

ANÁLISIS DEL MODELO MATEMÁTICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
ÓXIDO SOLIDO (SOFC) EMPLEANDO COMO COMBUSTIBLE EL GAS DE
SÍNTESIS, PRODUCIDO EN LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA

SERGIO ALEJANDRO FUQUENE LINARES
LAURA TATIANA LOPEZ PUERTO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2017

ANÁLISIS DEL MODELO MATEMÁTICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
ÓXIDO SOLIDO (SOFC) EMPLEANDO COMO COMBUSTIBLE EL GAS DE
SÍNTESIS, PRODUCIDO EN LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA

SERGIO ALEJANDRO FUQUENE LINARES
LAURA TATIANA LOPEZ PUERTO

Trabajo de investigación para optar el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
ANDREA LACHE MUÑOZ
Ingeniero Químico

Codirector
LIBARDO MENDOZA
Ingeniero Mecánico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2017

Nota de aceptación: (Dirección de Investigación)

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C., Abril de 2017.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrector Académico y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano general Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director de Investigaciones

Ing. Armando Fernández

Director del Departamento de Ingeniería Química

Ing. Leonardo Herrera

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y los docentes no son responsables por las ideas y conceptos emitidos en el presente documento. Estos corresponden únicamente al autor.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de investigación a mi familia quien me apoyo incondicionalmente en el desarrollo de este, y quien me dio las herramientas y la base para cumplir mi objetivo, se lo dedico a Dios quien siempre me dio la fortaleza para seguir adelante y nunca desfallecer en este camino.

Le dedico este proyecto de investigación a Dios por darme la salud y sabiduría para poder solucionar al modelo matemático. A mis padres por su constante apoyo y persistencia en la elaboración de cada una de las etapas de este trabajo. A mi hermano Daniel, por brindar la confianza y extender una mano en todas las dificultades que surgieron. Y por último, le dedico este logro a mi hermano Diego Fernando que en el cielo me acompaño a lo largo de este camino. Esto es por y para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por todo el apoyo que me brindo para la realización de este proyecto, a mis amigos por estar siempre animándome a seguir adelante, a mi compañero por su dedicación y esfuerzo, a la directora, la Ingeniera Andrea Lache, por su empeño y colaboración en el transcurso y desarrollo de este, al codirector, el Ingeniero Libardo Mendoza, por su apoyo, por su dedicación, por su disposición para colaborar, a los diferentes profesores que hicieron parte de este camino y de este proyecto y que fueron pieza fundamental en el desarrollo del mismo, pero sobre todas las cosas agradezco a Dios por permitir que todo sea posible.

Le agradezco a mi compañera de proyecto y amiga por aguantarme en los momentos difíciles al elaborar este proyecto y por animarme a continuar aun en la dificultad. A mis padres por el soporte económico y emocional en estos años de estudio. A mi directora Andrea Lache por su constante exigencia. A mi codirector Libardo Mendoza por sus sabios consejos, cuando no se encontraba una solución.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	25
OBJETIVOS	26
1. GENERALIDADES TEÓRICAS	27
1.1 GASIFICACIÓN	27
1.1.1 Gasificación de biomasa	28
1.2 GAS DE SÍNTESIS	29
1.3 USOS DE GAS DE SÍNTESIS	33
1.3.1 Motores de combustión	33
1.3.2 Turbinas	33
1.4 PILAS DE COMBUSTIBLE	33
1.4.1 Corriente	38
1.4.1.1 Ley de Faraday	39
1.4.1.2 Ley de Ohm	39
1.4.1.3 Densidad de corriente	40
1.4.1.4 Relación entre la corriente eléctrica y la velocidad de reacción	43
1.4.1.5 Cinética del electrodo	43
1.5 CURVA DE POLARIZACION	44
1.5.1 Polarizaciones	48
1.5.2 Pérdida por activación	49
1.5.3 Pérdida Óhmica	50
1.5.4 Pérdida por concentración	51
1.6 SOFC	51
1.6.1 Canal de flujo del gas de síntesis	53
1.6.1.1 Reacciones	53
1.6.2 Ánodo	56
1.6.3 Cátodo	57
1.6.4 Electrólito	57
1.6.5 Tipos de geometría de una SOFC	58
2. PARÁMETROS DE ESTUDIO	60
2.1 NUMERO DE GRADOS DE LIBERTAD	60

2.1 TEMPERATURA	61
2.2 PRESIÓN	63
2.3 FLUJO VOLUMETRICO	63
2.4 MATERIALES	65
2.4.1 Material del electrolito	66
2.4.2 Material del Cátodo	68
2.4.3 Material del Ánodo	70
2.5 GEOMETRÍA DE LA CELDA	71
2.6 DENSIDAD DE CORRIENTE	71
2.8 TABLA DE RESUMEN	74
3. MODELO MATEMÁTICO	76
3.1 MODELOS DE CELDAS Y DE CANALES	77
3.1.1 Modelos continuos	77
3.2 FENÓMENOS	77
3.2.1 Fenómeno convectivo	78
3.2.2 Fenómeno difusivo	78
3.3 ECUACIÓN DE TRANSPORTE	78
3.4 COMPOSICIÓN	81
3.5 DEMOSTRACION MATEMÁTICA	82
3.6 DIFUSIVIDAD EN EL ÁNODO	83
3.6.1 Ley de Fick	83
3.6.1.1 Deducción del perfil de concentración (Fick)	83
3.6.1.2 Condiciones de frontera (Fick)	84
3.6.1.3 Coeficientes de difusividad (Fick)	85
3.6.2 Ley de Maxwell-Stefan	86
3.6.2.1 Deducción del perfil de concentración (Maxwell-Stefan)	87
3.7 DIFUSIVIDAD EN EL CÁTODO	87
4. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	91
4.1 PERFIL DE CONCENTRACIÓN	91
4.1.1. Perfil de concentraciones en el ánodo	91
4.1.2. Perfil de concentraciones en el cátodo	93
4.1.3. Perfil de concentraciones en la interfase	94

4.2 CÁLCULO DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO	96
4.2.1 Ecuación de Nernst	97
4.2.2 Cálculo de las pérdidas por activación	98
4.2.3 Cálculo de las pérdidas Óhmicas	100
4.2.4 Cálculo de las pérdidas por concentración	102
4.3 CURVA DE POLARIZACIÓN	104
4.4 EFICIENCIA Y POTENCIA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO DE SOLIDO	104
4.4.1 Potencia de la celda	105
4.4.2 Análisis económico	108
5. CONCLUSIONES	111
6. RECOMENDACIONES	112
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXOS	117

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Rendimiento de diferentes catalizadores en la gasificación de la celulosa.	30
Tabla 2. Resultados experimentales a diferentes temperaturas de la composición de gas de síntesis.	31
Tabla 3. Rendimiento de catalizadores Rh/CeO ₂ /SiO ₂ en la gasificación de la celulosa.	31
Tabla 4. Flujos molares del gas de síntesis.	64
Tabla 5. Flujos volumétricos de tres residuos orgánicos.	65
Tabla 6. Propiedades del YSZ	68
Tabla 7. Parámetros electroquímicos de la simulación de la SOFC.	72
Tabla 8. Condiciones de operación de la SOFC.	73
Tabla 9. Parámetros de operación de la SOFC	75
Tabla 10. Estudio de composición de un gas de síntesis según longitud y porcentaje de humedad	82
Tabla 12. Composiciones en canales de flujo	95
Tabla 13. Calculo de potencial del Nernst	98
Tabla 14. Pérdidas por activación	99
Tabla 15. Pérdidas Óhmicas	101
Tabla 16. Pérdidas por concentración	102
Tabla 17. Potencial electroquímico de la SOFC	103
Tabla 18. Propiedades para el cálculo de área superficial	107
Tabla 19. Valor económico del motor del gasificador	108
Tabla 20. Valor económico de una pila de combustible	108

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Gráfica 2. Potencial, densidad de corriente y temperatura distribuida a lo largo de la SOFC.	74
Gráfica 4. Perfil de composición en el ánodo (Ley de Fick)	92
Gráfica 5. Perfil de composición en el ánodo (Maxwell-Stefan)	92
Gráfica 6. Perfil de concentración en el cátodo.	93
Gráfica 7. Perfil de concentración en el canal de flujo y la interfase en el ánodo	94
Gráfica 8. Perfil de concentración en el canal de flujo e interfase del cátodo	95
Gráfica 9. Perdidas por activación respecto a la densidad de corriente	100
Gráfica 10. Pérdidas Óhmicas	101
Gráfica 11. Pérdidas por concentración con respecto a la densidad de corriente	103
Gráfica 12. Curva de polarización	104

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Revisión bibliográfica de las composiciones de un gas de síntesis.	29
Cuadro 2. Tipos de celdas de combustible	37
Cuadro 3. Referencias bibliográficas de las reacciones de reformado del metano	55
Cuadro 4. Referencia bibliográfica de la reacción Shift	56
Cuadro 5. Características de una SOFC tubular y planar.	59
Cuadro 6. Temperaturas de operación de la SOFC de diferentes artículos	61
Cuadro 7. Referencias bibliográficas para el flujo volumétrico	63
Cuadro 8. Referencias bibliográficas de la densidad de corriente.	71
Cuadro 9. Referencias bibliográficas de las composiciones del gas de síntesis.	81

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso de gasificación.	28
Figura 2. Celda de combustible de óxido sólido	34
Figura 3. Esquema de una SOFC	52
Figura 4. Transferencia de masa en el canal de flujo del combustible	53
Figura 5. Ánodo antes de la reacción electroquímica	56
Figura 6. Ánodo después de la reacción electroquímica	57
Figura 7. Molécula de oxígeno en el Cátodo	57
Figura 8. Paso de los iones de O ₂ por el electrolito	58
Figura 9. Entrada de aire a través del canal de flujo	58
Figura 10. Modelo micro estructural de una muestra de YSZ	67
Figura 11. Esquema del traspaso de iones oxígeno a través del electrolito.	67
Figura 12. Fotografía de microscopio electrónico x100	69
Figura 13. Potencial a 600, 700 y 800°C, por medio de la alimentación de oxígeno e hidrógeno.	73
Figura 14. Celda de combustible de óxido sólido	79
Figura 15. Volumen de control en el canal de flujo y el ánodo.	79
Figura 16. Sección lateral del canal de flujo y el ánodo	80
Figura 17. Volumen de control del canal de flujo de combustible (lateral)	80
Figura 18. Balance de materia en un nodo del canal de flujo	81
Figura 19. Composiciones del gas de síntesis	82
Figura 20. Volumen de control del canal de flujo del agente oxidante y del cátodo	88
Figura 21. Sección lateral del canal de flujo del agente oxidante y el cátodo	88
Figura 22. Volumen de control del canal de flujo del agente oxidante y el cátodo (Lateral)	89
Figura 23. Balance de materia de un nodo del canal de flujo del agente oxidante	89
Figura 24. Eficiencia térmica respecto a las diferentes concentraciones del combustible.	110

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Masa en términos de carga	39
Ecuación 2. Carga	39
Ecuación 3. Ley de Ohm	40
Ecuación 4. Densidad de corriente	40
Ecuación 5. Densidad de corriente en términos diferenciales	40
Ecuación 6. Velocidad de reacción	41
Ecuación 7. Pérdida por activación (sobrepotencial)	41
Ecuación 8. Sobrepotencial en términos de diferencial	41
Ecuación 9. Densidad de corriente de intercambio en el ánodo	42
Ecuación 10. Densidad de corriente de intercambio en el cátodo	42
Ecuación 11. Densidad de corriente de intercambio genérica	42
Ecuación 12. Densidad de corriente en términos de sobrepotencial en el ánodo	42
Ecuación 13. Densidad de corriente en términos de sobrepotencial en el cátodo	42
Ecuación 14. Velocidad de reacción en los electrodos	43
Ecuación 15. Velocidad de reacción en los electrodos en términos diferenciales	43
Ecuación 16. Densidad de corriente en términos de la velocidad de reacción	43
Ecuación 17. Diferencial de carga	44
Ecuación 18. Densidad de corriente en términos del diferencial de carga	44
Ecuación 19. Curva de polarización	44
Ecuación 20. Energía eléctrica respecto al delta de Gibbs	45
Ecuación 21. Energía eléctrica en términos de la segunda Ley de la Termodinámica	45
Ecuación 22. Energía eléctrica en términos de la Ley de Faraday	45
Ecuación 23. Energía eléctrica en términos de carga	45
Ecuación 24. Flujo de electrones	45
Ecuación 25. Delta de Gibbs en términos de la Ley de Faraday	45
Ecuación 26. Potencial reversible	46
Ecuación 27. Cálculo de potencial reversible	46
Ecuación 28. Delta de Gibbs en términos de La Ley de Maxwell	46
Ecuación 29. Delta de Gibbs en términos de la presión	46
Ecuación 30. Gibbs en términos de las actividades	46
Ecuación 31. Potencial de Nernst en términos de actividades	47
Ecuación 32. Potencial de Nernst en términos de presión parcial y actividades	47
Ecuación 33. Potencial de Nernst en términos de presión parcial	47
Ecuación 34. Gas ideal	47
Ecuación 35. Delta de Gibbs en términos de gas ideal	47
Ecuación 36. Gibbs en términos de la ecuación de Nernst	47
Ecuación 37. Delta de Gibbs en términos de Nernst con cada compuesto	47
Ecuación 38. Gibbsen función de Nernst en términos de presiones	48
Ecuación 39. Gibbs de Nernsten términos de composición	48

Ecuación 40. Nernst en términos de la Ley de Faraday	48
Ecuación 41. Voltaje a partir de la ecuación de Nernst	48
Ecuación 42. Voltaje en términos de diferencial	48
Ecuación 43. Voltaje instantáneo	49
Ecuación 44. Voltaje instantáneo en términos de diferencial de cátodo	49
Ecuación 45. Voltaje instantáneo en términos de diferencial de ánodo	49
Ecuación 46. Pérdidas por activación en el ánodo	49
Ecuación 47. Pérdidas por activación en el cátodo	49
Ecuación 48. Pérdidas por activación	50
Ecuación 49. Pérdidas Óhmicas	50
Ecuación 50. Resistencia iónica	50
Ecuación 51. Pérdidas por concentración	51
Ecuación 52	60
Ecuación 53. Balance fundamental	78
Ecuación 54. Balance de Materia.	78
Ecuación 55. Balance de Momentum.	78
Ecuación 56. Balance de Energía.	78
Ecuación 57. Gradiente de flux en tres dimensiones	82
Ecuación 58. Gradiente de flux en una dimensión	82
Ecuación 59. Ley de Fick	83
Ecuación 60. Difusividad de Fick con la ecuación del gas ideal	83
Ecuación 61. Difusividad de Fick de segundo orden	83
Ecuación 62. Difusividad de Fick de primer orden	83
Ecuación 63. Integral de Fick con diferencial	84
Ecuación 64. Integral de Fick	84
Ecuación 65. Solución de Fick	84
Ecuación 66. Cinética de la reacción electroquímica	84
Ecuación 67. Condición de frontera de la interfase	84
Ecuación 68. Velocidad de reacción	85
Ecuación 69. Cinética de reacción en términos de diferencial	85
Ecuación 70. Condición límite de Neumann	85
Ecuación 71. Perfil de Difusividad en el ánodo	85
Ecuación 72. Difusividad efectiva	86
Ecuación 73. Coeficiente de Knudsen	86
Ecuación 74. Difusividad binaria en términos diferenciales del hidrogeno	87
Ecuación 75. Concentración en términos de la ecuación de gas ideal	87
Ecuación 76. Difusividad binaria en términos de concentración y composición	87
Ecuación 77. Difusividad de hidrogeno en términos de concentración y composición	87
Ecuación 78. Difusividad de hidrogeno en términos de concentración	87
Ecuación 79. Flux del oxígeno en términos diferenciales	90
Ecuación 80. Flux del oxígeno	90
Ecuación 81. Flux de oxígeno en términos de la Ley de Faraday	90
Ecuación 82. Perfil de difusividad en el cátodo	90
Ecuación 83. Potencial electroquímico	96

Ecuación 84. Potencial electroquímico en función de la densidad de corriente	97
Ecuación 85. Nernst en términos de la energía libre de Gibbs	97
Ecuación 86. Potencial reversible	97
Ecuación 87. Potencial reversible con la corrección de temperatura	98
Ecuación 88. Pérdidas por activación	99
Ecuación 89. Pérdidas Óhmicas	100
Ecuación 90. Pérdidas por concentración en el ánodo	102
Ecuación 91. Pérdidas por concentración en el cátodo	102
Ecuación 92. Eficiencia térmica de la celda en términos de la energía libre de Gibbs	105
Ecuación 93. Eficiencia térmica de la celda en términos de la entalpia	105
Ecuación 94. Eficiencia térmica de la celda de combustible	105
Ecuación 95. Determinación de la eficiencia térmica de la celda de combustible	105
Ecuación 96. Potencia de la celda	105
Ecuación 97. Área superficial	105
Ecuación 98. Fracción numérica de una partícula conductora de electrones	106
Ecuación 99. Números de coordinación	106
Ecuación 100. Probabilidad de partículas de atracción de electrones	106
Ecuación 101. Probabilidad de partículas de atracción de iones	106
Ecuación 102. Número de coordinación entre las partículas electrónicas	106
Ecuación 103. Número de coordinación entre las partículas iónicas	107
Ecuación 104. Determinación de la potencia de la celda	107

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Cálculo de propiedades termodinámicas	118
Anexo B. Determinación de parámetros y cálculo de propiedades	122
Anexo C. Cálculo del potencial reversible de la celda	125

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área disponible (m^2)
A_v	Área superficial electroquímica por unidad de volumen (m^2/m^3)
a_i	Actividad química de i
c	Concentración total (mol i/mol de Gas de Síntesis)
C_p	Capacidad calorífica (J/mol K)
D^{eff}	Difusividad efectiva
D_{ij}	Coefficiente difusivo binario de la especie i (m^2/s)
$D_{i,k}$	Coefficiente difusivo de Knudsen de la especie i (m^2/s)
E	Potencial de Nernst (V)
E_{a_a}	Energía de Activación en el ánodo (J/mol)
E_{a_c}	Energía de Activación en el cátodo (J/mol)
E_{eq}	Potencial de Equilibrio.(V)
e_{ab}	Energía de interacción molecular (ergios)
F	Constante de Faraday (C/mol)
G^{reff}	Energía libre de Gibbs a la temperatura de referencia (J/mol)
G	Energía libre de Gibbs (J/mol)
H	Entalpía (J/mol)
H^0	Entalpía de referencia (J/mol)
h	Entalpía específica (J/mol)
I	Intensidad (Amperios)
i_0^o	Densidad de corriente de intercambio (A/m^2)
i_0	Densidad de corriente de intercambio (A/m^2)
J	Densidad de corriente (A/m^2)
k	Constante de Boltzman (Ergios/K)
L_a	Espesor del ánodo (m)
L_c	Espesor del cátodo (m)
L_e	Espesor del electrolito (m)
L'	Longitud al interior del poro (m)
LSM	Manganita de lantano con trazas de estroncio
m	Flujo másico (Kg/s)
M	Peso molecular (g/mol)
N	Flujo molar (mol/m^2s)
Na	Numero de Avogadro
Ni	Flux (mol de i/m^3 s)
n_{el}	Numero de electrones transferidos
P	Presión (atm)
P_i	Presión parcial de la especie i (atm)
P_o	Presión estándar
P_{celda}	Potencia de la celda (W)
P_{el}	Probabilidad de una partícula conductora de atraer un electrón.
P_{io}	Probabilidad de una partícula conductora de atraer un ion.
Q	Carga total (e^-) (Coulombs)
q	Carga instantánea (Coulombs)
R	Constante de los gases ideales (J/mol K)
R_i	Velocidad de reacción de la especie i (mol/m^3s)
R_{total}	Resistencia total (Ohmios)

R_e	Resistividad óhmica total
\bar{r}	Promedio de los radios de los poros (m)
T	Temperatura (K)
t	Tiempo (s)
TPB	Límite de frontera Ánodo-Electrolito (lugar de la reacción electroquímica).
V	Voltaje (Voltios)
V_r	Velocidad de reacción (mol i/tiempo)
W_{ele}	Trabajo eléctrico
WGS	Reaccion de desplazamiento de agua (Water Gas Shift)
X_K	Composición de las especies en la interfase
y_i	Composición de cada especie (mol de i/mol de gas de síntesis)
YSZ	Óxido de zirconio esptabilizado con itrio
z	Espesor (m)
Z	Número de coordinación de las partículas en el electrodo
Z_{el}	Número de coordinación de partículas conductoras de electrones

Griegos

ϕ	Potencial instantáneo (Voltios)
ϕ_a	Potencial instantáneo en el ánodo (Voltios)
ϕ_c	Potencial instantáneo en el cátodo (Voltios)
$\Delta\phi_a^\infty$	Variación del potencial instantáneo en el ánodo al infinito (Voltios)
$\Delta\phi_c^\infty$	Variación del potencial instantáneo en el cátodo al infinito (Voltios)
ε	Porosidad
σ	Conductividad (s/m)
γ_i	Coeficiente de actividad de la especie i (mol de i/mol de compuesto)
γ_R	Orden de la reacción
η	Pérdidas de potencial (V)
τ	Tortuosidad
α	Coeficiente de transferencia aparente de carga
α_a	Coeficiente de transferencia de carga en el ánodo
α_c	Coeficiente de transferencia de carga en el cátodo
ϕ	Fracción volumétrica de partículas conductoras de electrones
η_s	Sobrepotencial
θ	Angulo de contacto entre la partícula y el ion o electrón transferido
Ω_{ij}	Parámetro de colisión integral.
σ_{ij}	Diámetro de colisión

Subíndices

a	ánodo
c	cátodo
el	electrones
i	Especie
ele	electrico

Superíndice

eff	Efectiva
reff	Estado de referencia
0	Estado de equilibrio

GLOSARIO

ÁNODO: es un electrodo en el cual se produce una reacción de oxidación, en la cual se pierden electrones y esto hace que su oxidación aumente, esto ocurre en una celda electrolítica.

CÁTODO: es un electrodo en el cual se produce una reacción de reducción, en la cual se ganan electrones y esto hace que se reduzca, esto ocurre en una celda electrolítica.

CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO: son dispositivos que generan electricidad por una reacción química. Cada celda de combustible tiene dos electrodos, uno positivo y uno negativo, llamado, respectivamente, el cátodo y el ánodo. Las reacciones que producen electricidad tienen lugar en los electrodos. Cada pila de combustible también tiene un electrolito, que lleva carga eléctrica a las partículas de un electrodo a otro, y un catalizador, lo que acelera las reacciones en los electrodos. Producen un subproducto inocuo, agua ya que la alimentación es de hidrógeno y oxígeno. Se utiliza un compuesto duro, cerámica de óxidos (químicamente, O_2), como electrolito de metal (el calcio o zirconio). La eficiencia es un 60 por ciento, y las temperaturas de funcionamiento son aproximadamente $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ ($1.800\text{ }^\circ\text{F}$).

ELECTRODO CATALÍTICO: los electrodos catalíticos, pueden ser metales, aleaciones, semiconductores y complejos que exhiben propiedades catalíticas, también se tiene en cuenta la energía libre de adsorción: dado que los procesos catalíticos implican una etapa de adsorción sobre el catalizador, la mayor o menor energía con que esto suceda condicionará el rendimiento final de la reacción; algo importante es su geometría en los centros catalíticos, ya que cuando no se emplean metales masivos, se construyen materiales que presentan ciertos puntos donde ocurre la reacción de interés. Es importante tener en cuenta el mecanismo de reacción puesto que requerirá que los centros catalíticos se encuentren distribuidos en una geometría adecuada.

ELECTROLITO: es una sustancia conductora de corriente eléctrica ya que contiene aniones y cationes, por lo general son líquidos que suelen tener iones en solución, aunque existen en fase sólida.

GAS DE SÍNTESIS: gas de síntesis o gas pobre, se pueden producir a partir de una variedad de diferentes materiales que contienen carbono. Estos pueden incluir

biomasa (gas de madera), plástico, carbón, residuos municipales o materiales similares. El gas de síntesis se crea por la gasificación o pirolisis de materiales carbonosos. La gasificación implica someter estos materiales a altas temperaturas, en presencia controlada de oxígeno sólo con combustión limitada para proporcionar energía térmica para mantener la reacción. Cuando el combustible al gasificador es de origen biológico reciente, como la madera o los residuos orgánicos, el gas producido por el gasificador se considera que es un combustible renovable y la energía producida por su combustión es renovable. Cuando el combustible al gasificador es un flujo de residuos, su conversión en energía de esta manera tiene el beneficio combinado de la conversión de estos residuos en productos útiles.

OXIDACIÓN: un proceso en el que un átomo pierde un electrón y por lo tanto aumenta su número de oxidación. En otras palabras, se aumenta el carácter positivo de la especie.

REACCIONES DE ÓXIDO REDUCCIÓN: las reacciones redox son reacciones en las que una especie se reduce y la otra se oxida. Por lo tanto, el estado de oxidación de las especies involucradas debe cambiar. Estas reacciones son importantes para una serie de aplicaciones, incluyendo dispositivos de almacenamiento de energía (baterías), procesamiento fotográfico, la producción de energía y la utilización en los sistemas vivos, incluyendo los seres humanos.

REDUCCIÓN: un proceso en el que un átomo gana un electrón y por lo tanto disminuye (o se reduce su número de oxidación). Básicamente se reduce el carácter positivo de la especie.

RESUMEN

El presente proyecto se enfocó en evaluar, mediante un modelo matemático, una alternativa para el aprovechamiento de un gas de síntesis producido mediante la gasificación de biomasa residual agropecuaria. Dicho gas de síntesis que se obtiene a altas temperaturas, puede ser usado como alimentación de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), con el fin de reducir las pérdidas de energía térmica en el enfriamiento del gas para ser empleado en motores de combustión interna.

Se analizaron los parámetros que fueron susceptibles a ser evaluados en un modelo matemático, partiendo de modelos disponibles en la literatura (estado estacionario), teniendo en cuenta las condiciones del sistema y las propiedades del gas de síntesis.

Este proyecto se estimó mediante modelación matemática, donde el potencial eléctrico generado en una celda de combustible de óxido sólido, alimentada por un gas de síntesis, evaluó el comportamiento en el ánodo y el cátodo. Con base a la reacción electroquímica que ocurre en la interfase entre el ánodo y el electrolito, se determinaron las composiciones del combustible (H_2), con el cual se obtuvo el potencial eléctrico teórico, que genera una celda, teniendo en cuenta la transferencia de electrones en el ánodo.

PALABRAS CLAVE: Ánodo, cátodo, electrolito, estado estacionario, gas de síntesis, gasificación, modelo matemático, SOFC.

INTRODUCCIÓN

En este proyecto se tiene en cuenta la necesidad actual de la generación y distribución de energía en diferentes procesos en la industria, que buscan soluciones que puedan suplir la creciente demanda, ya que el elevado uso de recursos fósiles está causando un agotamiento de estos; por tanto, las energías renovables son de interés en la investigación.

La biomasa, es una de las fuentes de energía considerada renovable, que aporta distintas soluciones que pueden llegar a incorporarse a la red eléctrica. Dicha biomasa se puede integrar a dispositivos tales como las celdas de combustible, motores de combustión o turbinas, para el aprovechamiento de la energía. En base a lo anterior, el grupo de investigación Energías Alternativas, busca con este proyecto en la validación de dispositivos como la celda de combustible de óxido sólido para hacer más eficiente el aprovechamiento de la energía de biomasa.

Como enfoque del proyecto se realizará el análisis de un modelo aplicable a la celda de combustible alimentada con gas de síntesis proveniente de un proceso de gasificación de biomasa, puesto que dicho gas, gracias a su composición y temperatura podría favorecer el funcionamiento de la celda para la generación de energía eléctrica, logrando calcular el potencial de reducción de los electrodos, por medio de la ecuación de Nernst, para realizar comparaciones con otros dispositivos en los que se pueda utilizar el gas de síntesis para generar energía eléctrica.

Por tal motivo, se pretende evaluar un modelo en base a otros previamente establecidos en las celdas de combustible de óxido sólido en estado estacionario y a las condiciones que son evaluadas para un estudio posterior de modelos no estacionarios, al igual que en montajes experimentales.

El proyecto tiene como objetivo el desarrollo de un modelo matemático, usado para la celda de combustible de óxido sólido, la cual es alimentada con un gas de síntesis, que tiene en cuenta la reacción electroquímica generada en la interfase, el comportamiento del combustible en el ánodo y del agente oxidante en el cátodo, para poder evaluar la producción de energía.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar el modelo matemático de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), siendo alimentada por un gas de síntesis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer que parámetros son susceptibles de ser estudiados en una SOFC para su operación con gas de síntesis.
2. Implementar el modelo matemático disponible en la literatura.
3. Aplicar las condiciones susceptibles de ser estudiadas para el gas de síntesis, en el modelo matemático, previamente implementado.
4. Analizar los parámetros que fueron estudiados en las SOFC.

1. GENERALIDADES TEÓRICAS

En este capítulo se describen las generalidades para desarrollar el proyecto de investigación, teniendo en cuenta los parámetros, variables y reacciones que se llevan a cabo para el funcionamiento de la celda de combustible óxido sólido.

Las celdas de combustible son celdas electroquímicas, que tienen una alimentación de un combustible y un oxidante, que generan reacciones al entrar en contacto con los electrodos (cátodo y ánodo), por medio de reacciones de óxido-reducción se obtienen electrones, produciendo energía eléctrica; estas celdas se diferencian de las celdas electroquímicas en su alimentación continua de combustible¹.

Para el caso de la pila de combustible de óxido sólido, que generalmente es alimentada únicamente con hidrógeno; el proyecto de investigación, se evaluará los parámetros que permiten la generación de electrones, utilizando un gas de síntesis, proveniente de la gasificación de biomasa residual².

1.1 GASIFICACIÓN

La gasificación es una tecnología flexible que se utiliza en todo el mundo para convertir hidrocarburos, tales como carbón, coque de petróleo, y la biomasa en gas de síntesis³, como se puede ver en la figura 1. El gas de síntesis se puede convertir en derivados combustibles, electricidad, y una variedad de productos químicos y fertilizantes. El proceso de gasificación es el mismo para carbón, petróleo, biomasa o cualquier material de hidrocarburo o de carbono, sin embargo, la composición química única de cada uno de estos materiales requieren diseños únicos para integrar de manera eficiente y rentable el gasificador con los procesos de conversión. Los gasificadores utilizan el calor, vapor, y el oxígeno para la combustión parcial de los materiales con contenido de carbono en moléculas más simples que más adelante se combinan para formar combustibles⁴.

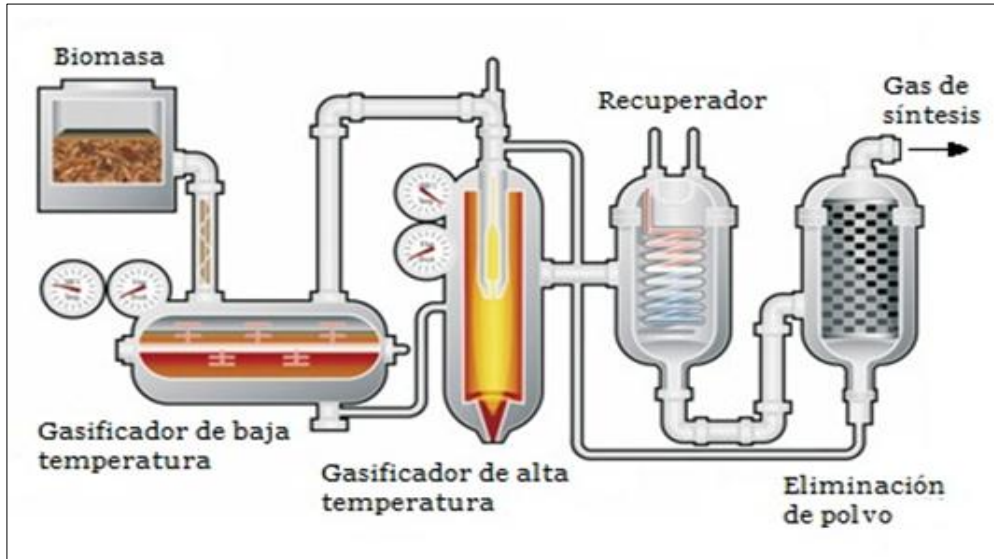
¹ GARRIDO, Francisco Acuña y YI, Ventura Muñoz. Celdas de combustible.

