



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACION PARA
CELDAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO EN LA
PLATAFORMA ASPEN PLUS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
P R E S E N T A:
ARTURO ORTEGA DIAZ

MÉXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A mi esposa Silvia

por comprender que nunca es tarde.

AGRADECIMIENTOS.

Al Instituto Mexicano del Petróleo

por el apoyo brindado para la realización de este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

porque ella es una fuente de conocimientos.

A los profesores de la Facultad de Química

por compartir sus conocimientos.

Al Grupo de Exergia del IMP

por su espacio y apoyo brindados.

A la M. en C. Consuelo C. Rendón Caravantes

por su tiempo y consejos ofrecidos en momentos de incertidumbre.

DEDICATORIAS.

Al Dr. Ricardo Rivero Rodríguez

por alentarme a avanzar profesionalmente.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera

que ha infundido en generaciones de estudiantes
el sentido humano del conocimiento.

PRÓLOGO.

Las celdas de combustible, en general, son consideradas como dispositivos de conversión directa de energía, i. e., tienen la característica de convertir la energía química contenida en el combustible, directamente a energía eléctrica y generar un trabajo. Comúnmente la ventaja más citada para las celdas de combustión es la eliminación de la limitación de la eficiencia de Carnot, que junto con las bajas emisiones de contaminación al ambiente, explican el creciente interés en integrarlas a sistemas de generación de potencia. También termodinámicamente son importantes ya que reducen las irreversibilidades inherentes en el proceso de combustión.

Aún cuando por más de un siglo se ha venido desarrollando la tecnología de las celdas de combustión; la configuración más viable de emplearlas en plantas de potencia continúa estudiándose. Por esta razón, es primordial disponer del software que permita analizar energéticamente la integración de celdas de combustible de óxido sólido a diferentes arreglos o configuraciones de sistemas de generación de potencia.

Así que, la simulación es una herramienta útil en la optimización del diseño y que ayuda a determinar el efecto que causa en la potencia generada, el variar algunos parámetros de diseño o de operación con el fin de encontrar las condiciones de operación óptimas.

La simulación puede llevarse a cabo principalmente en los siguientes niveles: el primero es a nivel molecular vía los componentes de la celda; el segundo es a nivel de celda y un paquete de ellas; y por último, a nivel de un sistema de generación de potencia completo.

Este trabajo de tesis se realizó con el apoyo del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la dirección del Dr. Ricardo Rivero Rodríguez, que ejerce como jefe del Grupo de Exergia dentro del Programa de Investigación en Medio Ambiente y Seguridad (PIMAS).

La tesis está constituida de seis capítulos: los dos primeros presentan el historial tecnológico de las celdas de combustible; los siguientes dos capítulos contienen las bases teóricas para el desarrollo del modelo de simulación; el quinto capítulo muestra la aplicación del modelo de simulación a una SOFC, a un paquete de éstas y a un sistema simple para

generación de potencia. En el último capítulo se dan las conclusiones y algunas limitaciones a la funcionalidad del modelo de simulación. Para este trabajo se empleo el simulador de procesos ASPEN Plus, versión 10.2.

Por último, quiero expresar mi más profundo agradecimiento, a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto Mexicano del Petróleo, que me han permitido desarrollarme profesionalmente dentro de sus instalaciones; una como estudiante y la otra como ingeniero.

Arturo Ortega Díaz
mayo del 2004

SIMBOLOGÍA.

A	representa a una fórmula química en la ecuación (3.10).
A_{el}	área superficial del electrodo en contacto con el electrolito, cm^2 .
C_p	calor específico, J/gmol K.
E	voltaje, V.
E^o	voltaje máximo reversible, V.
ex	exergia específica, J/gmol.
F	constante de Faraday, 96487 C/eq.
ΔG	cambio de la energía libre de Gibbs, J/gmol.
$\dot{\Delta G}$	cambio de la energía libre de Gibbs, J/s.
h	entalpia específica, J/gmol.
$\dot{\Delta H}$	cambio de entalpia, J/s.
I	flujo de corriente eléctrica, A.
Irr	exergia degradada o irreversibilidades, J/s.
K	constante de equilibrio.
\dot{N}	flujo másico total, gmol/s.
n	gmol de una especie química .
\dot{n}	flujo másico de una especie química, gmol/s.
n_e	número de electrones involucrados en la reacción de oxidación del combustible.
$\dot{\Delta n}$	gmol/s de una especie química que reaccionan.
p	presión, atm.
p_i	presión parcial de la especie i, atm.
p_o	presión de referencia o del medio ambiente, atm.
\dot{Q}	flujo térmico, J/s.
\dot{S}_{gen}	entropía generada, J/s.
s	entropía específica, J/gmol K.
$\dot{\Delta S}$	cambio de entropía, J/s.
R	constante universal de los gases, 8.314 J/gmol K
R_{el}	resistencia de los electrodos, Ω .
R_i	resistencia del electrolito, Ω .

T	temperatura, K.
T_o	temperatura de referencia o del medio ambiente, K.
U_f	conversión del combustible.
\dot{W}	potencia generada, J/s.
y	fracción mol.
Z	relación de aire suministrado a la celda entre el aire requerido estequiométricamente.

δ	espesor del electrolito, cm.
ξ	extensión o avance de reacción.
Φ	sobrepotencial, V.
η	eficiencia global electroquímica.
μ	potencial químico, J/gmol.
ν	coeficiente estequiométrico.
ρ	resistividad eléctrica, ohm-cm.
ζ	eficiencia exérgica.

Superíndices

o	moles iniciales o condiciones iniciales.
r	referente a la reacción electroquímica.

Subíndices

1,2,3,4	número de corriente o indicación de una sucesión.
A	ánodo.
C	cátodo.
i	corriente de entrada o especie química.
j	corriente de salida.
f	combustible.
max	máximo.
p	productos de reacción o perdido.

real real.
rev reversible.

Abreviaturas.

c. a. corriente alterna.
c. d. corriente directa.
SOFC Solid Oxide Fuel Cell.
SWEC Siemens-Westinghouse Electric Corporation.

Contenido.

	pag.
Prólogo.	i
Simbología.	iii
Capítulo 1 Introducción.	1
1.1 Antecedentes.	
1.2 Desarrollo Tecnológico de las Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC) ^a .	
Capítulo 2 Descripción de las Celdas de Combustible de Oxido Sólido.	10
2.1 Fundamentos de Operación.	
2.2 Materiales de los Componentes de las SOFC.	
2.2.1 Electrolito.	
a) Propiedades del electrolito.	
b) Conductividad en el electrolito de óxido sólido.	
c) Variación de la resistividad en función de la composición de los óxidos.	
2.2.2 Anodo.	
2.2.3 Cátodo.	
2.2.4 Interconector.	
Capítulo 3 Fundamentos Teóricos.	19
3.1 Termodinámica y Electroquímica.	
3.1.1 Consideraciones Termodinámicas.	
3.1.2 Potencial Eléctrico Reversible en una SOFC.	
Capítulo 4 Desarrollo del Modelo Matemático (SOFC).	28
4.1 Descripción del Modelo Matemático.	
4.1.1 Operación isotérmica.	
4.1.2 Operación adiabática.	
4.2 Desarrollo del Modulo de Usuario para la Plataforma ASPEN Plus.	
Capítulo 5 Aplicación del Modulo de Usuario para ASPEN Plus.	38
5.1 Descripción del Paquete con SOFC para generación de potencia eléctrica de 100 kW	
c. a.	
5.1.1 Simulación de la SOFC Empleando la Ecuación de Nernst.	
5.1.2 Simulación de la SOFC Empleando el Módulo de Usuario para ASPEN plus.	

^a Esta abreviatura se utiliza con la finalidad de tener una correspondencia directa con la literatura en inglés: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

- 5.1.3 Determinación de las Características del Paquete con SOFC para Generación de Potencia Eléctrica de 100 kW c. a. en Base a los Resultados de la Simulación en la Sección 5.1.2.
- 5.2 Simulación de la Operación Adiabática del Paquete con SOFC Descrito en la Sección 5.1.
- 5.3 Aplicación del Módulo de Usuario en un Sistema Simple de Generación de Potencia Eléctrica con SOFC.
- 5.4 Limitaciones de la Simulación.

Conclusiones.	55
Referencias.	58
Apéndice A. Resultados Obtenidos de las Simulaciones en ASPEN Plus	61
Apéndice B. Definiciones Electroquímicas y Eléctricas	68

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se trata brevemente la historia de las celdas de combustible, y se mencionan algunos detalles de importancia en el desarrollo de la tecnología de las celdas de combustible de óxido sólido.

1.1 Antecedentes

Con la creciente demanda de energía eléctrica y el uso irracional de las fuentes naturales de energía no renovables, así como la expansión acelerada de la población, han hecho que las últimas cuatro décadas fueran un periodo de transición en el cual había que desarrollar tecnologías más eficientes en la generación, almacenamiento y uso de la energía. Entre una de ellas están las Celdas de Combustible de Oxido Sólido, que integradas a una planta de potencia prometen ser una buena fuente de energías eléctrica y térmica.

Actualmente existen varios libros y artículos que han tratado adecuadamente el desarrollo tecnológico de las celdas de combustible [1, 2, 3], sin embargo vale la pena mencionar algunos hechos históricos del progreso de éstas.

La primer celda de combustible reconocida como tal, fue la construida por William R. Grove (1839), la cual consistía básicamente de dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico (en uno se suministraba hidrógeno, y en el otro, oxígeno), que transformaba la energía química de los reactivos a energía eléctrica (corriente directa). Posteriormente Francis T. Bacon, pionero en la investigación de las celdas de combustible (1932), empezó a desarrollar la tecnología de éstas aplicada a un sistema de generación de potencia eléctrica; utilizando hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. Fue hasta la década de los 70's cuando los países industrializados decidieron apoyar los proyectos de investigación en nuevas fuentes de energía, y por lo tanto, el desarrollo más continuo de la tecnología de las celdas de combustible, incluyendo el uso directo de combustibles orgánicos, tales como el gas natural, el metanol y el coque. En realidad, la literatura muestra que fue en los 1980s cuando se incrementa el número de artículos publicados con el tema de celdas de combustible.

Debido al impulso que se le dio a estas nuevas tecnologías en la última década del siglo XX, los análisis a los sistemas de conversión de energía resultaron más complejos, y desde su diseño se tenían que considerar los siguientes aspectos: la máxima eficiencia, viabilidad económica y el impacto ambiental. Esto vino a ensalzar el ímpetu en la investigación y la tecnología de las celdas de combustible, ya que, en principio se trata de dispositivos de conversión directa y continua de la energía química a trabajo, mediante un proceso isotérmico que involucra invariablemente un sistema de electrodo-electrolito. A diferencia de una batería, una celda de combustible no se descarga o requiere recargarse, siempre y cuando el combustible y el oxidante se suministren continuamente a los electrodos. La eficiencia teórica no está limitada por el ciclo de Carnot, como sucede en la generación de potencia eléctrica, utilizando energía térmica (máquinas térmicas). Una celda de combustible genera normalmente voltaje de 0.5 a 1.0 volt, y la corriente eléctrica está en función del tamaño de la misma, además puede conectarse en serie y paralelo con otras celdas para obtener el voltaje y corriente deseados. El funcionamiento sin ruido, la modularidad y el uso de algunos combustibles, así como el rango de diferentes cargas, han contribuido a que un sistema de celdas de combustible resulte atractivo para las aplicaciones industriales. Anteriormente se mencionó que es un proceso electroquímico y no de combustión, entonces se tienen bajos niveles de emisión de NOx, CO e hidrocarburos a la atmósfera; por otro lado, el contenido de azufre en la corriente del combustible (gas natural u otros) alimentado al sistema de generación de potencia debe reducirse para alargar la vida útil de las celdas de combustible. Con el diseño modular la eficiencia se mantiene relativamente constante en un amplio rango de carga y es independiente del tamaño: unidades pequeñas pueden operar tan eficientemente como las grandes.

Como resultado de la gran cantidad de trabajos realizados y antes de mencionar la clasificación de las celdas de combustible, es necesario hacer una breve descripción del funcionamiento básico de éstas.

El principio de operación de una celda de combustible es similar al de una celda galvánica, básicamente construida de dos electrodos en contacto con un electrolito, que interconectados externamente por un circuito inducen espontáneamente una reacción química en la celda, generando un diferencial de potencial eléctrico y un flujo de corriente eléctrica entre los electrodos. Para ilustrar lo anterior, la Figura. 1.1 muestra el proceso que ocurre en una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno con un electrolito ácido. La molécula de

hidrógeno llega a la superficie del ánodo (polaridad negativa) donde es absorbida y se efectúa su oxidación produciendo los iones H^+ , con la liberación de electrones hacia el circuito externo, por el cual pasan realizando un trabajo útil y llegan hasta el cátodo en donde reaccionan con las moléculas de oxígeno absorbidas. Los iones de hidrógeno se transportan a través del electrolito (manteniendo el flujo de corriente eléctrica) y reaccionan con el oxígeno para formar las moléculas de agua, como se ilustra a continuación:

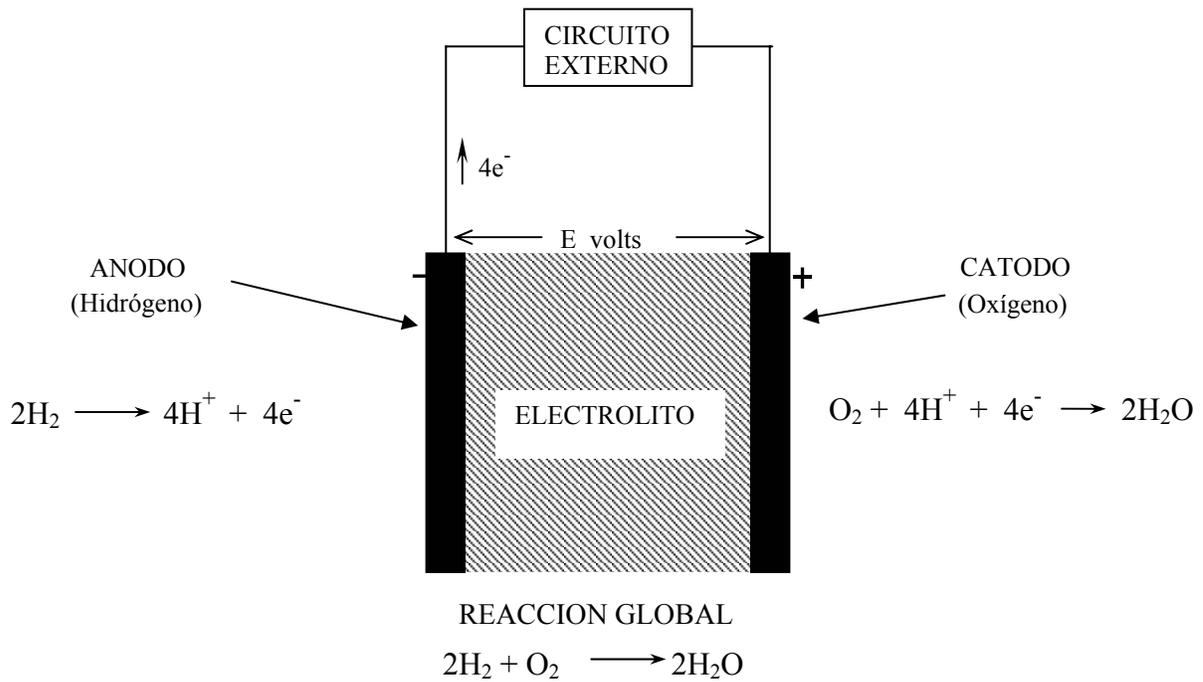


Figura 1.1. Diagrama de una celda de hidrógeno-oxígeno.

La reacción global corresponde a la combustión directa del hidrógeno, y teóricamente la energía disponible puede transformarse totalmente en trabajo, pero prácticamente esto no es posible, como se documentará más adelante en la sección 2.3.

Los materiales de los electrodos generalmente están hechos de metal sólido poroso. Los electrolitos pueden ser de diversos materiales: a temperaturas bajas se usan soluciones acuosas ácidas o básicas; así como membranas de polímero sólido. A temperaturas altas se utilizan sales fundidas ó membranas cerámicas. Las celdas de combustible están actualmente clasificadas de acuerdo al material utilizado como electrolito y su temperatura de operación.

Tabla 1.1 Clasificación de las celdas de combustible .

Tipo de Celda de Combustible	Abreviatura *	Temperatura de Operación (°C)
Oxido Sólido	SOFC	800 – 1000
Carbonato Fundido	MCFC	600 - 800
Acido Fosfórico	PAFC	180 – 210
Polímero Sólido	SPFC	80 - 100
Alcalina	AFC	50 - 80

* éstas corresponden a las abreviaturas empleadas en el idioma inglés, i. e.: Solid Oxide Fuel Cell, Molten Carbonate Fuel Cell, Phosphoric Acid Fuel Cell, Solid Polymer Fuel Cell y Alkaline Fuel Cell. Estas abreviaturas serán utilizadas en este trabajo.

Como puede observarse en la clasificación anterior, la temperatura de operación puede ser tan baja como 50 °C (AFC) y tan alta como 1000 °C (SOFC). Por otro lado el rango de la presión de operación puede ser desde 1 a 7 atmósferas con combustibles como el gas natural, nafta, hidrógeno y monóxido de carbono. Esto da la oportunidad de que las celdas de combustible pueden ser empleadas en sistemas de generación de potencia fijos, en los cuales las MCFC y las SOFC tienen ventajas sobre las otras, ya que el calor generado puede aprovecharse , e. g., cogeneración; o móviles, donde se requieren bajas temperaturas de operación, para las cuales las AFC y las PAFC son las más adecuadas. En el transporte, el tipo de celda actualmente en auge, es la que utiliza directamente el metanol como combustible y opera a temperaturas bajas (50 -100 °C).

Los párrafos anteriores son sólo una sinopsis de las características principales de las celdas de combustible, sin embargo una buena fuente de los artículos publicados hasta el año 2000 en la Sociedad de Electroquímica puede consultarse en la referencia [4].

