dos átomos de hidrógeno más que el metanol por cada molécula. De lo anterior y por medio de una regla de tres obtuvimos la solución adecuada:

Metanol:	4 átomos * 3%	12 (cte.)
Etanol:	6 átomos*incógnita	12 (cte.)
	Incógnita (%) = 2	

2. Una vez conocida la solución de etanol la hicimos utilizando alcohol desnaturalizado al 96% y agua destilada, por ser el alcohol al 96% calculamos la cantidad necesaria para poder obtener la solución al 2%, que era la que requeríamos. Procedimos a cargar la celda, después de 15 minutos observamos que empezaba a producir energía.
3. Empezamos a registrar valores de voltaje y corriente variando la carga en lapsos de un minuto entre mediciones. Iniciamos con la lectura de circuito abierto ( $R=\infty$ ) y proseguimos disminuyendo el valor de la resistencia.
4. Apagamos los equipos, se desconectaron los multimetros y la celda y drenamos el subproducto alojado en la celda. Recargamos con agua destilada y dejamos reposar el equipo.



**Figura 3.3** Celda de metanol directo y potenciómetro

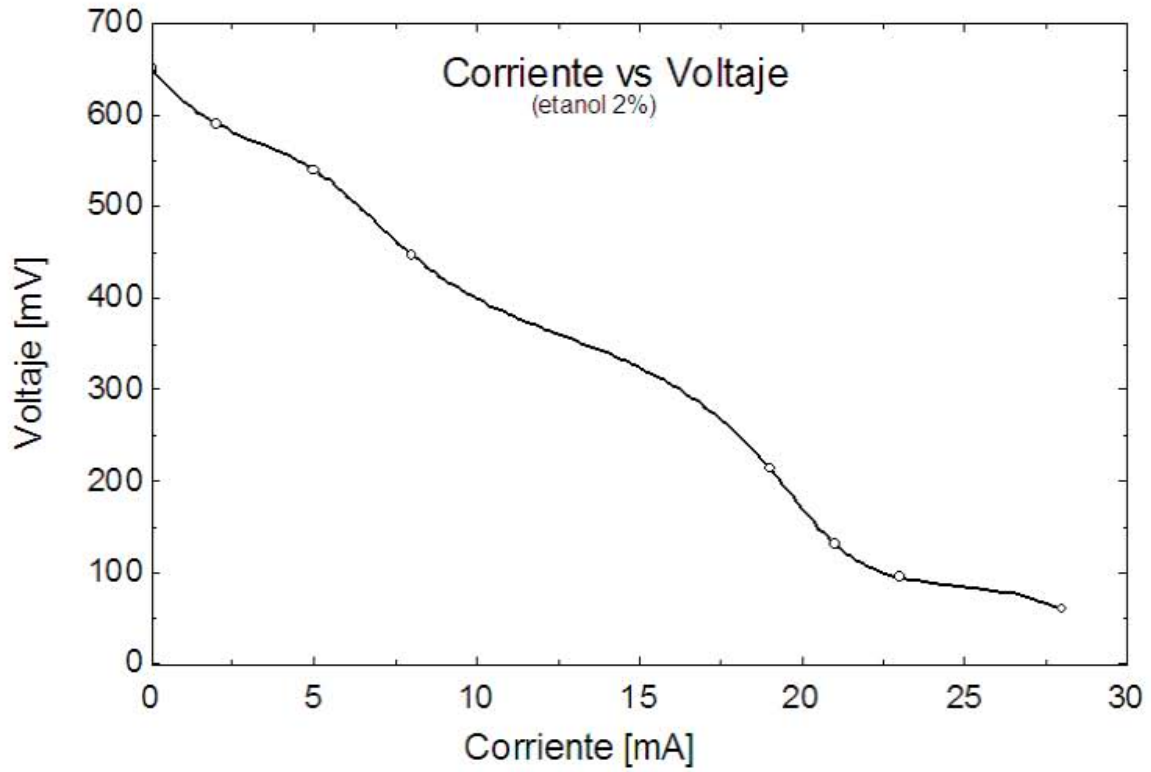
Datos recabados:

<b><i>Voltaje (mV)</i></b>	<b><i>Corriente (mA)</i></b>	<b><i>Potencia (mW)</i></b>	<b><i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i></b>
653	0	0	$\infty$
591	2	1.182	200
541	5	2.705	100
448	8	3.584	50
215	19	4.085	10
132	21	2.772	5
95	23	2.185	3
60	28	1.680	1