² Ibid., p. 27.

³ MUACRCCH. Handbofo Bkiomass Downd Grasfitfier EngiSnyestems.

⁴ CARRASCO VENEGAS, Luis Américo. Diseño y construcción de un gasificador de lecho fijo para la producción de gas de síntesis.

Figura 1. Proceso de gasificación.



Fuente: COMBUSTIBLES, Alternativos. Propulsión alternativa de vehículos. (2016). Disponible en: <http://combustibles-alternativos.weebly.com/gas-de-siacutentesis.html>

1.1.1 Gasificación de biomasa. La gasificación de biomasa es un proceso termoquímico que se encarga de la transformación de biomasa a un gas de combustible, que puede ser gas gasógeno, gas pobre, gas de madera o gas de síntesis, las composiciones de estos dependen de la composición de biomasa que se utiliza en el proceso⁵.

Para la generación de energía mediante el proceso de gasificación a partir de la biomasa, comienza al mezclar este residuo con un agente gasificante que puede ser aire u oxígeno puro; existen dos diferentes tipos, dos de los más importantes son el de lecho fijo y el de lecho fluidizado⁶. En el lecho fijo el aire va en corriente ascendente o descendente y la biomasa en contracorriente, el agente oxidante va directamente a la zona de combustión, permitiendo que este residuo carbonoso fluya a la parte inferior donde se oxida, el alquitrán que contiene el gas encuentra condiciones favorables para craquearse⁷. El lecho fluidizado utiliza tecnologías conocidas como burbujeantes o circulantes, de forma que el combustible se alimenta por la parte superior y el agente oxidante lo hace por la parte inferior del reactor, en este las partículas de combustible sólido se ponen en contacto con el lecho a alta temperatura, haciendo que este llegue a la temperatura del lecho y por

⁵ SAN MIGUEL, Guillermo. Introducción a la química ya la tecnología de gasificación de biomasa. En: *Tecnologías Para El Uso Y Transformación De Biomasa Energética*. p. 201

⁶HIGMAN, Christopher y VAN DER BURGT, Maarten. *Gasification*. Gulf professional publishing, 2011.

⁷Ibid., p. 28.

esto se experimentan distintas fases en el procesos como, secado rápido, pirolisis, combustión de residuo carbonoso y generación del gas. Estos procesos se ven afectados por características del material y variación de la temperatura al interior del equipo, lo cual hace que se necesiten sistemas de control para estabilizar el tiempo⁸.

1.2 GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis es principalmente una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), pero como se ha mencionado, de acuerdo con la materia prima empleada en el proceso de gasificación, varía su composición, por ejemplo el gas de síntesis producido a partir de biomasa también contiene dióxido de carbono (CO₂) y otros contaminantes, tales como cloruro de hidrógeno (HCl), sulfuro de hidrógeno (H₂S), amoníaco (NH₃)⁹. Estos componentes deben ser removidos durante los procesos de limpieza del gas de síntesis posteriores a su producción, El gas de síntesis se puede producir a partir de muchas fuentes, incluyendo gas natural, carbón, biomasa, o prácticamente cualquier material de alimentación hidrocarbonado, por reacción con vapor de agua u oxígeno¹⁰. Es un recurso intermedio crucial para la producción de hidrógeno, amoníaco, metanol y combustibles de hidrocarburos sintéticos, este gas de síntesis es obtenido a una temperatura aproximada entre 800-1000 K¹¹.

Cuadro 1. Revisión bibliográfica de las composiciones de un gas de síntesis.

Artículo	Aporte
Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor	En este artículo se desarrolla un proceso catalítico para la producción de hidrógeno y gas de síntesis a partir de biomasa, utilizando diferentes catalizadores, de esta manera se obtienen diferentes rendimientos de los componentes del gas de síntesis, como se puede ver en la tabla 1 ¹² .

⁸ Op. cit., p. 28

⁹ WALTON, S. M., et al. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications. En: Proceedings of the Combustion Institute. vol. 31, no. 2, p. 3147-3154

¹⁰ Ibid., p. 29.

¹¹AHO, Atte, et al. Chemical Energy Storage. Walter de Gruyter, 2013.

¹²ASADULLAH, Mohammad, et al. Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. En: Journal of Catalysis. vol. 208, no. 2, p. 255-259

Cuadro 1. (Continuación)

Artículo	Aporte
Bio-syngas production from biomass catalytic gasification	Este artículo realiza un estudio experimental de la producción de gas de síntesis obtenido de una fuente de carbón, petróleo y gas derivado de biomasa, por medio un proceso de gasificación; los resultados de la composición del gas de síntesis se pueden ver en la tabla 2 ¹³ .
Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO ₂ /SiO ₂ catalysts and fluidized bed reactor	Este artículo desarrolla nuevos catalizadores para la gasificación de la biomasa, para mejorar la eficiencia energética, se puede ver la composición por elemento en la tabla 3 ¹⁴ .

Tabla 1. Rendimiento de diferentes catalizadores en la gasificación de la celulosa.

Catalizador	T (K)	Velocidad de reacción($\mu\text{mol min}^{-1}$)					H ₂ /CO	C-conv ^b (%)	Car ^c (%)	Alq ^d (%)
		CO	H ₂	CH ₄	CO ₂					
Rh/CeO₂/SiO 2	773	845	1077	676	1178	1,3	86	6	8	
	823	1250	1286	653	1050	1,1	94	4	2	
	873	1617	1666	470	966	1,1	97	3	0	
	923	1910	1995	335	865	1,1	99	1	0	
	923	2279	2357	211	615	1,1	99	1	0	
G-91	823	798	1538	418	1261	1,9	79	18	3	
	873	1289	1858	393	1114	1,5	87	10	3	
	973	2053	2242	158	762	1,1	94	3	3	
Dolomita	823	414	112	72	747	0,3	39	34	25	
	973	1149	892	294	336	0,8	57	14	29	
	1073	1383	1072	410	833	0,8	83	4	13	
Ninguno	823	240	76	15	562	0,3	26	7	67	
	1023	1536	456	357	457	0,3	75	4	21	
	1073	1714	505	462	417	0,3	82	3	15	
	1173	1943	592	499	455	0,3	92	2	6	
Ninguno^e	823	228	62	11	39	0,3	9	15	76	

^a condiciones: celulosa, 85 mg min⁻¹ (C, 3184 $\mu\text{mol min}^{-1}$; H, 5245 $\mu\text{mol min}^{-1}$); aire, 50 cm³ min⁻¹; N₂, 50 cm³ min⁻¹; peso del catalizador, 3 g; tamaño de partícula del catalizador, 150-250 μm .

^b C conversión de gas = (Velocidad de reacción CO + CO₂ + CH₄) / C alimentación de reacción) x 100.

¹³LV,Pengmei, et al. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. En: Energy Conversion and Management. vol. 48, no. 4, p. 1132-1139

¹⁴TOMISHIGE,Keiichi; ASADULLAH,Mohammad y KUNIMORI,Kimio. Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor.En: CatalysisToday. vol. 89, no. 4, p. 389-403

^c Porcentaje de carbonización = $(CO + CO_2 \text{ cantidad de formación parando la alimentación de celulosa} / \text{Total de alimentación de C}) \times 100$

^d Porcentaje de alquitranes = $100 - (\% \text{ C de conversión} + \% \text{ Carbonización})$

^e Pirolisis de celulosa (N_2 flujo, $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ mediante un distribuidor y $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ con celulosa)

Fuente: ASADULLAH, Mohammad, et al. Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. En: JOURNAL OF CATALYSIS. vol. 208, no. 2

Tabla 2. Resultados experimentales a diferentes temperaturas de la composición de gas de síntesis.

Temperatura del reactor	650	700	750	800	850
Composición del gas (%Vol.), libre de inerte en base seca					
H_2	46,28	49,33	49,65	50,23	52,47
CH_4	5,24	4,89	4,37	4,3	2,9
CO	14,89	12,28	11,15	12,3	14,82
CO_2	32,16	32,81	34,37	32,56	29,65
C_2	1,42	0,69	0,46	0,6	0,16
Flujo de gas (Nm^3/kg de biomasa)(Base húmeda)	1,87	2,12	2,15	2,24	2,41
Tasa de Alquitranes (g/kg de biomasa) (Base húmeda)	6,43	5,53	4,42	4,29	2,35

Fuente: LV, Pengmei, et al. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. En: ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT. vol. 48, no. 4

Tabla 3. Rendimiento de catalizadores $Rh/CeO_2/SiO_2$ en la gasificación de la celulosa.

Catalizador ^a	T(K)	Velocidad de formación ($\mu\text{mol}/\text{min}$)						Con. C (%C) ^b	Car-S. (%C) ^c	Alq. (%C) ^d	Efic. (%C) ^e
		CO	H_2	CH_4	CO_2	C_2	H_2/CO				
Rh/SiO₂	823	1194	1287	222	820	0	1,1	71	12	17	61
	873	1479	1514	310	767	0	1,0	81	12	7	76
	973	2169	2039	198	506	0	0,9	91	5	4	92
Rh/CeO₂/SiO₂ (10)	823	1633	1705	233	840	0	1,1	86	8	6	78
	873	1591	1460	536	814	0	0,9	93	3	4	90
	923	2186	2032	366	530	0	0,9	98	2	0	103
	973	2201	2013	315	600	0	0,9	99	1	0	99

Tabla 3. (Continuación)

Catalizador ^a	T(K)	Velocidad de formación (μmol/min)					Con. C (%C) ^b	Car-S. (%C) ^c	Alq (%C) ^d	Efic. (%C) ^e	
		CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂ /CO					
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (35)	85	12	1359	542	1004	0	1,1	90	5	1	83
		17	1890	540	735	0	1,1	96	4	0	102
	923	20	1929	468	535	0	0,9	98	2	0	105
		22	1994	315	529	0	0,9	99	1	0	100
	823	12	1286	653	1050	0	1,1	94	4	2	88
		16	1666	470	966	0	1,0	97	3	0	91
		22	2061	172	644	0	0,9	99	1	0	93
		22	2357	211	615	0	1,0	99	1	0	101
	873	11	1250	685	925	0	1,1	91	5	4	88
		16	1642	516	905	0	1,0	97	3	0	94
20		1977	394	659	0	0,9	98	2	0	100	
23		2218	210	607	0	0,9	99	1	0	101	
Rh/CeO ₂ /SiO ₂ (80)	823	11	1126	542	954	0	1,0	83	5	12	75
		14	1466	534	875	0	1,0	92	4	4	88
	923	22	1951	339	508	0	0,9	98	2	0	100

^a Condiciones de celulosa, 85 mg/min (C,31,48μmol/min; H, 5245 μmol/min; O, 2623 μmol/min); aire, 50 cm³/min (O₂ 417 μmol/min); N₂, 50 cm³/min; Presión total de 0,1MPa, Peso del catalizador, 3g; tamaño de la partícula del catalizador, 150-250μm, reducción de H₂ a 773K por 0,5horas.

^bConversión de Carbono a gas = [(velocidad de formación CO + CO₂ + CH₄)/alimentación de C]x100.

^cCoquización (%C)=(CO + CO₂, cantidad formada después de suspender la alimentación de celulosa / Total de C alimentado)x100

^dAlquitrans (%C)= 100-(Conversión de C (%C)+ Carbón Solidificado (%C)).

^eEficiencia; eficiencia del gas en frío.

Fuente: TOMISHIGE, Keiichi; ASADULLAH, Mohammad and KUNIMORI, Kimio. Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor. En: CATALYSIS TODAY. vol. 89, no. 4

1.3 USOS DE GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis por sus propiedades caloríficas y sus componentes, ya mencionados, tiene diferentes usos a nivel industrial, como por ejemplo en motores de combustión y turbinas.

1.3.1 Motores de combustión. Un motor de combustión interna funciona por la compresión de una mezcla de aire y gas de síntesis dentro de un cilindro, para incrementar la presión que genera un adecuado movimiento del pistón¹⁵. En el cilindro se genera un proceso de combustión, y la energía contenida en el gas de síntesis se transforma inicialmente a calorífica, una parte de ésta energía es transformada a energía cinética la cual se es útil para ser aplicada en las ruedas propulsoras. El gas de síntesis mezclado con aire, permite generar la combustión dentro del cilindro por la cual va a generar que se encienda el motor¹⁶.

1.3.2 Turbinas. El gas de síntesis es utilizado como combustible en muchas aplicaciones para la generación de energía con bajo potencial de contaminación. El ciclo de gasificación integrada, usa gas de síntesis para impulsar a una turbina de gas¹⁷. Este ciclo ayuda a mejorar el rendimiento térmico, aporta electricidad o hidrógeno para combustible y ayuda con el impacto ambiental. Sin embargo, existen algunas complicaciones para el funcionamiento de las turbinas ya que las mezclas de gas de síntesis varían según las concentraciones de hidrógeno, monóxido de carbono y del agente oxidante con el que se genera. Se necesitan altas temperaturas y elevado paso de flujo volumétrico por las turbinas ya que a altas temperaturas se produce mayor cantidad de óxidos nitrosos los cuales son los necesarios para que se genere el adecuado funcionamiento y trabajo de este¹⁸.

1.4 PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible, son dispositivos que convierten la energía química del combustible en energía eléctrica directamente. Cada célula de combustible tiene dos electrodos, uno positivo y uno negativo, el cátodo y el ánodo

¹⁵RENOVABLES, Energías. Energía Biomasa. En: Publicado Por La Subsecretaría De Energía Eléctrica Secretara De Energía. República Argentina. SitioweB: [Http://Energia.Mecon.Gov.Ar](http://Energia.Mecon.Gov.Ar).

¹⁶ Ibid., p. 33

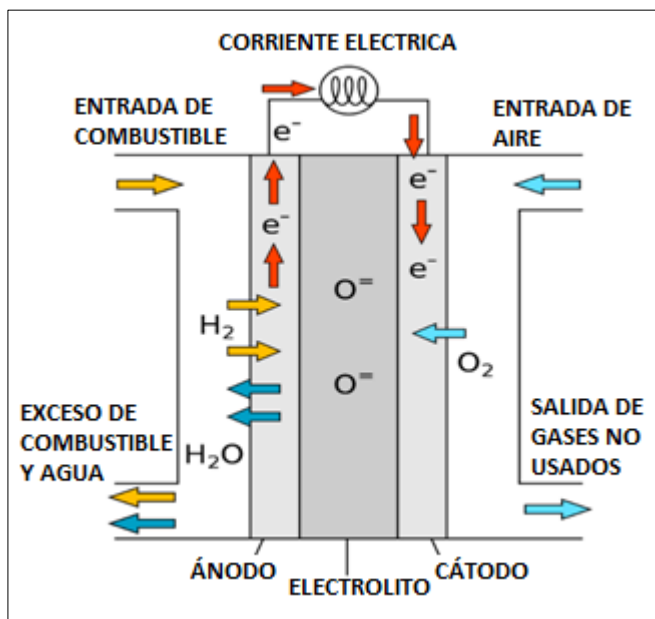
¹⁷ PADTURE, Nitin P.; GELL, Maurice y JORDAN, Eric H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. En: Science. vol. 296, no. 5566, p. 280-284

¹⁸Ibid., p. 33

respectivamente¹⁹. Las reacciones que producen electricidad tienen lugar en los electrodos. Cada pila de combustible también tiene un electrolito, que transporta eléctricamente los iones generados de un electrodo a otro. Internamente posee en su estructura un catalizador, lo que acelera las reacciones en la superficie de contacto, como se puede apreciar en la Figura 2.

Estos dispositivos construidos de óxido sólido, consisten en generar un potencial eléctrico con respecto a las reacciones de óxido-reducción, por un flujo de alimentación generalmente en fase gaseosa, que permite por la reacción electroquímica una transferencia de iones en el electrolito, y por un circuito externo un traspaso de flujo de electrones que generaran una corriente eléctrica como se puede ver en la figura 2²⁰.

Figura 2. Celda de combustible de óxido sólido



Fuente: Labview Consultants. (2016). Estación de gases automatizada para caracterización de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). [En línea] Disponible en: <http://www.murmannlabviewconsultants.com/estacioacuten-pilas-sofc.html>

En esencia, el diseño de la celda de combustible, que es la unidad básica dentro de una pila de combustible, se estableció para variedad de combustibles y oxidantes, por conveniencia el hidrógeno como combustible básico y el oxígeno

¹⁹HOOGERS, Gregor. Fuel Cell Technology Handbook. Boca Raton [u.a.]: CRC Press, 2003. 0849308771

²⁰LABORDE, Miguel A., et al. Producción Y Purificación De Hidrógeno a Partir De Bioetanol Y Su Aplicación En Pilas De Combustible. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2006.

como oxidante, ya que la conversión de la energía en la celda es más eficiente y tiene un bajo impacto ambiental; la mayor parte del hidrógeno y el oxígeno utilizado en la generación de electricidad en última instancia, se combina para formar un subproducto inocuo, agua. Técnicamente, una sola celda de combustible genera una pequeña cantidad de corriente eléctrica. Comercialmente, muchas celdas de combustible están ensambladas en una pila, para obtener un incremento en el valor de la corriente eléctrica²¹.

El funcionamiento de una celda de combustible consiste en la entrada de la corriente de combustible por el canal de flujo, posteriormente este fluido entra en contacto con la superficie del ánodo (donde se llevará a cabo la reacción de oxidación), el combustible cede electrones y se disocia, lo que permite que se produzcan los iones en esta²². Por otra parte, el oxígeno entra por el canal inferior y al entrar en contacto con la superficie del cátodo se disocia, permitiendo su paso selectivo por el electrolito hasta lograr llegar a la frontera anódica. El gas de síntesis puede contener compuestos de distintos elementos, esto depende del proceso de producción de estos, teniendo en cuenta los contaminantes, o la alimentación de dichos procesos, sin embargo, lo esencial en este tipo de fluidos es que existan sustancias con suficiente capacidad energética para generar corriente eléctrica²³.

Una sección al interior de la celda, se conoce como el “límite de las tres fases” o TPB, consiste en la frontera entre el electrodo, electrolito y el gas que está atravesando estos materiales. Posee una gran importancia, ya que tiene una relación geométrica para producir un contacto eléctrico con el electrodo, donde se generan los electrones libres²⁴. Si se tiene un buen contacto iónico con el electrolito que genera un flujo de iones después de la disociación de las moléculas y contiene la suficiente área catalítica para lograr la reacción, el valor de la densidad de corriente en esta interface es vital para el funcionamiento de la celda de combustible²⁵.

Existen distintos tipo de interfases, cuya diferencia radica en la fase del electrolito que puede ser líquida o sólida, la líquida posee la ventaja que al ser su fase movable en un objeto sólido permite catalizar mejor la reacción del flujo del gas entrante, pero si no se controla adecuadamente puede llevar al taponamiento de los poros catalíticos “inundando” el electrodo y reduciendo la eficiencia de la reacción²⁶. Para el caso de la interfase sólido-sólido la aglomeración facilita la

²¹ BONANOS, N.; KNIGHT, K. S. y ELLIS, B. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. En: Solid State Ionics. vol. 79, p. 161-170

²² PEA-MARTNEZ, Juan, et al. Anales De La Real Sociedad Española De Química. 2006. p. 22-30

²³Ibid., p. 35.

²⁴YANG, Wen-ching. Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems. New York [u.a.]: Dekker, 2003. 9780824702595 Handbook of Fluidization. [1]:

²⁵ Ibid.,p. 35.

²⁶ Op., cit. p. 33.

reacción pero el punto clave está en conectar en los sitios activos o poros donde se lleva a cabo la reacción propiedades como conductividad eléctrica e iónica para favorecer el rendimiento de la celda²⁷.

Los electrodos catalíticos pueden ser metales, aleaciones, semiconductores y complejos que exhiben propiedades catalíticas; sin embargo la mayoría de los catalizadores empleados industrialmente utilizan metales de transición; también se tiene en cuenta la energía libre de adsorción, dado que los procesos catalíticos implican una etapa de adsorción sobre el catalizador, la mayor o menor energía con que esto suceda condiciona el rendimiento final de la reacción²⁸; algo importante es la geometría en los centros catalíticos, ya que cuando no se emplean metales masivos, se construyen materiales que presentan ciertos puntos donde ocurre la reacción de interés²⁹.

La función de los electrodos además de propiciar la reacción electroquímica, conduce los electrones al interior de las tres fases, por tanto el material debe ser buen conductor eléctrico, así como asegurar que la distribución de los gases sea homogénea y que los productos (iones formados) se lleven a través del límite de tres fases para su posterior reacción. La conductividad eléctrica es función de la temperatura, lo cual permite determinar la actividad catalítica del electrodo, que trabaja mejor a altas temperaturas³⁰.

El electrolito de óxido sólido técnicamente no cumple con todas las características de membrana encargada del transporte integral de todos los elementos claves para el funcionamiento de la celda; no solo por los iones de los reactivos de las corrientes del combustible, si no cierra completamente el circuito eléctrico que conduce externamente, para generar el potencial de la celda y a la vez la reducción en el cátodo. También, es una barrera física para la mezcla incontrolada del flujo combustible con el oxidante, que reduciría el rendimiento de la celda³¹.

Existen una gran variedad de celdas de combustible, que se diferencian entre sí, principalmente por el tipo de combustible que emplean, esto condiciona los materiales que se deben emplear, también los parámetros con los que se trabaja al interior de la celda, ya que estas variables termodinámicas definen la forma de operar del sistema, la geometría para un flujo que maximice la reacción, y como principal objetivo que genere mayor energía eléctrica. En el cuadro 2, se presenta la distinción de los diferentes tipos de celda³².

²⁷ Ibid., p. 35

²⁸ Op., cit. p. 35.

²⁹ Op., cit. p. 35

³⁰ WANG, Zhenhua, et al. Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer. En: *Electrochemistry Communications*. vol. 11, no. 6, p. 1120-1123

³¹ Op., cit. p. 35

³² Ibid., p. 36.

Cuadro 2. Tipos de celdas de combustible

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de intercambio iónico	Matriz de asbesto inmovilizada con KOH	Matriz de SiC con fosforo liquido inmovilizado	Aleación de carbonato en LiAlO_2	Perovskita (cerámicos)
Electrodos	Carbono	Metales de transición	Carbono	Níquel y óxido de Níquel	Perovskita y aleaciones
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Material electrodo	Material electrodo
Interfase	Carbono o metal	Metal	Grafito	Acero inoxidable o níquel	Cerámica de níquel o acero.
Temperatura de operación	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Portador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Reformador externo	Si	Si	Si	No	No, para algunos combustibles y diseños de celdas
Conversión externa de CO a hidrogeno	Si, con purificación para remover trazas	Si, con purificación para remover trazas CO y CO_2	Si	No	No
Componentes esenciales de la celda	A base de Carbono	A base de Carbono	A base de grafito	A base de acero inoxidable	Cerámica
Manejo del agua como producto	Evaporación	Evaporación	Evaporación	Producto gaseoso	Producto gaseoso
Manejo del calor generado	Intercambiador de calor	Proceso de circulación Gas y electrolito	Intercambiador de calor o generación de vapor	Reformado interno y procesado del gas	Reformado interno y procesado del gas

Fuente: HOOGERS, Gregor. Fuel cell technology handbook. Boca Raton. CRC Press, 2003.

Respecto a la Celda de Combustible de Óxido Sólido, que será estudiada en el presente trabajo, conocida por sus siglas S.O.F.C. esta utiliza compuestos cerámicos en sus materiales, por las altas temperaturas a las que opera. La eficiencia es un 60 por ciento, y las temperaturas de funcionamiento son aproximadamente 1000 °C (1800°F)³³. La salida de las celdas es de hasta 100 kW. A temperaturas tan altas no se requiere un reformador para extraer hidrógeno del combustible, y el calor residual puede ser reciclado para producir electricidad

³³ Op., cit. p. 35

adicional. Sin embargo, la alta temperatura limita las aplicaciones de las unidades de SOFC, mientras los electrolitos sólidos no pueden tener fugas, que pueden agrietarse³⁴.

1.4.1 Corriente. La corriente, definida como el flujo de electrones o carga de cierto tipo por un material o medio, generada gracias al gradiente de potencial entre dos puntos, es aplicable para la teoría electrolítica de la celda de combustible. Sin embargo, en el caso del funcionamiento mismo de la celda es una variable que es afectada por el régimen de flujo del combustible o fluido oxidante, del material sobre el cual tiene que atravesar y de todos los parámetros en el diseño de la celda para poder lograr su modelamiento³⁵.

Para efectos del manejo de la variable se entiende la corriente total que fluye a través de la celda en cada uno de sus elementos, pero que es cuantificable por su variación con respecto al área activa o área que permite además del flujo eléctrico, el flujo de los iones o sustancias como el hidrogeno y oxígeno para realizar la reacción electroquímica en la frontera TPB. Es por esta razón que se maneja el término de densidad de corriente³⁶.

Aunque esta variable tan dependiente en el funcionamiento de la celda de combustible se relaciona con todas las expresiones de cálculo en cada uno de los balances y transferencia de masa al interior de la celda, actualmente es un valor parametrizado para obtener la convergencia del modelo planteado, ya que es cuantificable y tiene fluctuaciones en la operación de la celda³⁷.

Para realizar el cálculo de la potencia, voltaje y los distintos perfiles de concentración en ciertas partes de la celda, se requiere estimar un valor de densidad de corriente³⁸.

³⁴ Op., cit. p. 35.

³⁵ BOVE, Roberto y UBERTINI, Stefano. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. En: Journal of Power Sources. vol. 159, no. 1, p. 543-559

³⁶HAKENJOS,Alex, et al. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. En: Journal of Power Sources. vol. 131, no. 1, p. 213-216

³⁷Ibid., p. 38.

³⁸HE,Zhicai, et al. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. En: AdvancedMaterials. vol. 23, no. 40, p. 4636-4643

1.4.1.1 Ley de Faraday. La ley de Faraday de la electrocatálisis es un postulado del científico que lleva por nombre esta ley, en el que afirma que la cantidad de materia de una sustancia que ingresa a un electrodo es directamente proporcional a la carga transferida al electrodo en dicha reacción electroquímica. Dicho lo anterior la carga eléctrica hace referencia a la generación de las semirreacciones de oxidación y reducción como un conjunto en un sistema electroquímico como la celda de combustible³⁹.

Como segundo parte del postulado se aclara que no solamente la carga transferida es directamente proporcional a la masa que ingreso, sino que además hace referencia a que para cada carga eléctrica existe una masa equivalente que hace referencia a lo que en verdad se utilizó en la reacción⁴⁰.

Ecuación 1. Masa en términos de carga

$$m = \frac{Q}{q} \cdot \frac{M}{n \cdot N_A} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

Donde Q se refiere a la carga total que paso por el medio la cual puede ser expresada respecto a la intensidad total por el tiempo de paso, F es la constante de Faraday, y la relación M/n, especifica el peso equivalente como la masa molar por número de iones, moles o elementos que fueron intercambiados⁴¹.

En las reacción que se lleva a cabo en la celda sea de oxidación o reducción, espontaneas o no, conlleva una transferencia de carga en este caso los electrones que se intercambian por el circuito externo. La velocidad de esa transferencia de carga es lo que se conoce como corriente y se mide en Amperios, la cual puede ser medida por un Amperímetro.⁴²

Ecuación 2. Carga

$$\text{Carga} = \text{corriente} \cdot \text{tiempo} = \text{Coulombs}(q) = A \cdot t$$

1.4.1.2 Ley de Ohm. La ley de ohm en su expresión básica se define como una relación matemática que le da sentido físico al fenómeno de una conducción eléctrica. Entendido como un voltaje o gradiente de potencial eléctrico que se obtiene al hacer fluir cierta cantidad de electrones por un medio en específico, siguiendo la ecuación⁴³.

³⁹ BUBAN, P. y SHIMITT, L. Electricidad y electrónica básica: conceptos y aplicaciones.

⁴⁰Ibid., p. 39.

⁴¹EHL, Rosemary Gene y IHDE, Aaron J. Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. En: J. Chem. Educ. vol. 31, no. 5, p. 226

⁴²Op., cit. p. 39

⁴³PUJATO, Carmen Candiotti López; BARRIO, Manuel Gertrudix y de la Fuente López, Miguel Angel. Ley de Ohm.

Ecuación 3. Ley de Ohm

$$V = I * R$$

La expresión anterior determina la forma genérica de la ley de ohm, sin embargo la Intensidad es un término variable que para el caso de la celda de combustible se define como la densidad de corriente.

1.4.1.3 Densidad de corriente. La densidad de corriente es la densidad parcial obtenida en la celda de combustible. Es un valor que hace referencia a la carga que pasa en un instante, la cual es medida por unidad de área porque la transferencia de iones o electrones atraviesa una sección transversal respecto al flujo, logrando obtener un valor de corriente⁴⁴.

Ecuación 4. Densidad de corriente

$$J = \frac{I}{A}$$

Para el caso de sistemas donde su geometría es reducida y la variación de la densidad es repetida y variable, se redefine la ley de ohm para expresar la densidad de corriente desde un enfoque diferencial:

Ecuación 5. Densidad de corriente en términos diferenciales

$$J = -\sigma * \nabla \phi$$

Donde J, es la densidad de corriente, σ , es la conductividad del material y ϕ , es el valor del potencial generado en cierto espacio en específico. La expresión anterior es aplicable para la corriente eléctrica e iónica indistintamente⁴⁵.

La determinación de la densidad de corriente se realiza a partir de los potenciales generados en el cátodo y ánodo en el momento que ocurren las semirreacciones. Las dos variables tanto la intensidad como el voltaje, pueden ser generadas una a partir de la otra, lo que se necesita es una fuerza impulsora que cree alguna de las dos para que se dé la reacción electroquímica⁴⁶.

Por ejemplo, al empezar alguna de las dos posibles semirreacciones la medición requiere de un electrodo de referencia que está en relación mediante un voltímetro con el electrodo de trabajo, en este caso puede ser el anódico o el catódico. Si ningún valor de corriente se percibe en determinado instante, y conociendo que se encuentra en equilibrio el electrodo de referencia y el de trabajo, si se aplica un potencial al electrodo de trabajo para obligar a la corriente a fluir, la diferencia de potencial entre los dos electrodos debe ser la fuerza impulsora para realizar la reacción⁴⁷.

⁴⁴NEWMAN, John y THOMAS-ALYEA, Karen E. Electrochemical Systems. John Wiley & Sons, 2012.

⁴⁵Op., cit. p. 38

⁴⁶ Ibid.,p. 40

⁴⁷Ibid, p. 40

La fuerza impulsora es llamada sobrepotencial superficial o pérdidas por activación. Y hace posible el cálculo de la velocidad de reacción debido a la reacción de Butler-Volmer.