Un sistema básico para generar potencia eléctrica consiste de un proceso de combustión en el interior de una caldera en la cual se produce vapor de agua a alta presión, que se utiliza

en una turbina de vapor para generar la electricidad. Desde el punto de vista de energía, se puede decir que es un proceso en el que se involucra la conversión de la exergía química del combustible a exergía térmica contenida en los gases de combustión, la cual es transferida al vapor generado convirtiéndose en exergía mecánica y térmica. Finalmente ésta se transforma en electricidad mediante la turbina de vapor, como se muestra en la Figura 1.2. La eficiencia máxima de este sistema está establecida por la segunda ley de la termodinámica, y aún cuando es baja, prácticamente no es posible lograrla. [5,6]. Como se sabe, la etapa de combustión involucra la mayor cantidad de exergía degradada y tiene sus limitaciones basadas en la termodinámica.

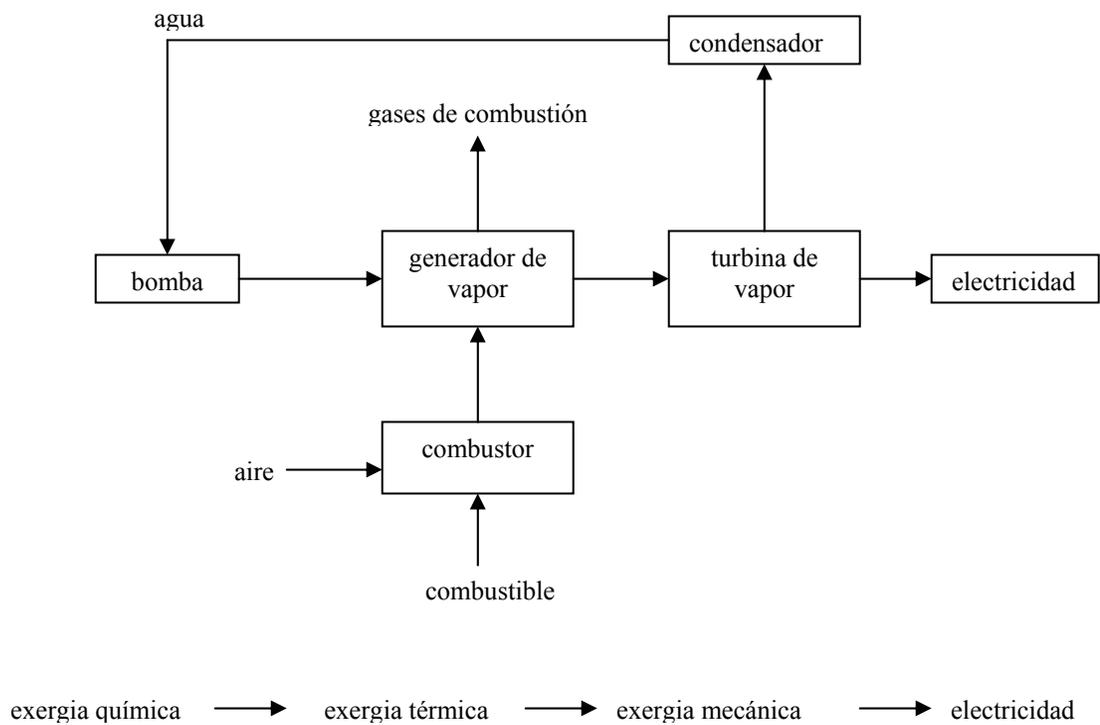


Figura 1.2. Sistema de generación de potencia eléctrica con turbina de vapor.

Anteriormente se mencionó que una celda de combustible es un dispositivo de conversión directa de exergía química a electricidad (sin combustión), esto las volvió muy atractivas para constituir un sistema de generación de potencia, que en una descripción muy simple estaría formado por: un procesamiento del combustible para producir una corriente rica en hidrógeno a partir de un combustible primario; una sección de potencia (celda de combustible) que

convierte la energía química a eléctrica (c. d.); y un acondicionador de potencia para transformar la corriente directa a alterna (ver Figura 1.3).

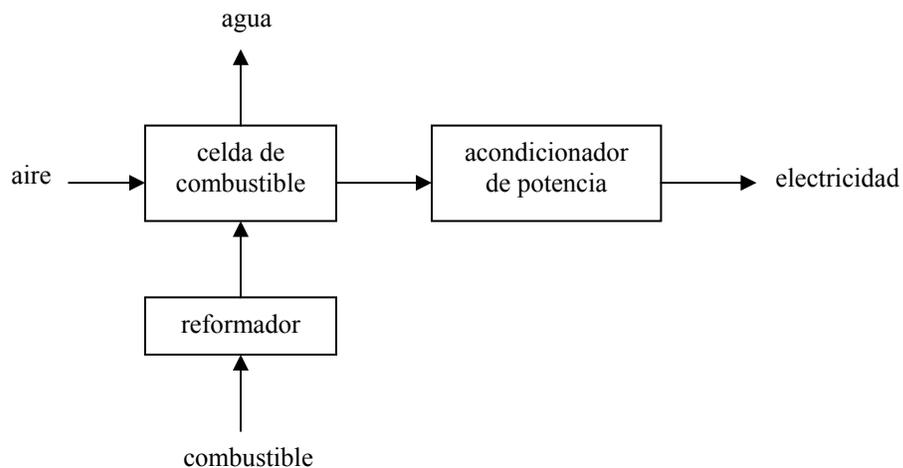


Figura 1.3 Sistema de generación de potencia con celda de combustible.

A continuación se indican las eficiencias exérgicas reportadas para tres sistemas de generación de potencia empleados actualmente [7].

	Eficiencia (%)
1. Turbinas de gas	35
2. Ciclo combinado (Turbinas de gas y vapor)	55
3. Celdas de combustible	60

Los fabricantes de estos tres sistemas tienen estimado incrementar estas eficiencias; e. g., para el caso de las SOFCs se pretende alcanzar el 70% de eficiencia, pero desafortunadamente tienen la desventaja de que su costo es alto comparado con los otros dos sistemas. Sin embargo, debido al avance acelerado de la ciencia de los materiales las SOFCs pronto serán ampliamente empleadas en la generación de potencia.

1.2. Desarrollo Tecnológico de las Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC).

El primero en utilizar un conductor iónico sólido fue W. Nerst a fines del siglo XIX, que basado en sus investigaciones concluyó que la alta resistividad de un óxido sólido puro podía disminuirse apreciablemente con la adición de ciertos óxidos. Esta mezcla tenía la característica de un incremento notable en la conductividad iónica, asociada con un aumento en la temperatura de la celda. Dos mezclas de óxidos mostraron los mejores resultados y consistían principalmente de circonia (ZrO_2) con pequeñas cantidades de itria (Y_2O_3) ó ceria (CeO_2); La mezcla que finalmente utilizó Nernst tenía la proporción de 85% en peso de ZrO_2 y 15 % de Y_2O_3 [8,9]. Fue hasta 1935 cuando W. Schottky trató el problema de los electrolitos sólidos desde un punto de vista teórico; y dos años después E. Bauer y H. Preis aplicaron las ideas de Schottky para construir la primera SOFC. Esto marcó el inicio de una nueva tecnología para la aplicación de las celdas galvánicas con electrolitos sólidos como conductores de iones a altas temperaturas (800-1000 °C) con una interfase de electrodo-electrolito mecánicamente estable.

Posteriormente muchos investigadores contribuyeron con datos experimentales referentes a las propiedades físicas y químicas de los materiales cerámicos empleados como electrolitos. C. Wagner (1943) formuló la movilidad de los iones de oxígeno en las estructuras cristalinas de soluciones de óxidos sólidos tales como $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ y $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$. J. L. Weininger y P. D. Zeman (1954) llevaron a cabo mediciones cuantitativas de la conductividad iónica del electrolito en función de la temperatura, el flujo de corriente y la solución utilizada. Después de un tanto más de investigaciones J. Weissbart y R. Ruka (1961) trabajan en un proyecto sobre SFOCs para Westinghouse Elec. Corp., la cual resultaría ser líder en esta tecnología hasta hoy en día [10]. A partir de esta fecha se ha tenido un buen progreso: por un lado se establecen los fundamentos teóricos, y por el otro, el avance tecnológico de los materiales cerámicos permite analizar diversos diseños, geometrías y capacidades (potencia) de las SOFCs; principalmente constituidas con el electrolito de circonia estabilizada. Algunos diseños han trabajado satisfactoriamente hasta 18000 h, mostrando su versatilidad de funcionar por periodos de tiempo largos con variaciones en las condiciones de operación y con poca degradación.

En la actualidad las SOFCs son un área de investigación activa en algunas universidades e institutos gubernamentales de los países industrializados; y ha sido tal su avance tecnológico que se organizan mundialmente conferencias y simposios. The Electrochemical Society

organiza cada dos años desde 1989 el Simposio Internacional sobre Celdas de Combustible de Oxido Sólido, en el cual se desarrollan temas para éstas como: diseño, modelado matemático, materiales de construcción, experimentación, aplicaciones industriales y comercialización.

Debido a los requerimientos de energía en la industria y plantas de refinación de petróleo entre otras, la SOFC presenta algunas ventajas distintivas con respecto a los otros tipos de celdas de combustible, e.g.; no involucra líquidos, se eliminan los problemas de corrosión, el electrolito es estable y funcionan a temperaturas mayores de 800 °C, mejorando la cinética de reacción y permitiendo la reformación de los hidrocarburos (combustible) en el interior de la celda, debido a la generación de vapor de agua en el ánodo. Como consecuencia de la alta temperatura ha surgido el reto de reducir ésta hasta 500 °C utilizando conductores iónicos sustitutos de la circonia estabilizada (YSZ), e. g., ceria (CeO) . A temperaturas más bajas es posible utilizar el acero inoxidable en los paquetes de celdas, lo cual reduciría apreciablemente el costo, y por el lado de la electroquímica nos reduciría las pérdidas de potencial eléctrico debido a la resistencia ohmica en el electrolito.

El empleo de materiales cerámicos en las SOFCs ha forjado un reto tecnológico, que ha llevado a investigar porfiadamente las propiedades físicas y químicas, así como los procesos de fabricación de los materiales utilizados para el electrolito, el ánodo, el cátodo, el interconector y componentes que conforman el paquete de celdas; tema que se verá en la sección 2.2.

A.J. Appleby [1] presentó en 1996 el estado del desarrollo tecnológico de las SOFCs, principalmente en tres países: EUA, Alemania y Japón que han llevado la batuta desde entonces, sin embargo, países como Noruega, Suecia y los países bajos se han involucrado porfiadamente en esta tecnología logrando avances considerables en el modelado matemático y experimental.

Como ejemplo de la evolución de las SOFCs, en 1980 The Westinghouse Electric Company (E.U.A.) construye la primera SOFC tubular que facilita la fabricación e interconexión de las celdas para formar paquetes de éstas. La celda tenía 17 mm de diámetro y 300 mm de largo que producía 10 W por tubo a 0.65 V y 0.15 A/cm². Para 1990 las celdas tenían un diámetro de 14 mm y una longitud de 500 mm, con una longitud activa de 360 mm, y fueron probadas individualmente y en módulos de 3 KW durante 5,500 h. Posteriormente en

1993, la longitud de la celda tubular aumentó a 1000 mm y se empleo en un módulo de 100 KW por mas de 18,000 h.

Más recientemente Siemens Westinghouse diseñó e instaló un sistema de generación de potencia (100KW) a fines de 1997 en Holanda, constituido de 1152 celdas (22 mm de diámetro y 1500 mm de longitud activa). Éste sistema funcionó por casi 10,000h a una atmósfera de presión con una eficiencia del 46%, produciendo adicionalmente 85KW de agua caliente, que fue utilizada en el sistema de calentamiento del distrito local.

Para mediados del año 2000, Siemens Westinghouse tenía ya programado poner en operación un sistema híbrido de SOFC/turbina de gas, que trabajaría a una presión de 3.5 atm con una potencia de 250 KW. Este sistema con 1152 celdas (cada una con un diámetro de 22mm y 1500 mm de longitud) produciría aproximadamente 200 KW de potencia, y la turbina de gas produciría casi 50 KW. La eficiencia esperada sería aproximadamente de 57% (basada en el poder calorífico inferior del gas natural). Con sistemas como éste, se presume alcanzar eficiencias arriba del 70%; siendo confiables y silenciosos en su operación, con baja emisión de contaminantes y ahorro de combustible [11].

CAPÍTULO 2

DESCRIPCIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

El propósito de este capítulo es dar los fundamentos en los que se basa la operación de las SOFCs y mencionar las propiedades químicas y físicas de los materiales empleados para su construcción.

2.1 Fundamentos de Operación.

Las celdas de combustible de óxido sólido están constituidas principalmente de dos electrodos porosos (el ánodo y el cátodo) separados por un electrolito sólido conductor de los iones óxido. Por la cámara del cátodo se suministra el oxígeno (aire) que reacciona con los electrones provenientes del circuito externo para formar los iones óxido (O^{2-}), los cuales viajan hacia el ánodo a través del electrolito. En el ánodo se lleva a cabo la reacción de los iones óxido con el H_2 o CO contenidos en el combustible, para formar H_2O o CO_2 , liberando electrones hacia el circuito externo.

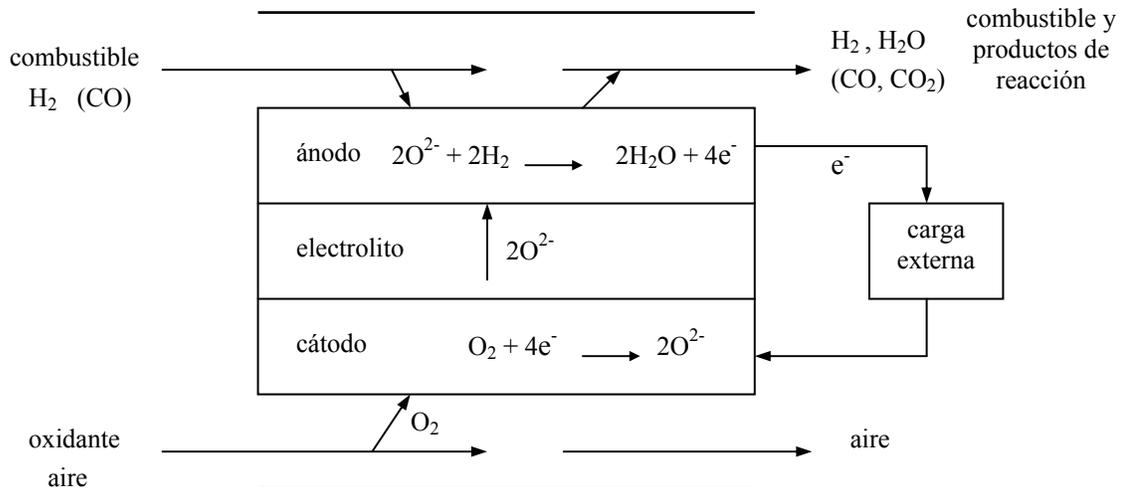


Fig. 2.1 Funcionamiento básico de una SOFC

Como los electrones de las moléculas del hidrógeno no se transfieren directamente a las del oxígeno, sino que pasan primero por el circuito externo, parte de la energía liberada se transforma en energía eléctrica en la carga externa.

En una SOFC las dos reacciones de media celda se llevan a cabo en las superficies de los electrodos separados por el electrolito.



Como resultado de las reacciones se genera una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos produciendo un flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo, esto continúa mientras se mantiene el suministro de combustible y oxidante, pero el exceso de electrones en el cátodo debe equilibrarse con el transporte de iones negativos de cátodo al ánodo. No toda la energía química que entra a la SOFC se transforma en potencia eléctrica, sino que parte de ella se convierte en energía calorífica a alta temperatura y puede ser utilizada en un sistema de cogeneración.

Antes de tratar el tema de los materiales, es importante mencionar que las SOFCs han sido desarrolladas principalmente en dos configuraciones geométricas: la tubular y la plana; para estas dos los materiales son muy similares. Ver las figuras 2.2 y 2.3.

Aún cuando la geometría tubular ha progresado bastante, su resistencia eléctrica es alta, la potencia específica generada (W/cm^2) es baja y el costo de producción es alto. Potencias específicas de 0.25 a 0.3 W/cm^2 hacen adecuadas a las SOFCs sólo para sistemas de generación de potencia fijos; en cambio la geometría plana, es capaz de alcanzar potencias específicas hasta casi de 2.0 W/cm^2 .

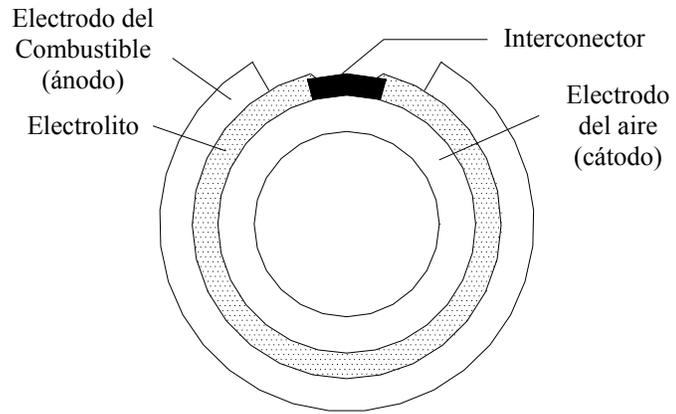


Figura 2.2 Diseño tubular de una SOFC

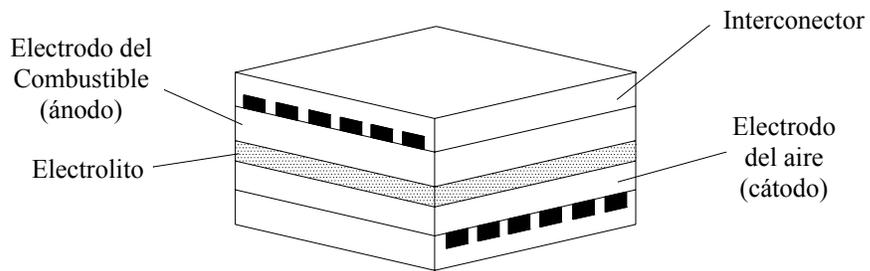


Figura 2.3 Diseño plano de una SOFC

2.2 Materiales de los Componentes de las SOFCs.

En Las secciones anteriores se dijo que los principales componentes de una SOFC son el electrolito, el ánodo, el cátodo y el interconector; cada uno de éstos tiene una función definida en la celda y debe cumplir con ciertos requerimientos, e.g., la estabilidad física y química en ambientes oxidantes y reductores, compatibilidad química con los otros componentes, coeficientes de expansión térmica comparativamente iguales para evitar separaciones o fracturas durante la fabricación u operación, y la conductividad debe ser similarmente buena para cada componente. En particular el electrolito y el interconector deben ser impermeables para evitar el mezclado de los gases, mientras que el ánodo y el cátodo deben ser porosos para permitir el transporte del gas a los sitios de reacción.