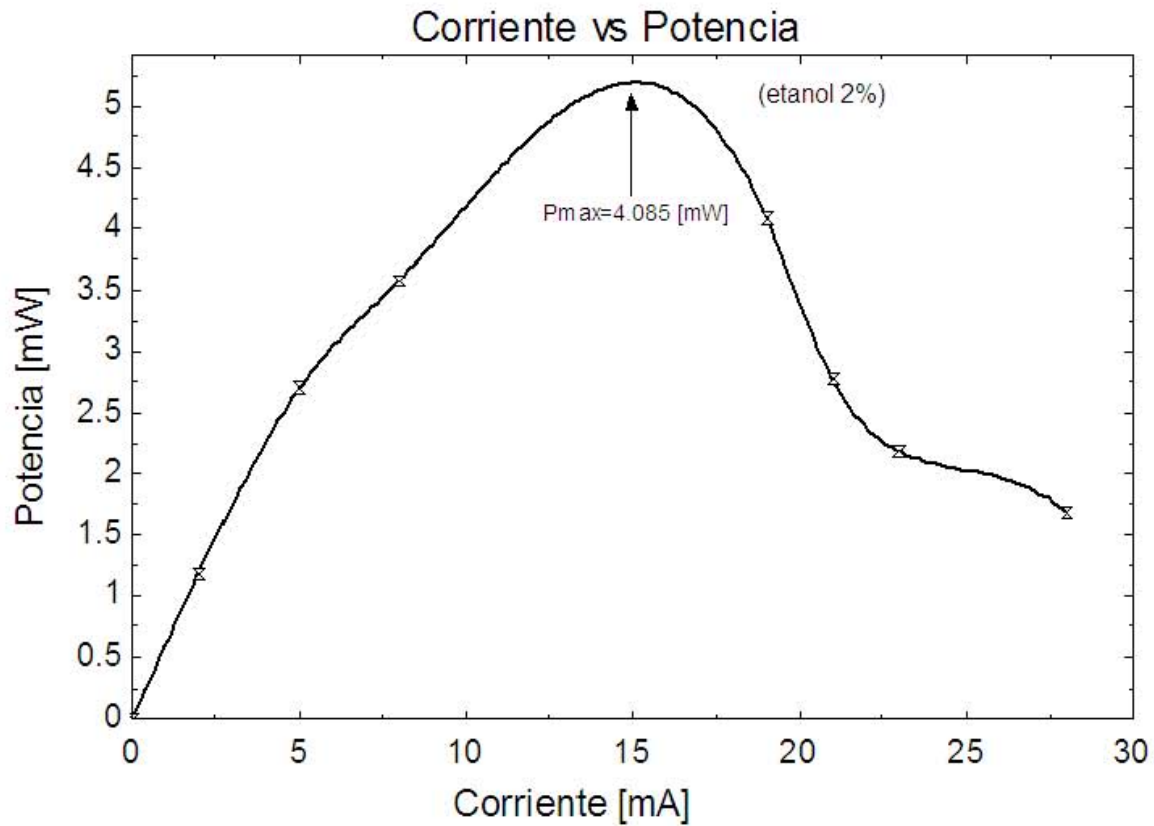


**Tabla 3.3.1** Datos del segundo experimento (etanol 2%)

Graficas:



**Grafica 3.3.1** Voltaje vs. Corriente (etanol 2%)



***Grafica 3.3.2 Potencia vs. Corriente (etanol 2%)***

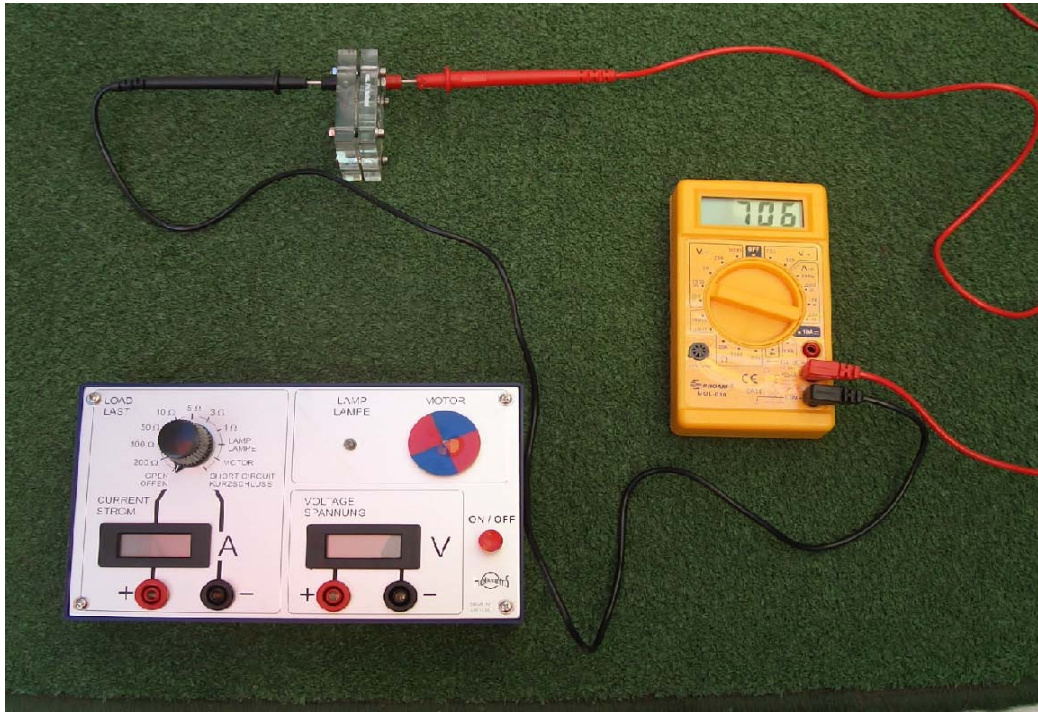
### ***3.4 TERCER EXPERIMENTO (ETANOL 3%)***

Duración de la prueba: 3 hrs. 15 min.

Temperatura de operación: 20 °C

Los pasos realizados en este experimento fueron los siguientes:

1. Para esta prueba decidimos utilizar una solución de etanol al 3% para comparar los resultados con el primer experimento.
2. Procedimos a cargar la celda, después de 4 minutos observamos que empezaba a producir energía.
3. Empezamos a registrar valores de voltaje y corriente variando la carga en lapsos de un minuto entre mediciones. Iniciamos con la lectura de circuito abierto ( $R=\infty$ ) y proseguimos disminuyendo el valor de la resistencia.
4. Apagamos los equipos, se desconectaron los multimetros y la celda y drenamos el subproducto alojado en la celda. Recargamos con agua destilada y dejamos reposar el equipo.



*Figura 3.4 Mediciones del tercer experimento*

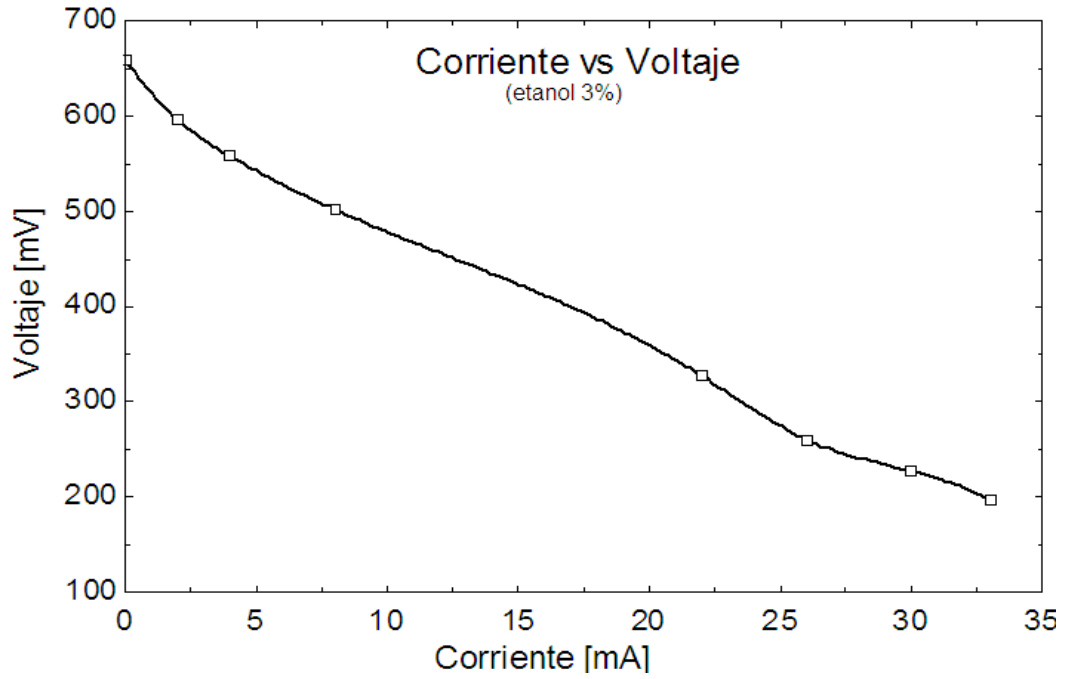
Datos recabados:

<i>Voltaje (mV)</i>	<i>Corriente (mA)</i>	<i>Potencia (mW)</i>	<i>Resistencia (Ω)</i>
660	0	0	∞
596	2	1.192	200
558	4	2.232	100
502	8	4.016	50
327	22	7.194	10
260	26	6.760	5
227	30	6.810	3

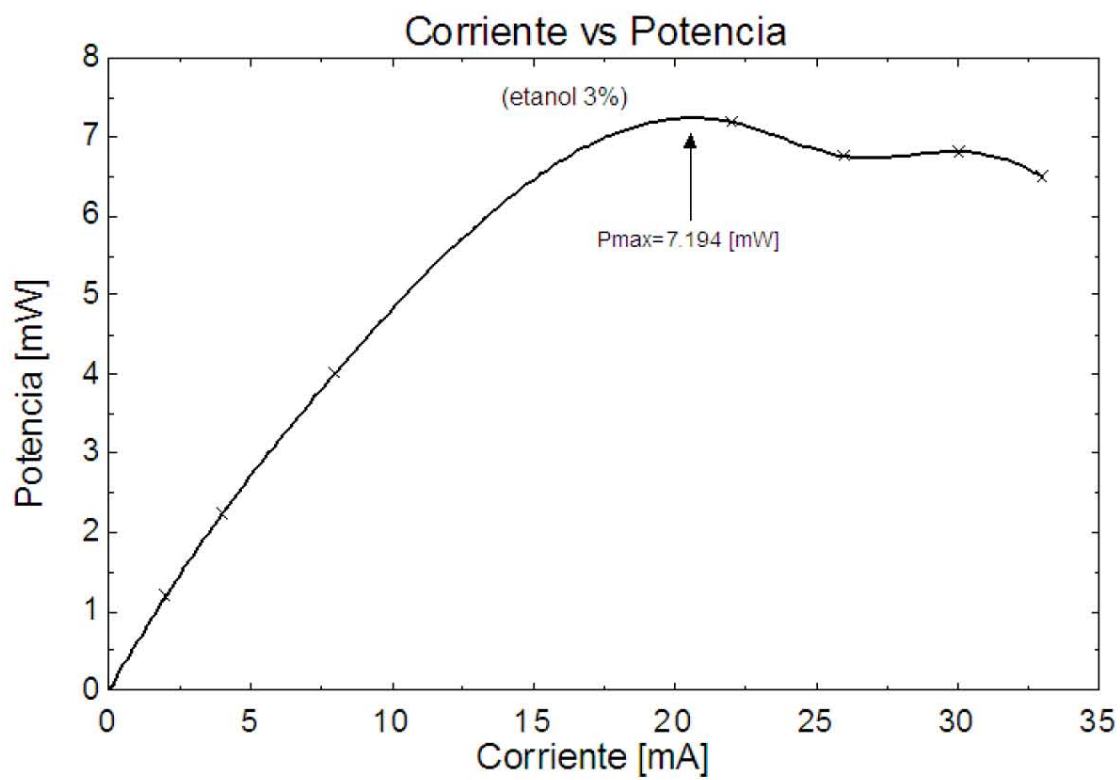
197	36	6.501	1
-----	----	-------	---

**Tabla 3.4.1** Datos del tercer experimento (etanol 3%)

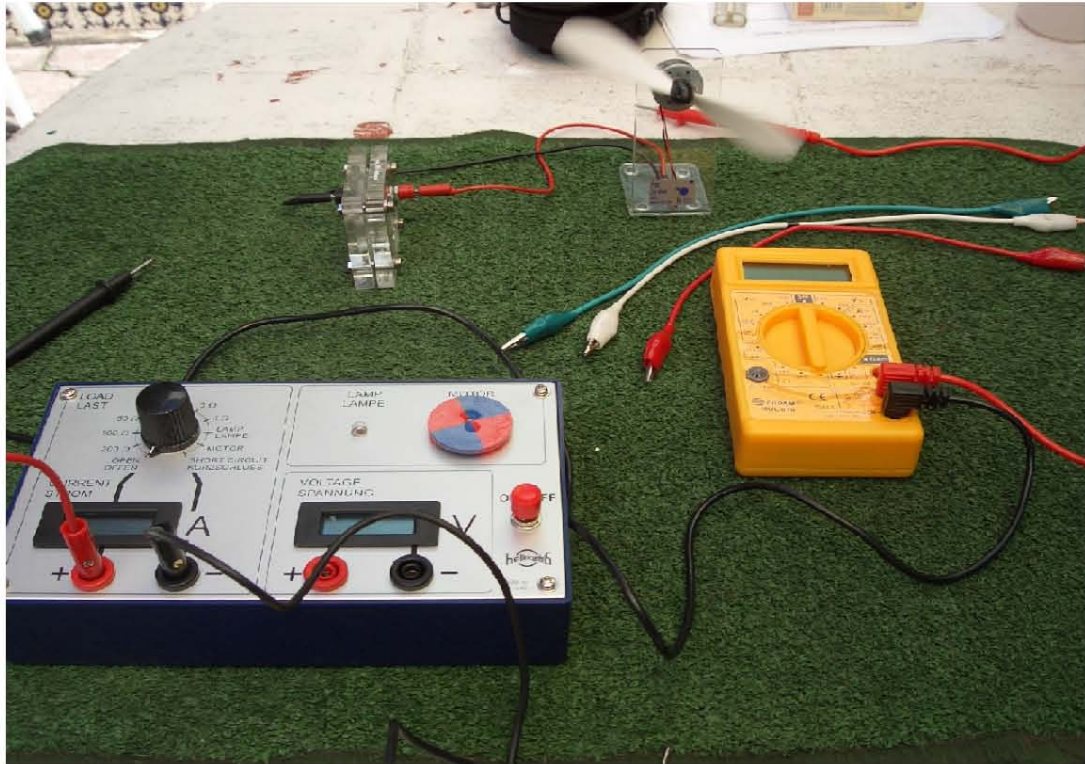
Graficas:



**Grafica 3.4.1** Voltaje vs. Corriente (etanol 3%)



**Grafica 3.4.2** Potencia vs. Corriente (etanol 3%)



*Figura 3.5 Ventilador girando por la acción de la celda de combustible*





## **CAPITULO 4**

### **CONCLUSIONES.-**

- Observando las graficas determinamos que la potencia producida por la celda de combustible depende de la resistencia de la carga aplicada.
- La resistencia de la carga para obtener la potencia óptima se puede determinar observando las curvas obtenidas en los experimentos. Esta varía conforme a la solución utilizada.
- Se comprobó que es factible utilizar etanol en celdas de combustible de metanol directo.
- Técnicamente es factible utilizar etanol, pero al comparar los resultados de las soluciones de metanol y etanol con el mismo contenido de hidrogeno, observamos que la potencia de salida con la solución de etanol fue poco menos del 50% que la producida con la solución de metanol.
- Se puede determinar la solución de etanol con la cual se produzca una potencia similar a la producida con la solución de metanol, ya que al experimentar con una solución de etanol al 3% obtuvimos poco mas del 50% de potencia que con la solución al 2%.
- Al llevarse a cabo la reacción química en la celda cuando utilizamos etanol obtenemos como subproducto una molécula más de dióxido de carbono que al utilizar la solución de metanol. Esto debido a que el etanol contiene un átomo más de carbón que el metanol. La reacción global se observa a continuación:

Desde al punto de vista ambiental, la solución de etanol tiene esta desventaja contra la solución de metanol.

- Al analizar los riesgos existentes al utilizar las dos soluciones observamos que el metanol es riesgoso debido a lo siguiente; El metanol a concentraciones elevadas

puede causar dolor de cabeza, mareo, náusea y muerte. Una exposición aguda puede causar ceguera o pérdida de la visión. Es altamente inflamable y tóxico, a diferencia del etanol, que produce daños sólo si es ingerido. Por lo cual consideramos más factible para el consumidor utilizar soluciones de etanol.