Ecuación 6. Velocidad de reacción

$$J = i_0 * \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_s\right) \right]$$

Para el correcto entendimiento de la expresión anterior hay que aclarar a lo que se refiere el sobrepotencial este es la diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio y el generado por la pérdidas al interior de la celda, conocidas como polarización⁴⁸.

Ecuación 7. Pérdida por activación (sobrepotencial)

$$\eta = E_{eq} - E_{polarizacion}$$

Pero también respecto al voltaje generado de una manera diferencial en determinado punto de la celda:

Ecuación 8. Sobrepotencial en términos de diferencial

$$\eta = \phi_a - \phi_c$$

La velocidad de dirección neta de la reacción depende del signo del valor del sobrepotencial.

Como en las reacciones químicas en otros sistemas reactivos, la aleatoriedad de los choques térmicos de los reactivos genera la reacción que puede ser en la dirección directa o inversa, en este caso, se refiere a la velocidad en la dirección anódica (la primera expresión) o a la velocidad en la dirección catódica (expresión del final). La resta de ambas genera la velocidad neta de reacción⁴⁹.

El factor i_0 , presente en la ecuación 11, se refiere a la densidad de corriente de intercambio y se analiza por su analogía con la constante de velocidad en las expresiones de cinética química⁵⁰. Se le atribuye valores altos cuando la velocidad de ambas partes ánodo y cátodo ocurre rápidamente, es decir una aproximación a una reacción reversible, lo que permite un valor grande de densidad de corriente con bajo sobrepotencial. El cálculo de la densidad de corriente de intercambio depende de las composiciones de los reactivos y productos de la reacción electroquímica, de la presión, temperatura e incluso del tipo de material de los electrodos y electrolito⁵¹.

⁴⁸SALGADO, Luis Ramón Sánchez y GUERRERO, Abel Hernández. Rendimiento de las celdas de combustible de óxido sólido a diferentes densidades de combustible. En: Jóvenes En La Ciencia. vol. 1, no. 1, p. 283-288

⁴⁹ AMEDI, Hamid Reza; BAZOOYAR, Bahamin y PISHVAIE, Mahmoud Reza. Control of anode supported SOFCs (solid oxide fuel cells): Part I. mathematical modeling and state estimation within one cell. En: Energy. vol. 90, p. 605-621

⁵⁰ Ibid., p. 41

⁵¹ Ibid., p. 41

Ecuación 9. Densidad de corriente de intercambio en el ánodo

$$i_{0a} = \gamma_a (y_{H_2})(y_{H_2O}) \exp\left(-\frac{E a_a}{RT}\right)$$

Ecuación 10. Densidad de corriente de intercambio en el cátodo

$$i_{0c} = \gamma_c (y_{O_2})^{0,25} \exp\left(-\frac{E a_c}{RT}\right)$$

O también es referenciada con la expresión genérica:

Ecuación 11. Densidad de corriente de intercambio genérica

$$i_0 = i_0^o \prod_{K=1}^K X_K^{\gamma_K}$$

Donde γ_K y X_K son el orden de la reacción y la composición de las especies en la interfase, generalmente la obtención del avance de las reacciones electroquímicas es complejo, entonces normalmente se ajusta a un valor estequiométrico de la reacción general y da pie a la flexibilidad de la densidad de intercambio⁵². Este parámetro al tener un mayor rango de variabilidad ya que puede tomar valores entre 1 mA/cm² a 1x10⁻⁷ mA/cm²⁵³.

Los coeficientes de transferencia aparente α_a y α_c son parámetros cinéticos adicionales que relaciona como un potencial aplicado favorece una dirección de reacción respecto a la otra⁵⁴.

La densidad de corriente al estar en función del sobrepotencial generado presenta variaciones para ciertos valores determinados, ya que a inferiores estimaciones de sobrepotencial se genera un comportamiento lineal de la densidad de corriente y para valores superiores de sobrepotencial se genera un comportamiento hiperbólico de la densidad de corriente, en este caso uno de los términos se omite⁵⁵:

Ecuación 12. Densidad de corriente en términos de sobrepotencial en el ánodo

$$J = i_0 * \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s\right) \right], \alpha_a F \eta_s \gg RT$$

Ecuación 13. Densidad de corriente en términos de sobrepotencial en el cátodo

$$J = -i_0 * \left[\exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_s\right) \right], \alpha_c F \eta_s \gg -RT$$

⁵²ZHU, Huayang y KEE, Robert J. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. En: Journal of Power Sources. vol. 117, no. 1, p. 61-74

⁵³Ibid., p. 42

⁵⁴R de la Torre Valdés, Raciél, et al. Análisis de los parámetros de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido regenerativa. En: Ingeniería Energética. vol. 37, no. 3, p. 229-239

⁵⁵Ibid., p. 42

La relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial para valores superiores tiene que ver con la ecuación de Tafel dando como respuesta las ecuaciones (12, 13).

1.4.1.4 Relación entre la corriente eléctrica y la velocidad de reacción. Se parte del hecho que el fundamento de la celda de combustible es obtener un potencial eléctrico, que va a ser generado por el intercambio eléctrico al realizarse la reacción electroquímica⁵⁶.

Como se explicó previamente existen reacciones generales que son necesarias para obtener el compuesto (hidrogeno) que hará posible la reacción electroquímica. En primer lugar, la reacción sucede en la interfase del electrodo (ánodo) y el electrolito⁵⁷.

1.4.1.5 Cinética del electrodo. Como en cualquier velocidad de reacción química, el consumo o generación de cierta especie va a estar definido por su variación en la cantidad de materia respecto al tiempo por unidad de volumen; sin embargo existe en el caso de los electrodos una analogía por el hecho de que se modela bajo variaciones en la corriente en el sistema⁵⁸.

Ecuación 14. Velocidad de reacción en los electrodos

$$V_r = \frac{dn}{dt}$$

En reacciones heterogéneas como es en este caso, la interacción del gas combustible con el electrodo, la velocidad de reacción va a ser dependiente de la superficie del material donde va a darse la reacción y la constante de potencia de polarización⁵⁹.

Ecuación 15. Velocidad de reacción en los electrodos en términos diferenciales

$$V_r = \frac{dn}{A dt}$$

Donde la velocidad estará expresada por unidad de área (mol/cm² s). Pero la gran diferencia respecto a las cinéticas de reacción normalmente manejadas en ingeniería química, en este caso, según la literatura, la velocidad de reacción es proporcional con la densidad de corriente⁶⁰.

Ecuación 16. Densidad de corriente en términos de la velocidad de reacción

$$J = \frac{dq}{A dt}$$

⁵⁶ALVARADO FLORES, J. Estudio comparativo de las diferentes tecnologías de celdas de combustible. En: Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio. no. 52, p. 105-117

⁵⁷Ibid., p. 43

⁵⁸MOGENSEN, Mogens, et al. Progress in understanding SOFC electrodes. En: Solid State Ionics. vol. 150, no. 1, p. 123-129

⁵⁹ Ibid., p. 43

⁶⁰ Ibid., p. 43

La densidad de corriente es un término que permite manejar la velocidad de reacción independiente del área del electrodo. La teoría fundamenta que por cada paso diferencial de carga a través del electrodo es proporcional a la cantidad de materia que atraviesa la interfase⁶¹.

Ecuación 17. Diferencial de carga

$$dq = z * F * dn$$

Por tanto, despejando las ecuaciones anteriores se obtiene:

Ecuación 18. Densidad de corriente en términos del diferencial de carga

$$J = z * F * V_r$$

La velocidad de reacción en el electrodo tiene dos pasos dominantes los cuales son el transporte de masa y la transferencia de carga⁶².

1.5 CURVA DE POLARIZACION

La curva de polarización es la representación gráfica de la variación del voltaje respecto a la densidad de corriente que se genera en la celda de combustible. Es el cambio del voltaje a través de la celda causado por el paso de corriente, es el cambio del potencial respecto al potencial reversible o calculado con la ecuación de Nernst. Es de importancia porque permite determinar el rendimiento de la celda en términos de eficiencia eléctrica, que es el objetivo de la celda de combustible⁶³. Su determinación se logra partir del cálculo del voltaje ideal o reversible generado por la ecuación de Nernst y a partir de este se modelan cada una de las irreversibilidades, desviaciones o pérdidas como se les conoce debido a factores de polarización o impedimento del potencial óptimo de la celda, los cuales pueden ser por activación o sobrepotencial, polarización óhmica o polarización por concentración⁶⁴.

Ecuación 19. Curva de polarización

$$E_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{activacion} - \eta_{concentracion} - \eta_{ohmica}$$

La ecuación 19, es la ecuación de Nernst, que se define como la energía máxima producida a partir de una reacción electroquímica, expresada en términos de un potencial eléctrico (voltaje), que se obtiene por la consideración de un sistema reactivo en el equilibrio⁶⁵. El término se origina del hecho que para generar un trabajo eléctrico en una reacción electroquímica, su medición se realiza a partir de la variación de la energía libre que posea este sistema reactivo. Al igual que en

⁶¹HE, Zhicai, et al. Simultaneous Enhancement of Open-circuit Voltage, Short-circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells. [0]: Wiley Online Library, 2011. p. 4636-4643

⁶² Ibid., p. 44

⁶³CHAN, S. H.; KHOR, K. A. y XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. En: Journal of Power Sources. vol. 93, no. 1, p. 130-140

⁶⁴ Ibid., p. 44

⁶⁵ Op., cit. p. 44

una reacción química ordinaria la energía libre de Gibbs y su constante de equilibrio hacen posible su determinación⁶⁶.

La conversión de la energía libre de una reacción química asociada a la generación de energía eléctrica viene dada por la conversión de una reacción electroquímica.⁶⁷ El cambio en la energía libre mide el máximo trabajo eléctrico que puede lograr un sistema a presión y temperatura constante, como se ve en la ecuación 20⁶⁸.

Ecuación 20. Energía eléctrica respecto al delta de Gibbs

$$W_{ele} = \Delta G$$

Por segunda ley de la termodinámica si no se consideraran irreversibilidades en las celdas de combustible en función de la temperatura, el trabajo máximo sería:

Ecuación 21. Energía eléctrica en términos de la segunda Ley de la Termodinámica

$$W_{ele} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Si la variación de la entropía fuera igual a 0, el trabajo máximo sería el mismo valor de la entalpía de la celda de combustible. Por tanto el trabajo eléctrico definido como la carga que fluye a través de una diferencia de potencial, bajo la Ley de Faraday:

Ecuación 22. Energía eléctrica en términos de la Ley de Faraday

$$W_{ele} = \Delta G = nFE_r$$

Debido a que el potencial eléctrico para producir trabajo eléctrico por una carga (Q), a través de un diferencial de potencial eléctrico (E) es:

Ecuación 23. Energía eléctrica en términos de carga

$$W_{elec} = QE$$

Si la carga se asume como el flujo de electrones:

Ecuación 24. Flujo de electrones

$$Q = nF$$

La energía libre de Gibbs proporciona la máxima cantidad de voltaje reversible que puede llegar a generar la celda.

Ecuación 25. Delta de Gibbs en términos de la Ley de Faraday

$$\Delta G = -nFE_r$$

⁶⁶ Ibid., p. 45

⁶⁷HAKENJOS, Alex, et al. A PEM Fuel Cell for Combined Measurement of Current and Temperature Distribution, and Flow Field Flooding. [0]: Elsevier, 2004. p. 213-216

⁶⁸ Ibid., p. 45

Ecuación 26. Potencial reversible

$$E_r = \frac{\Delta G}{nF}$$

Donde E_r , se refiere al voltaje reversible, n al número de iones o carga transferida y F , a la constante de Faraday. Bajo el supuesto que toda la energía generada se utilice para producir trabajo eléctrico, el cálculo para la reacción de formación de agua permite obtener el voltaje reversible a condiciones estándar⁶⁹.

Ecuación 27. Cálculo de potencial reversible

$$E_r = \frac{228,58 \text{ kJ/mol}}{2 \text{ mol} * 96487 \text{ C/mol}} = 1.184 \text{ V}$$

De acuerdo a las relaciones de maxwell, la energía libre de Gibbs, se define como el producto del volumen molar y la variación de la presión⁷⁰.

Ecuación 28. Delta de Gibbs en términos de La Ley de Maxwell

$$dG = V_m dP$$

Para sistemas con condiciones no estándar, es decir, con desviaciones de la idealidad para los fluidos gaseosos. La energía libre de Gibbs se define por los coeficientes de actividad en la expresión que tiene relación con la variación de la presión⁷¹:

Ecuación 29. Delta de Gibbs en términos de la presión

$$dG = RT \frac{dP}{P}$$

Integrando:

Ecuación 30. Gibbs en términos de las actividades

$$G = G_0 + RT \ln \left(\prod_i \alpha_i^{v_i} \right)$$

Donde las actividades representan el coeficiente de actividad y las composiciones que relacionan un comportamiento real de cada una de las especies en la reacción electroquímica, como se ve en la ecuación 30.

⁶⁹TAO, Y., et al. Polarization properties of La 0.6 Sr 0.4 Co 0.2 Fe 0.8 O 3-based double layer-type oxygen electrodes for reversible SOFCs. En: Electrochimica Acta. vol. 54, no. 12, p. 3309-3315

⁷⁰XI, Handa; SUN, Jing y TSOURAPAS, Vasiliios. A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method. En: Journal of Power Sources. vol. 165, no. 1, p. 253-266

⁷¹Ibid., p. 46

Ecuación 31. Potencial de Nernst en términos de actividades

$$E_N = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Ecuación 32. Potencial de Nernst en términos de presión parcial y actividades

$$E_N = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\left(\frac{\gamma_{H_2O} P_{H_2O}}{P_0} \right)}{\left(\frac{\gamma_{H_2} P_{H_2}}{P_0} \right) \left(\frac{\gamma_{O_2} P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Sin embargo el coeficiente de actividad del oxígeno, hidrogeno y agua es igual a 1.

Ecuación 33. Potencial de Nernst en términos de presión parcial

$$E_N = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\left(\frac{\gamma_{H_2O} P_{H_2O}}{P_0} \right)}{\left(\frac{\gamma_{H_2} P_{H_2}}{P_0} \right) \left(\frac{\gamma_{O_2} P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Ya que al interior de la celda de combustible se modela el gas combustible y agente oxidante como gas ideal, con una presión de 1 atm y una temperatura de 800°C, debido a la presión baja y temperatura alta, se reescribe la energía libre de Gibbs:

Ecuación 34. Gas ideal

$$PV_m = RT$$

Ecuación 35. Delta de Gibbs en términos de gas ideal

$$dG = RT \frac{dP}{P}$$

Integrando:

Ecuación 36. Gibbs en términos de la ecuación de Nernst

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Esta expresión anterior es una forma de la ecuación de Nernst, que se aplica para la reacción electroquímica, basado en la energía libre de Gibbs que existe para cada reactivo y producto.

Ecuación 37. Delta de Gibbs en términos de Nernst con cada compuesto

$$\Delta_r G = G_{H_2O} - \frac{1}{2} G_{O_2} - G_{H_2}$$

Por tanto, para cada una de las especies de la reacción:

Ecuación 38. Gibbs en función de Nernst en términos de presiones

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P_0} \right)}{\left(\frac{P_{H_2}}{P_0} \right) \left(\frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{1/2}} \right)$$

Ecuación 39. Gibbs de Nernst en términos de composición

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \right)$$

Remplazando la ecuación anterior con la ley de Faraday previamente mencionada, la ecuación de Nernst para la celda de combustible de óxido sólido es:

Ecuación 40. Nernst en términos de la Ley de Faraday

$$E_N = \frac{\Delta G}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \right)$$

1.5.1 Polarizaciones. El diseño de la celda de combustible contempla dos posibles conexiones para el flujo de electrones de un electrodo a otro, un circuito externo abierto (OCV) (sin flujo de corriente) donde no se atraviesa la carga por el electrolito sino que basado en el principio del análisis del fenómeno desde el equilibrio alcanzado por la reacción electroquímica, se realiza el cálculo del voltaje a partir de la ecuación de Nernst⁷².

Ecuación 41. Voltaje a partir de la ecuación de Nernst

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}} \right)$$

La determinación del voltaje, termodinámicamente hablando, es una función local que depende de la concentración de las especies y la temperatura del electrodo. Y por tanto se entiende que la diferencia de potencial en el cátodo y el ánodo se analiza cuando alcanzan el equilibrio⁷³.

Ecuación 42. Voltaje en términos de diferencial

$$\Delta E = \Delta \phi_c^\infty - \Delta \phi_a^\infty$$

Al considerar el flujo de carga electrónica como un circuito eléctrico cerrado, no se considera un estado de equilibrio y por tanto las variaciones de potencial se analizan respecto a las distancias recorridas en el material desde la posición inicial del cátodo ϕ_c^{inicial} hasta la última parte en el ánodo ϕ_a^{final} , generalmente este

⁷²FLEIG, J. y MAIER, J. The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry. En: Journal of the European Ceramic Society. vol. 24, no. 6, p. 1343-1347

⁷³Ibid., p. 48

sistema tiene en cuenta la velocidad de reacción al interior del electrodo y por tanto es inferior al valor del circuito abierto⁷⁴.

Ecuación 43. Voltaje instantáneo

$$V_{cell} = \phi_c^{inicial} - \phi_a^{final}$$

Ecuación 44. Voltaje instantáneo en términos de diferencial de cátodo

$$\Delta\phi_c = \phi_c^{final} - \phi_e^{inicial}$$

Ecuación 45. Voltaje instantáneo en términos de diferencial de ánodo

$$\Delta\phi_a = \phi_a^{inicial} - \phi_e^{final}$$

Donde las dos expresiones anteriores significan la variación del potencial en las interfases cátodo-electrolito y electrolito ánodo respectivamente.

1.5.2 Pérdida por activación. La pérdida por activación o la que se conoce también como sobrepotencial, es un desequilibrio del voltaje determinado en un instante y posición específico respecto a los dos electrodos que generan el flujo de carga y de iones en base a la reacción electroquímica⁷⁵.

Ecuación 46. Pérdidas por activación en el ánodo

$$\eta_{act_a} = \Delta\phi_a - \Delta\phi_a^{\infty}$$

Ecuación 47. Pérdidas por activación en el cátodo

$$\eta_{act_c} = \Delta\phi_c - \Delta\phi_c^{\infty}$$

Este valor es el potencial consumido para lograr vencer la barrera de la energía de activación y hacer que la reacción suceda. Como se mostró anteriormente se determina experimentalmente midiendo valores de cambios de potencial en el ánodo y cátodo para circuito cerrado y circuito abierto⁷⁶.

La determinación de las pérdidas por activación competen rigurosos montajes y sensores específicos para determinar esta variación en los potenciales, esto debido por la geometría tan reducida dificulta la obtención del cálculo. Es por ello, que en ocasiones se tiene que realizar una suposición en el modelamiento para llegar a estimarlo⁷⁷.

La otra forma encontrar una solución es a través de la expresión de la velocidad de reacción en el electrodo en base a la densidad de corriente, donde por la

⁷⁴Op., cit. p. 48

⁷⁵Op., cit. p. 41

⁷⁶Op., cit. p. 41

⁷⁷ Op., cit. p. 49

presunción de un valor de densidad de corriente se puede estimar este sobre potencial⁷⁸.

Cuando se modela la ecuación de Botler-Volmer con un coeficiente aparente $\alpha=0,5$ se logra semejar un comportamiento de la densidad de corriente hiperbólico dando como resultado⁷⁹.

Ecuación 48. Pérdidas por activación

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{n_{el}F} * \operatorname{senh}^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right)$$

1.5.3 Pérdida Óhmica. Es la pérdida más grande en el cálculo de las irreversibilidades. Esta se explica por una resistencia física generada en los electrodos, pero que se manifiesta en mayor medida en el electrolito ya que es en alguna medida el impedimento del flujo de iones oxígeno desde el electrodo al atravesar por este hasta llegar a la zona de reacción TPB⁸⁰. Se puede reducir disminuyendo el espesor del electrodo o aumentando la conductividad de iones, pero esto también afectaría la transferencia de materia ya que permitiría difundir más de lo que se requiere, por tanto basados en la ley de Ohm⁸¹:

Ecuación 49. Pérdidas Óhmicas

$$\eta_{OHMICO} = i * Re$$

Donde Re , es la resistencia iónica total tanto en los electrodos como en el electrolito, y la determinación de esta se realiza mediante⁸²:

Ecuación 50. Resistencia iónica

$$R_e = \frac{L_a}{\sigma_a} + \frac{L_c}{\sigma_c} + \frac{L_e}{\sigma_e}$$

Donde σ , es la conductividad del material y L el espesor de cada una de las partes de la celda.

⁷⁸ Op., cit. p. 49

⁷⁹ CHAN, S. H.; KHOR, K. A. y XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. En: Journal of Power Sources. vol. 93, no. 1, p. 130-140

⁸⁰ MORALES, Juan Carlos Ruiz, et al. Anales De La Real Sociedad Española De Química. Real Sociedad Española de Química, 2006. p. 5-14

⁸¹ Ibid., p. 50

⁸² Ibid., p. 50

1.5.4 Pérdida por concentración. Es la pérdida debida a la variación de la composición en distintos puntos a lo largo de la celda. Este tipo de polarización llega a ser importante a bajas concentraciones de los reactivos porque la transferencia se mitiga en la zona de reacción en la frontera TPB y a altos valores de densidad de corriente⁸³.

Para circuitos abiertos, donde el análisis se asume en el sistema reactivo ya en equilibrio, es decir, sin flujo de corriente la concentración de las especies en el TPB y el canal de flujo son iguales⁸⁴.

Sin embargo, cuando la corriente empieza a fluir, existe un gradiente de concentración que se debe considerar en el electrodo, ya que los modelos de transferencia de masa gobiernan el proceso difusivo para logara el traspaso de las especies a la frontera TPB, lugar de la reacción electroquímica⁸⁵.

Ecuación 51. Pérdidas por concentración

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1 - \left(\frac{JRTI_{an}}{2FD_{H_2,eff}P_{H_2}^{bulk}} \right)}{1 + \left(\frac{JRTI_{an}}{2FD_{H_2,eff}P_{H_2}^{bulk}} \right)} \right) - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{X_{O_2}^{bulk}} - \left(\frac{1}{X_{O_2}^{bulk}} - 1 \right) \exp \left(\frac{JRTI_c}{4FD_{O_2,eff}P} \right) \right)$$

En las perdidas por concentración, el aporte que realiza el cátodo es despreciable ya que su espesor es pequeño (50 μm aprox.) comparado con la longitud del ánodo, sobre todo a altas densidad de corriente y combustible utilizado U_f ⁸⁶.

1.6 SOFC

Es un dispositivo que genera electricidad por medio de una reacción química con un combustible. Se compone de dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito que lleva la energía de un electrodo a otro. Las SOFC funcionan a altas temperaturas y utiliza hidrogeno como combustible⁸⁷.

Los átomos de hidrogeno penetran en una celda de combustible dentro del ánodo y allí se produce una reacción química que retira los electrones, al ocurrir esta

⁸³ PETRUZZI, L.; COCCHI, S. y FINESCHI, F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. En: Journal of Power Sources. vol. 118, no. 1, p. 96-107

⁸⁴ Ibid., p. 51

⁸⁵ Ibid., p. 51

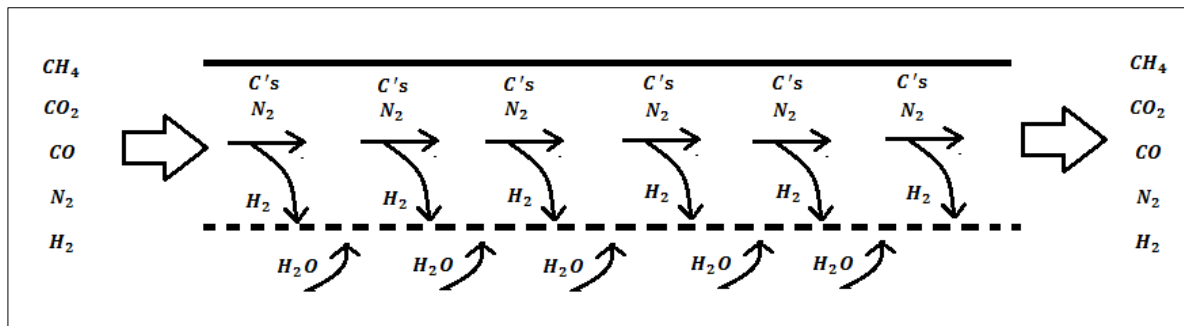
⁸⁶ Ibid., p. 51

⁸⁷ CIMENTI, Massimiliano y HILL, Josephine M. Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes. Molecular Diversity Preservation International, 2009. p. 377-410

1.6.1 Canal de flujo del gas de síntesis. Es el lugar al interior de la celda donde se da el transporte del combustible o gas de síntesis, permite la conexión entre el fluido gaseoso y el material poroso o electrodo donde se realizara la reacción electroquímica⁹⁰.

El canal también permite conectar el fluido con las celdas posteriores en la pila de combustible. También al interior de la celda, debido a la alta temperatura que se maneja el gas se producen reacciones de reformado y de desplazamiento de agua⁹¹.

Figura 4. Transferencia de masa en el canal de flujo del combustible



1.6.1.1 Reacciones. Las reacciones que se presentan dentro de la celda de combustible dependen del tipo de combustible que se utilice como alimentación, originalmente fue pensada la celda de combustible de óxido sólido por su selectividad por el hidrógeno, porque es una sustancia muy reactiva que facilitaría la conversión en energía que es el fin primario de este dispositivo⁹². Respecto a los distintos tipo de alimentaciones que posee la celda, se consideran gases reactivos como el hidrogeno o mezclas de hidrocarburos volátiles de pequeño tamaño molecular, como lo son el metano, etano e incluso propano. Sin embargo el gas de alimentación que es analizado en este estudio es el gas de síntesis, que como ya se mencionó en el capítulo de generalidades es el producto de la combustión de un recurso de biomasa que contiene el átomo de carbono, y aunque para la formación del gas de síntesis se llevan a cabo la reacción de Boudouard, la reacción hidrogenante, la metanación (reformado) y la de desplazamiento de agua (Shift), las dos últimas son las que se presentan en el interior de la celda⁹³.

⁹⁰ Op., cit. p. 35

⁹¹ Ibid., p. 53

⁹²KOH, Joon-Ho, et al. Thermodynamic analysis of carbon deposition and electrochemical oxidation of methane for SOFC anodes. En: Electrochemical and Solid-State Letters. vol. 4, no. 2, p. A15

⁹³ Ibid., p. 53

- **Reacción de reformado del metano.** La reacción de reformado del metano ocurre dentro de la celda de combustible específicamente en el canal de flujo debido a que el combustible que viene a una temperatura alta, al disponerse en un volumen más pequeño y al estar en contacto con vapor de agua generara la reacción de reformado del metano⁹⁴.

Reacción 1. Reformado del metano



Esta es una reacción que también se presenta al interior de la gasificación, proceso previo que permite obtener el gas de síntesis y dentro de la celda vuelve a suceder⁹⁵. Vale la pena mencionar que esta reacción aumenta o disminuye su conversión respecto a la relación C/H, al ser la película del ánodo y en si toda la estructura geométrica de la celda muy delgada, una baja relación de Carbono/vapor, favorece el rendimiento de la celda además que evita taponamientos en los poros del ánodo. También referencian que un exceso de vapor de agua genera oxidación del níquel presente en el material del electrodo, disminuyendo el rendimiento eléctrico de la celda⁹⁶.

La reacción de reformado se entiende dentro de la celda de combustible como una etapa que tuvo que haber sufrido de un pre reformado, se habla de una cifra de al menos del 30% antes de ingresar a la celda para optimizar el proceso⁹⁷.

El lugar de la reacción según la referencia sucede en distintos puntos de la celda, se habla que sucede en la superficie del ánodo que está en contacto con el combustible pasante a través del canal, también se menciona que ocurre en el Bulk del fluido, a continuación se menciona algunas referencias⁹⁸:

⁹⁴DIMITRIJEWITS, M. I., et al. Reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores de níquel: efectos de la técnica de preparación. En: Boletín De La Sociedad Chilena De Química. vol. 46, no. 1, p. 65-75

⁹⁵ Ibid., p. 54

⁹⁶ Ibid., p. 54

⁹⁷ CHINDA, Penyarat, et al. A planar anode-supported Solid Oxide Fuel Cell model with internal reforming of natural gas. En: The European Physical Journal Applied Physics. vol. 54, no. 2, p. 23405

⁹⁸ Ibid., p. 54

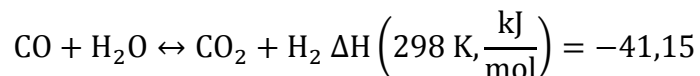
Cuadro 3. Referencias bibliográficas de las reacciones de reformado del metano

AUTOR	CONDICIÓN
Penyarat Chinda, "A Planar Anode - Supported Solid Oxide Fuel Cell Model with Internal Reforming of Natural Gas"	La reacción ocurre en la superficie del ánodo en contacto con el combustible que fluye en el canal de flujo ⁹⁹ .
Roberto Bove, "Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results"	Si presenta un hidrocarburo en el flujo combustible la reacción de reformado toma lugar en el canal de flujo anódico ¹⁰⁰ .
L. Petruzzi*, S. Cocchi, F. Fineschi, "A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering", Journal of Power Sources 118 (2003) 96–107	La reacción de reformado del metano está presente al interior de la pila, en el bulk del fluido combustible ¹⁰¹ .

La reacción de reformado a temperaturas de 800 a 900°C tiene una velocidad de reacción muy rápida, por tanto la energía que requiere y que es aportada por la reacción electroquímica no es oportuna, por tanto sufre un ligero enfriamiento en la parte más lejana del canal de combustible, lo que genera ese enfriamiento y posterior calentamiento un estrés en los materiales ocasionando daños¹⁰².

- **Desplazamiento del agua (Water gas Shift reaction).** La reacción de desplazamiento del agua ocurre debido a la formación de vapor de agua en la reacción electroquímica, en la que reacciona el dióxido procedente de la entrada del gas de síntesis. Es una reacción exotérmica, considerada en equilibrio y que se genera en el interior del electrodo o en la frontera trifásica (TPB)¹⁰³.

Reacción 2. Desplazamiento del agua



Respecto a las referencias bibliográficas algunos autores mencionan que esta reacción se lleva en conjunto con la electrolítica en la zona de las tres fases, otros autores afirman que se presenta en el interior del propio electrodo (ánodo)¹⁰⁴.