Cualquier gas capaz de experimentar oxidación o reducción electroquímica puede usarse como combustible u oxidante. Sin embargo, el hidrógeno es el combustible más comúnmente utilizado debido a su alta reactividad electroquímica, además de que puede obtenerse de hidrocarburos, coque o alcoholes. El oxígeno que puede obtenerse del aire es el oxidante más común.

La investigación de los materiales ha progresado de tal forma, que no sólo se busca su funcionalidad estructural, sino también la electrónica; ésta induce el estudio del estado sólido iónico a la búsqueda de la funcionalidad química, la cual implica la habilidad de transportar las especies químicas y participar activamente en las reacciones químicas que se efectúan en las superficies de estos materiales estudiados. Estos permitirán el uso de algunos métodos más eficientes y menos contaminantes para producir energía, empleando las fuentes naturales de hidrocarburos, y además deben incluir propiedades tales como la actividad catalítica y la conductividad iónica y electrónica [8, 9, 12 y 13].

En la actualidad las SOFCs pueden clasificarse en dos tipos: aquellas basadas en los conductores del ion óxido y las de conductores del protón. La diferencia entre estos dos tipos reside en que lado de la celda se produce el agua. Si es en el lado del combustible se emplea conductor del ion óxido, Fig. 2.1; del lado del oxidante conductor del protón. El monóxido de carbono puede ser utilizado como combustible en celdas con conductores del ion oxígeno, pero no en los conductores del ion hidrógeno.

2.2.1 Electrolito.

Las SOFCs más avanzadas son las que se basan en el electrolito de itria-circonia estabilizada como conductor del ion óxido y tiene la estabilidad deseada en atmósferas oxidantes o reductoras. A temperatura ambiente, la circonia tiene una estructura cristalina monoclinica. La estructura monoclinica cambia a la forma tetragonal arriba de 1170 °C y a la estructura cúbica del tipo fluorita arriba de 2370 °C. La fase cúbica existe hasta el punto de fusión 2680 °C. Sin embargo, la adición de ciertos óxidos aliovalentes estabiliza la estructura cúbica de la ZrO₂ desde la temperatura ambiente a su punto de fusión, y al mismo tiempo incrementa su concentración de vacantes de oxígeno. Esto intensifica la conductividad iónica y lleva a un rango más amplio de presión parcial del oxígeno (1 a 10⁻¹⁸ atm), al cual el electrolito se expone durante el funcionamiento de la celda. Los óxidos utilizados más comúnmente como estabilizadores son CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃ y ciertos óxidos de las tierras raras.

a) Propiedades de los electrolitos de óxido sólido.

Las propiedades ideales de un electrolito de óxido sólido pueden listarse de la siguiente manera:

- 1) Debe ser químicamente estable bajo las condiciones oxidantes y reductoras.

La adición a la circonia de algunos óxidos (Y₂O₃, CeO) que tienen una estructura cúbica y forman soluciones sólidas con la circonia, fuerza a ésta a una estructura cúbica después del quemado. Se dice entonces que la circonia está estabilizada. Esta puede ser utilizada, para formar discos o tubos no porosos en las SOFCs.

- 2) Debe ser físicamente estable, i.e., no tendrá desmoronamiento, fracturas o pérdida de la resistencia mecánica.

- 3) Debe ser impermeable a los gases, a temperaturas altas (>800°C).

El electrolito de óxido sólido debe ser impermeable a los gases, a las altas temperaturas de operación en las SOFCs, ya que cualquier difusión de los combustibles gaseosos hacia la cámara del oxígeno, y a la inversa, llevaría a la reducción del potencial eléctrico (a circuito abierto).

4) Debe permitir el movimiento de los iones de oxígeno a través de él, con un número de transferencia unitario para el ion óxido.

En la mezcla de óxidos para formar el electrolito es esencial que el número de transferencia de los iones óxido (O^{2-}) se aproxime a la unidad, de tal forma que solamente los iones O^{2-} viajan a través del electrolito; por otro lado la conductividad electrónica debe ser pequeña, para no disminuir el voltaje de la celda.

b) Conductividad iónica.

La circonia pura es un aislante con resistencia específica del orden de 10^{14} ohm cm @ $25^{\circ}C$ y casi 10^7 ohm cm @ $1000^{\circ}C$. Pero como consecuencia del efecto de estabilización al agregar cantidades pequeñas de CaO o Y_2O_3 se forman soluciones sólidas con conductividades eléctricas altas a temperaturas mayores de $800^{\circ}C$.

K. Kiukkola and C. Wagner demostraron que la conductividad eléctrica total en el electrolito sólido es casi puramente iónica; y para fines prácticos puede despreciarse la electrónica. Por lo tanto la migración de los iones óxido a través del electrolito puede considerarse como un proceso de difusión [10]. La velocidad de difusión se favorece con capas delgadas de electrolito y con los incrementos en la temperatura y el gradiente de concentración. El máximo gradiente de concentración que puede producirse, estará limitado por las concentraciones del oxígeno en las superficies del cátodo y el ánodo, considerándose nula en este último. Por ejemplo, para producir densidades de corriente mayores de 100 mA/cm², se requiere que el electrolito basado en la circonia tenga un espesor menor de 0.625 mm y opere a una temperatura de aproximadamente $1000^{\circ}C$.

Para ilustrar el párrafo anterior, se emplea el proceso ideal que ocurre en una celda de concentración de oxígeno, constituida con un electrolito de óxido sólido teniendo un número de transferencia igual a la unidad para el ion óxido. Cuando se conecta un circuito externo a la celda, las moléculas de oxígeno a alta presión entran al electrolito como iones óxido y ceden cuatro electrones cada una de ellas en el cátodo; el proceso inverso sucede en el ánodo formándose las moléculas de oxígeno (Figura 2.4).

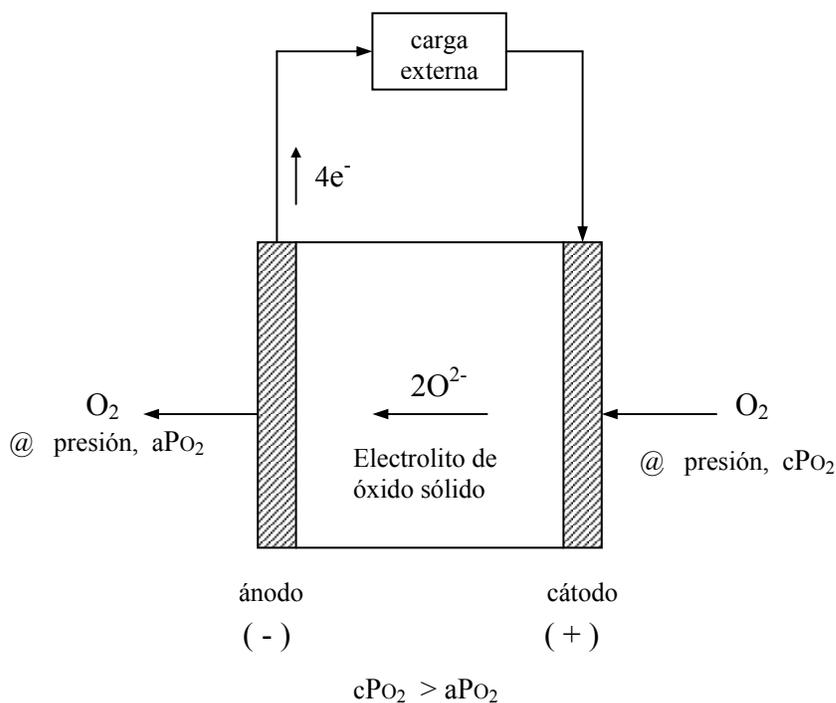


Fig. 2.4 Celda de concentración de oxígeno

La conductividad iónica en un electrolito sólido involucra movimiento de un ion desde un sitio ocupado a uno desocupado; y que a altas temperaturas es comparable con aquella de las soluciones acuosas a condiciones ambientales, e. g., la conductividad iónica de la circonia estabilizada con itria es aproximadamente de $0.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Si existiese la conducción electrónica, algo de oxígeno se transferiría aún a circuito abierto y el voltaje medido a esta condición sería menor que el valor máximo calculado a partir de los datos de energía libre de Gibbs. El transporte de iones óxido y electrones a través del electrolito (a circuito abierto) se considera como un flujo de corriente interno en la celda.

c) Variación de la resistividad en función de la composición de óxidos.

Las investigaciones realizadas han confirmado que en un rango amplio de temperatura (800 a 1200 °C), la conductividad de la circonia estabilizada con la adición de óxidos divalentes o trivalentes es esencialmente iónica, debido al transporte de los aniones (O^{2-}). J. M. Dixon et al. [14] analizaron ampliamente las soluciones sólidas de $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$ y $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ en el rango de composiciones en el cual se encuentra la menor resistividad. Ellos mostraron gráficamente el comportamiento de la resistividad en función de la composición para las soluciones de CaO @ 1000°C, en donde puede observarse que la resistividad mínima está entre 12 y 13% mol de CaO. Así mismo lo hicieron para las soluciones de circonia-itria a una temperatura de 1000°C, en donde la resistividad mínima ocurre entre 8-9 % mol de itria. Los resultados indicaron que las soluciones sólidas de circonia con calcio o itria tenían sus resistividades más bajas cuando se adicionaba la cantidad mínima necesaria de óxido con menor valencia para estabilizar la solución.

2.2.2 Ánodo

A causa de las condiciones reductoras del gas combustible, pueden usarse algunos metales como ánodo en las SOFCs. Ya que la composición del combustible cambia durante el funcionamiento de la celda, metales apropiados no deben oxidarse, no sólo a las condiciones de entrada del combustible, sino también a las condiciones más oxidantes a la salida del combustible. Como resultado de la alta temperatura de operación (1000 °C) en las SOFCs, el níquel, cobalto y metales nobles son los utilizados; siendo el níquel el más empleado debido a su bajo costo. Para mantener la estructura porosa del níquel durante periodos de tiempo largos a 1000 °C y mantener otras propiedades deseadas del ánodo, el níquel (metálico) a menudo se dispersa sobre la superficie de un soporte de YSZ [13 y 15].

2.2.3 Cátodo

Debido a la alta temperatura (1000 °C) de operación de las SOFCs, sólo algunos metales nobles u óxidos electrónicamente conductores pueden ser usados como materiales del cátodo. Actualmente se emplea el manganito de lantano ($LaMnO_3$), el cual tiene intrínsecamente la conductividad tipo “p” debido a la formación de los vacíos catiónicos; además esta conductividad eléctrica del material puede favorecerse con la sustitución de un ion de baja valencia. Se han realizado varios estudios con $LaMnO_3$ recubierto con diferentes cationes de

baja valencia, tal como el estroncio, calcio, bario, níquel y magnesio. El $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ es el material para el cátodo más comúnmente usado a causa de su alta conductividad electrónica en ambientes oxidantes [13 y 16].

2.2.4 Interconector

El interconector en una celda de combustible de óxido sólido, como su nombre lo indica, sirve para interconectar eléctricamente las celdas, además de dividir la cámara del gas combustible dentro del paquete de celdas; sin embargo debe cumplir con algunos requerimientos como son:

- 1 Alta conductividad electrónica.
- 2 Estabilidad química tanto del lado del combustible como del lado del oxidante.
- 3 Expansión térmica aproximadamente igual a los otros componentes de la celda.

El cromito de lantano (LaCrO_3) es el material preferido para la fabricación del interconector debido a su alta conductividad electrónica en ambientes oxidantes, su estabilidad en los ambientes de la celda y su compatibilidad con los otros componentes de la misma. El LaCrO_3 puede ser sustituido en los sitios del lantano o cromo con un catión, e.g., estroncio y calcio (en el sitio del lantano); magnesio, cobalto, zinc, cobre, níquel, hierro, aluminio y titanio en el sitio del cromo. Estas sustituciones con iones de menor valencia afectan las propiedades del LaCrO_3 en diversas formas, incluyendo la transformación de fase, conductividad, estequiometría del oxígeno y expansión térmica.

Ya que el interconector de LaCrO_3 en una SOFC está expuesto por un lado a la atmósfera del combustible y por el otro a la del oxidante puede existir un gradiente de conductividad a través del material, sin embargo la conductividad total del material es adecuada para su uso [3 y 13].

Tabla 2.1 Materiales más comunes de los componentes de una SOFC.

Componente	Material
Electrolito	$\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$
Ánodo	$\text{Ni} / \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$
Cátodo	$\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$
Interconector	$\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

Para la simulación de una SOFC se deben considerar la termodinámica, la cinética en los electrodos y los fenómenos de Transporte. En este capítulo se trata principalmente el desarrollo termodinámico, y los otros dos temas como requieren datos experimentales son referenciados a investigaciones previas.

3.1 Termodinámica y Electroquímica.

Antes de iniciar con los fundamentos teóricos en los cuales se basa la simulación de las SOFC, se mencionaran algunos conceptos que se utilizarán durante el desarrollo del modelo matemático.

1. La termodinámica nos relaciona con:
 - el equilibrio químico
 - los efectos térmicos y las pérdidas irreversibles de energía
 - la fuerza motriz para los fenómenos de transporte
 - las propiedades físicas y químicas de los electrolitos y de las especies químicas involucradas en las reacciones electroquímicas
2. La cinética en los electrodos nos proporciona las herramientas tales como:
 - velocidades de reacción en los electrodos en el estado de equilibrio
 - sobrepotencial de superficie
 - estructura y composición de la interfase electrodo-electrolito
3. Los fenómenos de transporte nos involucran con la aplicación de las leyes de conservación de materia, energía y carga.

Como se mencionó en el capítulo anterior, actualmente se ha puesto mayor atención a la incorporación de módulos de SOFC en sistemas de generación de potencia, pero lo que queda aún por determinar es como serán mejor empleadas las SOFC en estos sistemas, y debido a que existen diferentes configuraciones de las plantas de potencia, la meta más importante es establecer el diseño óptimo de la planta. Aún cuando éste no es el objetivo de este trabajo, se

presentará un arreglo simple de una planta de potencia empleando el modulo de la SOFC desarrollado en ASPEN Plus.

3.1.1 Consideraciones Termodinámicas.

Con la tecnología actual, aproximadamente el 30% de la energía útil (exergia) del combustible es degradada durante el proceso de combustión, el cual es altamente irreversible, por tal razón algunas investigaciones para la generación de potencia han sido dirigidas a mejorar la eficiencia de este proceso [17].

El uso de la segunda ley de la termodinámica nos muestra que la exergia se degrada irreversible y proporcionalmente a la generación de entropía en un proceso real, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I_{rr} = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3.1)$$

donde I_{rr} es la exergia degradada en J/s, \dot{S}_{gen} es la entropía generada en J/(s K) y T_0 es la temperatura del medio ambiente en K.

Por lo tanto, para mejorar la eficiencia de un proceso de combustión, primero se debe identificar y cuantificar las pérdidas de exergia, i. e., cuando se quema un combustible a flujo constante, la fuerza motriz para la reacción química, es la diferencia entre los potenciales químicos de los reactivos y los productos, o sea la afinidad química de la reacción; así que la rapidez con que se consume la energía útil debido a la oxidación del combustible está dada por:

$$I_{rr} = T_0 \dot{N}_f (\mu_c + \mu_{oxígeno} - \mu_p) / T \quad (3.2)$$

donde μ_c , $\mu_{oxígeno}$ y μ_p son los potenciales químicos del combustible, oxígeno y productos respectivamente, \dot{N}_f es el flujo del combustible en g/mol/s y T es la temperatura absoluta en K a la cual se lleva a cabo la reacción. De la ecuación anterior se deduce que para reducir la generación de entropía se debe aumentar la temperatura o disminuir la fuerza motriz

Las SOFC tienen la particularidad de poder disminuir la afinidad química de la reacción mediante la migración de los iones de oxígeno a través del electrolito sólido, que tiene como consecuencia la disminución del potencial químico del oxígeno, que a su vez disminuye la degradación de la exergía; sin embargo esto produce un mayor potencial de los electrones en el ánodo que al potencial al cual fueron tomados en el cátodo.

Para llevar a cabo la simulación del funcionamiento de la SOFC a diferentes condiciones de operación, se requiere que las ecuaciones empleadas cumplan con estas condiciones; es decir, el balance de las especies químicas, el balance de la energía, la relación de las propiedades termoquímicas en cada una de las corrientes del flujo (entradas y salidas) y las relaciones cinéticas deben asegurar que la primera y segunda leyes de la termodinámica se cumplan. La Figura 3.1 representa una SOFC y los límites del sistema al cual se le aplicarán las ecuaciones de balance de materia y energía.

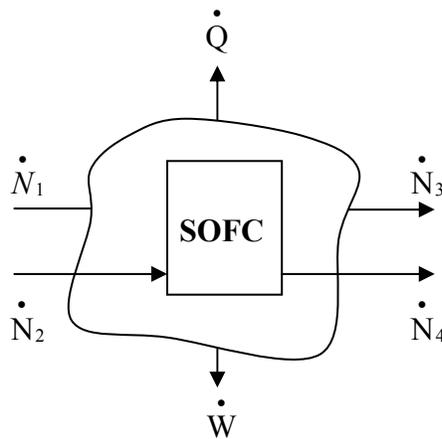


Figura 3.1 Representación de las corrientes de entrada y salida en una SOFC para el balance de energía.