- Comparando los precios de las dos sustancias observamos que varía dependiendo de la región de producción y comercialización, haciendo el comparativo para la región de Norte América obtuvimos lo siguiente; El costo de producción del etanol en EE.UU. ha ido desde los 0.91 a 2.27 USD por galón, estableciéndose para agosto del 2007 entre 2 y 2.25 USD por galón. El precio final del metanol es de 0.93 USD por galón para agosto del mismo año. Con ésta información concluimos que para aplicaciones en gran escala hoy en día las celdas de metanol directo son una importante opción a considerar.
- El etanol es un líquido rico en hidrógeno y tiene una densidad energética de (8.0 kWh/kg) comparada con la del metanol de (6.1 kWh/kg). El etanol puede ser obtenido en grandes cantidades de la biomasa a través de un proceso de fermentación a partir de fuentes renovables como caña de azúcar o maíz.
- Una vez evaluando los pros y contras de ambos líquidos utilizados como portadores de hidrogeno para el funcionamiento de una celda de electrolito de polímero, concluimos lo siguiente:

El etanol es mucho más amigable para el consumidor, sobre todo si se trata de aplicaciones residenciales, personales o de transporte. Este mismo puede ser obtenido a partir de fuentes renovables y en gran escala, Brasil produjo 15 mil millones de litros el año pasado y EE.UU. 13,300 millones de litros. Hoy en día ya son producidas celdas de etanol directo para aplicaciones personales, tales como computadoras o teléfonos celulares y en la Universidad de Ciencias Aplicadas en Offenburg presentaron el primer vehículo impulsado con este tipo de celdas de combustible, produciendo entre 20 y 45 volts dependiendo de la carga. Todo esto debido a las grandes ventajas que presenta el etanol.

Así creemos fielmente en que la generación de energía a través de celdas de etanol es una gran opción para combatir la contaminación ambiental producida por los

combustibles fósiles, así como la dependencia del petróleo. El principal atractivo de un programa de esta naturaleza estribaría en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> comparativamente con los combustibles fósiles. Hay que recordar que los consumidores esperan disponibilidad, calidad y precios competitivos para los combustibles alternativos, esto será sin duda un gran reto para los presentes y futuros ingenieros mexicanos.



## **REFERENCIAS.-**

- *Fuel Cell Systems Explained*. LARMINIE James, DICKS Andrew. John Wiley and Sons.
- *Battery Technology Handbook*. KIEHNE, H.A. 2ª Edición. Marshall Dekker Inc.
- *Power Quality*. SONTIARON, C. CRC Press.
- *Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns*. Umit B. Demirci. Journal of Power Sources.
- *Catalysts for direct ethanol fuel cells*. Ermete Antolini. Journal of Power Sources.
- *Desarrollo y caracterización de catalizadores sintetizados a partir de compuestos carbonílicos y su estudio en la electrooxidación de metanol para aplicaciones de celdas de combustible*. Ocampo Flores, Ana Lilia. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- *Diseño estructural de un stack de celdas de combustible tipo PEM*. Reyes Farias, Martín. Zapatero Jiménez, José Vicente. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- *Desarrollo de materiales electrocatalíticos para celdas de combustible*. Rodríguez Varela, Francisco Javier. Universidad Nacional Autónoma de México.
- *Vehículos eléctricos propulsados por celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones: PEM*. Pérez Guzmán, Noe. Universidad Nacional Autónoma de México. Escuela Nacional de Estudios Profesionales Aragón.
- *Celdas de combustible, tecnología alternativa para la generación de energía eléctrica*. Dueñas García, Rubén Andrés. García Sagrado Olguín, Carlos. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- *Modelado de la aceleración y del rango de un vehículo eléctrico propulsado mediante celdas de combustible*. Díaz Gamboa, Paul Edward. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- *Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities*. Carlos A. Cardona, Oscar J. Sánchez. Bioresource Technology.

- <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/EducationCentre/EducationCentreExternal/EduCentreDisplay/0,1741,FCImages,00.html?id=6#>
- <http://www.dpi.wa.gov.au/ecobus/1723.asp>
- <http://www.kettering.edu/~altfuel/fcpicts.htm>
- <http://www.fuelcells.org/info/fcdev.html>
- <http://www.howstuffworks.com/fuel-cell.htm>
- <http://www.fuel-cell-bus-club.com/index.php?module=pagesetter&func=viewpub&tid=1&pid=2>
- <http://www.arb.ca.gov/msprog/zevprog/fuelcell/fuelcell.htm>
- [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/presidents\\_initiative.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/presidents_initiative.html)
- <http://fuelcellsworks.com/Typesoffuelcells.html#pem>
- <http://www.dtienergy.com/process.html>
- <http://www.methanex.com/products/methanolprice.html>
- <http://www.sagarpa.gob.mx/forma//documentos/ingenio03.htm>