⁹⁹ Op., cit. p. 55

¹⁰⁰ Op., cit. p. 38

¹⁰¹ PETRUZZI, L.; COCCHI, S. y FINESCHI, F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. En: Journal of Power Sources. vol. 118, no. 1, p. 96-107

¹⁰² LEHNERT, W.; MEUSINGER, J. y THOM, F. Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. En: Journal of Power Sources. vol. 87, no. 1, p. 57-63

¹⁰³ PEKRIDIS, G., et al. Study of the reverse water gas shift (RWGS) reaction over Pt in a solid oxide fuel cell (SOFC) operating under open and closed-circuit conditions. En: Catalysis Today. vol. 127, no. 1, p. 337-346

¹⁰⁴ Ibid., p. 55

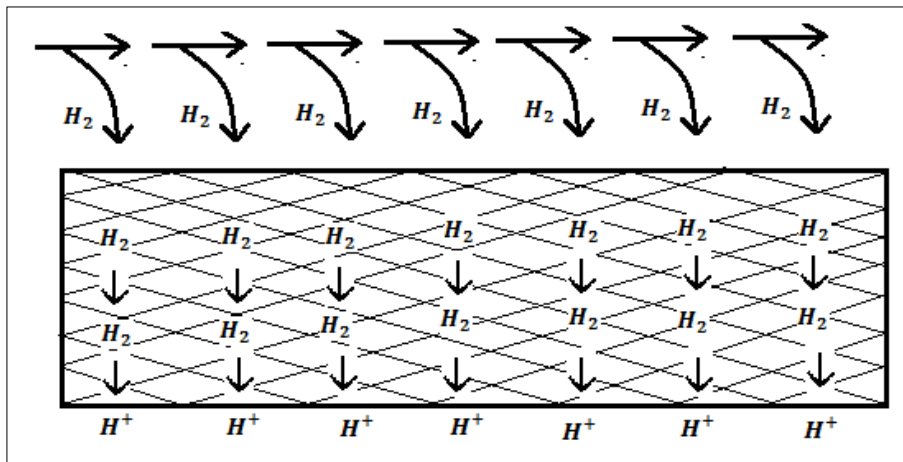
Cuadro 4. Referencia bibliográfica de la reacción Shift

AUTOR	CONDICIÓN
Massimiliano Cimenti, "Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes"	La reacción de Water Gas Shift (WSG), se lleva a cabo con el material del ánodo ya que requiere un catalizador para generar la reacción ¹⁰⁵ .

Las reacciones previamente mencionadas requieren de un catalizador para poderse llevar a cabo, este es el Ni/YSZ que se encuentra en el ánodo, como se mencionó, la velocidad de reacción es del reformado es mucho más rápida que la del desplazamiento del agua y aunque ambas generan inestabilidades, un exceso de vapor previene la deposición de carbono en el material y hace que la reacción de WGS sea continua, reduciendo la presión parcial de CO¹⁰⁶.

1.6.2 Ánodo. Es el material poroso por el cual se permite realizar la semirreacción de oxidación, en este caso siendo selectivo al combustible hidrógeno. En el electrodo, la estructura posee vacancias o espacios porosos con materiales metálicos y cerámicos que permiten la reacción electroquímica, lo que hace posible disociar el hidrogeno y que tenga resistencia térmica para la temperatura que se maneja el gas. En su frontera con el electrolito, se da lugar la reacción electroquímica, donde el agua generada va a recorrer su estructura hasta alcanzar el canal de flujo¹⁰⁷.

Figura 5. Ánodo antes de la reacción electroquímica

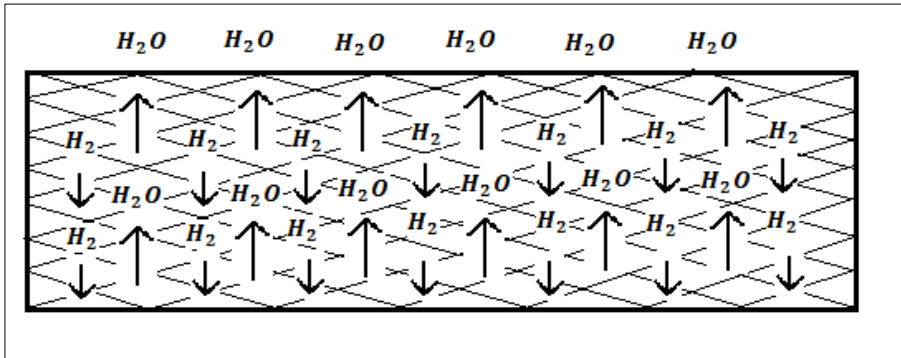


¹⁰⁵ Op., cit. p. 51

¹⁰⁶ Ibid., p. 56

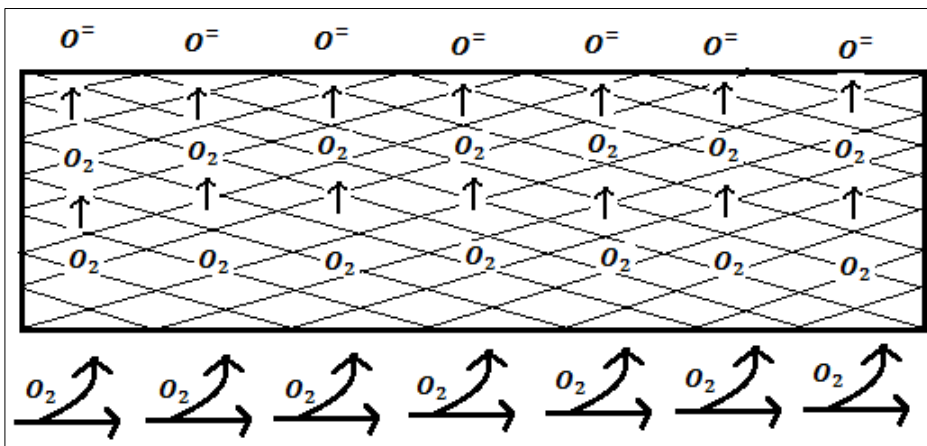
¹⁰⁷ Op., cit. p. 35

Figura 6. Ánodo después de la reacción electroquímica



1.6.3 Cátodo. Es el electrodo donde se lleva a cabo la semirreacción de reducción del oxígeno. La estructura y forma de este material poroso permite la selectividad de paso únicamente del oxígeno de la corriente de aire que se alimenta por el canal de del agente oxidante¹⁰⁸.

Figura 7. Molécula de oxígeno en el Cátodo

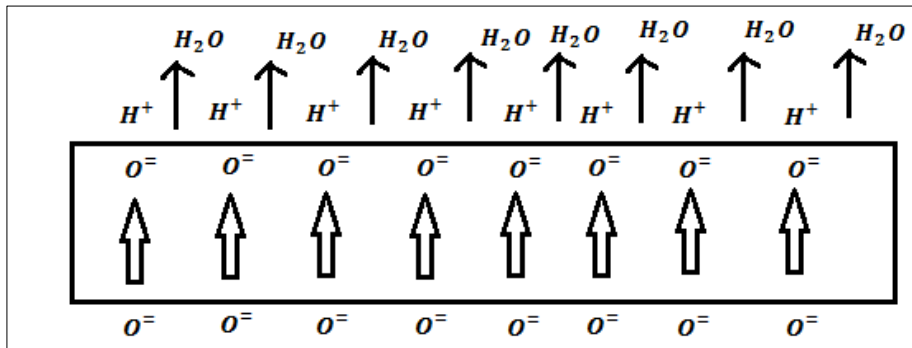


1.6.4 Electrólito. Es el material que realiza la transferencia de iones oxígeno desde el cátodo hasta la interfase del ánodo con el electrolito donde se da la reacción electroquímica y se da la formación de agua que saldrá hasta el canal de flujo del gas de síntesis¹⁰⁹.

¹⁰⁸ Op., cit. p. 35

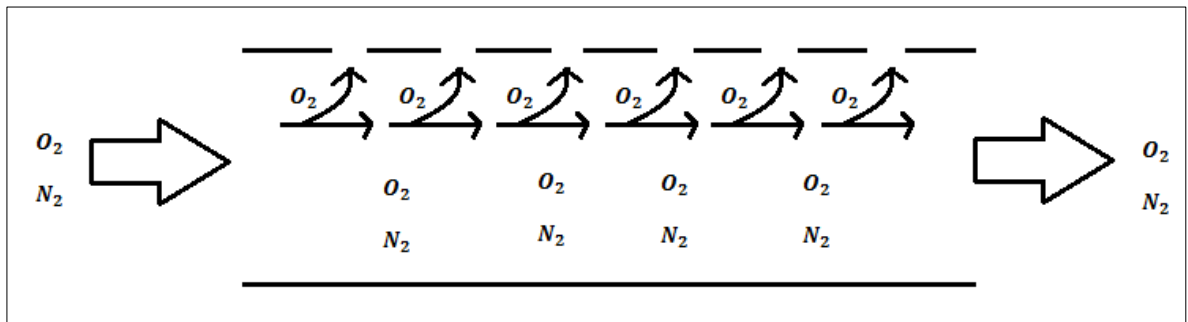
¹⁰⁹ Ibid., p. 57

Figura 8. Paso de los iones de O_2 por el electrolito



1.6.5 Canal de flujo del agente oxidante. Es el canal por donde se da el transporte del aire o fluido que va a aportar el ingreso de oxígeno al sistema electroquímico. Tiene conexión con las demás celdas al interior de la pila de combustible. Limita con la estructura del cátodo para dar inicio a la disociación del oxígeno¹¹⁰.

Figura 9. Entrada de aire a través del canal de flujo



1.6.5 Tipos de geometría de una SOFC. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), las principales ventajas de la producción de energía a través de SOFC se deben a la alta eficiencia de conversión y la ausencia de combustión. Hay una abundante cantidad de literatura que describe en detalle las ventajas y aplicaciones de SOFC, una es que existen dos configuraciones SOFC principales, es decir, tubulares y planas¹¹¹.

El rendimiento de SOFC planar es teóricamente más alto que el de los tubos, debido a la reducida resistencia óhmica en el plano. Existen varias técnicas de producción, como la fundición de cinta, por ejemplo plasma-pulverización, que se pueden aplicar más para la producción planar de SOFC, haciendo posible una

¹¹⁰ Op., cit. p. 57

¹¹¹SAMMES, N. M.; DU, Yanhai y BOVE, R. Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack. En: Journal of Power Sources. vol. 145, no. 2, p. 428-434

reducción sustancial del coste de producción. Por otra parte, la configuración tubular (TSOFC), debida a su geometría, es capaz de resolver los problemas relacionados con el craqueo, el tiempo de puesta en marcha y el sellado¹¹².

Cuadro 5. Características de una SOFC tubular y planar.

Características	Tubular	Planar
Densidad de poder	Bajo	Alto
Densidad de potencia volumétrica	Bajo	Alto
Sellado a alta temperatura	No es necesario	Se requiere
Arranque de enfriamiento	Rápido	Lento
Interconectarse	Difícil	Costoso
Costo de manufactura	Alto	Bajo

¹¹² Op., cit. p. 58

2. PARÁMETROS DE ESTUDIO

Para el desarrollo del modelo existen propiedades que permiten definir o explicar el desarrollo del fenómeno que está ocurriendo en el interior de la celda de combustible. Como en cualquier modelo matemático, el planteamiento y ejecución del mismo debe definir lo que se parte como una presunción o hecho, en un primer momento, para lograr la facilidad del cálculo y por otro lado para definir las propiedades constantes que tienen mayor peso e importancia dentro del caso de estudio.

Partiendo de ese hecho, dentro de las variables que permiten ser parametrizadas en el modelo están la velocidad de los fluidos (aire y gas de alimentación), Temperatura de entrada, y composición del gas de alimentación. La escogencia de estas variables se explica porque son los datos obtenidos de la corriente de alimentación que es la fuente de datos para el modelamiento matemático.

Sin embargo estas condiciones iniciales preestablecidas, son la parte básica para la ejecución del modelo ya que resulta que las propiedades restantes necesarias para la convergencia del modelo y que ayudan a describir el fenómeno se asumen como variables. Bajo este principio, la correcta elección de los materiales, la distribución geométrica y las variables respuesta como lo son el potencial eléctrico generado, perfiles térmicos y justificaciones hacen posible ejecutar y analizar el modelo matemático para encontrar posibles rangos de operación donde justifique el desarrollo físico o experimental de la celda modelada.

Bajo ese fundamento este capítulo pretende abordar desde todos los campos ya investigados en el tema, los posibles rangos de operación de las propiedades que sean fijas o variables, para así justificar los datos fuente y de trabajo durante todo el modelamiento que permitirán su ejecución.

2.1 NUMERO DE GRADOS DE LIBERTAD

Para el análisis de grados de libertad en la celda se tienen en cuenta las ecuaciones que son pertinentes a usar en el desarrollo del modelo matemático y las variables de las que se disponen. Al realizar este análisis, se determinó que se utilizan tres ecuaciones, la ecuación del perfil de difusividad, la ecuación de Nernst y la ecuación de la curva de polarización; se cuenta con una variable, que es la composición en el canal de flujo, el sistema queda subespecificado, como se puede ver en la ecuación 51.

Ecuación 52

$$\begin{aligned} NGL &= \text{Ecuaciones} - \text{Variables} \\ &= (\text{Ecuación del perfil} + \text{Ecuación de Nernst} \\ &\quad + \text{Ecuación de curva de polarización}) - (y_{\text{canal de flujo}}) = 2 \end{aligned}$$

Debido a que el sistema esta subespecificado, se deben determinar otras dos variables, en este caso la densidad de corriente y la longitud de corriente. Con estas dos variables, el modelo matemático ya se puede desarrollar

2.1 TEMPERATURA

La temperatura como variable termodinámica es determinante a la hora de desarrollar todas las partes del modelo porque permite cementar los resultados obtenidos en los balances de energía, conservación de la materia y en los perfiles térmicos a realizar. Técnicamente, es una propiedad que se asume constante en la condición de entrada y durante el desarrollo de la celda, pero que realmente va a tener cambios al interior. La temperatura al ser una propiedad inferida por cálculos probabilísticos de la energía promedio que poseen ciertas partículas en un momento determinado, hace que siempre exista un rango de tolerancia para los datos modelados y trabajados de esta propiedad, sin embargo asumir un valor es determinante para la convergencia del método.

A continuación se presenta la información detallada de la fuente bibliográfica y su autor respectivo.

Cuadro 6. Temperaturas de operación de la SOFC de diferentes artículos

Fuente	Valor Temperatura
1).Handbook of Fuel Cells 7ed. 2004 ¹¹³	650-850°C
2).Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis ¹¹⁴	<1100K
3).Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells Operating with syngas ¹¹⁵	500-1000°C
4).Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes ¹¹⁶	600-1000°C

¹¹³ Op., cit. p. 33

¹¹⁴ DOUVARTZIDES, S. L., et al. Fuel options for solid oxide fuel cells: a thermodynamic analysis. En: AI ChE Journal. vol. 49, no. 1, p. 248-257

¹¹⁵ COLPAN, C. Ozgur; DINCER, Ibrahim y HAMDULLAHPUR, Feridun. Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells operating with syngas. En: International Journal of Hydrogen Energy. vol. 32, no. 7, p. 787-795

¹¹⁶ CIMENTI, Massimiliano y HILL, Josephine M. Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes. [0]: Molecular Diversity Preservation International, 2009. p. 377-410

Cuadro 6. (Continuación)

Fuente	Valor Temperatura
5).A distributed real-time model of degradation in a solid oxide fuel cell, part I: Model characterization ¹¹⁷	690°C
6).A Planar Anode - Supported Solid Oxide Fuel Cell Model with Internal Reforming of Natural Gas ¹¹⁸	800°C
7).Open-source computational model of a solid oxide fuel cell ¹¹⁹	600-1000°C

1). El valor de la temperatura que referencia el Handbook of fuel cells es de acuerdo a la configuración geométrica más conveniente, específicamente con electrolitos del espesor en micras. Hace énfasis en el error que sería trabajar a 1000°C que aunque aclara es conveniente para el proceso de generación de potencia, genera daños irreparables en la estructura física de los materiales¹²⁰.

2). Se establece que si la temperatura es mayor a 1100K, además de los daños irreparables mencionados previamente, se dará lugar a una reacción indeseada en los bordes de los electrodos y electrolito conocida como coquización¹²¹.

3). El artículo plantea distintos rangos de operación de la temperatura donde la “baja temperatura” LT-SOFC es de 500-650°C, la temperatura intermedia IT-SOFC es de 650-800°C y las celda a mayor temperatura están a HT-SOFC 800-1000°C. Las temperaturas seleccionadas entre el ítem 4 a 7 mantiene su fundamento del hecho que han sido referenciadas por fuentes bibliográficas pertinentes, pero todas se fundamentan en que para un correcto aprovechamiento de la energía que lleva el fluido, el buen funcionamiento de la celda y el evitar daños materiales, operen a ese rango de temperaturas¹²².

En base a lo anterior, se seleccionó la temperatura para el desarrollo del modelo como el valor que tiene el gas de síntesis usado como combustible.

¹¹⁷ ZACCARIA, V.; TUCKER, D. y TRAVERSO, A. A distributed real-time model of degradation in a solid oxide fuel cell, part I: Model characterization. En: Journal of Power Sources. vol. 311, p. 175-181

¹¹⁸ CHINDA, Penyarat, et al. A Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Model with Internal Reforming of Natural Gas. [0]: EDP Sciences, 2011. p. 23405

¹¹⁹ BEALE, Steven B., et al. Open-source computational model of a solid oxide fuel cell. En: Computer Physics Communications. vol. 200, p. 15-26

¹²⁰ Op., cit. p. 33

¹²¹ Op., cit. p. 62

¹²² Op., cit. p. 62

2.2 PRESIÓN

La presión requiere de dos análisis pertinentes en este fenómeno, en especial porque hay que aclarar que la celda se va a modelar con la premisa que el fluido que va a tener paso por los canales de flujo es un fluido ideal¹²³, esto se refiere a que son presiones bajas a temperaturas elevadas por lo que la presión de operación del sistema es a condición atmosférica, y ya esto conlleva simplificaciones en el modelo planteado para el cálculo de los perfiles de composición en la celda. Sin embargo, al ser el fluido de interés un gas, la concentración a lo largo de la celda quedará determinada por la variación de las presiones parciales, es decir internamente aunque el fluido se modela a presión atmosférica, dentro de la celda si existen variaciones que tienen directamente relación con la composición del sistema.

Por otra parte, los modelos existentes plantean omiten la caída de presión por complejidad de la convergencia en el sistema de la conservación de la materia y energía¹²⁴, debido a esto en el presente trabajo se realizará la misma presunción.

2.3 FLUJO VOLUMETRICICO

La velocidad de flujo en las celdas de combustible está definida a partir del gasificador de donde provenga el gas de síntesis, es la condición principal para definir el flujo volumétrico que se aplicara al modelo. Además, está en relación con la transferencia de masa al interior del electrodo ya que es la cantidad alimentada del combustible la que logra generar el potencial electroquímico.

Cuadro 7. Referencias bibliográficas para el flujo volumétrico

Articulo	Aporte
"Solid-Oxide-Fuel-Cell Performance and Durability: Resolution of the Effects of Power-Conditioning Systems and Application Loads"	Resuelve un sistema por componentes de acuerdo a las interacciones dentro de la celda, evalúa las velocidades de entrada a esta, como se puede ver en la tabla 4 ¹²⁵ .

¹²³Ibid., p. 63

¹²⁴ Op., cit. p. 38

¹²⁵ MAZUMDER, Sudip K., et al. Solid-oxide-fuel-cell performance and durability: resolution of the effects of power-conditioning systems and application loads. En: IEEE Transactions on Power Electronics. vol. 19, no. 5, p. 1263-1278

Cuadro 7. (Continuación)

Artículo	Aporte
“Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model”	Analiza los flujos de salida de un proceso de gasificación con tres distintos residuos de biomasa, que fueron cáscaras de café, residuos de pino y residuos de poda de vid, y ya que el proyecto tiene como referencia un proceso de gasificación de cascarilla de café, y según la tabla 5. La velocidad sería $106 \text{ Nm}^3/\text{h}^{126}$.
“Dynamic characteristics of a solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane”	Se realiza un análisis de una celda de combustible de óxido sólido, en el que se emplea un modelo numérico tridimensional que evalúa los perfiles de temperatura, la densidad de corriente, la sobretensión de activación, y las concentraciones del gas, en este evalúan a una velocidad de entrada del gas de $1,2 \text{ m/s}$ y del aire a $6,3 \text{ m/s}^{127}$.

Tabla 4. Flujos molares del gas de síntesis.

Contraflujo	
Velocidad de flujo de Hidrogeno	$6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Agua	$1,83 \times 10^{-6} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Oxigeno	$1,56 \times 10^{-4} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Nitrógeno	$6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/segundo}$
Área de la celda	$4,5 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm}$
Temperatura de entrada Aire/combustible	800°C

Tabla 4. (Continuación)

Flujo en paralelo	
Velocidad de flujo de Hidrogeno	$4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Agua	$1,22 \times 10^{-7} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Oxigeno	$1,04 \times 10^{-5} \text{ mol/segundo}$
Velocidad de flujo de Nitrógeno	$4,2 \times 10^{-5} \text{ mol/segundo}$
Área de la celda	$4,5 \text{ cm} \times 0,3 \text{ cm}$
Temperatura de entrada Aire/combustible	800°C

¹²⁶ SILVA, V. B. y ROUBOA, A. Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model. En: International Journal of Hydrogen Energy. vol. 39, no. 1, p. 331-338

¹²⁷HO, Think X. Dynamic characteristics of a solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. En: Energy Conversion and Management. vol. 113, p. 44-51

Fuente: MAZUMDER, Sudip K., et al. Solid-oxide-fuel-cell performance and durability: resolution of the effects of power-conditioning systems and application loads. En: IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS. vol. 19, no. 5

Tabla 5. Flujos volumétricos de tres residuos orgánicos.

Condiciones experimentales			
Prueba	1	2	3
Temperatura (°C)	815	790	790
Ingreso de Biomasa (Kg/h)	28	28	41
Velocidad de flujo de Aire (Nm³/h)	75	72	80
Relación O₂/O₂Estequiometrico	2,63	2,52	1,96
Velocidad de flujo del gas de Síntesis (Nm³/h)	106	88	116
Fracción del gas de Síntesis (Base Seca)			
<i>H₂</i>	12,4	7,6	7,5
<i>CO</i>	11,4	11,1	10,6
<i>CH₄</i>	1,6	2,4	2,4
<i>CO₂</i>	18,7	17	18,5
<i>N₂</i>	52,3	54,2	55,2
Calor Neto del gas de Síntesis (MJ/Nm³)	3,34	3,20	3,07

Fuente: SILVA, V. B. and ROUBOA, A. Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 39, no. 1

2.4 MATERIALES

La celda de combustible de óxido sólido (SOFC), requiere materiales especiales para su elaboración, como se ha mencionado consta de tres elementos principales un ánodo, un cátodo y un electrolito. Generalmente, en el ánodo se emplea óxido de zirconio con trazas de cobalto (Co – ZrO₂) u óxido de zirconio con traza de níquel (Ni – ZrO₂) el cual es conocido como cermet. En el caso del cátodo se utiliza la maganita de lantano dopado con estroncio (LaMnO₃ – Sr), se conoce comercialmente por las siglas LSM¹²⁸. Para el caso de los materiales utilizados en el electrolito actualmente son empleadas aleaciones metálicas con níquel, cromo, hierro y cobalto, sobre matrices de metal cubierto (MMC) con la característica de tener alta conductividad térmica y eléctrica y un bajo costo en comparación con los costos de las cerámicas en el mercado, tal es el caso de las Peroskitas que presentan buen comportamiento como material de electrolito pero son de difícil acceso por su complejidad en la purificación al ser usado en celdas de combustible¹²⁹. Sin embargo, un material se define como óptimo para pilas de combustible por su valor de coeficiente de expansión o dilatación térmica (CTE), ya que generalmente las aleaciones de níquel tienen un valor elevado de CTE (14 – 19x10⁻⁶C⁻¹), mientras que los óxidos de zirconio con trazas de iridio YSZ (elemento usualmente utilizado en el mercado) posee un valor de 10,510⁻⁶C⁻¹.

¹²⁸ Op., cit. 33

¹²⁹ Ibid., p. 66

Por tanto, el mejor material hasta el momento es el YSZ, a pesar de su costo elevado y su restringido uso en compañías con capacidad obtenerlo. Existen más materiales para el electrolito como las aleaciones a base de hierro pero disminuye su resistencia a la oxidación, aunque el valor de CTE es más bajo $9.410^{-6}C^{-1}$ ¹³⁰.

2.4.1 Material del electrolito. YSZ (electrolito de zirconio estabilizado con itrio). En primer lugar el óxido de zirconio, material usado como matriz en la formación del electrolito es un material compuesto con características de aislante térmico que presenta una estabilidad térmica y termodinámica, es por esto que al circular un fluido puede presentar una estabilidad con las variables ajustables en el modelo de la celda de combustible. Sin embargo, al dopar la estructura con átomos de itrio (específicamente Itria Y_2O_3), remplazar este tipo de elemento con el zirconio genera vacancias de oxígeno al interior de la estructura lo que posibilita el flujo y traspaso de iones $O^{=}$ ¹³¹.

Sin embargo, la efectividad de este material como electrolito depende de la condición de temperatura del fluido la cual debe tener valores superiores a los $800^{\circ}C$ ya que el descenso de esta variable inhibe el paso de iones por el material, se explica esta situación porque a una mayor temperatura el estado de excitación de los átomos que conforman la estructura del material es mayor, permitiendo así el flujo de iones oxígeno por las vacancias¹³².

Como se puede apreciar en la figura 10, tras realizar el análisis de la micro estructura del material YSZ, se puede apreciar que el material si se encuentre dopado con zirconio y que además presenta un ordenamiento en BCC y FCC, aunque por el microscopio electrónico presenta estructura más que todo cubica, también cabe resaltar que el grano posee en los límites del mismo espacio con porosidad que es determinante a la hora de permitir el paso del fluido, las vacancias generadas en la síntesis del proceso permiten el flujo de iones de oxígeno¹³³.

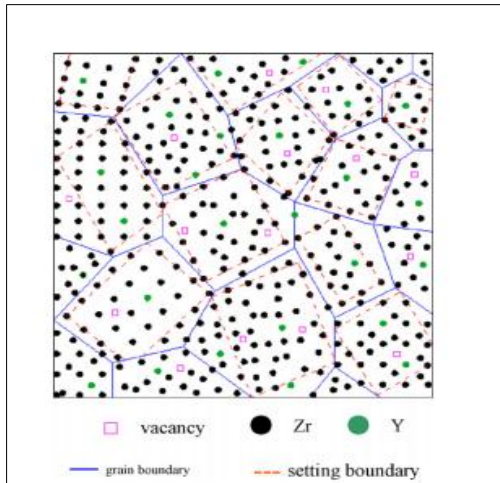
¹³⁰ Ibid., p. 66

¹³¹HAN, Minfang, et al. Fabrication, Microstructure and Properties of a YSZ Electrolyte for SOFCs. Elsevier, 2007. p. 757-763

¹³² Ibid., p. 66

¹³³ Op., cit. p. 66

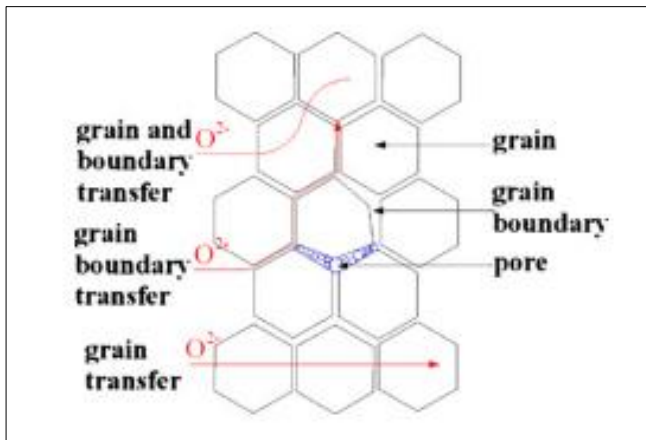
Figura 10. Modelo micro estructural de una muestra de YSZ



Fuente: HAN, Minfang, et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 165, no. 2

El comportamiento del flujo de iones de oxígeno a través del material se representa en la figura 11, en la que se aprecia el paso a través del material de tres posibles formas, a través del material sin importar los poros del material, donde el flujo de estos iones se realiza a partir de las vacancias siguiendo la ruta más corta dentro del material¹³⁴. Otra forma es por medio de los límites del grano y por último el paso entre el grano y el poro. Cualquiera que sea la forma de transporte, hace posible que los iones logren su paso al límite interfaseal en el lado de contacto entre el ánodo y el electrolito¹³⁵.

Figura 11. Esquema del traspaso de iones oxígeno a través del electrolito.



Fuente: HAN, Minfang, et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 165, no. 2

¹³⁴ Ibid., p. 67

¹³⁵ Ibid., p. 67

Respecto a estudios realizados se ha encontrado que el tamaño del grano óptimo que debe tener el material es de 10 μm debido a que mantiene su forma al llegar a gradientes de hasta 1400 K, y permite el traspaso de iones de forma efectiva¹³⁶. Las ventajas que ofrece este material compuesto es su poca pérdida de potencial (voltaje) debido a la alta temperatura a la que opera, se reducen las pérdidas por resistencia óhmica tanto en el cátodo, ánodo y electrolito. Además, los valores de oxidación del material debido al alto gradiente de temperatura son mínimos, también posee buena conductividad térmica, eléctrica que es el punto clave a la hora de generar la corriente eléctrica¹³⁷.

Las desventajas que posee el YSZ es que aunque posee un coeficiente de expansión térmica bajo en comparado con otros materiales, aun genera esfuerzos considerables dentro del material al trabajar con gradientes de temperatura. También existe un factor energético que aunque es intrínseco de cualquier material que se utilice, en donde la reacción de formación del agua o síntesis de la reacción electroquímica que sucede se ve afectada su energía de reacción por los altos valores de temperatura. De igual manera, hay que tener en cuenta que controlar fluidos a ese valor de temperatura requiere controles que pueden ser costosos¹³⁸.

Tabla 6. Propiedades del YSZ

Propiedades	Valor
Estructura cristalina	Cubica
Densidad (25°C)	5,9 g/cm ³
Punto de fusión	2780°C
Conductividad térmica	1,8 W/m*K
Coefficiente de expansión térmica (CTE)	9,8x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Espesor estándar	0,5-1 mm

2.4.2 Material del Cátodo. LSM (LaMnO₃ – Sr).

La manganita de lantano dopado con estroncio es el material compuesto más utilizado para actuar como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido. Generalmente se implementa como una amalgama en la que por distintos métodos de deposición se logra una capa de este compuesto en el electrolito previamente realizado, se le conoce como LSM-YSZ a esta unión de materiales y es la que en análisis de microscopios electrónicos presenta distintos tipos de granos en el límite de las tres fases¹³⁹.

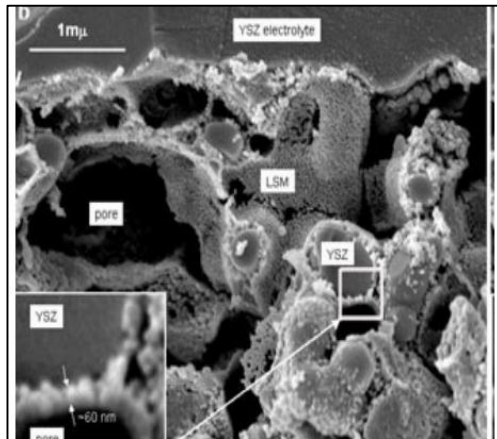
¹³⁶ Op., cit. P. 66

¹³⁷ Ibid., p. 68

¹³⁸ PETERS, Christoph. Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).KIT Scientific Publishing, 2009.

¹³⁹BALL Andrew. Yttrium-Stabilized Zirconia. Disponible en: <http://www.dunand.northwestern.edu/courses/Case%20study/Ball%20Yttrium-Stabilized%20Zirconia.pdf> sciencedirect.com/science/article/pii/016727389500056C

Figura 12. Fotografía de microscopio electrónico x100



La síntesis de este cátodo LSM-YSZ tiene varias formas de realizarse, está la opción por electro deposición o por infiltración, entre muchas más, pero en esencia la formación de la película catódica se lleva a cabo con la mezcla de los polvos, es decir, el estado granulado del YSZ y de la manganita de lantano¹⁴⁰. Cabe resaltar que la obtención de este compuesto se realiza por medio de la mecano síntesis (un proceso de molienda avanzado con estricto control de las fases generadas), donde si se lleva un buen control del reformado (metalurgia de polvos) se puede conseguir un flujo controlable de oxígeno a través del cátodo, en base a factores como la porosidad que depende de condiciones de compactación y sinterización¹⁴¹. La manganita de lantano es tan importante dentro de la estructura del ánodo porque posee una conductividad mixta, tanto iónica como electrónica que favorece la generación de carga dentro de la celda de combustible.