Donde las \dot{N}_1 , \dot{N}_2 , \dot{N}_3 y \dot{N}_4 representan las corrientes de flujo másico en gmol/s, \dot{W} es la potencia desarrollada por la celda en J/s y \dot{Q} es el flujo térmico en J/s.

Como primer condición se establece que la SOFC funcionará en régimen permanente, así que de acuerdo a la primera y segunda ley de la termodinámica se tiene que:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \sum_i (h_i \dot{N}_i) = \sum_j (h_j \dot{N}_j) \quad (3.3)$$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \Delta \dot{H} \quad (3.4)$$

donde i y j en las sumatorias se refieren a las corrientes de entrada y salida respectivamente, h es la entalpia específica en J/gmol y $\Delta \dot{H}$ es el cambio total de entalpia en J/s.

Para el balance de entropia se tiene la ecuación siguiente:

$$\sum_i (s_i \dot{N}_i) + \frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{S}_{gen} = \sum_j (s_j \dot{N}_j) \quad (3.5)$$

$$\dot{S}_{gen} = \Delta \dot{S} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \quad (3.6)$$

s es la entropia específica en J/gmol K y $\Delta \dot{S}$ es el cambio total de entropia en J/s K.

Para el balance de exergia se tiene que:

$$\sum_i (ex_i \dot{N}_i) + \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = \sum_j (ex_j \dot{N}_j) - \dot{W} + Irr \quad (3.7)$$

$$Irr = \sum_i (ex_i \dot{N}_i) - \sum_j (ex_j \dot{N}_j) + \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + \dot{W} \quad (3.8)$$

donde ex es la exergia específica en J/gmol.

Para el balance de las especies químicas

$$\sum_i n_i = \sum_i n_i^0 + v_i \xi \quad (3.9)$$

donde n_i y n_i^0 son las moles de la especie i a la salida y entrada de la celda respectivamente, v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción química

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (3.10)$$

y ξ es la extensión o avance de reacción. En la ecuación (3.10), A_i es la fórmula química.

De acuerdo con el objetivo de este trabajo, que es utilizar la plataforma ASPEN Plus para simular el comportamiento de una SOFC, los cálculos de las propiedades termodinámicas de las corrientes de entrada y salida se basarán en el gas ideal (presiones de operación bajas).

La entalpía de una mezcla de gases ideales se calcula con las ecuaciones siguientes:

$$h = \sum_i y_i h_i \quad (3.11)$$

donde

$$h_i(T, p) = h_i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_{p_i} dT \quad (3.12)$$

además y_i , h_i y C_{p_i} se refieren a la fracción mol, entalpía específica en J/gmol y calor específico en J/gmol K del componente puro i ; T_0 y p_0 son la temperatura en K y la presión en atm, del estado de referencia.

La entropía de una mezcla de gases ideales se obtiene mediante

$$s = \sum_i y_i s_i - R \sum_i y_i \ln y_i \quad (3.13)$$

donde s_i es la entropía específica del componente puro i en J/gmol.

$$s_i(T, p) = s_i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (3.14)$$

En una SOFC el hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente de la siguiente manera:

en el cátodo



en el ánodo



y la reacción global es



3.1.2. Potencial Eléctrico Reversible en una SOFC.

Cuando todos los procesos que ocurren dentro de la celda son reversibles, entonces el potencial eléctrico reversible de la celda está dado por la diferencia entre los potenciales reversibles de los electrodos:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{C,rev}} - E_{\text{A,rev}} \quad (3.18)$$

los subíndices C y A indican el cátodo y el ánodo.

Si la reacción (3.17) que se lleva a cabo en la celda es isotérmica, el potencial eléctrico reversible está relacionado al cambio de la energía libre de Gibbs mediante la ecuación de Nernst (3.19).

$$E_{\text{rev}} = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \quad (3.19)$$

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (3.20)$$

donde

E_{rev} es el voltaje reversible en V,

E^0 es el voltaje máximo reversible en V,

ΔG es el cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción global en J/gmol,

p_i es la presión parcial de la especie i en atm,

F es la constante de Faraday , 96487 C/eq.

Al efectuarse la reacción de oxidación (3.17) en la SOFC, el trabajo útil generado tiende al límite superior de $-\Delta G$ cuando la operación se aproxima al funcionamiento reversible a causa del incremento de la carga externa, por lo tanto, a régimen permanente e isotérmico el voltaje de la celda E se aproxima al voltaje reversible E_{rev} , de acuerdo a la ecuación (3.21) y como se muestra en la Figura 3.2.

$$E = E_{\text{rev}} - \Phi_{\text{ohm}} - \Phi_{\text{act}} - \Phi_{\text{conc}} \quad (3.21)$$

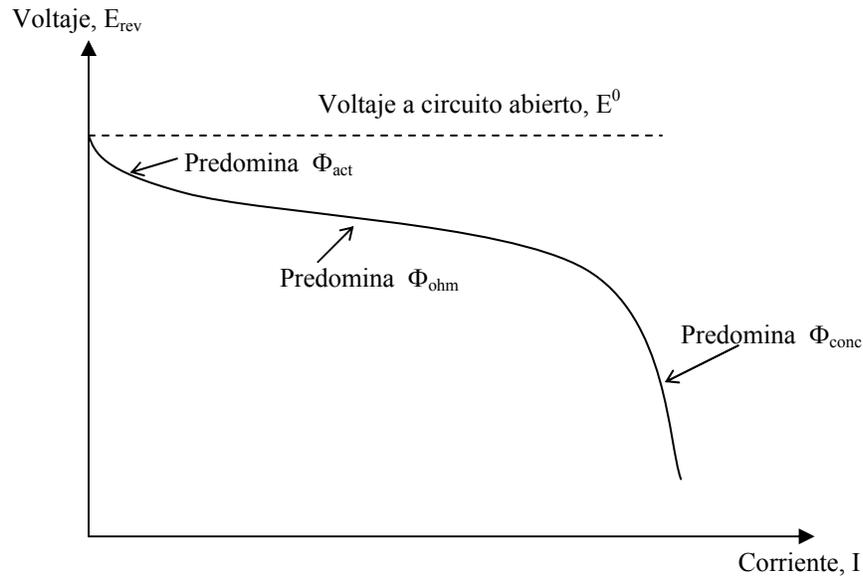


Figura 3.2. Curva característica de voltaje-corriente para una SOFC

donde Φ_{act} , $\Phi_{ohm} = I(R_{el} + R_i)$ y Φ_{conc} son los sobrepotenciales de activación, ohmico y concentración respectivamente (ver Apéndice B), I es la corriente en A, R_{el} incluye las resistencias en los electrodos, en los colectores de corriente y en el contacto electrodo-electrolito, R_i es la resistencia al flujo de iones en el electrolito sólido (circonia estabilizada con 10% mol Y_2O_3).

De la Figura 3.2 se puede apreciar que el sobrepotencial de activación es importante a corrientes bajas; a corrientes intermedias predomina el sobrepotencial ohmico; y a corrientes altas el sobrepotencial de concentración tiene mayor influencia [8 y 9].

En el rango de operación de las SOFC (300 a 800 mA/cm² y 1000 C) la disminución en el voltaje es causada principalmente por sobrepotencial ohmico [18], de tal forma que despreciando los dos últimos términos en la ecuación (3.22) se tiene que:

$$E \approx E_{rev} - I(R_{el} + R_i) \quad (3.22)$$

La resistencia del electrolito sólido (circonia estabilizada con 10% mol Y_2O_3) R_i está dada por:

$$R_i = \frac{\rho \delta}{A_{el}} \quad (3.23)$$

donde δ es el espesor del electrolito en cm, A_{el} es el área superficial del electrodo en contacto con el electrolito en cm^2 y ρ es la resistividad eléctrica en ohm-cm del electrolito, que disminuye exponencialmente con el incremento de la temperatura, cuya gráfica se muestra en la Figura 3.3 para un rango de temperatura de 1200 a 1360 K [14].

$$\rho = 0.00294 * \exp(10350/T)$$

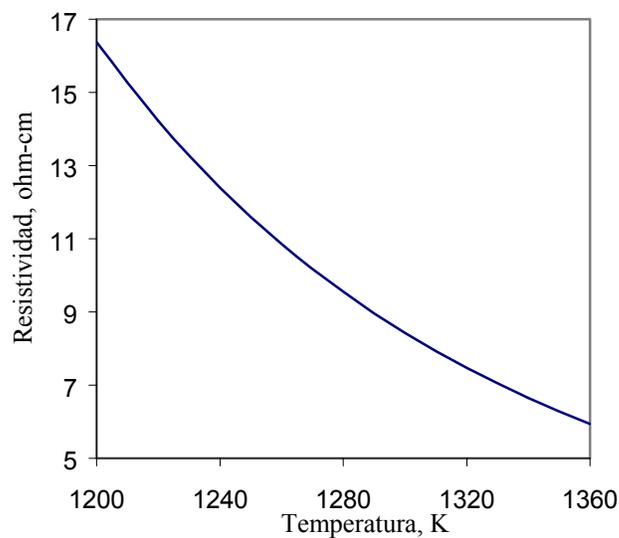


Figura 3.3 Resistividad eléctrica de la circonia estabilizada a altas temperaturas.

Hasta aquí se cuenta ya con las ecuaciones termodinámicas y electroquímicas para utilizar la siguiente definición de la potencia eléctrica:

$$\dot{W} = EI \quad (3.24)$$

En la ecuación (3.24) es necesario determinar el flujo de corriente eléctrica I , con el fin de relacionar el voltaje de la SOFC con el trabajo eléctrico producido por la misma; para esto se utilizará la definición de conversión de combustible U_f siguiente:

$$U_f = \frac{n_f^o - n_f}{n_f^o} \quad (3.25)$$

donde n_f^o y n_f son el flujo del combustible en gmol/s a la entrada y salida de la celda respectivamente, de acuerdo a la Figura 3.1. La diferencia en el numerador de la ecuación (3.25) son las moles de combustible que reaccionan para producir la corriente eléctrica, así que,

$$\Delta \dot{n}_f = n_f^o - n_f \quad (3.26)$$

$$U_f n_f^o = \Delta \dot{n}_f \quad (3.27)$$

La corriente eléctrica I en Amperes, es una función lineal del flujo de electrones o del flujo molar del combustible convertido en el interior de la celda y está dado por:

$$I = -n_e \Delta \dot{n}_f F \quad (3.28)$$

donde n_e es el número de electrones involucrados en la reacción de oxidación del combustible.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO.

En este capítulo se aplican dos consideraciones importantes: la primera es la simulación de la operación isotérmica de una SOFC que nos permite conocer la eficiencia de la misma y la segunda es la simulación de la operación adiabática, la cual nos es útil para determinar las temperaturas de las corrientes de salida en la celda.

4.1 Descripción del Modelo Matemático.

Al simular el funcionamiento de una SOFC es importante establecer las condiciones de operación, i. e., si es isotérmica o adiabática, para así establecer la forma en que se recuperará la energía térmica generada y mejorar su eficiencia.

Cuando el hidrógeno se emplea como combustible, la reacción en la celda es la oxidación del mismo. La energía generada correspondiente al cambio de entalpía debido a la oxidación del hidrógeno es aproximadamente $\Delta H = -250$ kJ/gmol de H_2 @ 1273 K y la energía eléctrica máxima obtenida de esta reacción es la correspondiente al cambio de la energía libre de Gibbs, $\Delta G = -178$ kJ/gmol de H_2 ; por lo tanto la eficiencia termodinámica máxima para la conversión de la energía química a energía eléctrica en la celda está dada por: $\Delta G/\Delta H = 71.2$ %. Sin embargo, la eficiencia real está entre el 44 y 48 %, a causa de los sobrepotenciales en los electrodos de oxígeno e hidrógeno y las pérdidas ohmicas en el electrolito sólido. En la Tabla 4.1 puede observarse que la eficiencia máxima para una SOFC funcionando a altas temperaturas es menor con respecto a la operación a bajas temperaturas, y esto porque la energía térmica generada ($T\Delta S$) aumenta con el incremento de la temperatura (ver las ecuaciones 3.4 y 3.6). Tres factores causan la generación de calor:

1. Los sobrepotenciales en los electrodos de hidrógeno y oxígeno.
2. Las resistencias de los electrodos y el electrolito.
3. El cambio de entropía debido a las reacciones en el electrodo del hidrógeno y en el del oxígeno.

Debido al cambio de entropía, la generación de calor localizada en el ánodo y en cátodo (separadamente), aumenta a altas temperaturas, pero los sobrepotenciales y las resistencias disminuyen.

Tabla 4.1 Efecto de la temperatura de reacción sobre el funcionamiento teórico de una celda de combustible que utiliza hidrógeno y oxígeno.

T (K)	ΔH (J/gmol)	$T\Delta S$ (J/gmol)	ΔG (J/gmol)	Eficiencia celda	Eficiencia C. Carnot
298	-241,827	-13,221	-228,606	0.945	0.0
400	-242,848	-18,926	-223,922	0.922	0.255
500	-243,834	-24,755	-219,079	0.898	0.404
1000	-247,888	-55,254	-192,634	0.777	0.702
2000	-251,670	-116,107	-135,563	0.539	0.851

4.1.1 Operación Isotérmica de la SOFC.

Si la celda opera en régimen constante, reversible e isotérmicamente a presión constante, las ecuaciones (3.4) y (3.6) se emplean para resolver el balance de energía con la condición $\dot{S}_{gen} = 0$, de tal forma que el calor reversible generado por la celda es

$$\dot{Q}_{rev} = T\Delta^r \dot{S} \quad (4.1)$$

y la potencia ideal

$$\dot{W}_{rev} = \Delta^r \dot{H} - \dot{Q}_{rev} = \Delta^r \dot{G} \quad (4.2)$$

Ahora bien, si

$$\dot{W}_{rev} = \Delta n_f \dot{\Delta^r G} \quad (4.3)$$

donde $\Delta^r G$ está dada en J/gmol y Δn_f en gmol/s; entonces de las ecuaciones (4.3), (3.26) y (3.28) se tiene que:

$$E_{rev} = \frac{\Delta n_f \dot{\Delta^r G}}{-n_e \Delta n_f \dot{F}} = \frac{\Delta^r G}{-n_e F} \quad (4.4)$$

Para un gas ideal

$$\Delta^r G(T,p) = \Delta^r G(T) + RT \ln K \quad (4.5)$$

y la ecuación de Nernst para el voltaje reversible es:

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta^r G(T,p)}{-n_e F} = -\frac{\Delta^r G(T)}{n_e F} - \frac{RT \ln K}{n_e F} \quad (4.6)$$

donde K es la constante de equilibrio a la temperatura de operación de la celda.

Bajo esta condición, la potencia eléctrica ideal de la SOFC puede determinarse, al mismo tiempo que se calcula el calor reversible generado. La Figura 4.1 muestra las gráficas obtenidas para la W_{rev} y Q_{rev} , en función de la conversión del hidrógeno, utilizando aire como oxidante; donde Z es la relación de aire suministrado a la celda entre el aire requerido estequiométricamente por la reacción, e. g., $Z=6$ significa que se suministra a la SOFC, seis veces el flujo del aire requerido estequiométricamente.

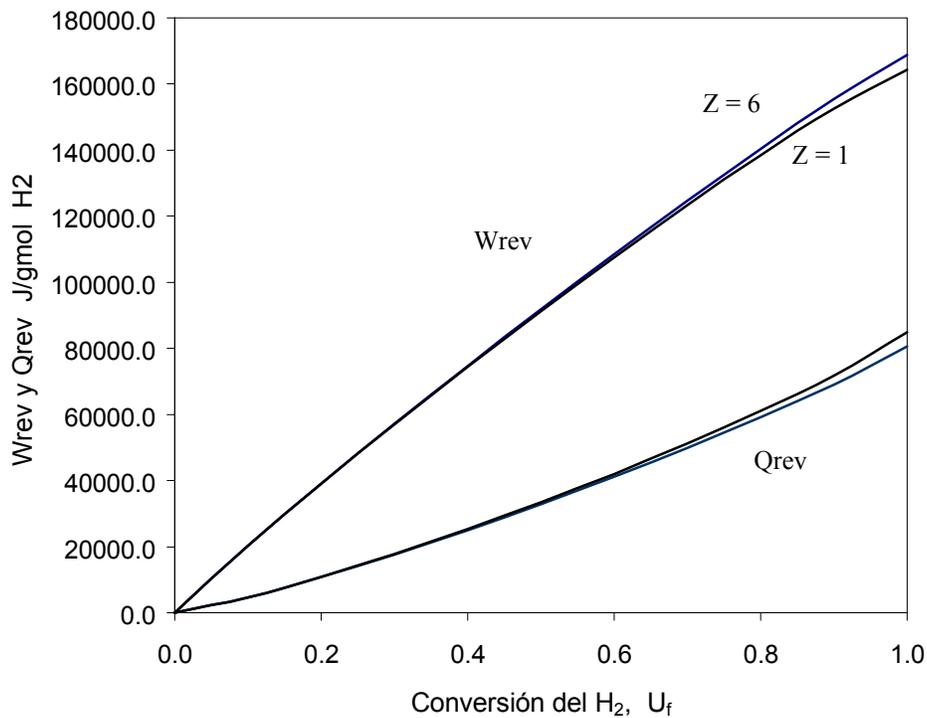


Figura 4.1. Trabajo y calor en función de la conversión del H_2 .

En la Figura 4.1 las dos curvas internas corresponden a $Z=1$ y las externas a $Z=6$, de lo cual se observa que el flujo del aire suministrado a la celda no tiene un efecto apreciable en la eficiencia de la misma.

Si se utiliza el hidrógeno como combustible y el aire como oxidante, la tabla 4.2 muestra el balance de las especies químicas involucradas, y la conversión del combustible, U_{H_2} , está dada por la ecuación (3.25).

Tabla 4.2 Balance de las especies químicas en la SOFC.

	i	n_i^o	n_i	y_i
Anodo	H ₂	$n_{H_2}^o$	$n_{H_2}^o (1 - U_{H_2})$	$(1 - U_{H_2})$
	H ₂ O		$n_{H_2}^o U_{H_2}$	U_{H_2}
	Total	$n_{H_2}^o$	$n_{H_2}^o$	1.0
Cátodo	O ₂	$\frac{n_{H_2}^o}{2} Z$	$\frac{n_{H_2}^o}{2} (Z - U_{H_2})$	$\frac{Z - U_{H_2}}{\frac{Z}{0.21} - U_{H_2}}$
	N ₂	$\frac{n_{H_2}^o}{2} Z \left(\frac{0.79}{0.21} \right)$	$\frac{n_{H_2}^o}{2} Z \left(\frac{0.79}{0.21} \right)$	$\frac{Z \left(\frac{0.79}{0.21} \right)}{\frac{Z}{0.21} - U_{H_2}}$
	Total	$\frac{n_{H_2}^o}{2} \frac{Z}{0.21}$	$\frac{n_{H_2}^o}{2} \left(\frac{Z}{0.21} - U_{H_2} \right)$	1.0

donde n_i^o y n_i son los gmol de i a la entrada y salida de la celda, respectivamente.

De la Tabla 4.2 la constante de equilibrio queda como:

$$K = \frac{(U_{H_2})^2 \left(\frac{Z}{0.21} - U_{H_2} \right)}{(1 - U_{H_2})^2 (Z - U_{H_2}) p} \quad (4.7)$$

La eficiencia global electroquímica de una celda de combustible está definida como:

$$\eta = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} \times \frac{E}{E_{rev}} \times U_f \quad (4.8)$$

y la eficiencia exérgica, ζ , está dada por:

$$\zeta = \frac{W_{max} - W_p}{W_{max}} = \frac{W_{real}}{W_{max}} \quad (4.9)$$

donde W_p es el trabajo perdido, W_{real} es el trabajo real y W_{max} es el trabajo máximo calculado por la ecuación 4.5.

4.1.2 Operación Adiabática de la SOFC.

Considerando que la celda opera a régimen permanente, reversible y adiabáticamente a presión constante, las ecuaciones (3.4) y (3.6) se emplean para resolver el balance de energía, con las siguientes condiciones: $\dot{S}_{gen} = 0$ y $\dot{Q} = 0$. Esto nos indica que la entropía de las corrientes de entrada es igual a la entropía de las corrientes de salida, por lo tanto, $\Delta S = 0$; condición que es utilizada para calcular la temperatura de las corrientes de salida.

$$\sum_i (s_i \dot{N}_i) = \sum_j (s_j \dot{N}_j) \quad (4.10)$$

Cuando ya se calculó la temperatura a la cual se cumple la ecuación (4.10), se determina la entalpía de las corrientes a la salida de la SOFC y se tiene que:

$$\dot{W}_{rev} = \Delta \dot{H} \quad (4.11)$$

si conocemos la eficiencia de la celda podemos relacionar el trabajo real con el trabajo máximo mediante la ecuación (4.9),

$$\dot{W}_{real} = \zeta \dot{W}_{max} \quad (4.12)$$

Con el \dot{W}_{real} se calcula la entalpía total de las corrientes de salida,

$$\sum_j (h_j \dot{N}_j) = \dot{W}_{real} + \sum_i (h_i \dot{N}_i) \quad (4.13)$$

con el resultado de la ecuación (4.13), se conoce la temperatura y entropía total de las corrientes de salida,

$$\sum_j (s_j \dot{N}_j) @ T \quad (4.14)$$

Así, de las ecuaciones (3.6) y (4.13) se puede obtener la entropía generada,

$$\dot{S}_{gen} = \Delta \dot{S} \quad (4.15)$$

y las irreversibilidades (trabajo perdido)

$$\dot{W}_p = T_o \dot{S}_{gen} \quad (4.16)$$

La Figura 4.2 muestra las curvas típicas de la operación adiabática de una SOFC. La curva (1) es sólo para ilustrar las temperaturas que se obtendrían si la SOFC no realizará un trabajo; la curva (2) es el trabajo reversible o ideal que produciría la SOFC y la curva (3) es el trabajo real que se obtendría de la SOFC si su eficiencia fuera del 54%. La temperatura de las corrientes de entrada es de 800 C, $Z = 6.0$ y la presión de operación es igual a 1.0 atm. Se utiliza hidrógeno como combustible y aire como oxidante. El gradiente de temperatura para las corrientes de entrada y salida en la SOFC no será mayor de 200 C.

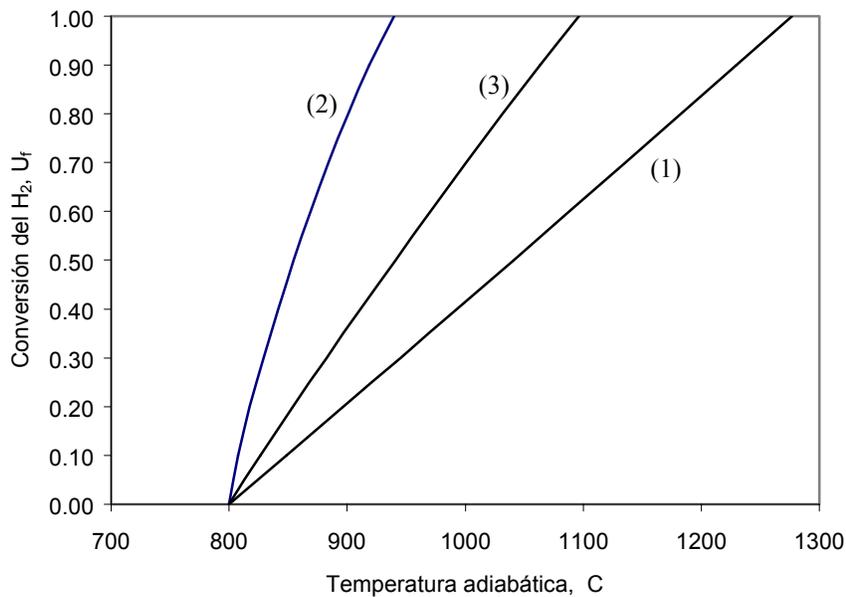


Figura 4.2 Conversión del H₂ en función de la temperatura de salida de la SOFC.

La Figura 4.3 muestra las curvas que se obtienen para el trabajo producido por una SOFC en función de la conversión del H_2 . La curva (1) es el trabajo reversible, W_{rev} , y la curva (2) es el trabajo real, W_{real} , bajo las mismas condiciones establecidas en la Figura 4.2.

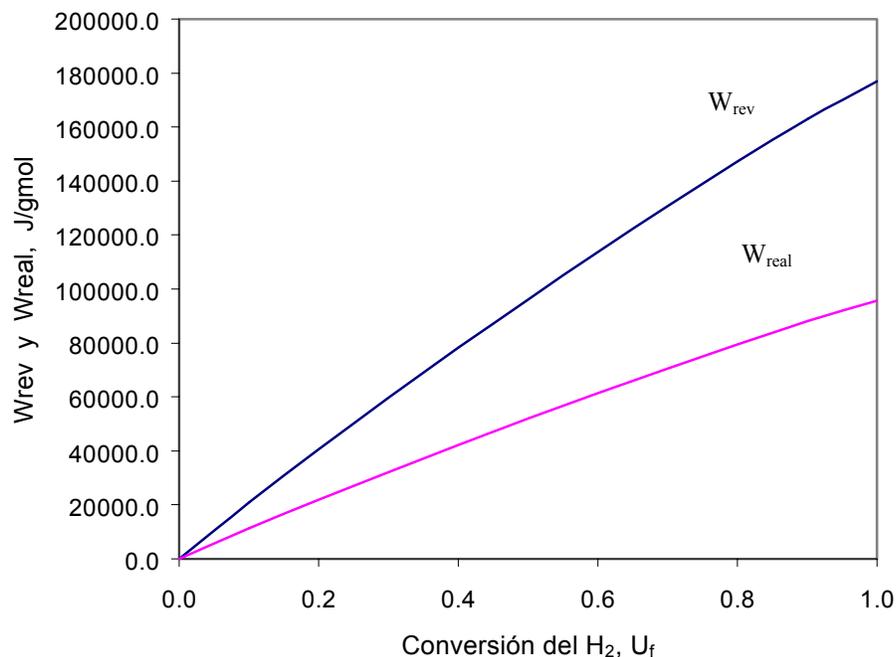


Figura 4.3 Trabajo generado por una SOFC.

4.2 Desarrollo del Módulo de Usuario para ASPEN Plus.

Ya establecido el modelo matemático, se continúa con la adaptación de éste a la plataforma ASPEN Plus, i. e., contar con una interfase que nos permita acceder los módulos para calcular las propiedades físicas de las especies químicas involucradas en la reacción química llevada a cabo en la SOFC; en otras palabras, una interfase a la cual se le introduzcan los datos de entrada, realice los cálculos correspondientes a la SOFC y nos despliegue datos de resultados. ASPEN Plus cuenta con la herramienta Modelos de Usuario, que consiste de subrutinas en código FORTRAN escritas por uno mismo, con la finalidad de utilizar las subrutinas de cálculo de propiedades físicas u otras, disponibles en ASPEN Plus, para posteriormente manipularlas de acuerdo a nuestro modelo matemático.

Para el caso de la SOFC, se emplea el modelo User2 que nos permite relacionar nuestro modelo con ASPEN Plus, e incluso, con diagrama de flujo de proceso con varias operaciones unitarias; el modelo User2 no tiene límite en el número de corrientes de entradas y salidas. En la simulación de la SOFC, tal como se muestra en la figura 4.4, se emplea para la materia dos corrientes de entrada y dos corrientes de salida; una corriente de trabajo y una corriente de calor. En este módulo se define: una variable entera que puede ser 0 o 1 y que sirve para identificar si la simulación es en operación isotérmica o adiabática respectivamente.

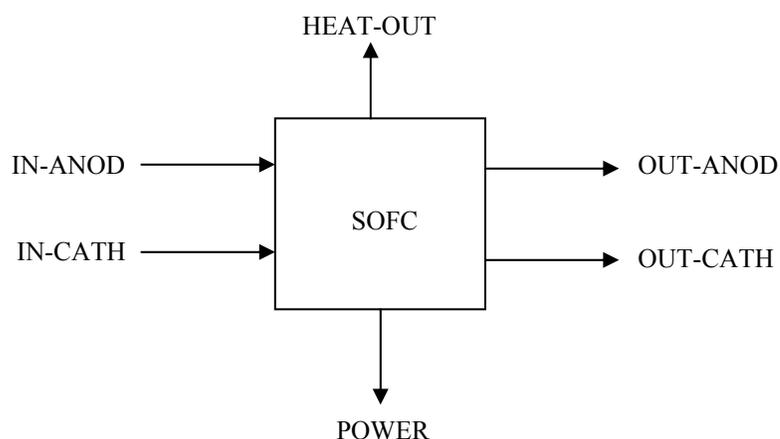


Figura 4.4 Representación gráfica del módulo para la SOFC en ASPEN Plus.

La figura 4.4 muestra gráficamente la interfase empleada por el módulo de usuario, en donde,

IN-ANOD	es la corriente de alimentación del combustible al ánodo, en gmol/s.
IN-CATH	es la corriente de alimentación del aire, en gmol/s.
OUT-ANOD	es la corriente de salida de los productos de reacción del ánodo, en gmol/s
OUT-CATH	es la corriente de salida de aire agotado del cátodo.
POWER	es la corriente de potencia, en J/s.
HEAT-OUT	es la corriente de calor, en J/s.

Como ya se ha estado mencionando, el combustible que se utiliza principalmente es el H_2 , sin embargo, si se contara con la suficiente información de la cinética de las reacciones, se

podría complementar fácilmente el módulo de usuario para utilizar metano, monóxido de carbono u otro hidrocarburo. Dependiendo de si la reformación del hidrocarburo o CH_4 se lleva a cabo interna o externamente a la SOFC, la composición de la mezcla alimentada a ésta: H_2 , CO y CH_4 como combustible, variará en su composición.

Los datos de entrada al módulo de usuario son:

1. Flujos másicos en mol/s y composición para las corrientes de entrada.
2. Temperatura en K.
3. Presión en atm.

Como bloque se requieren los siguientes datos:

4. Identificador de la operación (isotérmica o adiabática).
5. Conversión del H_2 .
6. Temperatura adiabática máxima supuesta.
7. Eficiencia de la celda.

Cuando se selecciona la operación isotérmica, la simulación se realiza asignando la temperatura de las corrientes de entrada a las corrientes de salida, en otras palabras, las propiedades físicas de las corrientes de salida se calculan a la misma temperatura de las corrientes de entrada. Con esta condición la simulación puede calcular tanto para una celda como para un arreglo de ellas, la potencia eléctrica y el calor generado; de aquí que podamos determinar la eficiencia de la celda si consideramos las siguientes irreversibilidades recomendadas por investigaciones previas [20]:

1. Las fracturas en el electrolito provocan que la celda se cortocircuite y el hidrógeno reaccione irreversiblemente con el oxígeno generando puntos calientes; estas irreversibilidades se determinan suponiendo que el uno por ciento del hidrógeno reacciona de esta forma,

$$\dot{W}_{p,2} = 0.01\Delta^f \dot{G} \quad (4.17)$$

2. La producción irreversible de calor debido a los sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo genera una pérdida de exergia, y está dada por:

$$\dot{W}_{p,3} = 2\Delta \dot{n}_{\text{H}_2} F(\Phi_{\text{cat}} + \Phi_{\text{an}}) \quad (4.18)$$

donde Φ_{cat} y Φ_{an} se refieren a los sobrepotenciales en el cátodo y en el ánodo respectivamente.

3. La producción irreversible de calor debido a la resistencia que presenta el electrolito al flujo de los iones de oxígeno,

$$\dot{W}_{p,4} = 2\Delta n_{\text{H}_2} \text{FIR}_i \quad (4.19)$$

Para el cálculo de la eficiencia exérgica, ecuación (4.9), la potencia máxima es igual a $\Delta^f \dot{G}$ de la reacción (3.17) y la potencia perdida es igual a la suma de las pérdidas irreversibles $\dot{W}_{p,2}$, $\dot{W}_{p,3}$ y $\dot{W}_{p,4}$ más las pérdidas por reacción incompleta, $\dot{W}_{p,1}$ (ver capítulo siguiente).

Si la selección es la operación adiabática, el módulo dará como resultado las temperaturas de las corrientes de salida y la potencia eléctrica. Para encontrar la temperatura adiabática a la cual $\Delta \dot{S} = 0$, se utiliza el método de la regla falsa.

CAPÍTULO 5

APLICACIÓN DEL MÓDULO DE USUARIO PARA ASPEN PLUS.

La configuración real de una SOFC tubular desarrollada por Siemens-Westinghouse Electric Corporation será utilizada para comparar resultados obtenidos mediante la simulación en ASPEN Plus.

5.1 Descripción del Paquete con SOFC para Generación de Potencia Eléctrica de 100 kW c. a.

El módulo de usuario desarrollado para la SOFC puede emplearse para cualquier configuración: tubular o plana, ya que para los balances globales de materia y energía no existe la distinción entre las configuraciones. Si se desea utilizar una configuración específica; se requiere del comportamiento cinético de la reacción en la SOFC, para predecir las irreversibilidades con mayor precisión y restarlas al trabajo máximo, como se argumentó en el capítulo anterior.

Para la aplicación del módulo se utilizó un paquete de SOFC desarrollado por Siemens-Westinghouse Electric Corporation que conforma un sistema combinado de generación de calor y potencia eléctrica de 100 kW en corriente alterna [21]; instalado en los países bajos (Europa) en el año de 1997 y probado hasta noviembre del 2000; y que posteriormente se envió a Alemania. La Tabla 5.1 muestra los datos de diseño y reales obtenidos durante el funcionamiento de este paquete, que está constituido por 1152 SOFC tubulares, arregladas en 48 módulos de 24 celdas cada uno, con tres hileras en paralelo de ocho celdas conectadas en serie. Cada celda tiene un área activa de 834 cm^2 y genera aproximadamente 110 W en corriente directa. La configuración para una celda se muestra en la Figura 5.1 y sus dimensiones en la tabla 5.2. El aire es suministrado por el tubo interno y viaja a través del ánulo poniéndose en contacto con el cátodo. El combustible fluye por la parte externa de la celda, donde es oxidado electroquímicamente.

La potencia eléctrica máxima de salida es 160kW a. c. funcionando a una atmósfera de presión y con un rango de eficiencia del 45 al 50% para la generación eléctrica [21]. Estas

SOFC son el prototipo que se planea utilizar para sistemas de generación de potencia comerciales.

Tabla 5.1 Datos de diseño y reales del funcionamiento del sistema combinado para generación de calor y potencia eléctrica 100 kW c. a. SWEC [21].

Funcionamiento nominal	Diseño	Real
Corriente elec. promedio de la celda, A	150	167
Voltaje promedio de la celda, V	0.71	0.66
Potencia c. d. del generador de SOFC, kW	123	127
Potencia neta a. c. del sistema, kW	103	109
Potencia térmica, kW	54	64
Eficiencia eléctrica, %	47	46
Eficiencia térmica, %	25	27
Horas de operación		12,600

Tabla 5.2 Configuración de la SOFC tubular empleada en el sistema de 100 kW c. a.

Componente	Material	Espesor	Diámetro ext.	Longitud
Tubo para aire		1.5 mm	8 mm	1.5 m
Tubo de celda		2.34 mm	22 mm	1.5 m
Cátodo	LaMnO ₃ estab.	2.2 mm		
Electrolito	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	40 μm		
Anodo	Ni-ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	100 μm		
Interconector	LaCrO ₃ estab.	85 μm		

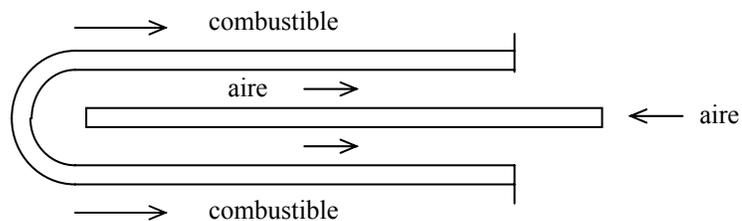


Figura 5.1 SOFC tubular

5.1.1 Simulación de la SOFC Empleando la Ecuación de Nernst.

Como punto de partida se toma la información técnica disponible de la SOFC descrita en la Tabla 5.2, cuyas gráficas del comportamiento en función de la densidad de corriente, obtenidas experimentalmente [21], se muestran en las Figuras 5.2 y 5.3. La temperatura de operación es de 1000 C a una atmósfera de presión; el combustible es una mezcla de 89% H₂ y 11% H₂O; la conversión de éste es del 85% y un flujo de aire con Z=6.0. Empleando la ecuación de Nernst (3.19) y para predecir este comportamiento de la SOFC, se considera una densidad de corriente de 180 mA/cm² mostrándose los resultados en la tabla 5.3.