A partir de la manganita y YSZ se realiza un proceso de calcinación a una temperatura de 1473 K, la mezcla entre estos dos materiales tiene ventajas respecto a otros materiales que son su baja reactividad entre ellos, incluso si se realiza a altas temperaturas, lo cual es conveniente ya que la compactación de estas partículas sólidas se llevan a cabo a altas temperaturas¹⁴².

La ventaja de usar el LSM es que posee coeficientes de expansión térmica similares al de los materiales usados como electrolito, por tanto al realizar el "screenprinting" (apantallamiento) entre el LSM-YSZ y el YSZ que es el que

¹⁴⁰ LIRA-HERNANDEZ, I. A., et al. Mecanosntesis de manganitas de lantano: efecto de la relación en peso bolas: polvo. En: Revista Latinoamericana De Metalurgia Y Materiales. p. 20-25

¹⁴¹ Ibid., p. 70

¹⁴² Ibid., p. 70

brinda el soporte, se generan los canales de conducción de iones e incrementa el tamaño del límite de las tres fases¹⁴³.

2.4.3 Material del Ánodo. $Co - ZrO_2$ o $(Ni - ZrO_2)$ Cermet.

El ánodo utilizado en las celdas de combustible de óxido sólido es un material que no se encuentra soportado al electrolito, si se han realizado estudios respecto a emplear ánodos soportados en electrolito, pero se ha obtenido una menor eficiencia en la densidad de corriente. Donde con un valor de 5580 A/m² en comparación con el cátodo soportado de 7033 A/m²¹⁴⁴.

En general, el material compuesto que se emplea es el óxido de zirconio dopado con cobalto o níquel, esto debido a que el remplazar en la estructura de la red átomos por metales permite que la oxidación del hidrógeno y el flujo de electrones, además, el níquel es el metal que permite el flujo de electrones hasta el colector de corriente, requiere del material YSZ para ajustar su coeficiente de dilatación térmica y darle soporte al actuar como matriz¹⁴⁵. La formación del material es similar a la de base cátodo es una mezcla granulada entre el YSZ y el cermet en el que por un proceso de calcinación se logra dar forma al electrodo pero a diferencia del cátodo no tiene como matriz de deposición el mismo electrolito. Es por esta razón que posee un material conocido como inter conector que es un cromato de lantano ($LaCrO_3$) que permite la transferencia iónica y eléctrica del hidrógeno hacia el TPB o (límite de las tres fases)¹⁴⁶.

2.4.4 Otros materiales. Existen otros materiales compuestos que pueden ser usados para cada uno de los componentes de la celda de combustible ya sea para el ánodo, cátodo y el electrolito. En el caso de la conocida Perovskita, una roca ígnea que contiene en su estructura titanato de calcio, que fue en el comienzo el material que permitía el paso de los iones de oxígeno por particular conformación. De forma genérica la estructura cúbica de fórmula ABO_3 permite asociar metales de transición facilitando el paso de la conductividad térmica y eléctrica, sin embargo actualmente existen materiales de menor valor económico respecto a la preparación para ser utilizados en la celda y generan rendimientos más efectivos¹⁴⁷.

A continuación se presenten las alternativas que se tiene en el mercado, cabe resaltar que el cambio de estos respecto a los materiales previamente mencionados están la adición de más elementos que alteren las aleaciones ya sea en la matriz del ánodo, cátodo y electrolito, la cantidad de vacancias generadas o

¹⁴³ Ibid., p. 70

¹⁴⁴ SU, Shichuan, et al. Anode-Versus Cathode-Supported Solid Oxide Fuel Cell: Effect of Cell Design on the Stack Performance. En: Int.J. Electrochem.Sci. vol. 10, p. 2487-2503

¹⁴⁵ Ibid., p. 70

¹⁴⁶ Op., cit. p. 70

¹⁴⁷ IVERS-TIFFE, Ellen; WEBER, Andr y HERBSTTRITT, Dirk. Materials and technologies for SOFC-components. En: Journal of the European Ceramic Society. vol. 21, no. 10, p. 1805-1811

la saturación con elementos de transición que favorezcan las propiedades del material¹⁴⁸.

2.5 GEOMETRÍA DE LA CELDA

El dimensionamiento de la celda de combustible es fundamental para obtener altos valores de densidad de corriente que en definitiva se ha traducir en el potencial generado por la celda¹⁴⁹. Pero antes que nada el dimensionamiento permite regular las caídas del flujo de carga en base a la polarización que se puede llegar a generar en la celda, sea por concentración, Óhmica y activación. Se deduce que este sobre tensionamiento generado en la celda respecto a la geometría de la celda interviene cuando los electrodos son desplazados ligeramente en una escala del espesor del electrolito, lo cual determina la insuficiencia o sobreestimación de la resistencia a la polarización del electrodo¹⁵⁰.

Celdas de 10 cm²

Espesores del electrolito: 100-150 μm.

Espesor del ánodo Ni-YSZ: 10-75 μm.

2.6 DENSIDAD DE CORRIENTE

La densidad de corriente es la densidad parcial obtenida en la celda de combustible. Es un valor que hace referencia a la carga que pasa en un instante, la cual es medida por unidad de área porque la transferencia de iones o electrones atraviesa una sección transversal respecto al flujo, logrando obtener un valor de corriente, como se puede ver en el cuadro 8.

Cuadro 8. Referencias bibliográficas de la densidad de corriente.

Artículo	Aporte
Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane	Este artículo se evalúa el desempeño de una SOFC, considerando un reformado autotérmico. Se emplea un modelo unidimensional en estado estacionario, para desarrollar este estudio se toma un valor de densidad de corriente de $8,89 \times 10^{-5}$ m ² /s, como se puede ver en la tabla 7 ¹⁵¹ .

¹⁴⁸ Ibid., p. 71

¹⁴⁹ RAMAKRISHNA, P. A.; YANG, Shi y SOHN, C. H. Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell. En: Journal of Power Sources. vol. 158, no. 1, p. 378-384

¹⁵⁰ Ibid., p. 71

¹⁵¹ ARPORNWICHANOP, A. y PATCHARAVORACHOT, Y. Investigation of a proton-conducting SOFC with internal auto thermal reforming of methane. En: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A: Chemical Engineering Research and Design. Aug 1, vol. 91, no. 8, p. 1508-1516

Cuadro 8. (Continuación)

Artículo	Aporte
Study of reversible SOFC/SOEC based on a mixed anionic-protonic conductor	Este artículo se basa en la fabricación y estudio electroquímico de una SOFC, donde se evalúan las condiciones de operación en cada sección de la celda, para este estudio, manejan un rango de densidad de corriente en 0 a 300 mA/cm ² , como se puede ver en la gráfica 1 ¹⁵² .
The effect of coal syngas containing AsH ₃ on the performance of SOFCs: Investigations into the effect of operational temperature, current density and AsH ₃ concentration	En este artículo, se realizó un estudio del rendimiento de la SOFC, donde se manejaron condiciones en el ánodo de 750 a 800°C y un rango de densidades de corriente de 0,25 a 0,50 A/cm ² ¹⁵³ .
Modelling and Simulation of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell Coupled with a Gas Turbine Power Plant	Este artículo realiza una simulación que evalúa un sistema de generación de energía tanto de una SOFC como de turbina de gas. Para el estudio de esta generación de energía se dejan algunos parámetros constantes, como la densidad de corriente, que se maneja a 3000 A/m ² , como se puede ver en la tabla 8 ¹⁵⁴ .
Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with chromium-containing alloy separator	Este artículo realiza un estudio experimental de los factores que pueden reducir la temperatura en el funcionamiento de la SOFC, para esto se manejan ciertos parámetros constantes, como la densidad de corriente a 3000 A/m ² ¹⁵⁵ .

Tabla 7. Parámetros electroquímicos de la simulación de la SOFC.

Parámetros de la SOFC	
Conductividad protónica del electrolito, $\sigma_{ele}(\Omega^{-1} m^{-1})$	225,92exp(-6,3x10 ³ /T)
Densidad de corriente de intercambio de electrodos, $j_{0,electrodo} (A m^{-2})$	800
Coefficiente efectivo de difusión de gas en el lado del ánodo $D_{an, eff} (m^2 s^{-1})$	8,98 x 10 ⁻⁵
Coefficiente efectivo de difusión de gas en el lado del cátodo $D_{ca, eff} (m^2 s^{-1})$	6,31 x 10 ⁻⁶

Fuente: ARPORNWICHANOPA. And PATCHARAVORACHOT, Y. Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane. En: TRANSACTIONS OF THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS PART A: CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN. Aug 1, .vol. 91, no. 8

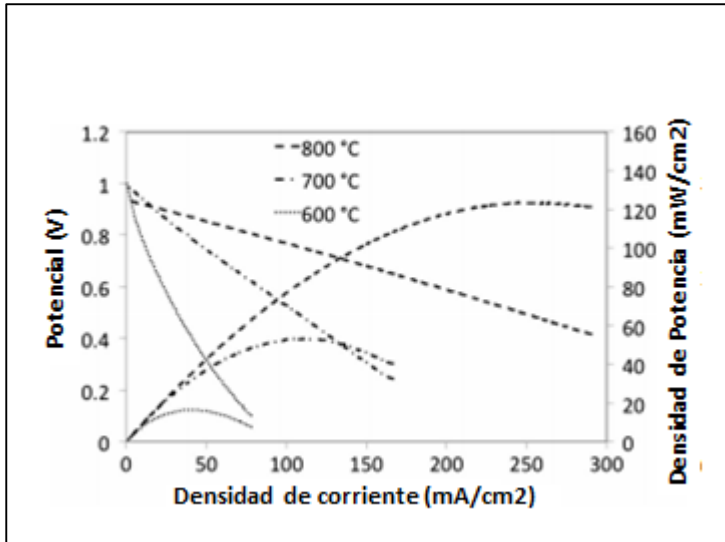
¹⁵² CARPANESE, M., et al. Study of reversible SOFC/SOEC based on a mixed anionic-protonic conductor. En: Journal of Applied Electrochemistry. Jul. vol. 45, no. 7, p. 657-665

¹⁵³ TREMBLY, J. P.; GEMMEN, R. S. y BAYLESS, D. J. The effect of coal syngas containing AsH₃ on the performance of SOFCs: Investigations into the effect of operational temperature, current density and AsH₃ concentration. En: Journal of Power Sources. Sep. vol. 171, no. 2, p. 818-825

¹⁵⁴ AMATI, Valentina, et al. Modelling and simulation of a hybrid solid oxide fuel cell coupled with a gas turbine power plant. En: International Journal of Thermodynamics. vol. 12, no. 3, p. 131-139

¹⁵⁵ MATSUZAKI, Yoshio y YASUDA, Isamu. Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator. En: Solid State Ionics. vol. 132, no. 3, p. 271-278

Figura 13. Potencial a 600, 700 y 800°C, por medio de la alimentación de oxígeno e hidrógeno.



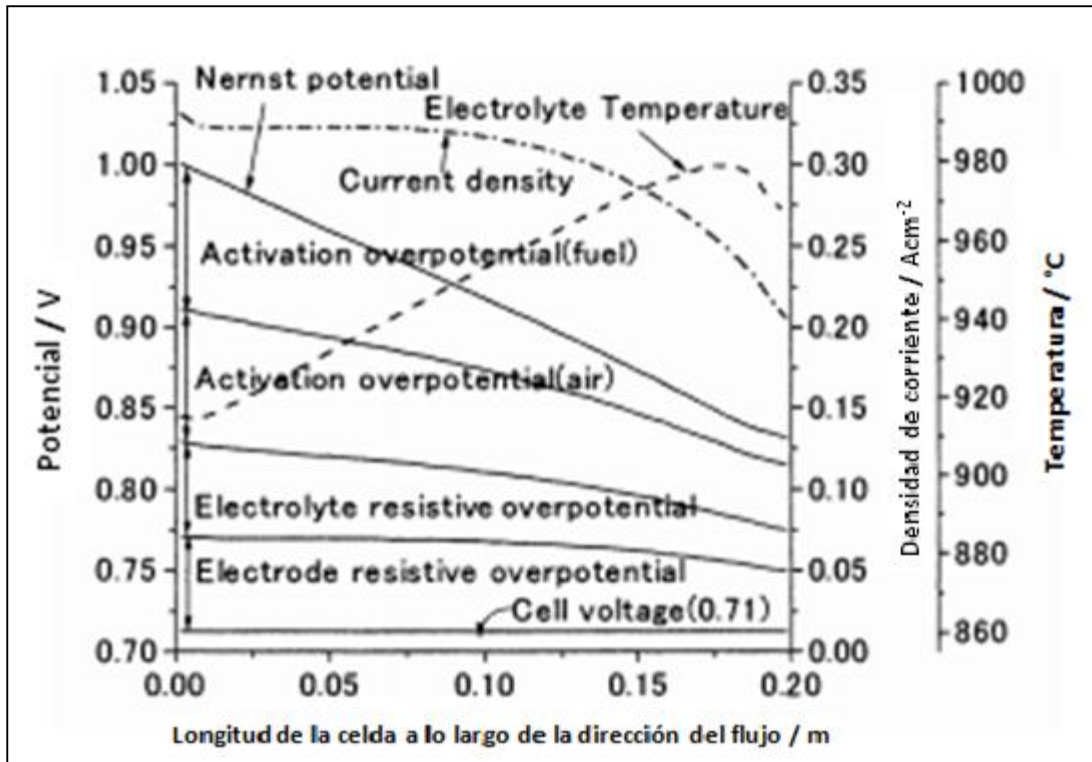
Fuente: CARPANESE, M., et al. Study of reversible SOFC/SOEC based on a mixed anionic-protonic conductor. En: JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY. Jul. vol. 45, no. 7

Tabla 8. Condiciones de operación de la SOFC.

Condiciones de operación de la SOFC	
Presión	101,325 Pa
T entrada (Combustible)	1173K
T entrada (aire)	1173K
Ua	0,14
Uf	0,85
Densidad de corriente principal	3000 A/m ²
% Pre-ref	30%
Relación Azufre/ Carbono	2,5

Fuente: AMATI, Valentina, et al. Modelling and simulation of a hybrid solid oxide fuel cell coupled with a gas turbine power plant. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMODYNAMICS. vol. 12, no. 3

Gráfica 1. Potencial, densidad de corriente y temperatura distribuida a lo largo de la SOFC.



Fuente: TANIUCHI, Takuya, et al. Cycle analysis of low and high H₂ utilization SOFCs/gas turbine combined cycle for CO₂ recovery. En: ELECTRONICS AND COMMUNICATIONS IN JAPAN. vol. 91, no. 10

Por medio de los anteriores artículos, donde se realizan diferentes estudios acerca de la SOFC, y manteniendo algunos parámetros constantes y otros que se manejan en rangos, se determina utilizar un rango de densidad de corriente entre 1000 a 3000 A/m².

2.8 TABLA DE RESUMEN

A continuación se presentan la tabla de parámetros que fueron utilizados para realizar el modelo matemático.

Tabla 9. Parámetros de operación de la SOFC

PARÁMETROS	
Temperatura	800°C
Presión	1 atm
Flujo volumétrico	106 m ³ /h
Material (ánodo)	<i>Co – ZrO₂o(Ni – ZrO₂) Cermet.</i>
Material (cátodo)	<i>LSM (LaMnO₃ – Sr).</i>
Material (electrolito)	YSZ (electrolito de zirconio estabilizado con itrio).
Densidad de corriente	1000-3000 A/m ²

3. MODELO MATEMÁTICO

Los modelos matemáticos para sistemas reaccionantes requieren planteamientos de ecuaciones de balance de materia, energía, momentum y si existe reacción química balances por especie; las expresiones encontradas se dan en términos de ecuaciones diferenciales parciales que para lograr darle solución generalmente se debe plantear un método numérico adecuado y se deben asumir las simplificaciones adecuadas.

Existe distintos modelos aplicables a este tipo de dispositivos, respecto a los balances de masa y energía, pero al ser una celda de combustible existen balances de carga o electrones al igual que balances de iones en ciertas secciones de la celda que requieren evaluar un sistema más complejo, la dificultad del método numérico es mayor y por tanto las especificaciones de este trabajo se hicieron bajo un análisis de balances de masa principalmente.

Es importante tener en cuenta, ciertas consideraciones para el desarrollo del modelo matemático, que son las siguientes:

1. Condición de estado Estacionario.
2. Celda de combustible sin variación de la presión total y de la temperatura. Sistema isotérmico.
3. Se asume que no existen pérdidas de carga en el electrolito.
4. Se asume únicamente el flujo del combustible hidrogeno (H_2), a través del ánodo, generando en la interfase, el agua como subproducto.
5. Existe variación en la concentración del hidrogeno en dirección del canal de flujo y a través del ánodo.
6. En cada una de las secciones del modelo se evaluó como flujo unidimensional 1D.
7. Para la densidad de corriente, se asume un rango de acuerdo a lo enunciado en el numerado 2.7.
8. No existen reacciones paralelas en la frontera límite de las tres fases (TPB).
9. No se tiene en cuenta la reacciones de reformado y desplazamiento de agua (Water Gas Shift) WGS en el canal de flujo del combustible.
10. Velocidad constante en los canales de flujo tanto para el combustible como el agente oxidante.
11. Ya que se realiza en estado estacionario, el balance de momentum no se evalúa.
12. Debido al sistema isotérmico, el balance de energía no se evalúa.

3.1 MODELOS DE CELDAS Y DE CANALES

En este modelo de celdas se realiza una malla bidimensional conectadas entre sí, también es aplicable el modelo de canales en el cual se realiza una distribución de volúmenes de control con espacios con flujo de materia y otros donde no¹⁵⁶.

3.1.1 Modelos continuos. Existen dentro de los modelos continuos dos aplicables a la celda de combustible, el cuasi homogéneo y el heterogéneo.

- **Cuasi homogéneo:** Consiste en la evaluación del fenómeno considerando que el lecho si es un material poroso y el fluido gaseoso si presenta flujo intergranular por el material de la celda, pero lo fundamental es que se puede hacer la presunción de que no hay variación de la concentración en la fase gaseosa con respecto a la fase solida o del material¹⁵⁷.
- **Heterogénea:** Es un modelo en el que se tiene en cuenta la diferencia entre las dos fases la gaseosa y la sólida y por tanto existe variación en la concentración para ambas fases. Dentro de esta se subclasifican una fase solida homogénea, que no presenta gradientes en la concentración entre partículas. Y también la sólida heterogénea que si presenta variaciones¹⁵⁸.

En el presente trabajo se realizó un enfoque de modelo heterogéneo con fase solida heterogénea, pero requiere simplificaciones para poder lograr la convergencia del método. Para la resolución de estas ecuaciones diferenciales existen métodos de solución analítica y varios métodos numéricos entre ellos el método de volúmenes de control, el de diferencias finitas o el de elementos finitos¹⁵⁹.

3.2 FENÓMENOS

La transferencia de masa es el fenómeno de transporte que ocurre cuando existe un gradiente o potencial de concentración entre dos puntos o distancias a analizar. En principio, su modelamiento se puede llevar a cabo para cualquier proceso que involucre el paso de una sustancia¹⁶⁰.

¹⁵⁶ GARCIA PATIÑO Harold Jair. Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Universidad nacional de Colombia, 2011, pg. 16-18.

¹⁵⁷ GUERRERO, T., et al. Bor4store. Propuestas de integración térmica de una pila de combustible SOFC. En: Iber Conappice. p. 316

¹⁵⁸ Ibid., p. 77

¹⁵⁹ Ibid., p. 77

¹⁶⁰ TAYLOR, Ross y KRISHNA, Rajamani. Multicomponent Mass Transfer. John Wiley & Sons, 1993.

3.2.1 Fenómeno convectivo. La transferencia de masa teniendo en cuenta el fenómeno convectivo establece que la sustancia que presenta un movimiento de un punto a otro tiene la influencia de los demás componentes que lleva el fluido y además el medio en el que se difunde, generalmente se entiende como un fenómeno que ocurre en medios sin tanta resistencia física con una velocidad de fluido mayor respecto a la difusiva, generalmente en espacios abiertos¹⁶¹.

La celda de combustible por sus dimensiones y su distribución geométrica al tener un tamaño del orden de los centímetros, se podría modelar en su totalidad en un balance global con un fenómeno difusivo, sin embargo ya que posee en su estructura un canal de flujo y un medio poroso, se modela la transferencia de masa como un fenómeno convectivo en el canal de flujo y como difusivo en el material poroso del electrodo¹⁶².

3.2.2 Fenómeno difusivo. La transferencia de masa por el fenómeno difusivo se puede entender como el paso molécula a molécula de una sustancia determinada sin tener en cuenta el medio en el que se difunde. Generalmente se entiende o aplica la transferencia de masa con este enfoque cuando la distancia la resistencia la opone un medio distinto al fluido que hace la misma transferencia¹⁶³.

3.3 ECUACIÓN DE TRANSPORTE

A partir del balance fundamental en la ecuación 53, se determinan los balances de materia, momentum y energía, como se pueden ver en la ecuación 54, ecuación 55, y ecuación 56, respectivamente.

Ecuación 53. Balance fundamental

$$E - S + G = A$$

Ecuación 54. Balance de Materia.

$$\frac{\partial \rho y_i}{\partial t} + u \rho \nabla y_i = -\nabla m_i + w_i$$

Ecuación 55. Balance de Momentum.

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + u \rho \nabla u = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + \rho f$$

Ecuación 56. Balance de Energía.

$$\frac{\rho \partial e}{\partial t} + u \rho \nabla e = -\nabla Q + S_q$$

¹⁶¹ Op., cit. 77

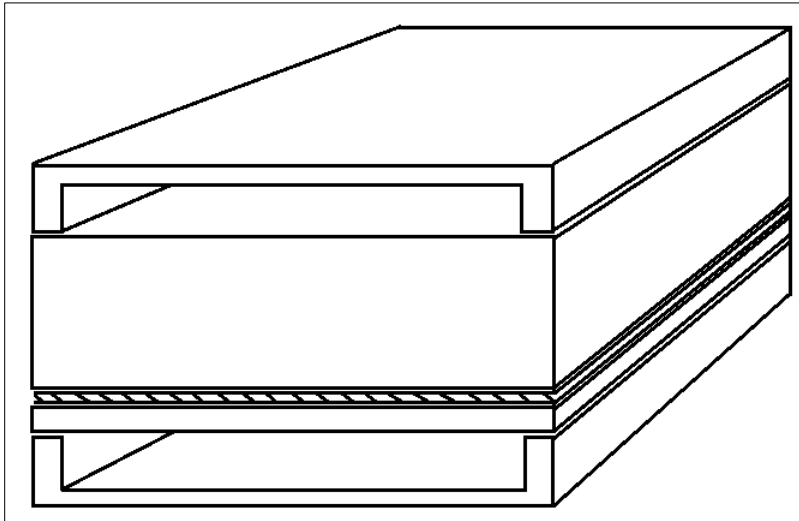
¹⁶² Ibid., p. 78

¹⁶³ Ibid., p. 78

Para el desarrollo de los balances de materia en la celda de combustible, se tiene un diagrama representativo de la totalidad de la celda, como se puede ver en la Figura 14.

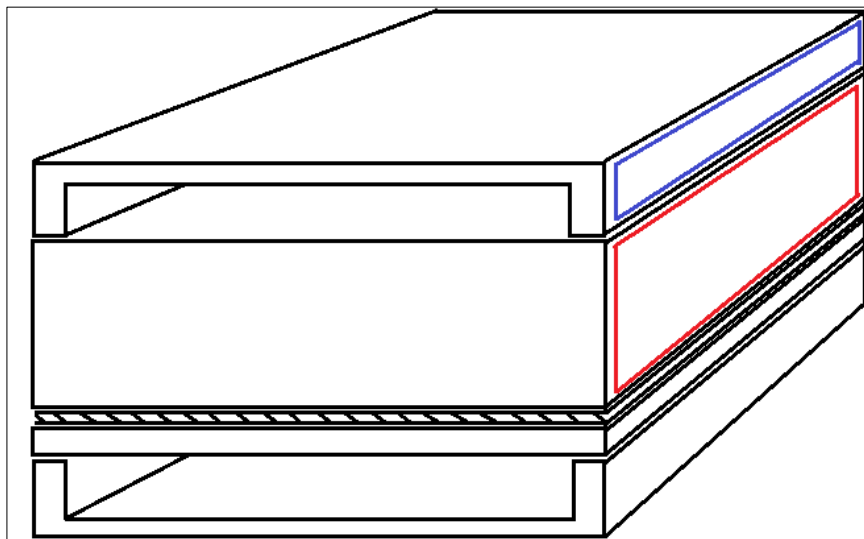
Los balances de momentum y energía se mencionan, pero se hace la aclaración que no serán evaluados, debido a las consideraciones que se realizan para el desarrollo del modelo.

Figura 14. Celda de combustible de óxido sólido



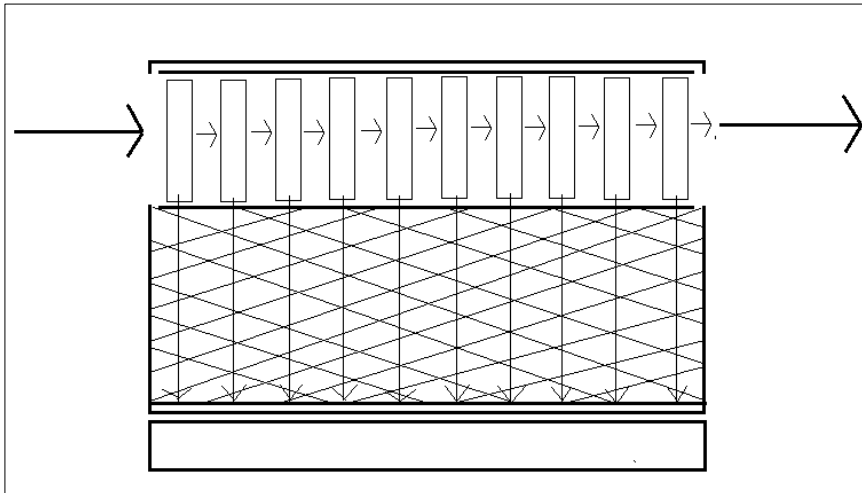
Donde para el caso del flujo del gas de síntesis por el canal de flujo en relación con el ánodo (sección superior), se realiza el siguiente análisis, tal como se observa en la Figura 15:

Figura 15. Volumen de control en el canal de flujo y el ánodo.



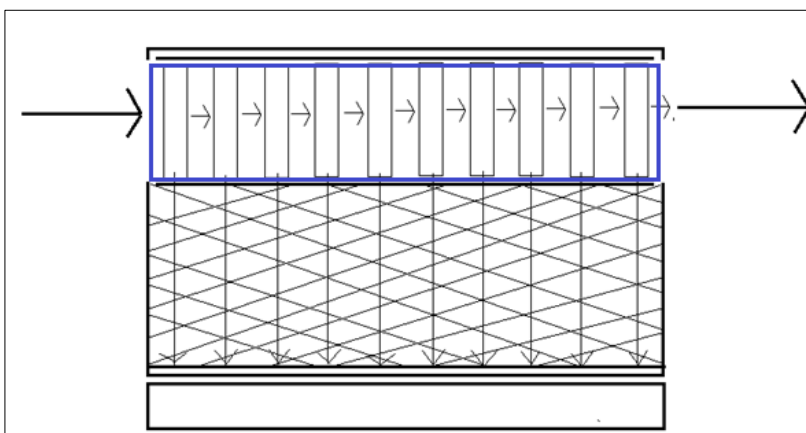
Para analizar el balance materia en el canal de flujo en relación con la cantidad que se difunde por el electrodo y lo que continúa por el canal del combustible hacia las demás celdas se realiza el siguiente análisis, basado en esta vista lateral, como se puede observar en la Figura 16:

Figura 16. Sección lateral del canal de flujo y el ánodo



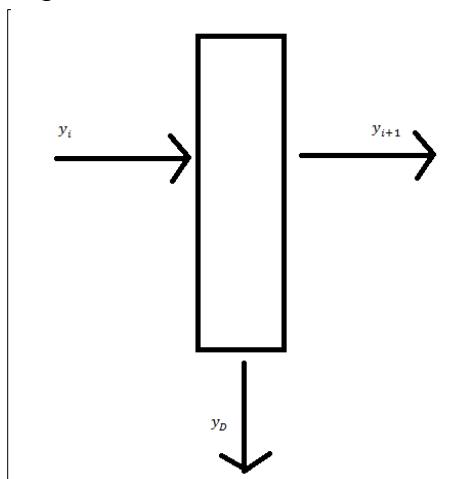
Para entender el fenómeno difusivo y su conexión con el fenómeno convectivo en el canal de flujo se realiza el siguiente análisis para la sección del canal de flujo, tal como se puede ver en la Figura 17.

Figura 17. Volumen de control del canal de flujo de combustible (lateral)



Realizando el análisis respecto a cada uno de los nodos o particiones en las que se divide el canal de flujo y su continuidad con el nodo de al lado y la que se difunde.

Figura 18. Balance de materia en un nodo del canal de flujo



Al realizar un análisis nodal en el canal de flujo (Figura 17), un balance global permite entender que la cantidad que se difunde por el material poroso corresponde a la diferencia entre la cantidad entrante a un volumen de control y la que comunica al nodo siguiente.

Al realizar una gran cantidad de particiones se logra mejorar la convergencia del cálculo. Para evaluar el perfil de concentración que se difunde en el electrodo se determinó su concentración a partir del siguiente enfoque.

3.4 COMPOSICIÓN

Para el balance, el modelo matemático y el análisis de la celda de combustible de óxido sólido es importante tener en cuenta las composiciones del gas de síntesis. Cuadro 9. Referencias bibliográficas de las composiciones del gas de síntesis.

Artículo	Aporte
Diseño conceptual de un gasificador de biomasa de lecho fijo en equicorriente a escala piloto	Se trabaja con una biomasa lignocelulósica de lecho fijo, se realizaron cuatro simulaciones con diferentes longitudes de reactor y a porcentajes de biomasa diferentes como se puede ver en la tabla 10 y como resultado de las composiciones del gas de síntesis se tiene por compuesto como se puede ver en la gráfica 3 ¹⁶⁴ .
Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model	Se comparan tres sustratos como se mencionó anteriormente, al realizar la parte experimental los datos de flujos del gas de síntesis como se puede ver en la tabla 5. De esta forma se determinan las composiciones ¹⁶⁵ .

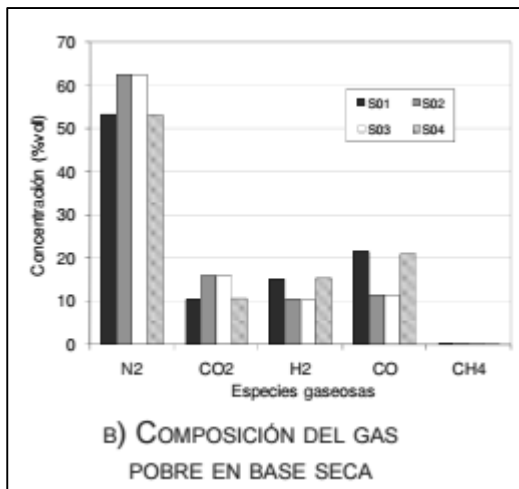
¹⁶⁴ Juan F. Pérez-Bayer, et al. Diseño Conceptual de un Gasificador de Biomasa de Lecho Fijo en Equicorriente a Escala Piloto. En: Tecno Lógicas. Jun 1., no. 22, p. 121-140

¹⁶⁵ Op., cit. p. 64

Tabla 10. Estudio de composición de un gas de síntesis según longitud y porcentaje de humedad

Simulación código	Long. Reactor (m)	Humedad de la biomasa (%)
S01	1.4	10
S02	1.4	30
S03	1.8	30
S04	1.8	10

Figura 19. Composiciones del gas de síntesis



Para el desarrollo del modelo matemático se utilizan las composiciones volumétricas del artículo “Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model”, que realiza un análisis experimental con cisco de café, como material orgánico de alimentación para el proceso de gasificación en lecho fijo que realiza, este es conveniente para la implementación del modelo matemático.