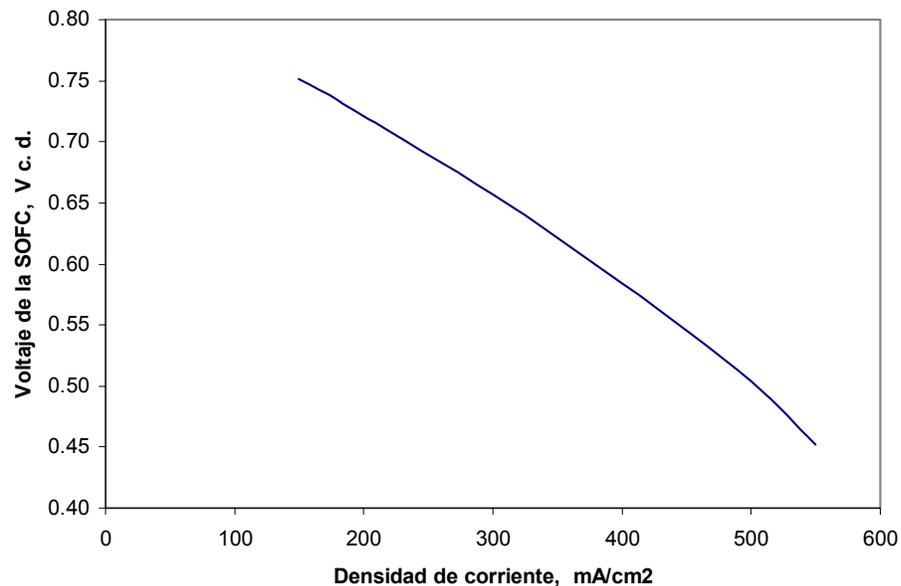


Figura 5.2 Comportamiento de la SOFC. Voltaje vs densidad de corriente @ 1000 C.

Con la finalidad de aproximar los datos obtenidos por la simulación a los datos experimentales de las Figuras 5.2 y 5.3, se tiene que ajustar el parámetro correspondiente a las irreversibilidades generadas por las resistencias de las interconexiones y los electrodos más los sobrepotenciales en los electrodos, R_{el} . Para una densidad de corriente de 180 mA/cm² el flujo de corriente eléctrica es de 150.4 A y la potencia perdida por irreversibilidades está dada por:

Tabla 5.3 Simulación de la SOFC tubular descrita en la Tabla 5.2, empleando la ecuación de Nernst (3.19).

$P_t = 1.0 \text{ atm}$
 $T = 1273.0 \text{ K}$
 Condiciones entrada : lado del combustible
 $N_1 = 1.03E-03 \text{ gmol/s}$
 $n_{e^-} = 2 \text{ eq./gmol H}$
 $U_{H_2} = 0.85 \text{ conversión}$

El flujo de aire no depende de la conversión del H_2
 Condiciones entrada : lado del aire
 $N_2 = 1.3096E-02 \text{ gmol/s}$
 $n_{e^-} = 4 \text{ eq./mol O}$
 $U_{O_2} = 0.17 \text{ conversión}$

Reacción: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
 Balance de materia: lado del combustible (hidrógeno)

i	y_i^o	gmol/s iniciales n_i^o	gmol/s finales n_i	fracción mol y_i	presión parcial P_i
H ₂	0.890	9.17E-04	1.38E-04	0.134	0.134
H ₂ O	0.110	1.13E-04	8.92E-04	0.867	0.867
inertes	0.000	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.000
Total =	1.000	1.03E-03	1.03E-03	1.00	1.0

Balance de materia: lado del aire

i	y_i^o	gmol/s iniciales n_i^o	gmol/s finales n_i	fracción mol y_i	presión parcial P_i
O ₂	0.210	2.750E-03	2.361E-03	0.186	0.186
N ₂	0.790	1.035E-02	1.035E-02	0.814	0.814
Total =	1.000	1.310E-02	1.271E-02	1.00	1.0

$\Delta H = -249344.5 \text{ J/gmol}$
 $\Delta S = -56.52 \text{ J/(gmol K)}$
 $\Delta G = -177394.5 \text{ J/gmol}$
 $R = 8.314 \text{ J/(gmol K)}$
 $F = 96487 \text{ C/eq.}$

$$I = N_1 y_{H_2}^o U_{H_2} n_{e^-} F = 150.4 \text{ A}$$

$$E^o = -\Delta G / n_{e^-} F = 0.919 \text{ V}$$

$$E_{rev} = E^o + RT / n_{e^-} F \ln(P_{H_2}^o P_{O_2} / P_{H_2O}^2) = 0.771 \text{ V}$$

$$E = E_{rev} - R t^* I = 0.736 \text{ V c. d.}$$

$$I / A_{el} = 0.180 \text{ A/cm}^2$$

$$W_{real} = E^* I = 110.7 \text{ W c. d.}$$

$$E / E_{rev} = 0.956$$

$$\eta = 0.578$$

$A_{el} = 834 \text{ cm}^2$
 $\delta = 0.004 \text{ cm}$
 $\rho = 10 \text{ } \Omega \text{ cm}$
 $R = \delta \rho / A_{el} = 4.80E-05 \text{ } \Omega$
 $R_{el} = 1.80E-04 \text{ } \Omega$
 $R_t = R + R_{el} = 2.28E-04 \text{ } \Omega$

Módulo con : 1152 celdas Geometría de la celda: diámetro= 2.2 cm y longitud = 150 cm.
 Voltaje d. c. = 282.7 V factor de conv. = 0.837
 Corriente d. c. = 451.1 A Voltaje a. c. = 236.6 V
 Potencia d. c. = 127533.2 W Potencia a. c. = 106745.3 W
 eficiencia c. a. = 0.484

Flujo total de H = 1.056 gmol/s

$$\dot{W}_p = (0.919 - 0.736)150 .4 = 27.5 \text{ W}$$

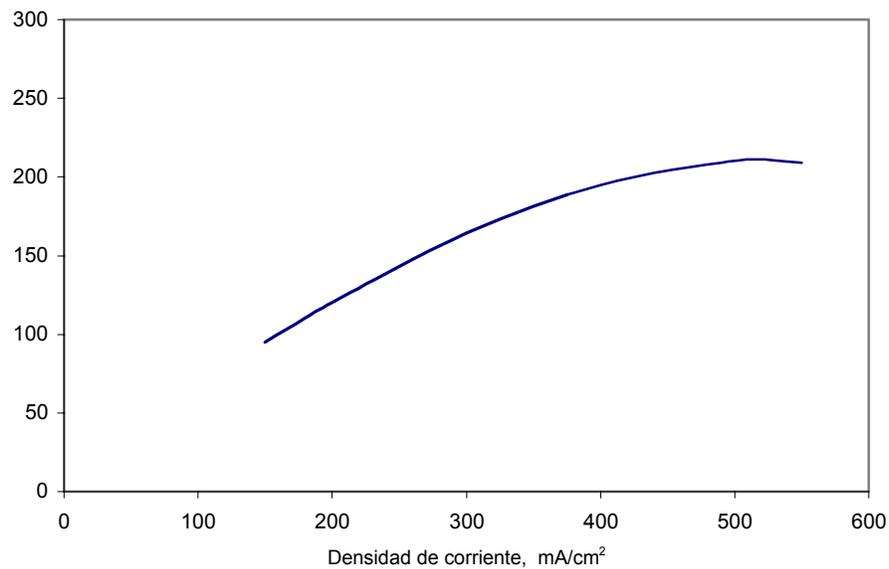


Figura 5.3 Comportamiento de la SOFC. Potencia vs densidad de corriente @ 1000 C.

5.1.2 Simulación de la SOFC Empleando el Módulo de Usuario para Aspen Plus.

Haciendo la correspondencia de las corrientes de la Figura 3.1 con las de la Figura 4.4 se tiene que:

- $\dot{N}_1 = \text{IN-ANOD}$
- $\dot{N}_2 = \text{IN-CATH}$
- $\dot{N}_3 = \text{OUT-ANOD}$
- $\dot{N}_4 = \text{OUT-CATH}$

donde las condiciones de operación y flujos son los mismos que para el punto 5.1.1.

Los resultados de la simulación en ASPEN Plus se resumen en la Tabla 5.4 y la Figura 5.4, y corresponden al proceso reversible. Aquí se observa la dependencia de la potencia y calor generado por la SOFC con respecto a la conversión del H₂. Ahora, con el objetivo de determinar la potencia real y la eficiencia de la celda a una conversión del Hidrógeno del 85%, se efectúan los siguientes cálculos internamente en el módulo de usuario:

Tabla 5.4 Potencia y calor en función de la conversión del hidrógeno. Proceso reversible e isotérmico.

Simulación de la SOFC, ver Apéndice A, Tabla A1.

$\dot{N}_1 = 0.00103$ gmol/s de la mezcla 89% H₂ y 11% H₂O.

$\dot{N}_2 = 0.0131$ gmol/s de aire, Z=6.

Densidad de corriente 180 mA/cm².

Conversión del H ₂	Potencia, J/s	Calor, J/s
0.00	0.00	0.00
0.10	17.16	5.69
0.20	33.76	11.95
0.30	49.93	18.65
0.40	65.72	25.71
0.50	81.15	33.14
0.60	96.22	40.92
0.70	110.91	49.09
0.80	125.14	57.72
0.85	132.04	62.25
0.90	138.75	66.97
1.00	150.92	77.66

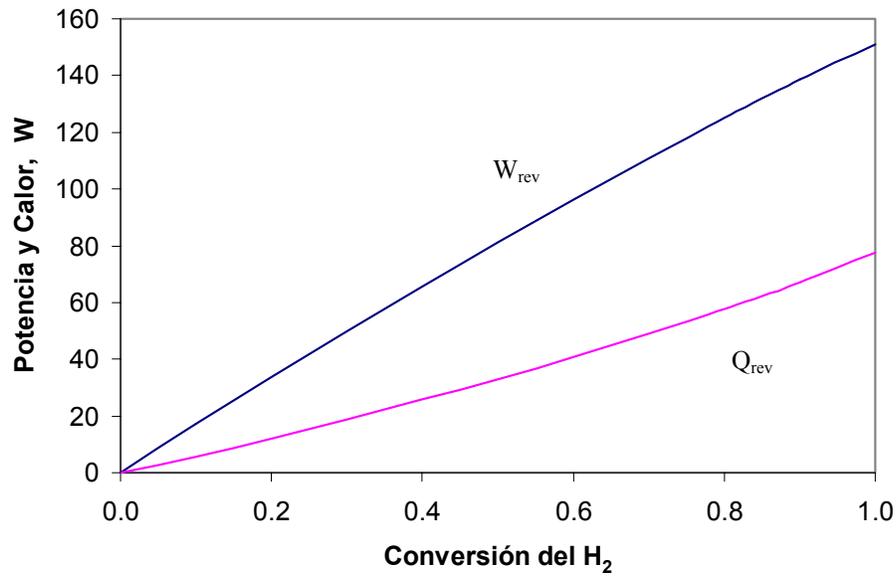


Figura 5.4 Potencia y calor en función de la conversión del H₂.

1. Flujo de corriente eléctrica.

$$I = (0.00103)(0.89)(0.85)(2)(96,487) = 150.4 \text{ A} \quad \text{ec. (3.28)}$$

2. Potencia Real en corriente directa.

2.1 Potencia máxima.

$$\Delta \dot{G} = -177,394 \times 9.17 \times 10^{-4} = -162.7 \text{ J/s}$$

2.2 Pérdidas de potencia por reacción incompleta.

$$\dot{W}_{P,1} = 162.7 - 132.0 = 30.67 \text{ J/s}$$

2.3 Pérdidas de potencia por fracturas en el electrolito.

$$\dot{W}_{P,2} = 0.01(162.7) = 1.63 \text{ J/s} \quad \text{ec. (4.17)}$$

2.4 Pérdidas de potencia debido a los sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo.

$$\dot{W}_{P,3} = 2(96,487)(0.09)(0.000917)(0.85) = 13.54 \text{ J/s} \quad \text{ec. (4.18)}$$

2.5 Pérdidas de potencia debido a la resistencia ohmica a través del electrolito.

$$\dot{W}_{P,4} = 2(96,487)(0.05)(0.000917)(0.85) = 7.52 \text{ J/s} \quad \text{ec. (4.19)}$$

2.6 Pérdidas totales de potencia.

$$\dot{W}_P = \dot{W}_{P,1} + \dot{W}_{P,2} + \dot{W}_{P,3} + \dot{W}_{P,4} = 30.7 + 1.63 + 13.5 + 7.52 = 53.4 \text{ J/s}$$

2.7 Potencia real en corriente directa.

$$\dot{W}_{\text{real}} = 162.7 - 53.4 = 109.3 \text{ W c. d.}$$

3. Eficiencia exérgica en corriente directa.

$$\zeta = (162.7 - 53.4) / 162.7 = 0.67 \quad \text{ec. (4.9)}$$

4. Voltaje en corriente directa.

$$E = 109.3 / 150.4 = 0.727 \text{ V c. d.} \quad \text{ec. (3.24)}$$

5. Potencia real en corriente alterna.

$$\dot{W}_{\text{real}} = 109.3(0.837) = 91.5 \text{ W c. a.}$$

6. Eficiencia Exérgica en corriente alterna.

$$\zeta = 91.5 / 162.7 = 0.562$$

7. Voltaje en corriente alterna.

$$E = 0.727(0.837) = 0.608 \text{ V c. a.}$$

8. Cálculo de las Irreversibilidades.

8.1 Flujo térmico a partir de la potencia real en corriente directa.

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} - \dot{W}_{\text{real}} = -194.3 - (-109.3) = -85.0 \text{ J/s}$$

8.2. Entropía generada.

$$\dot{S}_{\text{gen}} = \Delta \dot{S} - \dot{Q}/T = -0.049 - (-85.0/1273) = 0.0178 \text{ J/(s K)}$$

8.3 Irreversibilidades.

$$\text{Irr} = T_0 \dot{S}_{\text{gen}} = 298 \times 0.0178 = 5.3 \text{ J/s}$$

9. Cálculo de irreversibilidades utilizando el método de exergía (ver Tabla A.1.1).

$$\text{Irr} = 463.2 - 284.0 - 109.3 - 65.1 = 4.8 \text{ J/s} \quad \text{ec. (3.8)}$$

Los valores de las irreversibilidades calculados en los puntos 8 y 9 concuerdan bien, a pesar de que por un lado se parte del ΔH de reacción, y por el otro, de la exergía química; quedando confirmada la funcionalidad del módulo de usuario para la celda de combustible de óxido sólido.

A continuación se muestra la comparación de los datos obtenidos mediante la simulación en ASPEN Plus y los reportados por Siemens-Westinghouse Electric Corporation.

Tabla 5.4 Comparación de resultados.

	ASPEN Plus	Tabla 5.1	Figura 5.2
Voltaje c. d. (V)	0.727	0.71	0.736
Potencia c. d. (W)	109.3	106.8	110.7

De la tabla anterior se puede observar que los datos de la simulación están por debajo de los reportados experimentalmente (Fig. 5.2); esto dirige la atención hacia la cinética de la reacción en los electrodos que nos permita evaluar con más precisión las pérdidas de potencia.

5.1.3 Determinación de las Características del Paquete con SOFC para Generación de Potencia Eléctrica de 100 kW a. c. en Base a los Resultados de la Simulación en la Sección 5.1.2.

Como no se cuenta con suficiente información con respecto al arreglo de las celdas dentro del paquete con SOFC, y por otro lado sólo se conoce la potencia eléctrica nominal de 100 kW c. a., se parte de las siguientes consideraciones:

1. El voltaje es establecido en el rango de 220-240 V c. a., ya que el paquete se instaló en Europa.
2. La corriente eléctrica es 450 A c. d. de acuerdo a la Tabla 5.1.

De la descripción del paquete en la Sección 5.1; la Figura 5.5 muestra un módulo de 24 celdas, arregladas en tres hileras en paralelo, de ocho celdas conectadas en serie cada una.

En los primeros dos capítulos se mencionó que una de las ventajas de las celdas de combustible, en general, es su modularidad; i. e., el comportamiento de una celda a condiciones de operación establecidas, se puede escalar a un paquete de varias celdas, de acuerdo a los siguientes cálculos:

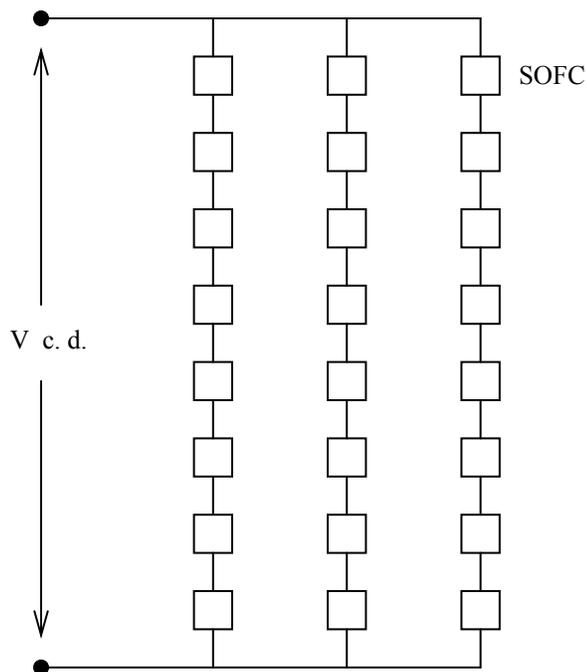


Figura 5.5 Arreglo de un módulo de 24 SOFC.

1. Flujo de corriente eléctrica en un módulo.

$$I = 150.4 \times 3 = 451.2 \text{ A c. d.}$$

2. Voltaje para 48 módulos en serie.

$$V = 0.727 \times 8 \times 48 = 279.2 \text{ V c. d.}$$

3. Potencia total del paquete de 1152 celdas.

$$\dot{W}_{\text{real}} = 279.2 \times 451.2 = 125,961 \text{ W} = 126.0 \text{ kW c. d.}$$

4. Potencia total en corriente alterna.

$$\dot{W}_{\text{real}} = 125,961 \times 0.837 = 105429 \text{ W} = 105.4 \text{ kW c. a.}$$

Tabla 5.5 Potencia eléctrica generada por el paquete con SOFC.

	ASPEN Plus	Tabla 5.1
Potencia kW c. d.	126.0	123.0
Potencia kW c. a.	105.4	103.0

Al comparar los resultados de los puntos 3 y 4 con los reportados en la Tabla 5.1, se observa que la simulación en ASPEN Plus da buena aproximación al comportamiento del paquete.

5.2 Simulación de la Operación Adiabática del Paquete con SOFC Descrito en la Sección 5.1.

En esta sección se analiza el funcionamiento de la SOFC considerando la eficiencia calculada en la sección 5.1.2. La Figura 5.6 muestra la conversión del H₂ como una función de la temperatura de las corrientes de salida.

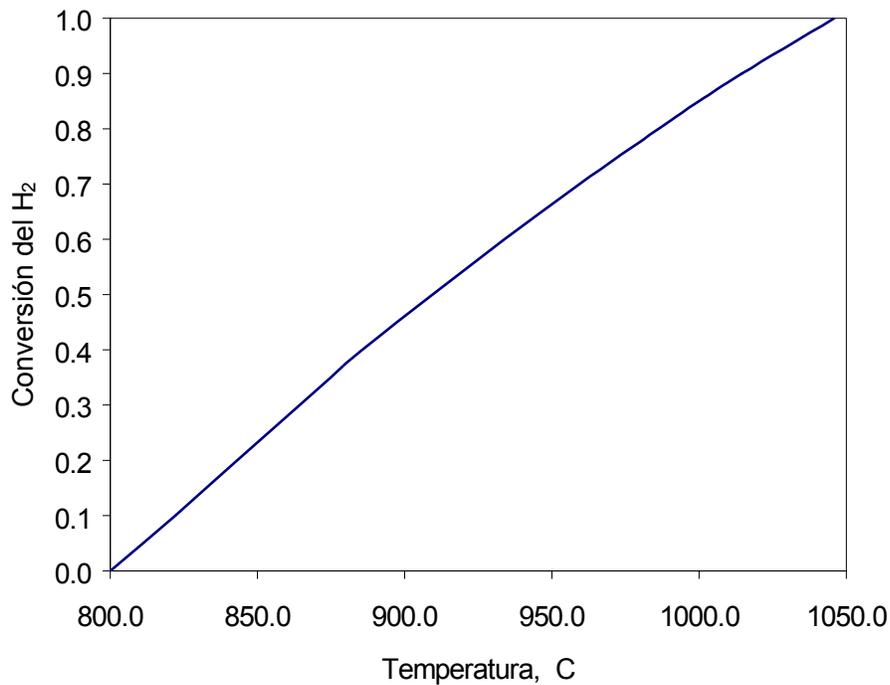


Figura 5.6 Conversión del H₂ vs Temperatura.

La Figura 5.7 representa la potencia generada con respecto a la conversión del hidrógeno.

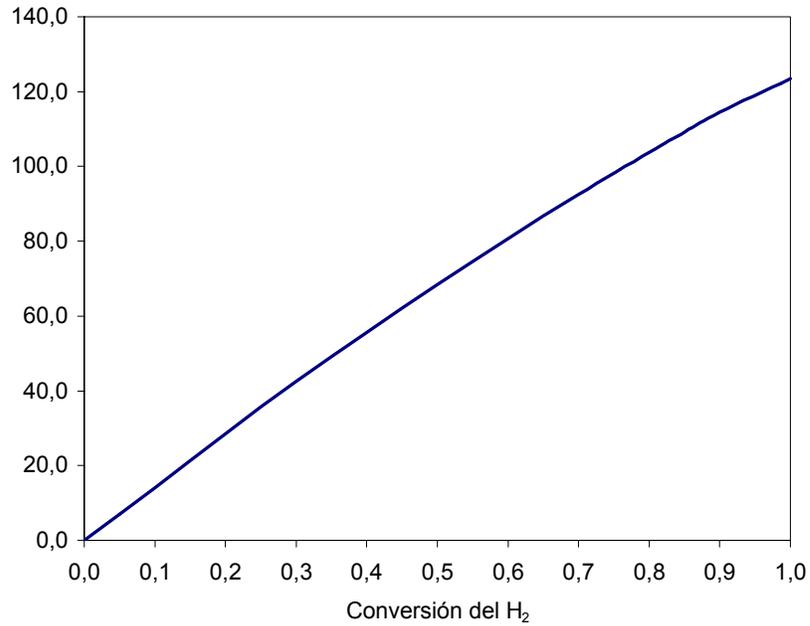


Figura 5.7 Potencia vs conversión del H₂

Tabla 5.6 Resumen de resultados obtenidos en ASPEN plus. Proceso no reversible y adiabático.

Simulación de la SOFC. Ver Apéndice A, Tabla A3.

Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O

$$\dot{N}_1 = 0.00103 \text{ gmol/s}$$

Aire: Z = 5.13

$$\dot{N}_2 = 0.01121 \text{ gmol/s}$$

Conversión	Potencia, W c. d.	Temperatura, C
0.00	0.00	800.0
0.10	12.60	818.6
0.20	26.70	839.1
0.30	41.50	861.1
0.40	55.54	885.7
0.50	68.33	909.4

0.60	80.68	934.0
0.70	92.54	959.5
0.80	103.84	986.2
0.85	109.23	1000.1
0.90	114.41	1014.5
1.00	123.50	1045.9

Al igual que en el caso de la operación isotérmica, a continuación se muestran los cálculos que se realizan internamente en el modulo de usuario para ASPEN Plus:

1. El flujo de corriente eléctrica es igual al caso isotérmico, $I = 150.4 \text{ A}$.

2. Potencia real en corriente directa.

2.1. Potencia Máxima, $\dot{W}_{\max} = -162.7 \text{ J/s}$.

2.2. Pérdidas de potencia por reacción incompleta, $\dot{W}_{p,1} = 25.5 \text{ J/s}$.

2.3. Pérdidas de potencia por irreversibilidades en la celda.

$$\dot{W}_{p,2} = T\Delta\dot{S} = 1273.2 \times 0.022 = 27.9 \text{ J/s}$$

2.4. Pérdidas totales de potencia.

$$\dot{W}_p = \dot{W}_{p,1} + \dot{W}_{p,2} = 25.5 + 27.9 = 53.4 \text{ J/s}$$

2.5. Potencia real.

$$\dot{W}_{\text{real}} = \dot{W}_{\max} + \dot{W}_p = -109.2 \text{ J/s}$$

2.6. Eficiencia exérgica.

$$\zeta = \frac{\dot{W}_{\text{real}}}{\dot{W}_{\text{max}}} = 0.671$$

Los resultados obtenidos para la corriente directa en la operación adiabática son similares a los de la operación isotérmica, así que, para el paquete de SOFC de 100 kW c. a., en lo que se refiere a la generación de la energía eléctrica en los dos casos de operación es similar, y como era de esperarse, parte de la energía que se genera con la reacción en la operación adiabática se va con las corrientes de salida, ver Figura 5.6.

5.3 Aplicación del Módulo de Usuario en un Sistema Simple de Generación de Potencia Eléctrica con SOFC.

El objetivo principal del ingeniero al emplear las SOFC en un sistema de generación de potencia, es el de establecer la configuración óptima de éste, i. e., como aprovechar la energía que llevan las corrientes a la salida del paquete con SOFC.

Cuando se cuenta con un simulador de procesos, e. g., ASPEN Plus, el trabajo se facilita permitiendo analizar diferentes configuraciones en un sistema dado. Si por ejemplo, se desea hacer uso del metano como combustible, entonces se requiere de la reformación del mismo, y dado que es una reacción endotérmica, es necesario suministrarle calor para que se lleve a cabo; éste lo puede dar el paquete con SOFC integrado adecuadamente en el sistema.

La Figura 5.8 representa el arreglo más simple de un sistema de generación de potencia con celdas de combustible de óxido sólido, pero no el óptimo, para el cual se hace uso del simulador con la aplicación del módulo de usuario. Para esto, se toman los datos del paquete descrito en la Sección 5.1 y las condiciones de operación son las mismas que en la Sección 5.2. La simulación de este sistema se resume en la Tabla A5 del Apéndice A.

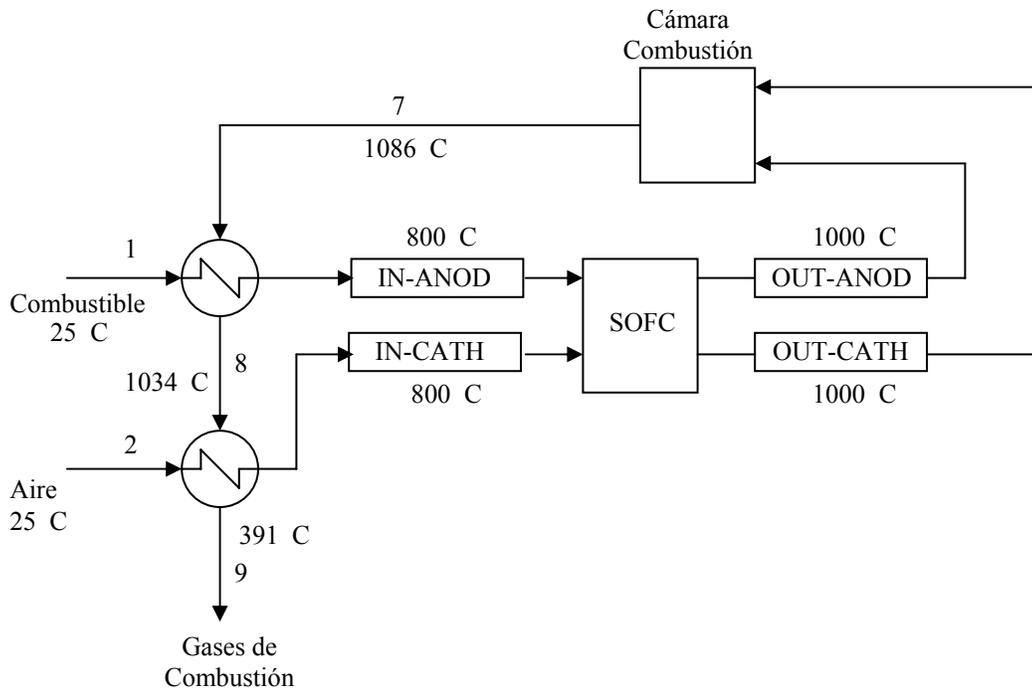


Figura 5.8 Configuración de un sistema simple con SOFC para generación de potencia .

Como se puede observar en este ejemplo, la energía que se genera en las celdas de combustible se usa para calentar las corrientes de alimentación al paquete de SOFC. Además, se adiciona al sistema la cámara de combustión donde reacciona el hidrógeno no convertido en la SOFC.

El arreglo que actualmente se propone es el de colocar una turbina de gas después de la cámara de combustión. Claro, esto implica la adición de otros equipos para optimizar el sistema, principalmente cuando se habla de MW de potencia generada.

5.4 Limitaciones de la Simulación.

Al igual que sucede en muchos proyectos de investigación, donde suelen encontrarse limitaciones de espacio, tiempo, económicas e inclusive el acceso a la información técnica, este trabajo no es la excepción; a continuación se mencionan algunos puntos que permitirían mejorar el modelo matemático.

1. Aún cuando en la simulación se puede alimentar la mezcla de metano, monóxido de carbono, hidrógeno e inertes; si se requiere mayor precisión en el método de cálculo, es necesario incluir en el modelo matemático las ecuaciones de la cinética de la reacción en los electrodos.
2. No se contempla la reformación interna de hidrocarburos en la SOFC.
3. Las temperaturas en las corrientes de salida del ánodo y del cátodo son iguales.
4. En la operación adiabática se requiere de los perfiles de temperaturas y concentraciones de las especies a través de la SOFC, i. e., la simulación por incrementos de celda.
5. No se consideran las caídas de presión para el flujo de combustible y aire.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estableció cada nivel de simulación necesario para identificar los parámetros clave (flujo, temperatura, conversión, etc.), y posteriormente integrar los diversos niveles para conformar la simulación global de un sistema de generación de potencia.

El primer nivel trata del modelo electroquímico de una SOFC, para el cual se emplea la ecuación de Nernst. Este modelo tiene el alcance de producir curvas de comportamiento de la celda, en las cuales se relaciona la corriente eléctrica con el voltaje; en términos de los parámetros: operacionales, geométricos y propiedades de los materiales de la celda; dando como resultado una curva específica para cada conjunto de parámetros especificados, por ejemplo: presión, temperatura, flujo, composición del combustible, características estructurales, etc.

En el Capítulo 5 se pudo apreciar el empleo del modelo electroquímico para determinar las pérdidas de potencial a una densidad de corriente dada, tomando como base los datos experimentales reportados en la literatura citada. La limitación que se tiene con respecto al conocimiento de la cinética de la reacción en los electrodos, no fue un obstáculo para determinar las pérdidas de potencial, 27.5 W, por irreversibilidades.

Una vez comprobado los resultados del modelo electroquímico con respecto a los datos reportados experimentalmente [21], ya se contó con una base de referencia para continuar con el siguiente nivel de simulación, correspondiente a una SOFC; pero aquí se hizo uso del software ASPEN Plus, el cual confirmó la confiabilidad del modelo matemático dentro del módulo de usuario.

Con la finalidad de tener una mayor certeza en los resultados de este segundo nivel de simulación, el comportamiento de la celda se analizó tomando en cuenta dos tipos de operación: isotérmica y adiabática. Los resultados fueron similares en ambos casos, por ejemplo, la potencia real en corriente directa fue de 109 W; dato que se aproxima bastante bien al valor real reportado [21].

En el caso de la operación adiabática se determinan las pérdidas de potencia por irreversibilidades mediante el producto $T\Delta\dot{S} = 27.9 \text{ W}$; valor que concuerda con el obtenido en el modelo electroquímico.

De los modelos analizados hasta aquí, se concluye que cuanto mayor sea el conocimiento de la cinética de la reacción de oxidación del combustible alimentado, mejor será la funcionalidad del modelo matemático; y por ende, mejor la determinación de la eficiencia de la celda. Si se deseara analizar una SOFC tubular por incrementos de longitud axialmente, se podría aplicar la metodología del Capítulo 4 (complementado con la cinética de la reacción) a cada incremento, obteniéndose los perfiles de temperatura y composición de los gases, además de las curvas de comportamiento.

Dentro de este segundo nivel se consideró la simulación de un paquete de 1152 SOFC, y al igual que para una sola celda, se trataron los dos casos de operación: isotérmica y adiabática; dando una potencia de 126 kW c. d. aproximadamente en ambos casos. Este dato concuerda con aquel reportado experimentalmente. Al observar los resultados de las simulaciones para una celda y un paquete de ellas, se confirma la ventaja de la modularidad de las SOFC.

La simulación a nivel de sistema de generación de potencia requirió la combinación de la simulación a nivel de paquete y la de otros equipos. El sistema más simple fue presentado como un ejemplo, en el cual la energía contenida en las corrientes de salida del paquete de celdas se aprovechó para calentar las corrientes de entrada a éste. El ejemplo, lejos de ser un sistema óptimo, permite plantear nuevas configuraciones con la incorporación de equipos tales como: compresores, turbinas, reformador, acondicionador de energía eléctrica, etc. Así que como toda simulación, este tercer nivel se convierte en una herramienta muy buena en el diseño de un sistema y el predimensionamiento del equipo; siendo su principal objetivo el determinar su eficiencia energética, mediante el análisis exérgico.

En el capítulo anterior se mencionaron algunas limitaciones del modelo matemático desarrollado, que pueden ser superadas cuando se cuente con la suficiente información técnica de la cinética de la reacción, los materiales de construcción y la configuración de la celda, permitiendo integrar adecuadamente los tres niveles de simulación y realizar un análisis

exérgico que identifique dónde y por qué ocurren las pérdidas de exergía. El modelo matemático tiene la flexibilidad de modificarse y aplicarse a cualquier tipo de celda de combustible, ya que la diferencia entre éstas, es la manera en que se realiza la reacción de oxidación del combustible. Aún más, este módulo de usuario para ASPEN Plus TM, puede usarse para algunos reactores electroquímicos, siempre y cuando se efectúen las modificaciones correspondientes.