3.5 DEMOSTRACION MATEMÁTICA

Matemáticamente, la resolución de un gradiente igualado a 0, representa una solución analítica la cual se demuestra a continuación:

Ecuación 57. Gradiente de flux en tres dimensiones

$$\frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} + \frac{\partial N_i}{\partial z} = 0$$

Como solo se asumirá el flujo solo en el electrodo solo en una dirección:

Ecuación 58. Gradiente de flux en una dimensión

$$\frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} + \frac{\partial N_i}{\partial z} = 0$$

3.6 DIFUSIVIDAD EN EL ÁNODO

El ánodo es un electrodo selectivo, que permea solo a la molécula de hidrogeno y a las moléculas de agua formadas en la interfase. La transferencia de masa al interior del ánodo se evaluó por medio de dos métodos que son la Ley de Fick y la Ley de Maxwell-Stefan.

3.6.1 Ley de Fick. La ley de Fick es la expresión que modela un proceso difusivo teniendo en cuenta cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa de la forma más simple a través de un medio poroso. La expresión de transporte es¹⁶⁶:

Ecuación 59. Ley de Fick

$$N_i = -\frac{PD_i^{eff}}{RT} \left(\frac{\delta(y_i)}{\delta z} \right)$$

El gradiente mencionado en 4, evalúa el Flux en las tres dimensiones, sin embargo como se mencionó en consideraciones, la transferencia de masa en el electrodo solo se evaluara en el eje z o a profundidad en el electrodo porque es en esta dirección donde ocurre la difusión de forma considerable¹⁶⁷.

3.6.1.1 Deducción del perfil de concentración (Fick). A partir de la ecuación 60, se reemplaza la ecuación 61¹⁶⁸:

Ecuación 60. Difusividad de Fick con la ecuación del gas ideal

$$\frac{PD_i^{eff}}{RT} \left(\frac{d^2 y_i}{dz^2} \right) = 0$$

Despajando el $\left(\frac{d^2 y_i}{dz^2} \right)$, se obtiene:

Ecuación 61. Difusividad de Fick de segundo orden

$$\left(\frac{d^2 y_i}{dz^2} \right) = 0$$

Desarrollando:

Ecuación 62. Difusividad de Fick de primer orden

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dy_i}{dz} \right) = 0$$

Integrando:

¹⁶⁶ JIMÉNEZ, R.; OTÁLORA, F. y KLEITZ, M. Efecto sobre la reacción de oxígeno de la forma y la microestructura del contacto electrodo-electrolito en electrodos a difusión interna en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. vol. 38, p. 625-629

¹⁶⁷ Ibid., p. 83

¹⁶⁸ Op., cit. p. 83

Ecuación 63. Integral de Fick con diferencial

$$\int d\left(\frac{dy_i}{dz}\right) = \int dz$$

$$\left(\frac{dy_i}{dz}\right) = C_1 \quad (12)$$

Integrando nuevamente:

Ecuación 64. Integral de Fick

$$\int dy_i = \int dz$$

Ecuación 65. Solución de Fick

$$y_i = C_1 z + C_2$$

A partir de la ecuación anterior, basta con definir dos condiciones de frontera para darle solución analítica a la ecuación del perfil en la sección del ánodo.

3.6.1.2 Condiciones de frontera (Fick). Para resolver el perfil de concentraciones al interior del electrodo, se requieren dos condiciones de frontera, la condición inicial obedece la composición entrante del canal de flujo (condición externa) y la condición final obedece al término de generación en la reacción electroquímica (que ocurren en la interfase ánodo-electrolito), en donde la cantidad de corriente producida por la celda de combustible gobierna la velocidad de difusión al interior del electrodo¹⁶⁹.

Ecuación 66. Cinética de la reacción electroquímica

$$r_i = N_i = \frac{J}{2F}$$

Donde J es la densidad de corriente de operación y F es la constante de Faraday, obteniendo:

Ecuación 67. Condición de frontera de la interfase

$$\frac{dy_i}{dz_{(z=la)}} = -\frac{JRT}{2FD_i^{eff}P}$$

Como se asumió un régimen estable estas dos condiciones espaciales se definen como:

¹⁶⁹PINZÓN, Nelson, et al. Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles. En: Revista Iberoamericana De Polímeros. vol. 3, no. 2, p. 38-54

- Condición límite Dirichlet: cuando la variable dependiente, en este caso la composición del componente de interés en el gas asume un valor conocido y constante¹⁷⁰.
- Condición límite Neumann: cuando la derivada de la variable genérica es conocida obteniendo una ecuación que permite determinar la composición a la salida en el sistema¹⁷¹.

Se obtiene una ecuación con una derivada porque se aborda el fenómeno a partir de la ecuación de transferencia de masa genérica pero asumiendo o teniendo en cuenta en esa posición la reacción química.

Ecuación 68. Velocidad de reacción

$$N_{i,generado} = r_i$$

Remplazando la ecuación 7 y 16 en 18

Ecuación 69. Cinética de reacción en términos de diferencial

$$-\frac{PD_i^{eff}}{RT} \left(\frac{\delta(y_i)}{\delta z} \right) = \frac{J}{2F}$$

Despejando:

Ecuación 70. Condición límite de Neumann

$$\left(\frac{dy_i}{dz} \right) = -\frac{JRT}{2D_i^{eff}FP}$$

Al aplicar las dos condiciones anteriores se obtiene el perfil de concentración en la sección anódica que se utilizara para el modelamiento matemático.

Ecuación 71. Perfil de Difusividad en el ánodo

$$y_{H_2} = y_{H_2}^{canal} - \frac{JRT}{2FD_{eff}} z$$

3.6.1.3 Coeficientes de difusividad (Fick). El coeficiente de difusividad es el parámetro que relaciona la capacidad respecto al tipo de material (porosidad, permeabilidad y tortuosidad) y de las condiciones de operación del gas que explica cómo es la velocidad de transferencia, obedece a características particulares de la sustancia difundente y del medio en el que se difunde principalmente¹⁷².

¹⁷⁰PARRA, Rosa M. Méndez; ZAPATA, Dumar A. Villa y DE CIENCIAS BÁSICAS, Facultad. Extensión de un modelo de difusión de partículas contaminantes en medios acuíferos planos a la superficie esférica. En: Imecc-unicamp. p. 157

¹⁷¹ Ibid., p. 85

¹⁷²ALVAREZ-REYES, Ana R.; SOLS-FUENTES, Julio A. y DURN-DE-BAZA, M. C. Coeficientes de difusividad aparente durante la extracción de aceite de almendras de zapote mamey (*Pouteria sapota*). En: Tecnol. Ciencia Ed. IMIQ. vol. 16, p. 20-27

Existen dos tipos de difusividades, la difusión molecular y la difusión de Knudsen. La difusión molecular obedece a un tamaño grande de poro en el electrodo y se modela a altas presiones, mientras que la difusión de Knudsen obedece tiene mayor importancia cuando el tamaño de las moléculas pasantes por el material son más grandes que el tamaño del poro. Es por esta razón que el cálculo de la difusividad efectiva contempla los dos cálculos de difusividades a partir de la siguiente expresión¹⁷³:

Ecuación 72. Difusividad efectiva

$$D_i^{eff} = \left(\frac{1}{D_{i,molecular}} + \frac{1}{D_{i,K}} \right)^{-1}$$

Hay que aclarar que la D_i^{eff} , en el sistema hidrogeno-agua. Se presenta como una contradifusión equimolar.

3.6.2 Ley de Maxwell-Stefan. La ley de maxwell-Stefan tiene relación con mezclas de fluidos multicomponente en donde la fricción molecular entre dos componentes es proporcional a su diferencia en su velocidad y sus fracciones molares¹⁷⁴. Son aplicables generalmente para medios no porosos pero en este caso se realiza para obtener una comparación de perfiles. Aunque en la ley de Fick el fenómeno convectivo también se presenta, es en la aplicación de esta ley la que permite relacionar flux teniendo en cuenta el efecto que tiene las moléculas de sustancias distintas en el paso de la molécula de interés¹⁷⁵.

Los coeficientes de difusión en las relaciones de Maxwell-Stefan presentan inconvenientes para mezclas multicomponentes, solo para mezclas diluidas o para sistemas binarios o terciarios permite una acertada estimación. En el caso del sistema trabajado Hidrogeno-Agua el cálculo de su coeficiente de difusión desprecia el coeficiente de Knudsen¹⁷⁶.

Ecuación 73. Coeficiente de Knudsen

$$-\frac{P}{RT} \frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^{eff}}$$

¹⁷³ Ibid., p. 86

¹⁷⁴ REHFELDT, Sebastian y STICHLMAIR, Johann. Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids. En: Fluid Phase Equilibria. vol. 256, no. 1, p. 99-104

¹⁷⁵ Ibid., p. 87

¹⁷⁶ Ibid., p. 87

3.6.2.1 Deducción del perfil de concentración (Maxwell-Stefan). Para determinar el perfil de concentración de Maxwell-Stefan se requiere conocer los Flux de las especies activas en la sección del ánodo de la celda de combustible, al realizar la deducción se llegara a concluir que la expresión es la misma que para la ley de Fick, debido a la relación estequiometrica de los Flux del agua y del hidrogeno y de la contradifusión equimolar de las dos sustancias¹⁷⁷.

Para el caso del sistema binario $H_2(1) - H_2O(2)$

Ecuación 74. Difusividad binaria en términos diferenciales del hidrogeno

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} = \frac{y_{H_2}N_{H_2O} - y_{H_2O}N_{H_2}}{c * D_{H_2-H_2O}^{eff}}$$

Donde c es la concentración molar y se expresa por la ecuación de gases ideales.
Ecuación 75. Concentración en términos de la ecuación de gas ideal

$$c = \frac{P}{RT}$$

Ecuación 76. Difusividad binaria en términos de concentración y composición

$$c * D_{H_2-H_2O}^{eff} * \frac{dy_{H_2}}{dz} = y_{H_2}N_{H_2O} - y_{H_2O}N_{H_2}$$

Basado en la restricción de composición y $N_{H_2} = -N_{H_2O}$

Ecuación 77. Difusividad de hidrogeno en términos de concentración y composición

$$c * D_{H_2-H_2O}^{eff} * \frac{dy_{H_2}}{dz} = -y_{H_2}N_{H_2} - [(1 - y_{H_2})N_{H_2}]$$

Ecuación 78. Difusividad de hidrogeno en términos de concentración

$$c * D_{H_2-H_2O}^{eff} * \frac{dy_{H_2}}{dz} = -y_{H_2}N_{H_2} - N_{H_2} + y_{H_2}N_{H_2}$$

$$c * D_{H_2-H_2O}^{eff} * \frac{dy_{H_2}}{dz} = -N_{H_2}$$

Que corresponde a la expresión de la ley de Fick logrando el mismo perfil de concentración.

3.7 DIFUSIVIDAD EN EL CÁTODO

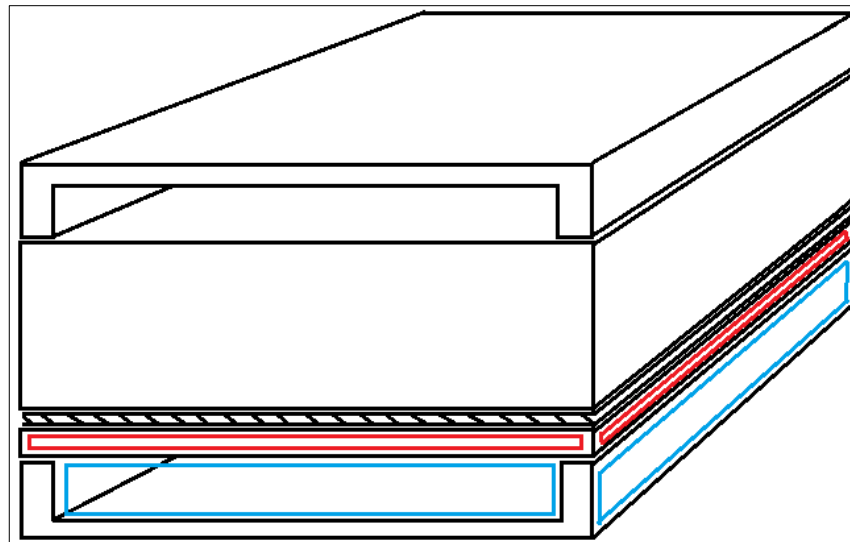
En la sección del cátodo, ya que el electrodo es selectivo solo al ingreso de oxigeno de la corriente de aire que está pasando en el canal de flujo en la parte inferior, la transferencia de masa en el cátodo tiene variación respecto a la del ánodo, principalmente porque no existe más especies y se considera un sistema

¹⁷⁷KRISHNA, R. Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell—Stefan equations. En: Chemical Engineering Science. vol. 45, no. 7, p. 1779-1791

binario desde antes de ingresar al electrodo y al ser el nitrógeno un inerte que no participa en ningún momento de la reacción facilita la relación de cálculo¹⁷⁸.

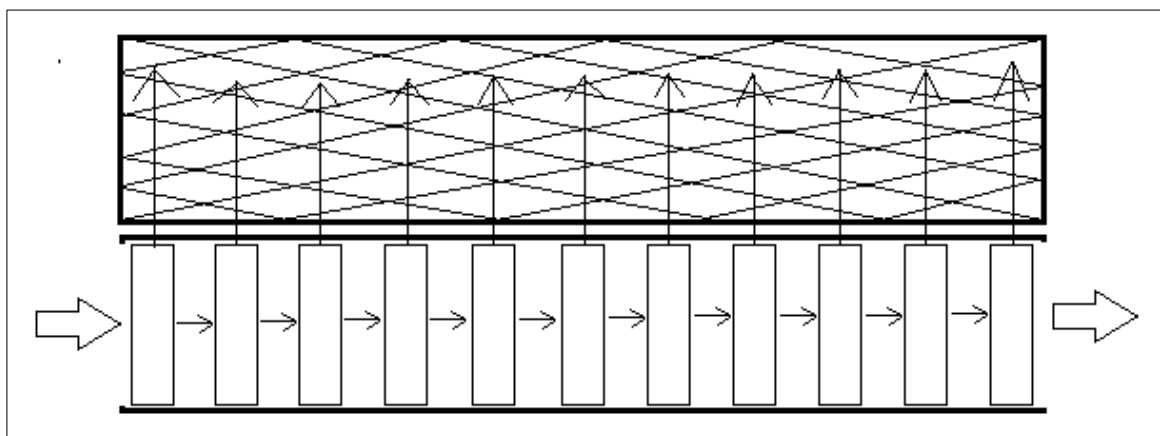
Al seleccionar el volumen de control del canal de aire y el electrodo por separado, como se aprecia en la Figura 20, pero que tiene una conexión por la cantidad que se difunde de oxígeno respecto a cada nodo.

Figura 20. Volumen de control del canal de flujo del agente oxidante y del cátodo



Al realizar un análisis de la transferencia de masa a lo largo de la longitud de la celda, la vista lateral permite determinar la relación del fenómeno en las dos secciones, como se puede apreciar en la Figura 21.

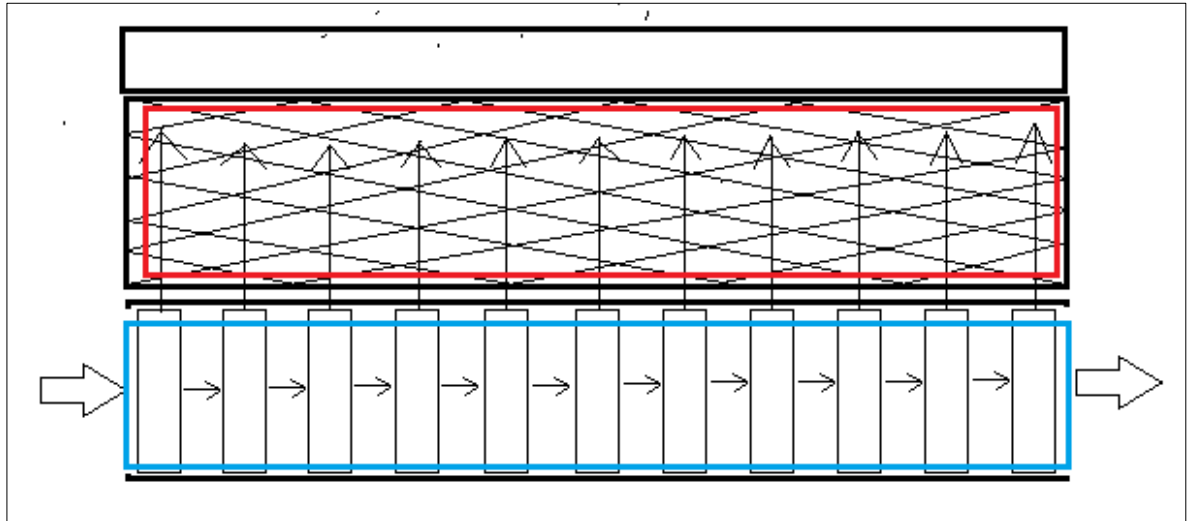
Figura 21. Sección lateral del canal de flujo del agente oxidante y el cátodo



¹⁷⁸ Op., cit. p. 86

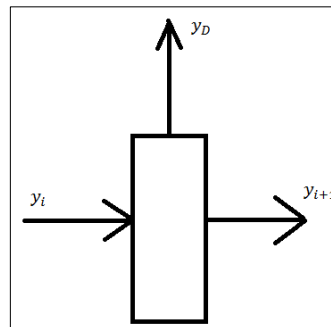
A partir del esquema anterior al realizar un análisis nodal en el canal de flujo de aire cada uno de las secciones requieren un análisis independiente.

Figura 22. Volumen de control del canal de flujo del agente oxidante y el cátodo (Lateral)



En donde el volumen de control para el canal de flujo (color azul), contempla una malla de nodos que se extiende por todo el volumen del canal y que corresponde a la figura 20.

Figura 23. Balance de materia de un nodo del canal de flujo del agente oxidante



Por lo tanto la cantidad que se difunda hacia al cátodo, respecto a un balance global, será la diferencia entre la composición del oxígeno que ingreso al cátodo respecto a la que alimenta al nodo siguiente, como se aprecia en la Figura 21.

Para el proceso de transferencia de masa en el electrodo se asume un volumen de control entre los límites del material. Asumiendo un flux constante de oxigeno por el material:

Ecuación 79. Flux del oxígeno en términos diferenciales

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = 0$$

Se obtiene:

Ecuación 80. Flux del oxígeno

$$N_{O_2} = -\frac{PD_{eff}}{RT} \frac{dy_{O_2}}{dz} + y_{O_2} N_{O_2}$$

Como se puede apreciar, la ecuación anterior es la misma que la presentada como ley de Fick, sin embargo, se tiene en cuenta un flux convectivo de parte del oxígeno, esto debido a que es la única sustancia que va a estar presente en el electrodo, a diferencia del ánodo que exista una formación de agua.

Para la cantidad de materia producida o requerida de oxígeno para la reacción electroquímica, el oxígeno transferido obedece a la ley de Faraday:

Ecuación 81. Flux de oxígeno en términos de la Ley de Faraday

$$N_{O_2} = \frac{J}{4F}$$

Integrando se obtiene:

Ecuación 82. Perfil de difusividad en el cátodo

$$y_{O_2} = 1 + (y_{O_2}^{canal} - 1) \exp\left(\frac{JRTz}{4FD_{O_2eff}P}\right)$$

Obteniendo el perfil de concentración en el ánodo que aplica para la difusividad del oxígeno únicamente a través del cátodo.

3.8 TABLA DE RESUMEN DE ECUACIONES

A continuación se presenta el resumen de las principales ecuaciones que se utilizaron en el desarrollo del modelo matemático.

ECUACIONES	
Perfil del ánodo	$y_{H_2} = y_{H_2}^{CANAL DE FLUJO} - \frac{jRT}{2FD_a} z$
Perfil del cátodo	$y_{O_2} = 1 + (y_{O_2}^{canal} - 1) \exp\left(\frac{JRTz}{4FD_{O_2eff}P}\right)$
Límite de Dirichlet	$y_{1_{z=0}} = y_{canal de flujo}$
Límite Neuman	$\left(\frac{dy_i}{dz}\right) = -\frac{JRT}{2D_i^{eff}FP}$

4. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

De acuerdo a las consideraciones del capítulo anterior, a continuación se implementarán los parámetros establecidos para el gas de síntesis en el modelo matemático; el desarrollo del contenido inicia con los perfiles de concentración en el ánodo y en el cátodo, ya que a partir de estos, se obtienen las composiciones que son necesarias para calcular las pérdidas de voltaje que se generan en la celda y con estas se obtuvo la curva de polarización, obteniendo el valor real del potencial, para así lograr la eficiencia de la celda y la potencia generada por este dispositivo.

4.1 PERFIL DE CONCENTRACIÓN

Se presentan el comportamiento de los perfiles de concentraciones del gas combustible en la sección del ánodo, el cátodo y la interfase.

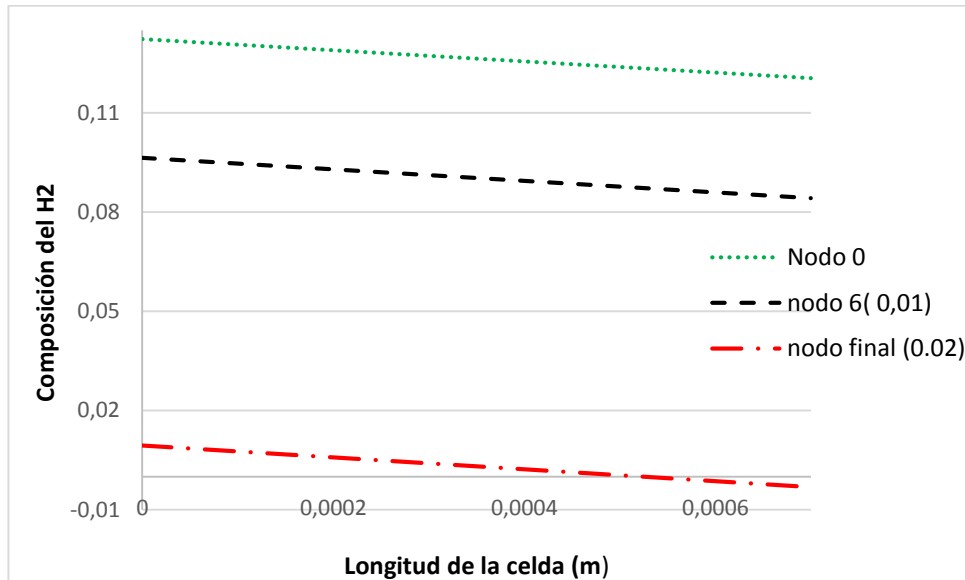
4.1.1. Perfil de concentraciones en el ánodo. Teniendo en cuenta las consideraciones que se realizaron para el gas de síntesis en el modelo matemático que se desarrolló, para el cálculo de los perfiles de concentración en el ánodo se utilizan dos métodos de transferencia de masa, para la difusión binaria se usó la Ley de Fick y un análisis con las relaciones de Maxwell-Stefan, para la comparación de resultados aunque este sea una expresión utilizada en sistemas multicomponente.

Teniendo en cuenta la figura 14, la cual representa el volumen de control del ánodo y del canal de flujo, se realiza el balance de materia de dichas secciones. Basado en la figura 17, se realizó el cálculo del perfil de concentraciones que involucra las dos partes, teniendo en cuenta que se presenta un fenómeno difusivo y uno convectivo. Se realizó un análisis nodal, el cual permitió obtener los perfiles de concentración del hidrogeno a través de la longitud del electrodo. Como se puede ver en la gráfica 4 y la gráfica 5.

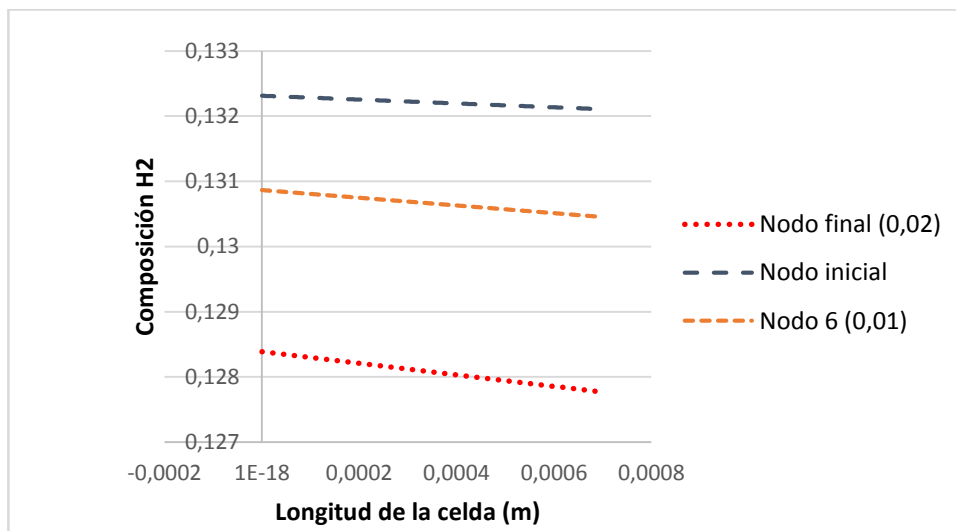
Se graficaron tres perfiles de concentración debido a que el comportamiento del combustible era lineal, por lo cual se puede ver el comportamiento durante el paso por la celda, tomando el perfil del inicio, del medio y del final.

En la gráfica 4 y la gráfica 5 se pueden ver los perfiles de composición de hidrogeno (H_2), con respecto al espesor del ánodo que es de 0,0007 m, describiendo el comportamiento de la composición en cada uno de los nodos que se presentan a lo largo de la celda, en el nodo 1, empieza una composición molar de 0,1323 en el canal de flujo. Después de este primer nodo, se produce la reacción electroquímica en la interface entre el electrolito y el ánodo, donde se da la producción del agua (H_2O), así que la composición del hidrogeno (H_2) va disminuyendo.

Gráfica 2. Perfil de composición en el ánodo (Ley de Fick)



Gráfica 3. Perfil de composición en el ánodo (Maxwell-Stefan)



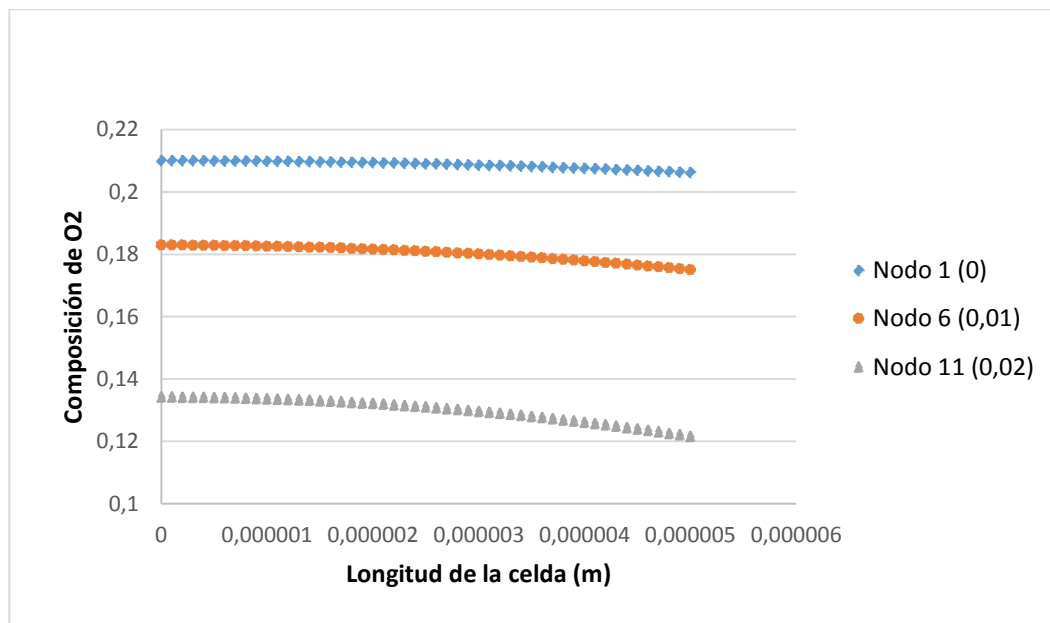
Con respecto a la gráfica 4 y grafica 5, se calculó el perfil de concentraciones con la Ley de Ficky la relación de Maxwell-Stefan donde la composición del combustible (hidrogeno) con el perfil de concentración calculado por la ley de Fick, se tienen pérdidas ya que la difusividad que se tiene en cuenta para este cálculo involucra la difusividad de Knudsen, la cual permite que al estimar el valor de la concentración nodo a nodo, la cantidad de hidrogeno que se difunda sea mayor. Por el contrario la relación de Maxwell-Stefan al discriminar este término, hace que la cantidad de hidrogeno que alcanza la interfase sea prácticamente la misma en

toda la longitud de la celda, logrando mantener un valor en el canal de flujo prácticamente constante. Por lo tanto la expresión de Maxwell presenta un alto valor de hidrogeno a la salida de la celda, lo cual beneficia el funcionamiento de una pila de combustible porque permite el ingreso de mayor cantidad de combustibles en la celdas siguientes, aumentando el valor de potencial generado por el dispositivo.

En la gráfica 4, presenta un valor negativo en la composición en el último nodo. Esto se debe en primera instancia a que no se tuvo en cuenta las reacciones secundarias en el canal de flujo, las cuales producían hidrogeno. También al rango inferior de densidad de corriente empleado para una única celda de combustible, entre 1000 y 3000 A/m² y para una pila de combustible puede alcanzar valores de hasta 11000A/m². Por otra parte, el valor de la difusividad influye en la caída de la composición, lo cual significa que se requiere esa cantidad de combustible, que fue agotado a lo largo de toda la longitud del canal, haciendo que el modelo ya no represente información consistente para la obtención de potencial electroquímico.

4.1.2. Perfil de concentraciones en el cátodo. La grafica 6, muestra el comportamiento de la composición del oxígeno (O₂) en el cátodo entra el oxígeno puro que viene del canal de flujo del agente oxidante, que es el aire, con una composición de 0,21 que entra puro al cátodo. En la gráfica se puede ver la disminución de la composición de oxigeno (O₂) con respecto al espesor del cátodo.

Gráfica 4. Perfil de concentración en el cátodo.