REFERENCIAS

1. Appleby A. J., Fuel Cell Technology: status and future prospects. Energy Vol. 21, No. 7/8, p. 521, 1996.
2. Appleby A. J. and Foulkes F. R., Fuel Cell Handbook. Van Nostrand Reinhold, N. Y., 1989.
3. EG & G Services, Parsons, Inc. Fuel Cell Handbook. 5th. Edition. 2000.
4. Perry M. L. And Fuller T. F., A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 7, pp. S59 – S67, 2002.
5. Rivero R., Las Celdas de Combustible y sus Perspectivas de Aplicación en Procesos de Refinación de Petróleo. Revista del IMIQ, Año XXXVIII, Vol. 11-12, Noviembre – Diciembre 1997. pp. 18-26.
6. Rivero R., El análisis de exergía, revista del IMIQ, Año XXXV, Vol. 11, Noviembre 1994, pp 14-27, México, 1994.
7. Von Spakovsky M. R. And Olsommer B., Fuel Cells Systems and System modeling and Analysis Perspectives for Fuel Cell Development. Energy Conversion and Management, No. 43, pp. 1249-1257, 2002.
8. Williams K. R., An Introduction to Fuel Cells. Elsevier. 1966.
9. Mitchell W. Jr., Fuel Cells. Academic Press. 1963.
10. Weissbart J. and Ruka R., A Solid Electrolyte Fuel Cell. J. Electrochem. Soc., Vol. 109, No. 8, pp. 723-726, 1962.
11. Singhal S. C., Science and Technology of Solid Oxide Fuel Cells. Materials Research Society Bolletin. Vol. 25, No. 3, pp. 16-21, 2000.
12. Ismail M. I., Electrochemical Reactors. Their Science and Technology. Elsevier. 1989.
13. Nguyen Q. M., Ceramic Fuel Cells. J. Am. Ceramic Soc., Vol. 76, No. 3, pp. 563-588, 1993.
14. Dixon J. M., Lagrange L. D., Merten U. et al., Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures. J. Electrochem. Soc., Vol. 110, No. 4, pp. 276-280, 1963.

15. Kim J. W., Virkar A. V., Fung K. Z., Mehta K. and Singhal S. C., Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 1, pp. 69-78, 1999.
16. Uchida H., Yoshida M. and Watanabe M., Effect of Ionic Conductivity of Zirconia Electrolytes on Polarization Behavior of various Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 1, pp. 1-7, 1999.
17. Dunbar W. R. and Lior N., A Breakdown of the Exergy Losses in Combustion. *A Future for Energy*, editor S. Stecco, Pergamon Press, Oxford , pp. 347-358, 1990.
18. Archer D. H., Alles J. J., English W. A., Elikan L., Sverdrup E. F., and Zahradnik R. L., Westinghouse Solid-Electrolyte Fuel Cell. *Fuel Cells Systems*, George J. Young and Henry R. Linden; editor R. F. Gould, *Advances in Chemistry Series*, Chap. 24, pp. 332-342, 1965.
19. Kotas T. J., *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, 2nd edition, Krieger Publishing Company, London, 1995.
20. Ratkje S. K. and Moller-Holst S. Exergy Efficiency and Local Heat Production in Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochemical Acta*, Vol. 38, No. 2/3, pp 447-453, 1993.
21. Singal S. C. and Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and applications*. Elsevier. 2003.
22. Melhus O., Ratkje S. K., A Simultaneous Solution of all Transport Processes in Solid Oxide Fuel Cells. *Denki Kagaku*, Vol. 64, No. 6, pp. 662-673, 1996.
23. Ratkje S. K. and Tomii Y., Transported Entropy in Zirconia with 3 to 12 Mole Percent Ytria. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 1, pp. 59-66, 1993
24. Ahmed S., McPheeters C. and Kumar R., Thermal-Hydraulic Model of a Monolithic Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 9, pp 2712-2718, 1991.
25. Wepfer W. J. and Woolsey M. H., High-Temperature Fuel Cells for Power Generation. *Energy Conversion Management*, Vol. 25, No. 4, pp. 477-486, 1985.
26. Bessette N. F., Wepfer W. J. and Winnick J., A Mathematical Model of a Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 11, pp 3792-3800, 1995.
27. Bessette N. F. and Wepfer W. J., Electrochemical and Thermal Simulation of a Solid Oxide Fuel Cell. *Chem. Engineering Communications.*, Vol. 147, pp 1-15, 1996.

28. Dunbar W. R. and Gaggioli R. A., Computer Simulation Of Solid Electrolyte Fuel Cells. *J. Energy Resources Technology. Transactions of the ASME*, Vol. 112, June, pp. 114-123, 1990.
29. Debenedetti P. G. and Vayenas C. G., Steady-State Analysis of High Temperature Fuel Cells. *Chemical Engineering Science*, Vol. 38, No. 11, pp. 1817-1829, 1983.
30. Vayenas C. G., Debenedetti P. G., Yentekakis I. and hegedus L. L., Cross-Flow, Solid State Electrochemical Reactors: A Steady State Analysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 24, pp. 316-324, 1985.
31. Lee A. L., Zabransky R. F. and Huber W. J., Internal Reforming Development for Solid Oxide Fuel Cells. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, No. 5, pp. 766-773, 1990.

APÉNDICE A

Tabla A1. Simulación de una SOFC descrita en la Sección 5.1.

Proceso reversible e isotérmico @ 1273 K

Combustible: 89 % H₂ y 11% H₂O Conversión: 85%

Z = 6

	IN-ANOD	IN-CATH	OUT-ANOD	OUT-CATH
Substream: MIXED				
Mole Flow mol/sec				
H2	9.17E-04	0	1.38E-04	0
CH4	0	0	0	0
H2O	1.13E-04	0	8.92E-04	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	2.75E-03	0	2.36E-03
N2	0	0.010349	0	0.010349
Mole Frac				
H2	0.89	0	0.1335	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.11	0	0.8665	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	0.21	0	0.185785
N2	0	0.79	0	0.814215
Total Flow mol/sec	1.03E-03	0.0131	1.03E-03	0.0127104
Total Flow kg/sec	3.89E-06	3.78E-04	1.64E-05	3.65E-04
Total Flow cum/sec	1.08E-04	1.37E-03	1.08E-04	1.33E-03
Temperature K	1273	1273	1273	1273
Pressure atm	1	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1	1
Liquid Frac	0	0	0	0
Solid Frac	0	0	0	0
Enthalpy kJ/kmol	3425.05	30958.63	-1.73E+05	30915.41
Enthalpy kJ/kg	907.1025	1073.075	-10892.41	1075.173
Enthalpy Watt	3.527802	405.558	-178.1534	392.9473
Entropy kJ/kmol-K	42.19211	49.38307	17.57604	49.04446
Entropy kJ/kg-K	11.17431	1.711695	1.106848	1.705663
Density kmol/cum	9.57E-03	9.57E-03	9.57E-03	9.57E-03
Density kg/cum	0.036141	0.2761361	0.15203	0.2752121
Average MW	3.775814	28.8504	15.87936	28.75389
Liq Vol 60F cum/sec	5.11E-08	7.02E-07	2.35E-08	6.81E-07

ASPEN file: fc3iso1.bkp

file: 100kwis1.xls

Rev. 0

22-mar-04

hoja 3 de 6

Tabla A.1.1 Método de exergia. Cálculo de las irreversibilidades.
 Simulación de una SOFC descrita en la Sección 5.1.
 Proceso isotérmico @ 1273 K.
 Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O Conversión: 85%
 Z = 6

exergia química					
H ₂	236120 J/gmol				
H ₂ O	9500 J/gmol				
		N ₁	N ₂	N ₃	N ₄
exergia química					
H ₂	210146.8			31522.0	
H ₂ O	1045.0			8231.8	
S	-858.9			-974.1	
ex/gmol	210332.9			38779.6	
ex _q	216.6			39.9	
exergia física					
h	3425.0	30958.6	-172960.0	30915.4	
h _o	-26605.4	-11.2	-209600.0	-11.2	
h - h _o	30030.4	30969.8	36640.0	30926.6	
s	42.2	49.4	17.6	49.0	
s _o	-2.0	4.2	-35.3	4.0	
s - s _o	44.2	45.2	52.9	45.0	
T _o	298.0	298.0	298.0	298.0	
T _o (s-s _o)	13174.6	13469.6	15764.2	13410.0	
ex/gmol	16855.8	17500.2	20875.8	17516.6	
ex _f	17.4	229.2	21.5	222.6	
exergia total					
	234.0	229.2	61.4	222.6	
Ex _e	463.2 J/s				
Ex _s	284.0 J/s				
Ex _w	109.3 J/s				
Q	85.0 J/s				
Ex _Q	65.1 J/s				
Irr	4.8 J/s				

Tabla A2. Simulación de 1152 SOFC descritas en la Sección 5.1.

Proceso reversible e isotérmico @ 1273 K

Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O. Conversión: 85%

Z = 6

	IN-ANOD	IN-CATH	OUT-ANOD	OUT-CATH
Substream: MIXED				
Mole Flow mol/sec				
H2	1.056252	0	0.1584378	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.130548	0	1.028362	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	3.16806	0	2.719153
N2	0	11.91794	0	11.91794
Mole Frac				
H2	0.89	0	0.1335	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.11	0	0.8665	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	0.21	0	0.1857714
N2	0	0.79	0	0.8142286
Total Flow mol/sec	1.1868	15.086	1.1868	14.63709
Total Flow kg/sec	4.48E-03	0.4352371	0.0188456	0.4208726
Total Flow cum/sec	0.1239902	1.576169	0.1239599	1.529269
Temperature K	1273	1273	1273	1273
Pressure atm	1	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1	1
Liquid Frac	0	0	0	0
Solid Frac	0	0	0	0
Enthalpy kJ/kmol	3425.05	30958.63	-1.73E+05	30915.39
Enthalpy kJ/kg	907.1025	1073.075	-10892.41	1075.174
Enthalpy Watt	4064.85	4.67E+05	-2.05E+05	4.53E+05
Entropy kJ/kmol-K	42.19211	49.38307	17.57604	49.04426
Entropy kJ/kg-K	11.17431	1.711695	1.106848	1.70566
Density kmol/cum	9.57E-03	9.57E-03	9.57E-03	9.57E-03
Density kg/cum	0.036141	0.2761361	0.15203	0.2752116
Average MW	3.775814	28.8504	15.87936	28.75384
Liq Vol 60F cum/sec	5.89E-05	8.08E-04	2.70E-05	7.84E-04

ASPEN file: fc3iso2.bkp

file: 100kwis1.xls

Rev. : 0

14-abr-04

hoja 5 de 6

Tabla A3. Simulación de una SOFC descrita en la Sección 5.1

Proceso no reversible y adiabático

Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O

Z = 5.13

	IN-ANOD	IN-CATH	OUT-ANOD	OUT-CATH
Substream: MIXED				
Mole Flow mol/sec				
H2	9.17E-04	0	1.38E-04	0
CH4	0	0	0	0
H2O	1.13E-04	0	8.93E-04	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	2.35E-03	0	1.96E-03
N2	0	8.86E-03	0	8.86E-03
Mole Frac				
H2	0.89	0	0.1335	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.11	0	0.8665	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	0.21	0	0.181544
N2	0	0.79	0	0.818456
Total Flow mol/sec	1.03E-03	0.01121	1.03E-03	0.0108202
Total Flow kg/sec	3.89E-06	3.23E-04	1.64E-05	3.11E-04
Total Flow cum/sec	9.07E-05	9.87E-04	1.08E-04	1.13E-03
Temperature K	1073	1073	1273.204	1273.204
Pressure atm	1	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1	1
Liquid Frac	0	0	0	0
Solid Frac	0	0	0	0
Enthalpy kJ/kmol	-3034.157	24156.81	-1.73E+05	30914.87
Enthalpy kJ/kg	-803.577	837.3129	-10891.85	1075.787
Enthalpy Watt	-3.126396	270.7979	-178.2135	334.5067
Entropy kJ/kmol-K	36.67462	43.57248	17.58293	48.98744
Entropy kJ/kg-K	9.713036	1.510291	1.107282	1.704682
Density kmol/cum	0.0113555	0.011355	9.57E-03	9.57E-03
Density kg/cum	0.0428764	0.327598	0.1520056	0.2750061
Average MW	3.775814	28.8504	15.87936	28.73699
Liq Vol 60F cum/sec	5.12E-08	6.00E-07	2.35E-08	5.80E-07

ASPEN file: fc2ad2.bkp

file : 100kwad0.xls

Rev.: 0

24-mar-04

Tabla A4. Simulación de 1152 SOFC descritas en la Sección 5.1

Proceso no reversible y adiabático

Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O

Z = 5.06

	IN-ANOD	IN-CATH	OUT-ANOD	OUT-CATH
Substream: MIXED				
Mole Flow mol/sec				
H2	1.056252	0	0.1584378	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.130548	0	1.028362	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	2.6733	0	2.224393
N2	0	10.0567	0	10.0567
Mole Frac				
H2	0.89	0	0.1335	0
CH4	0	0	0	0
H2O	0.11	0	0.8665	0
CO	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0
O2	0	0.21	0	0.1811234
N2	0	0.79	0	0.8188766
Total Flow mol/sec	1.1868	12.73	1.1868	12.28109
Total Flow kg/sec	4.48E-03	0.3672656	0.0188456	0.3529011
Total Flow cum/sec	0.1045129	1.121086	0.1239712	1.283233
Temperature K	1073	1073	1273.116	1273.116
Pressure atm	1	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1	1
Liquid Frac	0	0	0	0
Solid Frac	0	0	0	0
Enthalpy kJ/kmol	-3034.157	24156.81	-1.73E+05	30911.07
Enthalpy kJ/kg	-803.577	837.3129	-10892.09	1075.717
Enthalpy Watt	-3600.938	3.08E+05	-2.05E+05	3.80E+05
Entropy kJ/kmol-K	36.67462	43.57248	17.57994	48.97879
Entropy kJ/kg-K	9.713036	1.510291	1.107093	1.704481
Density kmol/cum	0.0113555	0.011355	9.57E-03	9.57E-03
Density kg/cum	0.0428764	0.327598	0.1520162	0.2750093
Average MW	3.775814	28.8504	15.87936	28.73531
Liq Vol 60F cum/sec	5.89E-05	6.82E-04	2.70E-05	6.58E-04

ASPEN file: fc2ad3.bkp

file : 100kwad0.xls

Rev.: 0

26-mar-04

Tabla A5 Simulación de 1152 SOFC descritas en la Sección 5.1, integradas a un sistema de generación de potencia eléctrica 100kW c. a. Proceso no reversible y adiabático
 Combustible: 89% H₂ y 11% H₂O
 Z = 5.06

	1	2	IN-ANOD	IN-CATH	OUT-ANOD	OUT-CATH	7	8	9
Substream: MIXED									
Mole Flow mol/sec									
H2	1.056	0	1.056	0	0.1584	0	0	0	0
CH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0.8976	0	1.056	1.056	1.056
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	2.6103	0	2.6103	0	2.1615	2.0823	2.0823	2.0823
N2	0	9.8197	0	9.8197	0	9.8197	9.8197	9.8197	9.8197
Mole Frac									
H2	1	0	1	0	0.15	0	0	0	0
CH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0.85	0	0.081494	0.081494	0.081494
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0.21	0	0.21	0	0.1804076	0.1606961	0.1606961	0.1606961
N2	0	0.79	0	0.79	0	0.8195924	0.7578098	0.7578098	0.7578098
Total Flow mol/sec	1.056	12.43	1.056	12.43	1.056	11.9812	12.958	12.958	12.958
Total Flow kg/sec	2.13E-03	0.3586104	2.13E-03	0.3586104	0.0164898	0.3442494	0.3607392	0.3607392	0.3607392
Total Flow cum/sec	0.0260111	0.3058496	0.0929954	1.094666	0.1103231	1.252058	1.44567	1.389884	0.6532966
Temperature K	300	300	1073	1073	1273.278	1273.278	1359.381	1306.919	614.3101
Pressure atm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Liquid Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solid Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy kJ/kmol	54.25426	47.24645	22888.45	24156.81	-1.69E+05	30915.37	14803.83	12942.98	-10184.19
Enthalpy kJ/kg	26.91344	1.637636	11354.07	837.3129	-10829.41	1075.974	531.7638	464.9208	-365.8231
Enthalpy Watt	57.2925	587.2734	24170.2	3.00E+05	-1.79E+05	3.70E+05	1.92E+05	1.68E+05	-1.32E+05
Entropy kJ/kmol-K	0.1763623	4.434995	37.66347	43.57248	18.37785	48.9725	50.3775	48.98151	23.98194
Entropy kJ/kg-K	0.0874865	0.1537239	18.68339	1.510291	1.176908	1.704431	1.809594	1.759449	0.8614476
Density kmol/cum	0.040598	0.0406408	0.0113553	0.011355	9.57E-03	9.57E-03	8.96E-03	9.32E-03	0.0198347
Density kg/cum	0.0818407	1.172506	0.0228911	0.327598	0.1494686	0.2749469	0.2495308	0.2595462	0.5521829
Average MW	2.01588	28.8504	2.01588	28.8504	15.61537	28.73246	27.83911	27.83911	27.83911
Liq Vol 60F cum/sec	5.66E-05	6.66E-04	5.66E-05	6.66E-04	2.47E-05	6.42E-04	6.57E-04	6.57E-04	6.57E-04

APÉNDICE B

Definiciones Electroquímicas.

El trabajo útil que se obtiene de una celda de combustible disminuye a causa de las pérdidas de potencial, y éstas son debido principalmente a tres fuentes: el sobrepotencial de activación, Φ_{act} ; el sobrepotencial ohmico, Φ_{ohm} ; y el sobrepotencial de concentración, Φ_{conc} [8, 9 y 21].

Sobrepotencial de activación.

El sobrepotencial de activación se presenta cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie del electrodo está controlada por la cinética en el electrodo. Al igual que sucede con las reacciones químicas, existe una barrera de energía de activación que debe superarse por las especies reaccionantes.

Sobrepotencial ohmico.

Las pérdidas de potencia debido al sobrepotencial ohmico, ocurren a causa de la resistencia al flujo de los iones de oxígeno a través del electrolito y la resistencia al flujo de los electrones a través de los electrodos e interconectores.

Sobrepotencial de concentración.

Cuando el reactivo es consumido en el electrodo por la reacción electroquímica, hay una pérdida de potencial debido al gradiente de concentración que se forma entre la superficie del electrodo y el seno del fluido. A densidades de corriente más comunes, el transporte lento de los reactivos a los sitios de la reacción electroquímica y de los productos desde los sitios de reacción hacia el fluido, es la causa principal del sobrepotencial de concentración.

Definiciones Eléctricas.

Flujo de corriente eléctrica, I.

$$I = Q / t \quad [=] \text{ Ampere}$$

Potencia eléctrica, P.

$$P = VI \quad [=] \text{ Watt}$$

Trabajo eléctrico, W.

$$W = Pt \quad [=] \text{ Joule}$$

donde

Q es la carga eléctrica en Coulomb.

V es el voltaje en Volt

t es el tiempo en segundos.