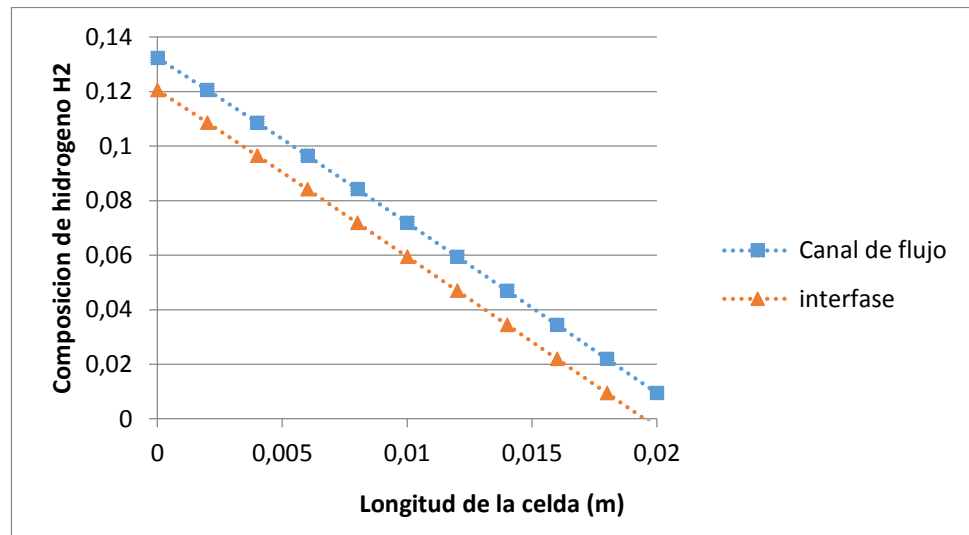


Para el comportamiento del perfil en el cátodo se tiene en cuenta que la difusividad es constante ya que no maneja una mezcla binaria, el gas es puro y no

se presenta una reacción en esta sección. Es por eso que el comportamiento es lineal como se puede ver en la gráfica 6, en los diferentes nodos que representan el largo de la celda que es de 0,02m.

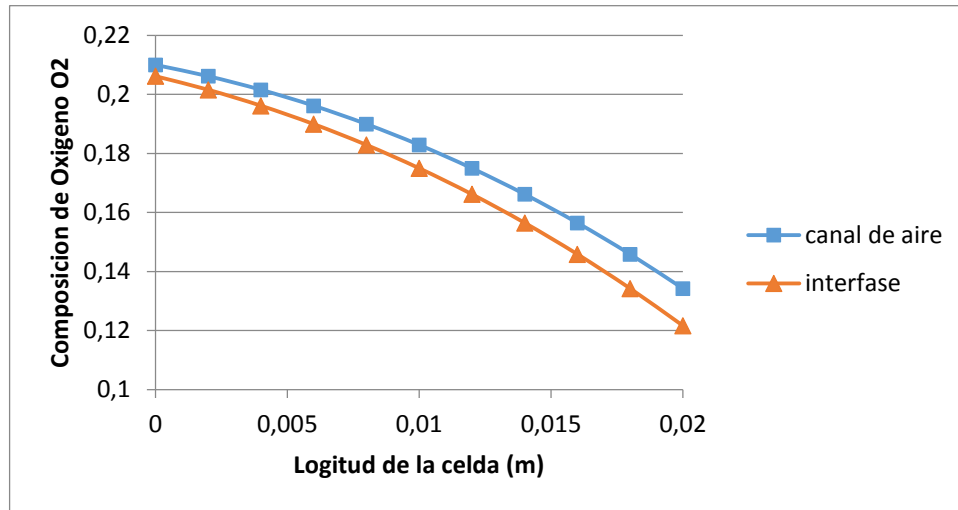
4.1.3. Perfil de concentraciones en la interfase. El motivo del cálculo de los perfiles de concentración en los límites de los electrodos se debe a que para la obtención del voltaje generado por la celda, se requiere conocer las composiciones del hidrogeno, oxígeno y agua en el canal de flujo y la interfase o TPB. Para ello se realizó el cálculo de los perfiles en el canal de flujo y la interfase, con el fin de evaluar el voltaje de la celda. Las gráficas son las presentadas a continuación:

Gráfica 5. Perfil de concentración en el canal de flujo y la interfase en el ánodo



En la gráfica 7, se puede apreciar que la composición en el canal de flujo disminuye debido a la cantidad que se difunde parcialmente nodo a nodo por el material poroso, por tanto, de acuerdo con el balance de materia realizado, la cantidad de hidrogeno progresivamente va cayendo hasta alcanzar un valor al final de la longitud del canal. La composición en la interfase de acuerdo con el perfil de concentración es un valor inferior pero que conserva a lo largo del canal una diferencia entre el valor de frontera prácticamente igual, esto debido a que en el balance general se evaluar la alimentación al nodo siguiente como lo que no se alcanzó a difundir en el anterior.

Gráfica 6. Perfil de concentración en el canal de flujo e interfase del cátodo



Aunque de la gráfica 8, no se requiere para el cálculo del voltaje conocer la composición en la interfase, si se puede analizar en base al balance en cada uno de los nodos que la composición del nodo siguiente se determina por la cantidad que se difundió en el anterior. Ya que la difusividad se mantiene constante por la particularidad del sistema y debido a que el espesor es pequeño, comparado con los de las demás secciones de la celda, presenta un comportamiento lineal, esto debido a que se evalúa a densidad de corriente bajas e incluso conteniendo un exponencial en la expresión del perfil, el incremento no se ve influenciado en la concentración del canal o de la interfase.

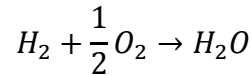
Con base a lo anterior, las presiones parciales o composiciones que interesan para la estimación del voltaje real que genera la celda se presenta a continuación:

Tabla 11. Composiciones en canales de flujo

$y_{H_2, canal}$	$y_{O_2, canal}$	$y_{H_2O, canal}$
0,132	0,210	0,024
0,121	0,206	0,052
0,109	0,202	0,062
0,096	0,198	0,067
0,084	0,194	0,071
0,072	0,190	0,071
0,059	0,186	0,071
0,047	0,182	0,072
0,034	0,178	0,072
0,022	0,174	0,072
0,009	0,170	0,072

Para la determinación de la concentración de agua en primer lugar se asume que la reacción de oxidación del hidrogeno es una oxidación completa, por tanto se generara:

Reacción 3. Reacción de oxidación



Donde por cada mol de hidrogeno consumido se genera una mol de agua, que van a estar en contacto en cada uno de los nodos evaluados al interior del ánodo. Por tanto, asumiendo que la cantidad generada en términos de fracción molar por el fenómeno difusivo en la interfase desde una relación estequiometrica y por restricción de composición establece que la fracción de agua en el canal de flujo será la parte reaccionada del hidrogeno menos la composición de las especies inertes en el canal de flujo, obteniendo así la fracción del agua a lo largo del canal de flujo.

Los perfiles obtenidos obedecen a una estimación de un valor de densidad de corriente que tiene directa relación con la generación de agua en la reacción electroquímica y con las pérdidas o irreversibilidades que presenta el cálculo del potencial real en la celda de combustible. Para la evaluación de este modelo al tener una alimentación o ingreso de combustible con un 15% aprox. del combustible que va a ser utilizado para generar energía, los valores de densidad de corriente son pequeños, ya que termodinámicamente no sería factible que una celda pudiese operar generando densidades de carga con un mayor valor. Y aunque la densidad de corriente oscila entre 1000 y 10000 A/m², para el cálculo de una sola celda con una alimentación pobre en hidrogeno el valor de la densidad de corriente es de 1000 a 3000 A/m² ¹⁷⁹.

4.2 CÁLCULO DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

Para estimar el valor de potencial electroquímico real, se refiere al cálculo del potencial de equilibrio o de Nernst restando las pérdidas o irreversibilidades del sistema.

Ecuación 83. Potencial electroquímico

$$E = E_{nerst} - \eta_{activacion} - \eta_{ohmico} - \eta_{concentracion}$$

¹⁷⁹ZHU, Huayang y KEE, Robert J. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. En: Journal of Power Sources. vol. 117, no. 1, p. 61-74

Donde cada uno de las pérdidas está en función de la densidad de corriente local que tenga la celda de combustible.

Ecuación 84. Potencial electroquímico en función de la densidad de corriente

$$E = E_{nerst} - \eta_{activacion}[f(J)] - \eta_{ohmico}[f(J)] - \eta_{concentracion}[f(J)]$$

Debido a esto, el cálculo del voltaje real depende de la densidad de corriente que se localice en determinada posición de la celda generada por el flujo de carga gracias a la reacción electroquímica. La densidad de corriente se determina experimentalmente y oscila a lo largo de la celda ya sea por la variedad en las propiedades de los materiales o fluctuaciones en el flujo de alimentación del combustible.

4.2.1 Ecuación de Nernst. Al realizar el cálculo de los perfiles de concentración para el hidrógeno en el canal de flujo y el electrodo, al igual que con el oxígeno como agente oxidante, se procede a realizar la determinación de las pérdidas por de voltaje.

La resta o disminuciones que sufre el potencial de equilibrio o ideal calculado con la expresión de Nernst, la cual explica la energía que es factible en una reacción electroquímica de ser retirada como un potencial eléctrico. Se define a partir del equilibrio porque el potencial máximo se obtiene evaluado a esta condición.

Por tanto entendido el potencial de Nernst como el voltaje reversible que permite generar la máxima cantidad de trabajo eléctrico, su cálculo tiene dependencia de la energía libre de Gibbs, temperatura y presión en el sistema. Donde la energía producida por la reacción, expresada en voltaje máximo o de equilibrio, bajo las composiciones de los reactivos que generan mayor potencial electroquímico es modelado a partir de la constante de equilibrio de la siguiente forma:

Ecuación 85. Nernst en términos de la energía libre de Gibbs

$$E = E_r + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}}$$

El cálculo de E_r , se realiza en el apéndice, en condiciones normales de temperatura y presión obteniendo:

Ecuación 86. Potencial reversible

$$E_r = \frac{228,58kJ/mol}{2mol * 96487C/mol} = 1.184 V$$

Y realizando la corrección de temperatura:

Ecuación 87. Potencial reversible con la corrección de temperatura

$$E_r = 1,00607727 V$$

Ahora, para el cálculo del potencial electroquímico se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 12. Calculo de potencial del Nernst

$y_{H_2,canal}$	$y_{O_2,canal}$	$y_{H_2O,canal}$	E_{nerst}
0,132	0,210	0,024	1,006
0,121	0,206	0,052	1,008
0,109	0,202	0,062	0,995
0,096	0,198	0,067	0,986
0,084	0,194	0,071	0,976
0,072	0,190	0,071	0,968
0,059	0,186	0,071	0,959
0,047	0,182	0,072	0,947
0,034	0,178	0,072	0,932
0,022	0,174	0,072	0,911
0,009	0,170	0,072	0,871

El potencial obtenido disminuye de acuerdo a la variación en las composiciones en el canal de flujo de los reactivos y por tanto cuanto más reaccionan las sustancias para generar agua, en cada uno de los puntos del canal de flujo el voltaje máximo capaz de obtenerse disminuye.

4.2.2 Cálculo de las pérdidas por activación. Para el cálculo de las perdidas ya sea por concentración, por resistencia o por activación, se requiere de un rango de densidad de corriente aplicable para la evaluación de las irreversibilidades del voltaje. En este caso, y debido al ingreso escaso del combustible hidrogeno, el rango será desde 1000 a 3000 A/m².

Es la perdida debido a la sobretensión del potencial electroquímico entre cada uno de los electrodos y el electrolito para poder llevar a cabo la reacción electroquímica. Es la perdida debido a la sobretensión del potencial electroquímico entre cada uno de los electrodos y el electrolito para poder llevar a

cabo la reacción electroquímica. Se calculó respecto al capítulo de Generalidades, polarización por activación¹⁸⁰.

Ecuación 88. Pérdidas por activación

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \operatorname{senh}^{-1} \left(\frac{J}{2J_o} \right)$$

Donde J_o , es la densidad de corriente de intercambio con un valor de 5300 y 2000 A/m², para el ánodo y cátodo respectivamente¹⁸¹. Obteniendo el siguiente perfil de pérdidas por activación:

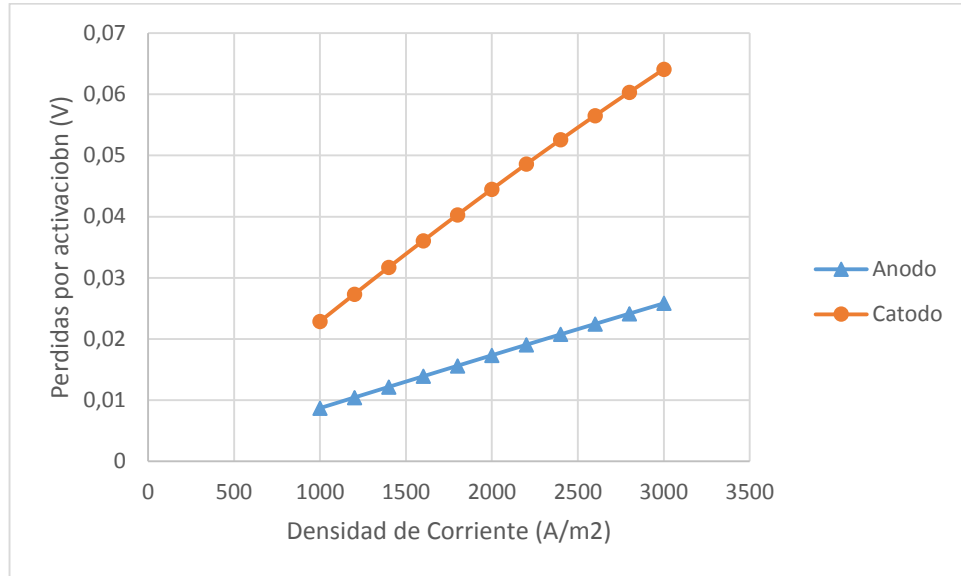
Tabla 13. Pérdidas por activación

J (A/m²)	η ánodo	η cátodo
1000	0,0087	0,0229
1200	0,0104	0,0273
1400	0,0122	0,0317
1600	0,0139	0,0361
1800	0,0156	0,0403
2000	0,0173	0,0445
2200	0,0191	0,0486
2400	0,0208	0,0526
2600	0,0225	0,0565
2800	0,0241	0,0603
3000	0,0258	0,0641

¹⁸⁰Vinod M. Janardhanan y Olaf Deutschmann. Modeling of Solid-Oxide Fuel Cells. En: Zeitschrift Für Physikalische Chemie. Apr. vol. 221, no. 4, p. 443-478

¹⁸¹ CHAN, S. H.; KHOR, K. A. y XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. En: Journal of Power Sources. vol. 93, no. 1, p. 130-140

Gráfica 7. Pérdidas por activación respecto a la densidad de corriente



Como era de esperarse las pérdidas por activación en el cátodo son más altas porque requiere de mayor voltaje o potencial electroquímico para vencer la resistencia en el paso del oxígeno hacia la interfase, lugar de la reacción.

4.2.3 Cálculo de las pérdidas Óhmicas. Es una pérdida que impone la geometría o las dimensiones del material al flujo de iones y electrones para la formación del potencial electroquímico. Cada una de las secciones de la celda aporta una resistencia en especial la del electrolito porque permea el paso de oxígeno hasta la interfase TPB¹⁸².

Ecuación 89. Pérdidas Óhmicas

$$\eta_{ohm} = JR_{total}$$

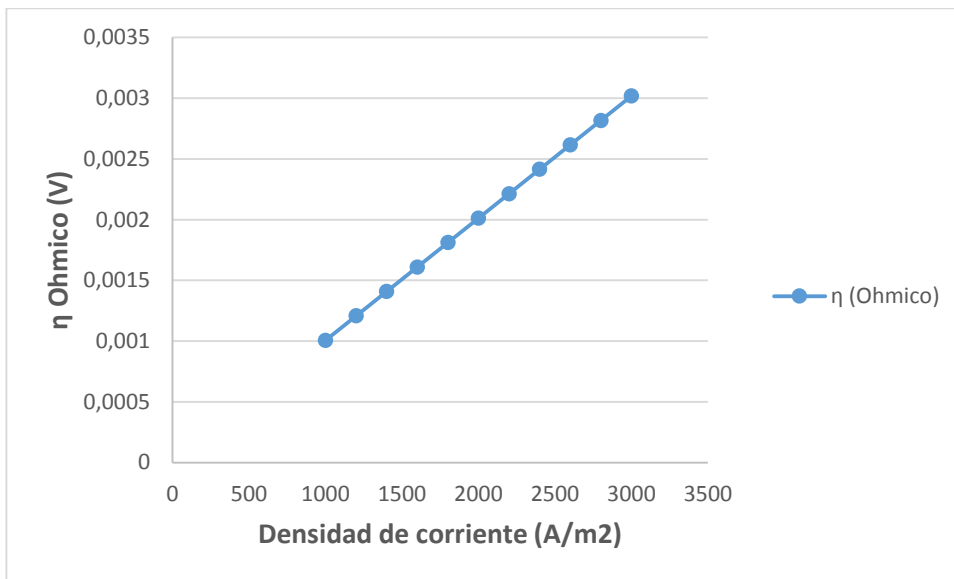
Dando como resultado la siguiente información:

¹⁸²ZHU, Huayang y KEE, Robert J. A General Mathematical Model for Analyzing the Performance of Fuel-Cell Membrane-Electrode Assemblies. [0]: Elsevier, 2003. p. 61-74

Tabla 14. Pérdidas Óhmicas

J(A/m²)	H(Óhmico)
1000	0,00100617
1200	0,0012074
1400	0,00140864
1600	0,00160987
1800	0,00181111
2000	0,00201234
2200	0,00221357
2400	0,00241481
2600	0,00261604
2800	0,00281728
3000	0,00301851

Gráfica 8. Pérdidas Óhmicas



Al interior de la celda, el electrolito es la sección física que presenta mayor resistencia óhmica por la resistividad del material. También la selectividad de iones dificulta la transferencia de materia de los iones oxígeno a la frontera TPB.

4.2.4 Cálculo de las pérdidas por concentración. Es la reducción del voltaje debido a la ausencia de reactivos en la interfase ánodo electrolito (TPB), lo que genera caídas en el potencial. Se analiza respecto a la transferencia de masa a lo largo del electrodo, la cual es modelada por la ley de Fick o por Maxwell-Stefan, aquí es donde aplica el cálculo de los perfiles de concentración, para su determinación a partir de la siguiente ecuación¹⁸³:

Ecuación 90. Pérdidas por concentración en el ánodo

$$\eta_{\text{concentrac,ÁNODO}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1 - \left(\frac{JRTz}{2FD_{H_2, \text{eff}} P_{H_2, \text{canal}}} \right)}{1 + \left(\frac{JRTz}{2FD_{H_2O, \text{eff}} P_{H_2, \text{canal}}} \right)} \right)$$

Ecuación 91. Pérdidas por concentración en el cátodo

$$\eta_{\text{concentrac,CÁTODO}} = -\frac{RT}{4F} \ln \left(\left(\frac{1}{P_{H_2, \text{canal}}} \right) - \left(\frac{1}{P_{H_2, \text{canal}}} - 1 \right) \exp \left(\left(\frac{JRTz}{4FD_{O_2, \text{eff}} P_{H_2, \text{canal}}} \right) \right) \right)$$

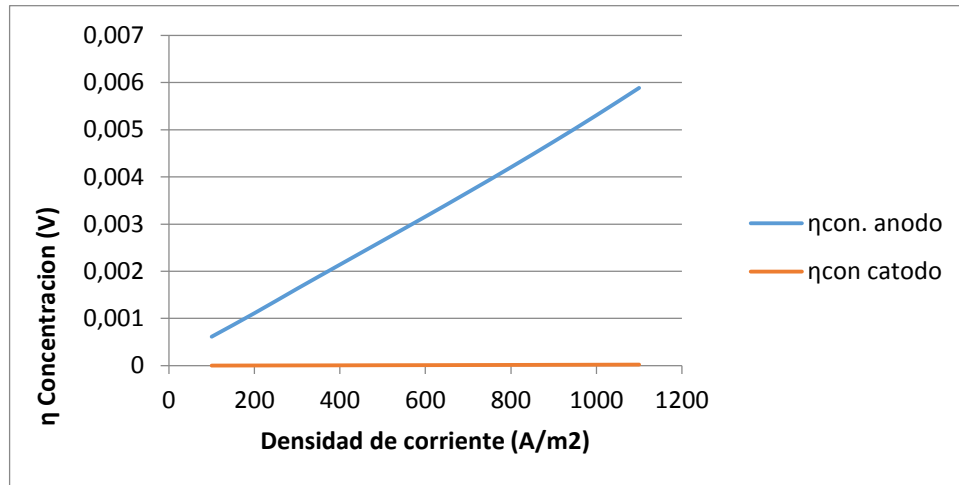
Por tanto se llegan a obtener los perfiles en el canal de flujo:

Tabla 15. Pérdidas por concentración

J(A/m²)	D^{eff} H₂	P,H₂,canal	η con ánodo	P,O₂,canal	ηcon cátodo
1000	3,640E-05	1,323E-01	0,0061	0,2100	1,521E-05
1200	4,323E-05	1,205E-01	0,0068	0,2062	1,868E-05
1400	4,961E-05	1,086E-01	0,0077	0,2016	2,243E-05
1600	5,610E-05	9,645E-02	0,0088	0,1962	2,652E-05
1800	6,266E-05	8,419E-02	0,0101	0,1900	3,105E-05
2000	6,926E-05	7,184E-02	0,0119	0,1829	3,615E-05
2200	7,590E-05	5,943E-02	0,0145	0,1750	4,197E-05
2400	8,256E-05	4,697E-02	0,0185	0,1662	4,873E-05
2600	8,924E-05	3,448E-02	0,0256	0,1565	5,673E-05
2800	9,594E-05	2,195E-02	0,0419	0,1459	6,638E-05
3000	1,027E-04	9,410E-03	0,2546	0,1343	7,834E-05

¹⁸³ Op., cit. p. 38

Gráfica 9. Pérdidas por concentración con respecto a la densidad de corriente



Como se esperaba la pérdida por concentración que más reduce el voltaje ideal de la celda es la pérdida por concentración en el ánodo. Debido a que se modela a densidades de corriente baja implícitamente en los perfiles de concentración indica que se está generando poca cantidad de agua, debido a la falta de hidrogeno en la interfase TPB. En el cátodo, como el perfil de concentración indica que se mantiene alta la concentración de oxígeno, no afecta su reducción en la interfase porque prácticamente siempre está saturado de oxígeno.

Ahora, con todos los datos de las pérdidas que afectan el voltaje real de la celda de combustible de óxido sólido, se obtiene el potencial real.

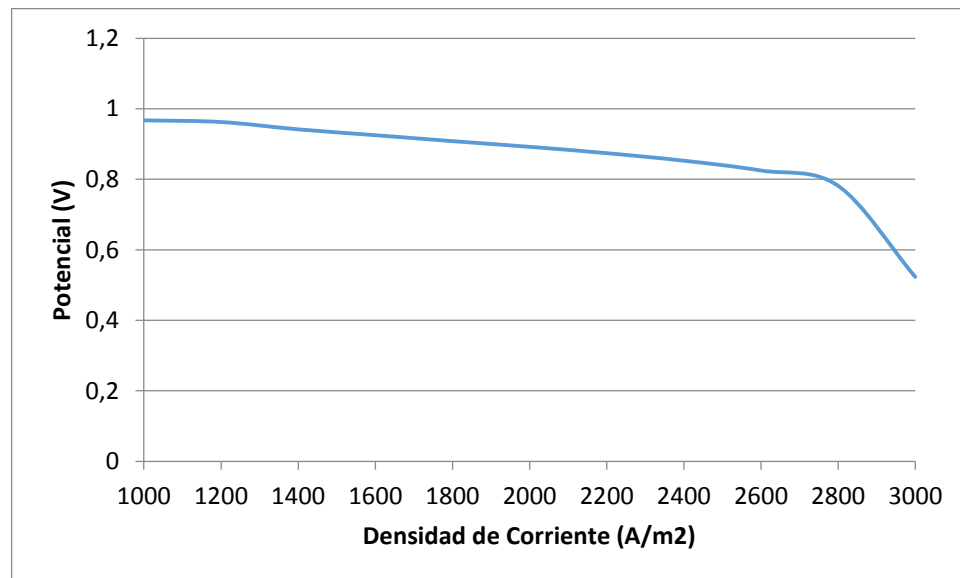
Tabla 16. Potencial electroquímico de la SOFC

I(A/m²)	Ereal
1000	0,967325436
1200	0,962603531
1400	0,941806951
1600	0,925325832
1800	0,908324213
2000	0,892230718
2200	0,874258456
2400	0,852867463
2600	0,825083688
2800	0,78157553
3000	0,523442788

4.3 CURVA DE POLARIZACIÓN

La curva de polarización relaciona la cantidad de potencial obtenido en la celda de combustible a partir de la densidad de corriente que se genera localmente al interior. Se obtuvo un valor de potencial ideal de 1,180 V a la temperatura de 1073K. A partir de ahí la pérdida por activación se evidencia a bajos valores de densidad de corriente hasta un rango de 200 A/m^2 . La pérdida Óhmica o por resistencia física es la que más afecta la disminución del potencial electroquímico. Y se evidencia por la tendencia lineal en valores intermedios en la gráfica. La pérdida por concentración se evidencia a valores de densidad de corriente altos y casi no afecta la reducción del voltaje debido a la baja composición de alimentación de hidrogeno y densidad de corriente lograda por la celda.

Gráfica 10. Curva de polarización



4.4 EFICIENCIA Y POTENCIA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO DE SOLIDO

La eficiencia de un proceso electroquímico se evalúa de distinta forma que el de un motor de combustión. Desde un enfoque térmico, la eficiencia se puede evaluar sobre un valor de energía total perteneciente a la celda, en este caso la energía libre de Gibbs, pero también respecto a la que se libera en las distintas transferencias de calor, expresada por la entalpia.

Ecuación 92. Eficiencia térmica de la celda en términos de la energía libre de Gibbs

$$\eta_{\Delta G} = \frac{\text{actual trabajo util}}{\text{maximo trabajo util}} = \frac{\text{Potencia} * \text{tiempo}}{\Delta G}$$

Ecuación 93. Eficiencia térmica de la celda en términos de la entalpía

$$\eta_{\Delta H} = \frac{\text{actual trabajo util}}{\text{maximo trabajo util}} = \frac{\text{Potencia} * \text{tiempo}}{\Delta H}$$

Como $\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$, entonces $\eta_{\Delta H} < \eta_{\Delta G}$, para la misma potencia de salida. La eficiencia de una celda de combustible definida por el contenido calórico ΔH , es obtenida dividiendo el trabajo máximo sobre la entalpía de salida.

Ecuación 94. Eficiencia térmica de la celda de combustible

$$\eta_{\text{celda combustible}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Ecuación 95. Determinación de la eficiencia térmica de la celda de combustible

$$\eta_{\text{celda combustible}} = \frac{157900}{241818} = 0,653 = 65,3\%$$

4.4.1 Potencia de la celda. Para el caso de la potencia, se define como la capacidad de trabajo por unidad de tiempo para realizar una acción, en este caso, la producción de energía eléctrica para un uso específico.

Ecuación 96. Potencia de la celda

$$P_{\text{celda}} = \frac{V * \int dI}{A} = V * \bar{i}_{\text{total}}$$

La potencia se expresa como el producto del voltaje generado a la salida de la celda por la intensidad máxima o total. El área de contacto es la que corresponde al área superficial del electrodo que permea el hidrogeno hasta el interior de la celda.

Ecuación 97. Área superficial

$$A_v = \pi * \text{seno}^2 \theta * r_{el}^2 * n_t * n_{el} * n_{io} * \frac{Z_{el} * Z_{io}}{Z} * P_{el} * P_{io}$$

Dónde:

- r_{el} , es el radio de partícula que conduce electrones. Que para el modelamiento se toma en cuenta como el mismo valor para la conducción de iones. Es de 0,1 μm .
- n_t , el número total de partículas por unidad de volumen.
- n_{el} , n_{io} , es la fracción numérica de la partícula conductora de electrones e iones respectivamente.
- Z , numero de coordinación total promedio de la partícula en el electrodo.

- Z_{el} , numero de coordinación de la partícula conductora de electrones.
- Z_{io} , numero de coordinación de la partícula conductora de iones.
- P_{el} , probabilidad de una partícula conductora de atraer un electrón al final de su estructura.
- P_{io} , probabilidad de una partícula conductora de atraer un ion. al final de su estructura.
- θ , es el Angulo de contacto entre la partícula y el ion o electrón transferido.

Para calcular el número la fracción numérica de la partícula conductora de electrones.

Ecuación 98. Fracción numérica de una partícula conductora de electrones

$$n_{el} = \frac{\varphi}{\left[\varphi + ((1 - \varphi) / \left(\frac{r_{io}}{r_{el}} \right)^3 \right]}$$

$$n_{io} = 1 - n_{el}$$

Dónde:

- φ , fracción volumétrica del electrodo que permite la conducción de partículas (electrones)
- r_{io} , radio de las partículas conductoras de iones.

Para el caculo de los números de coordinación.

Ecuación 99. Números de coordinación

$$Z_{el} = 3 + \frac{Z - 3}{\left[n_{el} + (1 - n_{el}) \left(\frac{r_{io}}{r_{el}} \right)^2 \right]}$$

$$Z_{io} = 3 + \frac{(Z - 3) * \left(\frac{r_{io}}{r_{el}} \right)^2}{\left[n_{el} + (1 - n_{el}) \left(\frac{r_{io}}{r_{el}} \right)^2 \right]}$$

Para el cálculo de la probabilidad de partículas de atracción de iones y electrones.

Ecuación 100. Probabilidad de partículas de atracción de electrones

$$P_{el} = [1 - (4 - Z_{el-el})^{2,5}]^{0,4}$$

Ecuación 101. Probabilidad de partículas de atracción de iones

$$P_{io} = [1 - (4 - Z_{io-io})^{2,5}]^{0,4}$$

Dónde:

- Z_{el-el} , es el número de coordinación promedio entre las partículas electrónicas.
- Z_{io-io} , es el número de coordinación promedio entre las partículas iónicas.

Ecuación 102. Número de coordinación entre las partículas electrónicas

$$Z_{el-el} = \frac{n_{el} * Z_{el}^2}{Z}$$

Ecuación 103. Número de coordinación entre las partículas iónicas

$$Z_{io-io} = \frac{n_{io} * Z_{io}^2}{Z}$$

Para obtener el área superficial basta con definir el número de coordinación, y los radios de partícula definidos para los iones y electrones, al igual que la porosidad que posee el ánodo, la fracción volumétrica del electrodo y el ángulo de contacto, como se puede ver en la tabla 17.

Tabla 17. Propiedades para el cálculo de área superficial

Propiedad	Valor
Z	6
φ	0,6
r_{io}	0,1 μm
r_{el}	0,1 μm
Θ	15°
E	0,4

A partir de lo anterior, el área superficial activa del ánodo toma un valor de $2.516.051 \frac{m^2}{m^3}$, sin embargo, el volumen del ánodo, por las dimensiones tan pequeñas de la celda perteneciente a una pila de combustible, toma un valor de $1,4 \times 10^{-8} m^3$. Por tanto el área requerida para el funcionamiento en la transferencia de iones y electrones es:

$$A = 0,035 m^2.$$

La corriente total se asume como el promedio obtenido de la celda a lo largo del paso del combustible por el canal de flujo. Tomando un valor de $1500 \frac{A}{m^2}$

Por tanto el valor de potencia de la celda es:

Ecuación 104. Determinación de la potencia de la celda

$$P_{celda} = 0,52 V * 1500 \frac{A}{m^2} * 0,035 m^2 = 27,3 W.$$

La respuesta en el modelo matemático que es el voltaje, está sujeta a variables como la temperatura, la presión, los materiales (específicamente la difusividad del material en los electrodos) y la densidad de corriente. Pero, de las 4 anteriores, son la difusividad y la densidad de corriente las más importantes. La difusividad sujeta a variables como la porosidad y la tortuosidad establecen el valor óptimo para que el electrodo permita el paso adecuado del hidrogeno y exista cantidad de combustible a lo largo de la celda para obtener un valor de potencial al final. Por otra parte, la densidad de corriente como variable crítica, está presente en todo cálculo numérico para obtener los perfiles de concentración y en el cálculo de las pérdidas del voltaje y el voltaje mismo. Se evaluó a un rango de 1000 a 3000 A/m^2 que aplica únicamente para una celda y no para la pila de combustible.

4.4.2 Análisis económico. De acuerdo con el valor obtenido de potencia generada en una celda de combustible de óxido sólido, teniendo en cuenta que el flujo volumétrico del gas de síntesis ingresa de manera uniforme a lo largo de un rad, o pila de combustible compuesta por 64 celdas¹⁸⁴. La potencia total que suministra una pila de combustible con los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \text{Potencia Pila de Combustible} &= \text{Potencia}_{\text{celda}} * \#\text{Celdas}. \\ \text{Potencia Pila de Combustible} &= 27,3 \text{ W} * 64 \text{ Celdas}. \\ \text{Potencia Pila de Combustible} &= 1747,2 \text{ W} \end{aligned}$$

Sin embargo, al realizar una comparación con la capacidad de un motor de un gasificador utilizado como dispositivo de referencia, la potencia generada por este motor tiene un valor de 15kW.¹⁸⁵ Por tanto, para lograr obtener la misma potencia, se requerirán 550 Celdas o su equivalente de 8,6 rad o pila de combustible para lograr el mismo valor.

Para analizar el rendimiento de los dispositivos, se comparó económicamente precios en el mercado para un motor de 15kW de potencia y celdas de combustible en el mercado.

Tabla 18. Valor económico del motor del gasificador

Motor de Gasificador 15kW¹⁸⁶	
Precio (COP)	\$ 1.337.640,00

Tabla 19. Valor económico de una pila de combustible

Pila de combustible de óxido sólido x64 celdas^{187, 188}	
Precio (COP)	\$ 4.093.600,00

A partir de lo anterior, para llegar a obtener el mismo valor de potencia de 15kW entre celdas de combustible y el motor de un gasificador, el precio de 9 rads o

¹⁸⁴Alibaba. Ballard power marca 1012 acs 64 celular de células de combustible de hidrógeno 2.88 kw 2880 vatios pem. Disponible en: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/ballard-power-hydrogen-fuel-cell-mark-1012-ac-64-cell-2-88-kw-2880-watt-pem-149493453.html>

¹⁸⁵WEIER, K. L., et al. Denitrification and the dinitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water, available carbon, and nitrate. En: Soil Science Society of America Journal. vol. 57, no. 1, p. 66-72

¹⁸⁶YEPES, Victor. Motores Endotérmicos O De Combustión Interna. <http://victoryepes.blogs.upv.es/2016/12/12/motores-endotermicos-o-de-combustion-interna/> ed. 2016.

¹⁸⁷Alibaba. 500 W 21 V Placa De Grafito PEM Pila Con Pila De Combustible De Hidrógeno De Humidificación Y Refrigeración Por Aire. [0]: <https://spanish.alibaba.com/product-detail/500w-21v-graphite-plate-pem-stack-with-self-humidifying-and-air-cooling-hydrogen-fuel-cell-60583014853.html> ed.

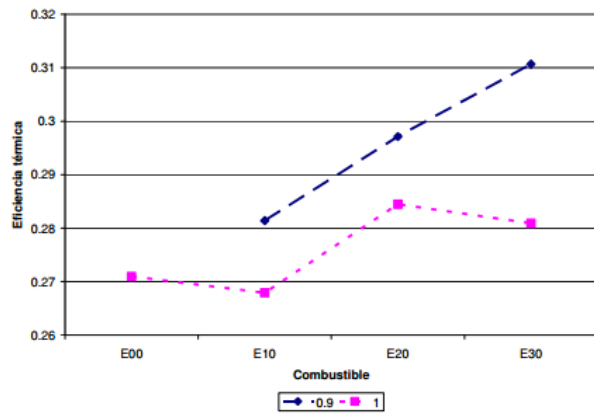
¹⁸⁸Alibaba. 5kw Células De Combustible De Hidrógeno. <https://spanish.alibaba.com/product-detail/5kw-hydrogen-fuel-cells-1981004008.html> ed.

celdas de combustible sería de \$35'164.024 C.O.P. por tanto es 26,3 veces más costoso usar una celda de combustible de óxido sólido para obtener una potencia determinada que un motor. Sin embargo, por las mismas consideraciones del modelo, y a raíz de que se analizó únicamente una celda y no un rad o conjunto de celdas que hacen parte de una pila de combustible, hace que esta apreciación esté sujeta a comprobación experimental. Además, la carga ambiental de la pila de combustible es significativamente menor que la del motor, así que para concluir cual tecnología es mejor se requiere analizar todos los campos que tienen implicación en cada uno de los dispositivos.

La convergencia del modelo se logra también cuando existe combustible en el canal de flujo porque es lo que permite una alimentación al nodo posterior y hace que al final de la celda si exista combustible que se traduce en energía para obtener un potencial eléctrico.

Teniendo en cuenta el comportamiento de la celda de óxido sólido alimentada por un gas de síntesis, donde se consideró un estado estacionario, a una temperatura constante de 800°C, presión de 1 atm, una velocidad de alimentación del gas de 106 m³/h, en el proceso electroquímico se evalúan las diferentes composiciones del gas de combustible (H₂), y se calcula el potencial electroquímico, con el cual se determina el potencial de Nernst, con este modelo matemático desarrollado se puede determinar la eficiencia térmica de la celda, ya que se puede calcular por medio de la energía libre de Gibbs o respecto al calor liberado, que se expresa en entalpías, como se puede ver en la ecuación 77 y la ecuación 78, respectivamente, donde al relacionar estas dos se puede obtener el valor de la eficiencia de la celda, que es de un valor de 65,3% como se puede ver en la ecuación 80; al comparar la eficiencia térmica en un motor de combustión interna en la tesis de doctorado "Modelado de la combustión de mezclas gasolina-etanol en motores de combustión interna" se realizan diferentes estudios a diferentes condiciones y diferentes concentraciones del combustible, en las cuales oscilaron entre 26% a 32%, como se puede ver en la figura 22, donde se puede observar que a pesar de las diferentes concentraciones de combustible o la relación del tiempo de encendido y compresión, los valores no superan este rango. Debido a lo anterior se estima que el uso de la celda de óxido sólido (SOFC) con el gas de síntesis, produce una mayor eficiencia y no genera una pérdida calorífica en medio del proceso, ya que este se utiliza a la temperatura de salida del gasificador, mientras que el motor de combustión utiliza temperaturas más bajas como se mencionó anteriormente.

Figura 24. Eficiencia térmica respecto a las diferentes concentraciones del combustible.



MANTILLA, Juan Miguel. Modelado de la combustión de mezclas gasolina-etanol en motores de combustión interna. Universidad Nacional de Colombia, 2010.

5. CONCLUSIONES

- Con base a la revisión bibliográfica, se estableció que los parámetros críticos a considerar del gas de síntesis en el desarrollo del modelo matemático de la SOFC, son la temperatura, la presión, los materiales que componen a la celda y la densidad de corriente. Debido a que dichos parámetros permiten evaluar el modelo, teniendo en cuenta las consideraciones que se realizaron para el desarrollo del mismo, se ajustaron a un valor de temperatura de 800°C, presión de 1 atm.
- En la implementación del modelo matemático, se tuvo en cuenta el balance de materia en la celda, mientras que el de energía y momentum no se consideraron; ya que el sistema es asumido como isotérmico y con relación al balance de momentum, se tomó a una velocidad constante a la entrada del canal de flujo, con un valor de 106 m³/h. Teniendo en cuenta que el sistema se definió como estado estacionario, no genera cambio en las propiedades de la celda a través del tiempo y permite simplificaciones en el desarrollo del modelo.
- De acuerdo con los parámetros y condiciones que se estimaron para el funcionamiento de la celda, se empleó el modelo matemático para analizar el comportamiento del combustible y el gas oxidante, por medio del fenómeno difusivo en los medios porosos (ánodo y cátodo). Los perfiles de concentración obtenidos permitieron observar que el valor inicial tanto para la ley de Maxwell-Stefan como para la Ley de Fick, fue el mismo (0.132); sin embargo, en el nodo intermedio, la Ley de Fick, da un valor de 0.09, mientras que para la Ley de Maxwell-Stefan, el valor es de 0.131, permitiendo determinar que esta última, describe el fenómeno difusivo de manera más favorable a una menor disminución del combustible y por ende una mayor generación potencia en la celda.
- Tomando en cuenta las consideraciones bajo las cuales fue desarrollado el presente modelo, la implementación de la pila de combustible de óxido sólido es más costosa que la utilización de un motor de combustión referenciado en la literatura.

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar el modelo desarrollado mediante experimentación que permita obtener perfiles de densidad de corriente a lo largo de la celda de combustible para comparar resultados teóricos en el modelo con los obtenidos en el montaje.
- Evaluar el modelo de la celda de combustible de óxido sólido en estado no estacionario.
- Complementar el modelo considerando las reacciones que ocurren en el canal de flujo que se llevan a cabo a la temperatura de 800°C
- Realizar el modelo del balance de materia en cada una de las secciones de la celda, anidado con el balance de energía que ocurre al interior de la misma.

BIBLIOGRAFÍA

- AMEDI, Hamid Reza; BAZOOYAR, Bahamin and PISHVAIE, Mahmoud Reza. Control of anode supported SOFCs (solid oxide fuel cells): Part I. mathematical modeling and state estimation within one cell. En: ENERGY. vol. 90, p. 605-621
- BALL Andrew. Yttrium-Stabilized Zirconia. Disponible en: <http://www.dunand.northwestern.edu/courses/Case%20study/Ball%20Yttrium-Stabilized%20Zirconia.pdf> [sciencedirect.com/science/article/pii/016727389500056C](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389500056C)
- BEALE, Steven B., et al. Open-source computational model of a solid oxide fuel cell. En: COMPUTER PHYSICS COMMUNICATIONS. vol. 200, p. 15-26
- BONANOS, N.; KNIGHT, K. S. and ELLIS, B. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. En: SOLID STATE IONICS. vol. 79, p. 161-170
- BOVE, Roberto and UBERTINI, Stefano. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 159, no. 1, p. 543-559
- BOVE, Roberto and UBERTINI, Stefano. Modeling solid oxide fuel cells: methods, procedures and techniques. Springer Science & Business Media, 2008.
- BUBAN, P. and SHIMITT, L. Electricidad y electrónica básica: conceptos y aplicaciones.
- CARRASCO VENEGAS, Luis Américo. Diseño y construcción de un gasificador de lecho fijo para la producción de gas de síntesis.
- CHAN, S. H.; KHOR, K. A. and XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 93, no. 1, p. 130-140
- CHINDA, Penyarat, et al. A planar anode-supported Solid Oxide Fuel Cell model with internal reforming of natural gas. En: THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL APPLIED PHYSICS. vol. 54, no. 2, p. 23405
- CIMENTI, Massimiliano and HILL, Josephine M. Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: challenges for the selection of alternative anodes. En: ENERGIES. vol. 2, no. 2, p. 377-410
- COLPAN, C. Ozgur; DINCER, Ibrahim and HAMDULLAHPUR, Feridun. Thermodynamic modeling of direct internal reforming solid oxide fuel cells

operating with syngas. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 32, no. 7, p. 787-795

DOUVARTZIDES, S. L., et al. Fuel options for solid oxide fuel cells: a thermodynamic analysis. En: AIChE JOURNAL. vol. 49, no. 1, p. 248-257

EHL, Rosemary Gene and IHDE, Aaron J. Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. En: J.CHEM.EDUC. vol. 31, no. 5, p. 226

GARRIDO, Francisco Acuaand YI, Ventura Muñoz. Celdas de combustible.

HAN, Minfang, et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 165, no. 2, p. 757-763
HANDBOOK OF FLUIDIZATION.

HIGMAN, Christopher and VAN DER BURGT, Maarten. Gasification. Gulf professional publishing, 2011.

HO, Think X. Dynamic characteristics of a solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. En: ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT. vol. 113, p. 44-51

HOOGERS, Gregor. Fuel cell technology handbook. Boca Raton [u.a.]: CRC Press, 2003.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización. Bogotá: El instituto, 2008. 110 p.

_____. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: El instituto, 2008. 45 p.

_____.Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC 4490. Bogotá: El instituto, 1998. 33 p.

Juan F. Pérez-Bayer, et al. Diseño Conceptual de un Gasificador de Biomasa de Lecho Fijo en Equicorriente a Escala Piloto. En: TECNO LÓGICAS. Jun 1,. no. 22, p. 121-140

LEHNERT, W.; MEUSINGER,J. and THOM, F. Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 87, no. 1, p. 57-63

LIRA-HERNANDEZ, I. A., et al. Mecano síntesis de manganitas de lantano: efecto de la relación en peso bolas: polvo. En: REVISTA LATINOAMERICANA DE

METALURGIA Y MATERIALES. p. 20-25

MAZUMDER, Sudip K., et al. Solid-oxide-fuel-cell performance and durability: resolution of the effects of power-conditioning systems and application loads. En: IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS. vol. 19, no. 5, p. 1263-1278

NEWMAN, John and THOMAS-ALYEA, Karen E. Electrochemical systems. John Wiley & Sons, 2012.

PEA-MARTNEZ, Juan, et al. Pilas de combustible. En: Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2006. p. 22-30

PETERS, Christoph. Grain-size effects in nanoscaled electrolyte and cathode thin films for solid oxide fuel cells (SOFC). KIT Scientific Publishing, 2009.

PETRUZZI, L.; COCCHI, S. and FINESCHI, F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 118, no. 1, p. 96-107

PETRUZZI, L.; COCCHI, S. and FINESCHI, F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 118, no. 1, p. 96-107

REHFELDT, Sebastian and STICHLMAIR, Johann. Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids. En: FLUID PHASE EQUILIBRIA. vol. 256, no. 1, p. 99-104

RENOVABLES, Energías. Energía Biomasa. En: PUBLICADO POR LA SUBSECRETARIA DE ENERGIA ELCTRICA SECRETARA DE ENERGIA.REPBLICA ARGENTINA.SITIO WE B: [HTTP://ENERGIA.MECON.GOV.AR](http://energia.meccon.gov.ar).

SAN MIGUEL, Guillermo. Introducción a la química ya la tecnología de gasificación de biomasa. En: TECNOLOGAS PARA EL USO Y TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA ENERGÉTICA. p. 201

SILVA, V. B. and ROUBOA, A. Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. vol. 39, no. 1, p. 331-338

STAMBOULI, A. Boudghene and TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 6, no. 5, p. 433-455

SU, Shichuan, et al. Anode-Versus Cathode-Supported Solid Oxide Fuel Cell:

Effect of Cell Design on the Stack Performance. En: INT.J.ELECTROCHEM.SCI. vol. 10, p. 2487-2503

Vinod M. Janardhanan and Olaf Deutschmann. Modeling of Solid-Oxide Fuel Cells. En: ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE. Apr. vol. 221, no. 4, p. 443-478

WALTON, S. M., et al. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications. En: PROCEEDINGS OF THE COMBUSTION INSTITUTE. vol. 31, no. 2, p. 3147-3154
YANG, Wen-ching. Handbook of fluidization and fluid-particle systems. New York [u.a.]: Dekker, 2003.

ZACCARIA, V.; TUCKER, D. and TRAVERSO, A. A distributed real-time model of degradation in a solid oxide fuel cell, part I: Model characterization. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 311, p. 175-181

ZHU, Huayang and KEE, Robert J. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 117, no. 1, p. 61-74

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

El cálculo de las propiedades termodinámicas tales como la entalpía, entropía, y la variación en la energía libre de Gibbs, importantes para determinar la energía producida por el sistema en el cálculo de voltajes generados por la celda de combustible. El cálculo de propiedades termodinámicas particularmente las que se analizarán están en función de la presión y la temperatura (1), aunque en general requieren dos propiedades intensivas para realizar su cálculo. Sin embargo al analizar variaciones o deltas en las propiedades se debe tener en cuenta si son propiedades de estado o de trayectoria, en este caso las tres que tiene interés son de estado ya que no depende de la ruta termodinámica para llegar a obtener la propiedad, desde que se conozca la condición inicial y final se puede determinar.

Entalpía:

Es una propiedad que identifica la energía presente en el sistema, apreciable por el aporte externo que puede tener un fluido o corriente en su energía interna por un trabajo de flecha o productoria PV. En este caso, determina la energía para lograr la reacción electroquímica o formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno. En este caso y en el de todas las propiedades a calcular, que el sistema sea en fase gaseosa influye en correcciones para su determinación.

$$\text{Propiedad} \rightarrow f(P, T) \quad (1)$$

A partir de lo anterior se entiende una entalpía de formación, es decir la energía requerida para poder generar el compuesto que está presente en la reacción, para luego realizar su cálculo de la entalpía de reacción.

$$\Delta^r H(T, P) = n_i \Delta_{\text{formacion}} H_{\text{productos}} - n_i \Delta_{\text{formacion}} H_{\text{reactivos}} \quad (2)$$

$$\Delta^r H(T, P) = (1) * (\Delta_f H_{H_2O}) - \left((-1) \Delta_f H_{H_2} \right) - \left(\frac{1}{2} \right) * \Delta_f H_{O_2} \quad (3)$$

Sin embargo, al asumir el sistema gaseoso que está ingresando a la celda de combustible como un gas ideal debido a su alta temperatura y presión atmosférica, se puede hacer la consideración de que la entalpía este solamente en función de la temperatura. Para ello, en base a la ley de Kirchhoff, se puede lograr hacer la corrección de la propiedad a la temperatura deseada en base a un estado de referencia y la disposición de capacidades caloríficas (Cp.) para su determinación.

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_{\text{ref.}}) + \int_{T_{\text{ref.}}}^T Cp(T) dT \quad (4)$$

A partir de la ecuación anterior se puede determinar la entalpía a la temperatura de operación de la celda. Es importante aclarar que el cálculo de la capacidad calorífica está en función de la temperatura y que posee coeficientes al interior de su expresión que son específicos para el tipo de sustancia (5). Se puede calcular un Cp de mezcla conociendo las especies y el rango de temperatura, en este trabajo se realiza el cálculo para cada uno de los parámetros.

$$Cp(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (5)$$

A continuación se presentan los coeficientes utilizados para la determinación de los C_p .

Parámetro	valor
a	2,883
b	3,681e-3
c	-0,772e-5
d	0,692e-8
e	-0,213e-11

Oxígeno

Parámetro	valor
a	3,630
b	-1,794e-3
c	0,658e-5
d	-0,601e-8
e	0,179e-11

Agua (fase vapor)

Parámetro	valor
a	4,3945
b	-4,186e-3
c	1,405e-5
d	-1,564e-8
e	0,632e-11

Fuente: REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M. and POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids.

Para facilidad del cálculo asumiendo la T de referencia como 25°C y 1Atm , para evaluar la integral de la corrección de la entalpía, el valor del $\Delta H(T_{ref.})$, se determina a estas mismas condiciones para las tres sustancias hidrógeno, oxígeno y agua.

Sustancia	$\Delta H(T_{ref.}), (\text{kJ/mol})$
Hidrógeno	-241.826
Oxígeno	0
Agua	0

Fuente: FELDER, Richard M. and SILVERMAN, Linda K. Learning and teaching styles in engineering education. En: ENGINEERING EDUCATION. vol. 78, no. 7, p. 674-681

Entropía:

Esta propiedad que se fundamenta en la segunda ley de la termodinámica, nos permite definir si el proceso es posible, ya que dependiendo de si el proceso es

reversible o irreversible, termodinámicamente se puede determinar si es factible. Se aplica en el cálculo de la energía de libre de Gibbs gracias a una de las relaciones de Maxwell (6). Es una propiedad que también está en función de la presión y temperatura y a diferencia de la entalpia si tiene variaciones considerables respecto a la variación de la presión.

$$G = H - T * S \quad (6)$$

$$S_j(T, P) = S_{j_0} + \int_{T_{ref}}^T \frac{Cp(T)}{T} dT - RT * \ln\left(\frac{P_j}{P_0}\right) \quad (7)$$

$$\Delta S(T, P) = \Delta S_0 + \int_{T_{ref}}^T \frac{Cp(T)}{T} dT - RT * \ln\left(\frac{P_j}{P_0}\right) \quad (8)$$

Para el cálculo de la capacidad calorífica que se encuentra en (8), se utilizaron los mismos referenciados en la Tabla 1, 2 y 3. Los valores de las entropías a condiciones estándar son:

Sustancia	$\Delta S(T_{ref.}), (kJ/mol \cdot K)$
Hidrogeno	130,57
Oxigeno	205,03
Agua	188,03

La dependencia de la presión en el cálculo de la variación de la entropía, se tendrá en cuenta explícitamente en la expresión de la variación de la energía libre de Gibbs porque son las presiones parciales la variable de interés para determinar el cálculo de los potenciales de la celda, que es el objetivo del desarrollo de este trabajo.

Energía libre de Gibbs:

Es una propiedad termodinámica intensiva que expresa la espontaneidad o equilibrio que puede llegar a alcanzar una reacción química, (a T y P constantes). A pesar de esto, su cálculo por el hecho de que las condiciones de la celda son variables en las distintas secciones de la celda, presenta variaciones que permiten representar la factibilidad de la reacción electroquímica, evidenciada en la ecuación de Nernst, es por esto que es muy importante para los rendimientos que genere la celda de combustible.

Su cálculo requiere de las dos propiedades previamente mencionadas la entalpia y la entropía, y en la temperatura a la cual se realizara la evaluación de la propiedad y el posterior voltaje.

$$\Delta^r G(T, P) = \Delta^r H(T, P) - T * \Delta^r S(T, P) \quad (9)$$

$$\Delta^r G(T, P) = \Delta^r H(T) - T * \Delta^r S(T, P) \quad (10)$$

$$\Delta^r G(T, P) = \Delta^r G(T) - RT \ln\left(\prod_j \left(\frac{P_j}{P_0}\right)^{v_j}\right) \quad (11)$$

$$\Delta^r G(T) = \sum_i v_i * \left(\Delta H(T_{ref.}) + \int_{T_{ref.}}^T Cp(T) dT\right) - T * \sum_i v_i * \left(\Delta S_0 + \int_{T_{ref.}}^T \frac{Cp(T)}{T} dT\right) \quad (12)$$

A partir de (12), se puede determinar la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para dejar expresado por aparte el factor dependiente de la presión presentado en la ecuación de Nernst, que determina el voltaje en equilibrio o ideal que puede llegar a obtener la celda.

ANEXO B. DETERMINACION DE PARAMETROS. Y CALCULO DE PROPIEDADES

Existen parámetros que deben ser calculados que requieren el cálculo de propiedades anidadas o que están en función de ese parámetro que se necesita en un balance o ecuación para el desarrollo del modelo.

DIFUSIVIDAD

La difusividad de las especies reactivas en ambos electrodos requiere el cálculo de propiedades a partir de los materiales donde se difunden los gases, coeficientes de correlación de expresiones semiempíricas para obtener valores de difusividad en un material poroso.

Existen distintas formas de calcular la difusividad efectiva de una mezcla multicomponente, pero la tendencia es que entre más especies la complejidad del cálculo aumenta. Para obtener difusividades en electrodos o que se puedan aplicar a la SOFC se debe analizar en primer lugar el tipo de modelo de transferencia de masa que se va a aplicar.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión binaria se usó en el presente trabajo los parámetros de Leonard-Jones, por la disposición de información y ya que el sistema escogido se eligió binario, permite su correcta estimación. Sin embargo, existen otros parámetros de correlaciones para estimarlo como lo son la expresión de Brokaw, Fuller et al, Wike & Lee, Landolt-Bornstein y Vargaftik¹⁸⁹.

Calculo de la difusividad

Difusividad de Knudsen, acorde con la teoría cinética de los gases¹⁹⁰.

$$D_{i,K} = 97\bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

Para el cálculo anterior se requieren el radio de poro, y las masa moleculares de las especies de interés. Para la obtención de la difusividad efectiva se tienen en cuenta la porosidad y tortuosidad de material, como se menciona a continuación:

$$D_{i,K}^{eff} = \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) D_{i,K}$$

Para el cálculo del coeficiente de difusión binaria, se determina usando la teoría cinética elemental de Chapman-Enskog.

$$D_{i,j} = 0,0018583 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{i,j}^2 \Omega_{ij}}$$

¹⁸⁹ TODD, B. y YOUNG, J. B. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. En: Journal of Power Sources. vol. 110, no. 1, p. 186-200

¹⁹⁰ CHAN, S. H.; KHOR, K. A. y XIA, Z. T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. En: Journal of Power Sources. vol. 93, no. 1, p. 130-140

Donde $\sigma_{i,j}$ es el diámetro de colisión medido en Armstrong, P es la presión total en atm y se calcula:

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

Para el cálculo del parámetro de colisión integral Ω_{ij} , basado en potencial Leonard-Jones, se obtiene gracias a la energía de interacción molecular de las especies que se están difundiendo, denotado con e_{AB} . La cual esta medida en ergios.

$$\frac{e_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{e_A}{k} * \frac{e_B}{k}}$$

Donde k es la constante de Boltzman expresada en ergios/K, y tiene un valor de $1,38 \times 10^{-16}$ y $\frac{e_{AB}}{k}$, toma unidades de K.

Para el caso de la difusividad molecular $D_{i,m}$, que relaciona la capacidad de difusión de la sustancia evaluada únicamente para una molécula de la misma, sin tener en cuenta la resistencia de las demás especies para dejarla difundir, ni la cantidad de materia externa que presenta obstáculos.

Para el cálculo de la difusividad molecular multicomponente, se determina para cada una de las especies respecto al coeficiente binario de cada uno respecto a los otros¹⁹¹.

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}}}$$

Para el caso de la mezcla binaria de Hidrogeno-agua. La difusividad molecular es la misma binaria.

$$D_{H_2,m} = \frac{1 - X_{H_2}}{X_{H_2O}} = \frac{\frac{X_{H_2O}}{D_{H_2O}}}{\frac{X_{H_2O}}{D_{H_2-H_2O}}} = D_{H_2-H_2O}$$

Al igual que para el cálculo de la difusividad efectiva de Knudsen, se determina la difusividad binaria efectiva a partir de la relación de porosidad y tortuosidad.

$$D_{i,m}^{eff} = \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) D_{i,m}$$

Por lo tanto, la difusividad en el ánodo se determina partir de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{D_i^{eff}} = \frac{1}{D_{i,m}^{eff}} + \frac{1}{D_{i,K}^{eff}}$$

ÁNODO

Para el caso del ánodo donde se presenta contradifusión equimolar entre el reactivo que ingresa al electrodo, en este caso el hidrogeno. Y la sustancia producida que es el agua.

$$N_{H_2} = -N_{H_2O}$$

¹⁹¹BOVE,Roberto y UBERTINI,Stefano. Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques.Springer Science & Business Media, 2008.

A partir de esta relación, la difusividad en el ánodo va a variar respecto a la cantidad generada de agua y la consumida por el hidrógeno, expresada por la fracción molar presente en la celda.

$$D_{anodo} = y_{H_2} D_{H_2O} + y_{H_2O} D_{H_2}$$

CÁTODO.

En el cátodo, al ser el oxígeno la única sustancia que ingresa en el electrodo del aire que entra en el canal oxidante, la determinación de la difusividad sigue el anterior procedimiento en relación a la combinación binaria con el nitrógeno, pero no tiene variación en el material poroso ya que la diferencia entre las difusividades no es muy grande y la composición no varía drásticamente en el canal de flujo.

$$D_{catodo}^{eff} = D_{O_2}^{eff}$$

POROSIDAD

Es la capacidad de almacenamiento que tiene el electrodo. En términos prácticos, permite determinar cuanta cantidad de gas ingresa por el material respecto a los poros que posee el ánodo y del radio de cada uno de estos

TORTUOSIDAD

Es un factor geométrico que determina que tan tortuosa o que tanto recorrido tiene los canales de paso o interconexión entre los poros del electrodo. Se define como:

$$\tau = \frac{L'}{L}$$

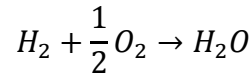
Donde L' , es la longitud del canal al interior del poro y L es la longitud del lecho. Generalmente la longitud de los canales siempre es mayor que la del lecho y por tanto la tortuosidad siempre dará superior a la unidad.

ANEXO C. CÁLCULO DEL POTENCIAL REVERSIBLE DE LA CELDA.

A partir de la definición de la ecuación de Nernst y su relación con la ley de Faraday, el potencial reversible o máximo basado en el equilibrio en función únicamente de la temperatura, esta expresado a partir de la energía libre de Gibbs. Este potencial es el parámetro inicial para realizar el cálculo de los voltajes evaluados con la ecuación de Nernst al inicio para cada densidad de corriente para la construcción de las curvas de polarización.

Asumiendo:

- Temperatura de referencia de 25°C
- Temperatura del sistema 800°C
- Presión atmosférica
- Reacción electroquímica.



Se calcula las propiedades de referencia a las condiciones de referencia

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

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

$$\Delta G = \left(-241818 \frac{J}{mol} - 0 - 0 \right) - 298K$$

$$* \left(188,825 \frac{J}{mol * K} - 130.864 \frac{J}{mol * K} - \frac{1}{2} * 205,138 \frac{J}{mol * K} \right)$$

$$\Delta G = -228578 \frac{J}{mol}$$

$$E_r = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{-228578,45}{2 \frac{mol e^-}{mol combustible} * 96487 \frac{C}{mol e^-}} = 1,1845 \frac{J}{C} = 1,1845 V$$

La irreversibilidad del proceso en la energía libre de Gibbs se expresa por la variación en el cambio de entropía respecto a la temperatura con la cual funciona el sistema.


$$\frac{\Delta S(T^{ref}, P)}{nF} = \frac{-44.428 \frac{J}{mol combustible * K}}{2 \frac{mol e^-}{mol combustible} * 96487 \frac{C}{mol e^-}} = -2,30x10^{-4} \frac{V}{K}$$

La corrección del voltaje a partir del cambio de la temperatura es:

$$E_r(T, P) = 1.1845 V - 2,30x10^{-4} \frac{V}{K} * (T - T_{ref})$$

Para la temperatura en la que opera la celda de combustible modelada:

$$E_r(T, P) = 1.1845 V - 2,30x10^{-4} \frac{V}{K} * (1073K - 298K) = 1,0061 V.$$

 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016


AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES




Nosotros Sergio Alejandro Fúquene Linares y Laura Tatiana López Puerto en calidad de titulares de la obra Análisis del modelo matemático de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) empleando como combustible el gas de síntesis, producido en la gasificación de biomasa, elaborada en el año 2016 , autorizamos al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que nos corresponden y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autores manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autores establecemos las siguientes condiciones de uso de nuestra obra de acuerdo con la **licencia Creative Commons** que se señala a continuación:

	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a sus autores.

De igual forma como autores autorizamos la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:


AUTORIZAMOS	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaremos, en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en Bogotá D.C. a los 22 días del mes de Marzo del año 2017.

LOS AUTORES:

Autor 1

Nombres	Apellidos
Sergio Alejandro	Fúquene Linares
Documento de identificación No	Firma
1013655169	

Autor 2

Nombres	Apellidos
Laura Tatiana	López Puerto
Documento de identificación No	Firma
1032468786	